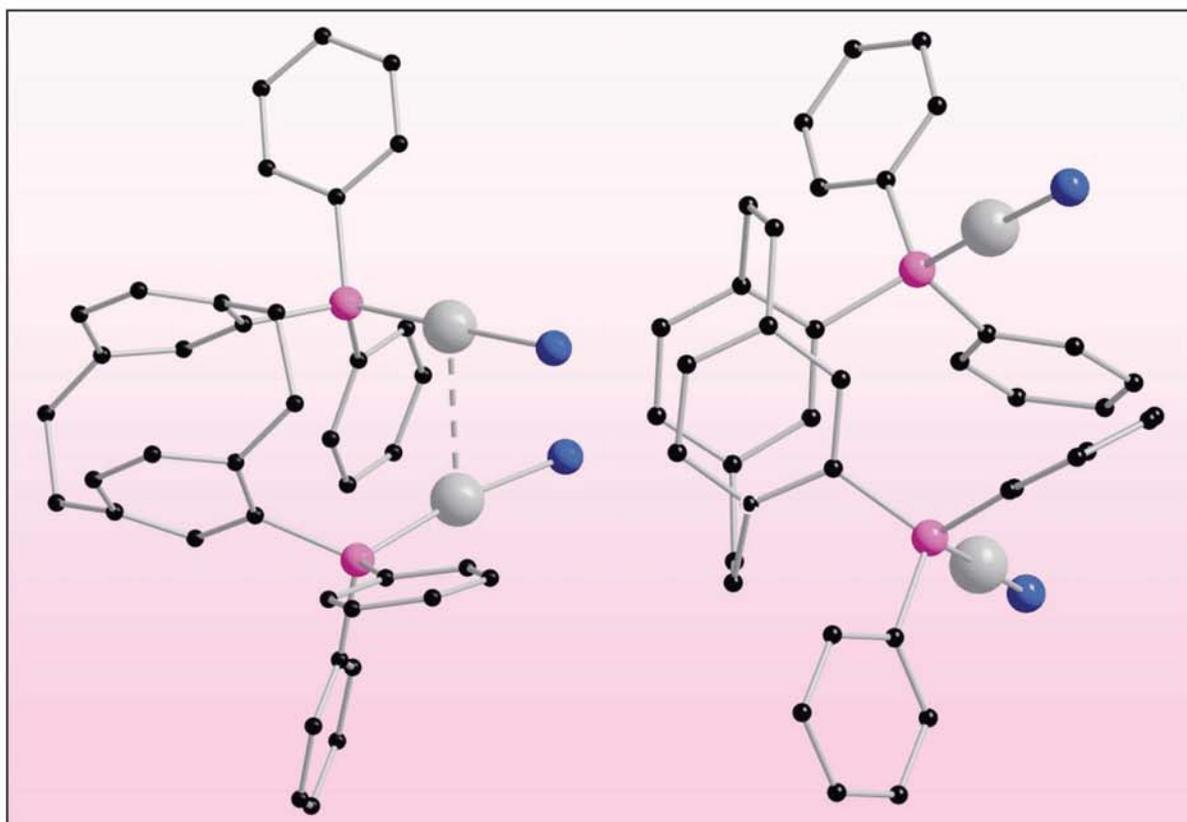


Christian Timo Sarcher

Synthese und Charakterisierung homo- und heteroleptischer Gold(I)-Komplexe mit Phosphanliganden des Paracyclophans, des Xylols und *N*-heteroaromatischer Amine sowie deren Komplexe des Nickels, Palladiums, Platins und Cobalts



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







**Synthese und Charakterisierung homo- und heteroleptischer
Gold(I)-Komplexe mit Phosphanliganden des Paracyclophans, des Xylols
und *N*-heteroaromatischer Amine sowie deren Komplexe des Nickels,
Palladiums, Platins und Cobalts**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Christian Timo Sarcher

aus

Achern

Dekan: Prof. Dr. M. Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. T. Stumpf

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2013



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2013

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2013

978-3-95404-461-0

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie von April 2009 bis April 2013 angefertigt.

Die Arbeit wurde von der Konrad-Adenauer-Stiftung gefördert.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2013

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2013

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-461-0



Der erste Trunk aus dem Becher der Naturwissenschaft macht atheistisch,
aber auf dem Grund des Bechers wartet Gott.

WERNER HEISENBERG (1901-1976)





1. Einleitung	1
1.1. Gold	1
1.1.1. Allgemeines.....	1
1.1.2. Chemische Eigenschaften	3
1.1.3. Gold in der Katalyse	7
1.1.4. Relativistische Effekte	8
1.1.5. Auophilie.....	12
1.2. Die Nickelgruppe	16
1.2.1. Allgemeines.....	16
1.2.2. Chemische Eigenschaften	19
1.3. Cobalt	20
2. Aufgabenstellung	22
3. Ergebnisse und Diskussion	23
3.1. Darstellung von Metallkomplexen mit paracyclophansubstituierten Phosphanen..	23
3.1.1. Synthese von [(PhanePhos)(AuCl) ₂] (1) und [(GemPhos)(AuCl) ₂] (2)	23
3.1.1.1. Photophysikalische Eigenschaften von 1 und 2	27
3.1.1.2. Theoretische Untersuchungen zu 1 und 2	28
3.1.1.3. Katalytische Eigenschaften von 1 und 2 in der Hydroaminierung	32
3.1.2. Synthese von [(xyl-PhanePhos) ₂ Au ₂](ClO ₄) ₂ (3) und [(GemPhos)Au(tht)]ClO ₄ (4)..	34
3.1.3. Synthese von [(GemPhos)(MCl ₂)] (M = Pd, Pt)	39
3.2. Darstellung eines neuen PNP-Liganden und seiner Komplexe	45
3.2.1. Synthese von <i>m</i> - <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa)...	45
3.2.2. Synthese von [(dppxa)(AuCl) ₄] (7) und [(dppxa)(MCl ₂) ₂] (M = Pd, Pt)	47
3.3. Darstellung von Metallkomplexen mit <i>N</i>-heterocyclischen	
Diphenylphosphanliganden	54
3.3.1. Synthese heteroleptischer Gold(I)-Phosphan-Verbindungen	54
3.3.2. Synthese homoleptischer Gold(I)-Phosphan-Verbindungen	59



3.3.3. Synthese von Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen mit Hpypya und Hphpya...	66
3.3.4. Darstellung von [(Hph3py)(NiCl ₂)] (23).....	77
3.3.5. Darstellung von [(Hph3py)(ph3py) ₂ Co ₂ Cl ₂ (μ-Cl)] ₂ [CoCl ₂ (μ-Cl)] ₂ (24).....	80
4. Experimenteller Teil	85
4.1. Allgemeines zur Durchführung	85
4.1.1. Arbeitstechnik.....	85
4.1.2. Lösungsmittel.....	85
4.1.3. Spektroskopie/Spektrometrie.....	85
4.2. Synthesevorschriften und Analytik	86
4.2.1. Darstellung bekannter Ausgangsverbindungen.....	86
4.2.2. Darstellung der (xyl-)PhanePhos- und GemPhos-Verbindungen	86
4.2.2.1. [(PhanePhos)(AuCl) ₂] (1)	86
4.2.2.2. [(GemPhos)(AuCl) ₂] (2).....	87
4.2.2.3. [(xyl-PhanePhos) ₂ Au ₂](ClO ₄) ₂ (3).....	88
4.2.2.4. [(GemPhos)Au(tht)]ClO ₄ (4)	89
4.2.2.5. [(GemPhos)(PdCl ₂)] (5)	89
4.2.2.6. [(GemPhos)(PtCl ₂)] (6).....	90
4.2.3. Darstellung von dppxa und seiner Komplexe	91
4.2.3.1. m-N,N,N',N'-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa).....	91
4.2.3.2. [(dppxa)(AuCl) ₄] (7)	92
4.2.3.3. [(dppxa)(PdCl ₂) ₂] (8)	92
4.2.3.4. [(dppxa)(PtCl ₂) ₂] (9)	93
4.2.4. Darstellung der heteroleptischen Gold(I)-Komplexe.....	94
4.2.4.1. [(Hph3py)(AuCl)] (10).....	94
4.2.4.2. [(Hph5py)(AuCl)] (11)	94
4.2.4.3. [(Hpypya)(AuCl)] (12)	95
4.2.4.4. [(Hphpya)(AuCl)] (13)	96



4.2.5. Darstellung der homoleptischen Gold(I)-Komplexe	97
4.2.5.1. [(Hph3py) ₂ Au]ClO ₄ (14)	97
4.2.5.2. [(Hpyppya) ₂ Au]ClO ₄ (15).....	98
4.2.5.3. [(Hphpya) ₂ Au]ClO ₄ (16)	98
4.2.5.4. [(Hdppa) ₂ Au]ClO ₄ (17)	99
4.2.6. Darstellung der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe	100
4.2.6.1. [(Hpyppya)(PdCl ₂)] (18)	100
4.2.6.2. [(Hphpya)(PdCl ₂)] (19)	100
4.2.6.3. [(Hpyppya)(PtCl ₂)] (20)	101
4.2.6.4. [(Hphpya)(PtCl ₂)] (21)	102
4.2.6.5. [(Hpyppya)(PdCl)][AuCl ₂] (22)	103
4.2.7. Synthese von [(Hph3py)(NiCl ₂)] (23).....	103
4.2.8. Synthese von [(Hph3py)(ph3py) ₂ Co ₂ Cl ₂ (μ-Cl)] ₂ [CoCl ₂ (μ-Cl)] ₂ (24).....	104
4.3. Kristallstrukturuntersuchungen.....	106
4.3.1. Datensammlung und Verfeinerung	106
4.3.2. Daten zu den Kristallstrukturanalysen	107
4.3.2.1. [(PhanePhos)(AuCl) ₂] (1)	107
4.3.2.2. [(GemPhos)(AuCl) ₂] (2).....	108
4.3.2.3. [(GemPhos)Au(tht)]ClO ₄ (4)	109
4.3.2.4. [(GemPhos)(PdCl ₂)] (5)	110
4.3.2.5. [(GemPhos)(PtCl ₂)] (6).....	111
4.3.2.6. [(dppxa)(AuCl) ₄] (7)	112
4.3.2.7. [(dppxa)(PdCl ₂) ₂] (8)	113
4.3.2.8. [(dppxa)(PtCl ₂) ₂] (9)	114
4.3.2.9. [(Hph3py)(AuCl)] (10)	115
4.3.2.10. [(Hpyppya)(AuCl)] (12)	116



4.3.2.11. [(Hphpya)(AuCl)] (13)	117
4.3.2.12. [(Hph3py) ₂ Au]ClO ₄ (14)	118
4.3.2.13. [(Hpyppya) ₂ Au]ClO ₄ (15).....	119
4.3.2.14. [(Hdppa) ₂ Au]ClO ₄ (17)	120
4.3.2.15. [(Hpyppya)(PdCl ₂)] (18)	121
4.3.2.16. [(Hphpya)(PdCl ₂)] (19)	122
4.3.2.17. [(Hpyppya)(PtCl ₂)] (20)	123
4.3.2.18. [(Hphpya)(PtCl ₂)] (21).....	124
4.3.2.19. [(Hpyppya)(PdCl)][AuCl ₂] (22)	125
4.3.2.20. [(Hpyppya)(PdCl)] ₂ [AuCl ₂]Cl (22a)	126
4.3.2.21. [(Hph3py)(NiCl ₂)] (23).....	127
4.3.2.22. [(Hph3py)(ph3py) ₂ Co ₂ Cl ₂ (μ-Cl)] ₂ [CoCl ₂ (μ-Cl)] ₂ (24)	128
5. Zusammenfassung (Summary)	129
5.1. Zusammenfassung	129
5.2. Summary	132
6. Literaturverzeichnis.....	136
7. Anhang.....	144
7.1. Verwendete Abkürzungen	144
7.2. Persönliche Angaben	146
7.2.1. Lebenslauf	146
7.2.2. Poster und Publikationen.....	147



1. Einleitung

1.1. Gold

1.1.1. Allgemeines

Das Element Gold (Au; lat. aurum) ist das Element 79 im Periodensystem der Elemente (PSE) und bildet gemeinsam mit seinen leichteren Homologen Kupfer und Silber die Kupfergruppe. Diese stellt im PSE die Gruppe 11 dar. Ihre Elemente werden oftmals als „Münzmetalle“ bezeichnet, was auf ihre historische und bis heute andauernde Verwendung als Schmuck und Zahlungsmittel zurückgeht.^[1] Mit seinem einzig stabilen Nuklid $^{197}_{79}\text{Au}$ gehört Gold zu den anisotopen Elementen.^[2]

Gold ist mit einem Vorkommen von $4 \cdot 10^{-7}$ Gewichtsprozent in der Erdkruste ein sehr seltenes Element, aber dennoch schon seit alters her bekannt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gold zur Gruppe der Edelmetalle gehört und wegen seines großen Standardpotentials von $+1.691 \text{ V (Au|Au}^+)$ bzw. $+1.498 \text{ V (Au|Au}^{3+})$ eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen aufweist und somit gediegen in der Natur vorkommt, z. B. als goldhaltiger Quarz (SiO_2) oder goldhaltiger Pyrit (FeS_2). Wesentlich seltener ist das Vorkommen von Gold in gebundener Form, wobei Telluride wie Schrifterz (AuAgTe_4) und Calaverit (AuTe_2) die häufigsten goldhaltigen Mineralien sind. Die bedeutendsten Abbaugebiete befinden sich in Südafrika, Australien und Kalifornien sowie Siebenbürgen in Europa.^[2]

Ursprünglich wurde Gold durch das Verfahren der Goldwäsche gewonnen, wobei zerkleinerte, goldhaltige Gesteine in Wasser aufgeschlämmt werden und sich die darin enthaltenen Goldkörnchen aufgrund ihrer großen Dichte (19.32 g/cm^3) schneller absetzen als ihre Begleitmaterialien. Die historische Bedeutung dieses Verfahrens belegen die im 19. Jahrhundert aufgetretenen „Goldräusche“, die mit dem Auffinden neuer Goldlagerstätten einhergingen.^[3] Gediegen vorkommendes Gold ist jedoch häufig mit anderen Metallen wie Kupfer und Silber vergesellschaftet, weshalb es zur Darstellung von Reinstgold chemisch aufgereinigt und hierzu gelöst werden muss. Dies ist aufgrund der Reaktionsträgheit des Goldes nur durch starke Oxidationsmittel oder in Gegenwart von Komplexbildnern (z. B. Cl^- , CN^-), die das Normalpotential des Goldes herabsetzen, möglich (Abbildung 1).^[2]



Abbildung 1: Darstellung goldhaltiger Lösungen mit Cyanidlauge (a) oder Königswasser (b).

Die Tetrachlorogoldsäure ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) findet insbesondere als Vorstufe zur Synthese zahlreicher organometallischer Goldverbindungen Anwendung, während der Cyanidlaugerei eine große Bedeutung bei der Gewinnung von Reinstgold zukommt. Durch Reduktion des Cyanokomplexes mit Zinkstaub kommt es zur Abscheidung elementaren Goldes, das eingeschmolzen und nach erneutem Auflösen durch anschließende Elektrolyse zu Reinstgold (99.98 %) verarbeitet werden kann.^[2]

Ferner spielt inzwischen die Aufarbeitung technischer Nebenprodukte, die beispielsweise bei der Erzeugung von Kupfer als edelmetallhaltige Anodenschlämme anfallen, neben dem bergmännischen Abbau eine wichtige Rolle bei der Gewinnung von Gold. Zudem kommt dem Recycling z. B. elektronischer Bauteile eine immer größere Rolle zu.

Elementares Gold kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung. Es ist ein rötlich-gelbes und ausgesprochen weiches Metall. Seine große Dehnbarkeit ermöglicht die Verarbeitung zu goldgelben Blättchen mit einer Dicke von lediglich 10^{-4} mm (Blattgold). Seine Dichte beträgt 19.32 g/cm^3 und ist somit etwa doppelt so groß wie die Dichte von Kupfer (8.92 g/cm^3) und Silber (10.49 g/cm^3), was auf die Lanthanoidkontraktion sowie relativistische Effekte zurückgeführt werden kann. Gold schmilzt bei 1064.4 °C zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit und siedet bei 2660 °C . Oberhalb des Siedepunktes besteht der Golddampf hauptsächlich aus Au_2 -Dimeren. Gold ist ein guter elektrischer und thermischer Leiter und nimmt unter allen Metallen sowohl die höchste Pauling-Elektro negativität ($\text{EN} = 2.4$), als auch die negativste Elektronenaffinität ($\text{EA} = -2.31 \text{ eV}$) ein.^[2] Dies zeigt sich beispielsweise in der Bildung des monoanionischen Cäsiumaurids (CsAu),^[4] in welchem Gold nichtmetallisches, pseudohalogenartiges Verhalten aufweist. Anhand des Isolobalkonzepts wird auch ein wasserstoffähnliches Verhalten von Au bzw. AuL^+ im Vergleich zu H und H^+ diskutiert.^[2, 5]



Neben der oben erwähnten Verwendung als Schmuck und Zahlungsmittel wird Gold aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit in der Elektrotechnik und der Elektronik genutzt. Zudem findet es Anwendung in der Optik^[2] und der Medizin.^[6]

1.1.2. Chemische Eigenschaften

Im Gegensatz zu Kupfer mit den bevorzugten Oxidationsstufen +1 und +2 und Silber, das die Oxidationsstufe +1 bevorzugt, nimmt Gold in seinen Verbindungen hauptsächlich die Oxidationsstufen +1 und +3 ein. Ferner sind auch einige wenige Goldverbindungen in den Oxidationsstufen -1, 0, 0 bis +1, +2 und +5 bekannt.

In wässriger Lösung ist das freie Ion Au^+ nicht stabil, da es sofort zu elementarem Gold und dem Au^{3+} -Ion disproportioniert. Wird es hingegen durch Liganden stabilisiert, sind eine Vielzahl von Verbindungen zugänglich, sodass die Oxidationsstufe +1, in der Gold mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ über eine abgeschlossene Valenzschale verfügt, die häufigste in Goldverbindungen ist. In diesen ist das Goldatom vorzugsweise linear koordiniert, seltener treten auch die Koordinationszahlen drei (trigonal-planar) und vier (tetraedrisch) auf (Abbildung 2). Im Allgemeinen besitzen Gold(I)-Atome eine hohe Affinität zu weichen Liganden wie Me_2S oder PPh_3 . Klassische Beispiele hierfür sind auch die in dieser Arbeit verwendeten Vorstufen $[\text{AuCl}(\text{tht})]^{[7]}$ und $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4^{[8]}$

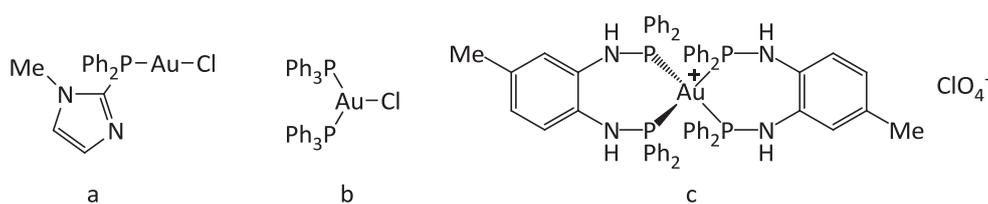


Abbildung 2: Beispiele für übliche Koordinationspolyeder an Gold(I)-Atomen: a) linear (digonal),^[9] b) trigonal-planar,^[10] c) tetraedrisch.^[11]

Auch in der Oxidationsstufe +3 weist Gold in seinen Komplexen eine hohe Stabilität auf. Diese können durch Ligandenaustausch aus Tetrachlorogoldsäure oder durch Oxidation von Gold(I)-Verbindungen synthetisiert werden. Gold(III)-Atome haben eine d^8 -Konfiguration und sind in der Regel in Übereinstimmung mit der Ligandenfeldtheorie quadratisch-planar



koordiniert, es gibt aber auch Beispiele für die Koordinationszahlen fünf und sechs, bei denen die Gold(III)-Atome quadratisch-pyramidal, trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch koordiniert sind (Abbildung 3).

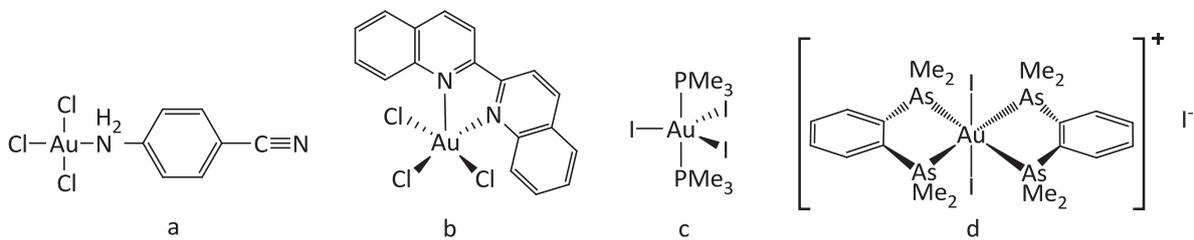


Abbildung 3: Beispiele für übliche Koordinationspolyeder an Gold(III)-Atomen: a) quadratisch-planar,^[12] b) quadratisch-pyramidal,^[13] c) trigonal-bipyramidal^[14] und d) oktaedrisch.^[15]

Es ist bekannt, dass Gold bei der Umsetzung mit einigen Alkali- und Erdalkalielelementen binäre und ternäre Verbindungen bildet, bei denen man von einem gewissen Elektronentransfer vom elektropositiven Element (Li, Cs, Rb etc.) auf das elektronegative Gold ausgehen kann. Besonders ausgeprägt scheint dies beim Cäsiumaurid (CsAu) der Fall zu sein, dem sowohl metallischer Glanz, als auch Leitfähigkeit fehlen. Es kristallisiert vielmehr in der Cäsiumchlorid-Struktur und zeigt Halbleiter-Eigenschaften, weshalb man von einem hohen ionischen Bindungsanteil ausgehen kann.^[4] Zudem ist es *Jansen et al.* gelungen, Cs^+ durch $(\text{NMe}_4)^+$ auszutauschen und das Tetramethylammoniumaurid $[\text{NMe}_4]\text{Au}$ darzustellen, in dem ebenfalls anionisches Gold vorliegt, das halogenanaloges Verhalten aufweist (Abbildung 4).^[16]

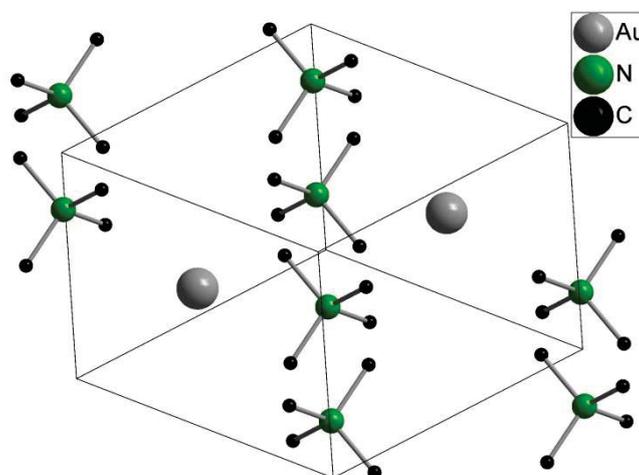


Abbildung 4: Festkörperstruktur von $[\text{NMe}_4]^+[\text{Au}]^-$.^[16]



Nullwertige Verbindungen des Goldes sind bislang kaum beschrieben. Allein die äußerst unbeständigen olefinischen Komplexe wie $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ oder $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6)_2]$ konnten bislang durch Matrixisolation spektroskopisch untersucht werden.^[17] Zudem deutet die Farbänderung von blau nach rot an einem makrozyklischen Gold-Komplex darauf hin, dass dieser erfolgreich zur $\text{Au}(0)$ -Verbindung reduziert werden konnte.^[18]

Im Gegensatz zu nullwertigen Goldverbindungen sind zahlreiche Clusterverbindungen des Goldes bekannt, in denen es eine Oxidationsstufe zwischen 0 und +1 einnimmt. Dabei wurden bislang sowohl sehr kleine Au_3 -Cluster,^[19] als auch Verbindungen wie $[\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}]$ mit einem Au_{55} -Kern realisiert.^[20] Bemerkenswert in dem erst neulich synthetisierten Au_3 -Cluster $[(\text{Dipplm})_3\text{Au}_3]\text{OTf}$ ($\text{Dipplm} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-imidazol-2-ylid}$) sind die sehr kurzen Au-Au-Abstände, die im Mittel bei 2.65 \AA liegen und mit goldspezifischen relativistischen Effekten begründet werden (Abbildung 5). Das $[\text{Au}_3]^+$ -Fragment wird ferner als isolobal zum H_3^+ -Kation angesehen.^[19]

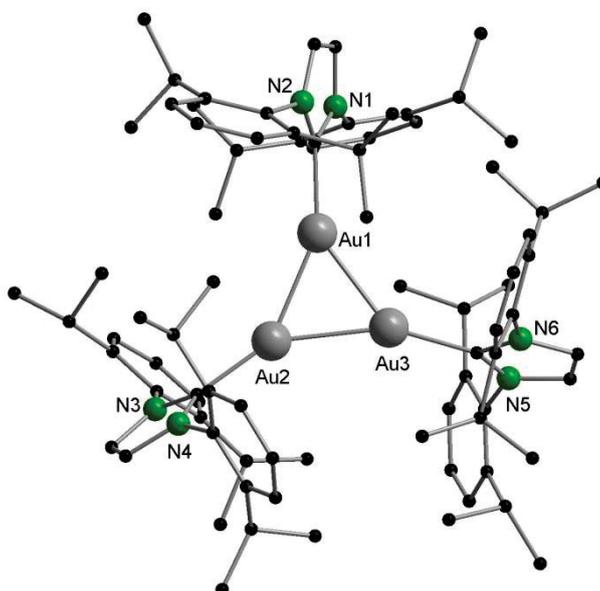


Abbildung 5: Festkörperstruktur von $[(\text{Dipplm})_3\text{Au}_3]\text{OTf}$ ohne Darstellung des OTf -Anions. Ausgewählte Abstände in Å : $\text{Au1-Au2 } 2.6563(6)$, $\text{Au1-Au3 } 2.6633(5)$, $\text{Au2-Au3 } 2.6438(5)$.^[19]

Auch die Synthese zweiwertiger Goldverbindungen konnte bislang erst selten realisiert werden. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung AuCl_2 tatsächlich um eine Doppelverbindung aus $\text{Au}(I)$



und Au(III) mit der Zusammensetzung $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_2$ handelt.^[21] Dies zeigt sich zum einen in der in Abbildung 6 gezeigten Kristallstruktur, in der die Au(I)-Atome linear, die Au(III)-Atome quadratisch-planar koordiniert sind, zum anderen im fehlenden Paramagnetismus (Au(II): d^9) der Verbindung.

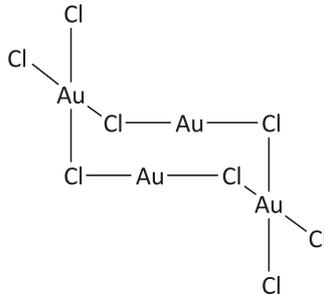


Abbildung 6: Festkörperstruktur der Doppelverbindung $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_2$.^[21]

Mit schwach koordinierenden Anionen war es hingegen möglich, das paramagnetische Au(II)-Kation zu stabilisieren. So gelang dies in der bemerkenswerten Verbindung $[\text{Au}(\text{Xe})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ^[22] mit dem quadratisch-planaren $[\text{Au}(\text{Xe})_4]^{2+}$ -Kation sowie in $\text{Au}[\text{SbF}_6]_2$.^[23] Jüngst konnten *Bochmann et al.* durch Reduktion einer Au(III)-Hydrid-Verbindung eine homobimetallische zweiwertige Goldverbindung mit einem ausgesprochen kurzen Au-Au-Abstand (2.4941(4) Å) synthetisieren (Abbildung 7). Als Ligand fand hier 2,6-Bis(4'-*tert*-butylphenyl)pyridin (CNC) Verwendung.^[24]

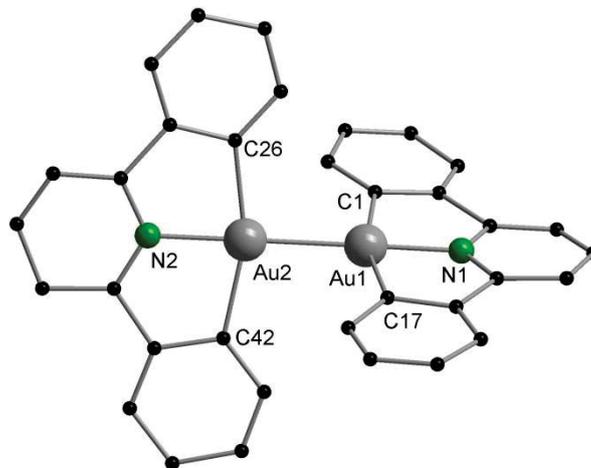


Abbildung 7: Festkörperstruktur von $[(\text{CNC})_2\text{Au}_2]$ ohne H-Atome und *tert*-Butyl-Gruppen mit einem Au-Au-Abstand von 2.4941(4) Å.^[24]



Goldverbindungen in höheren Oxidationsstufen als +3 sind nur schwer und mit starken Oxidationsmitteln zugänglich. Die Existenz von Au(IV)-Spezies konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Gold(V)-Komplexe lassen sich hingegen in Substanz isolieren und sind durch Fluorierung von Gold(III)-Verbindungen erhältlich. So kann in Gegenwart eines XeF_6 -Überschusses AuF_3 bei 400 °C zu $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AuF}_6]$ fluoriert werden.^[25]

1.1.3. Gold in der Katalyse

Über lange Zeit fristete Gold in der Katalyse gegenüber anderen Übergangsmetallen ein Schattendasein, weil die Meinung vorherrschte, dass es katalytisch nicht aktiv^[26] bzw. anderen Metallen deutlich unterlegen sei.^[27] Dies konnte erst 1973 durch *Bond et al.* widerlegt werden,^[28] sodass die Forschung ab den 1980er-Jahren nach weiteren Erkenntnissen von *Hutchings et al.*^[29] und *Haruta et al.*^[30] ihren Fokus auf die Erforschung der katalytischen Eigenschaften des Goldes legte. Neben der heterogenen Katalyse wurde gerade auch die homogene Katalyse Gegenstand intensiver Forschung, so dass die Anzahl der Publikationen auf diesem Gebiet rapide zunahm. So sind heute eine Vielzahl an interessanten und wichtigen, goldkatalysierten Transformationen bekannt.^[31] Elementares, oftmals nanokristallines Gold ist unter anderem in der heterogenen Katalyse bei Verbrennungs- und Hydrierungsreaktionen aktiv und kann zudem Olefinisomerisierungen katalysieren, weshalb ihm eine gewisse Bedeutung in der Polymer- und Petrochemie zukommt. In der homogenen Katalyse erlauben Goldverbindungen sowohl die intermolekulare, als auch die intramolekulare Addition zahlreicher Verbindungen bzw. funktioneller Gruppen (H_2O , Alkohole, Säuren, Amine) an C-C-Mehrfachbindungen (Abbildung 8). Ferner sind goldkatalysierte Umlagerungsreaktionen sowie C-C-, C-N- und C-O-Bindungsknüpfungen bekannt. Diese Vielfalt macht Goldverbindungen zu einem wichtigen Werkzeug in der organischen und pharmazeutischen Chemie.^[31]

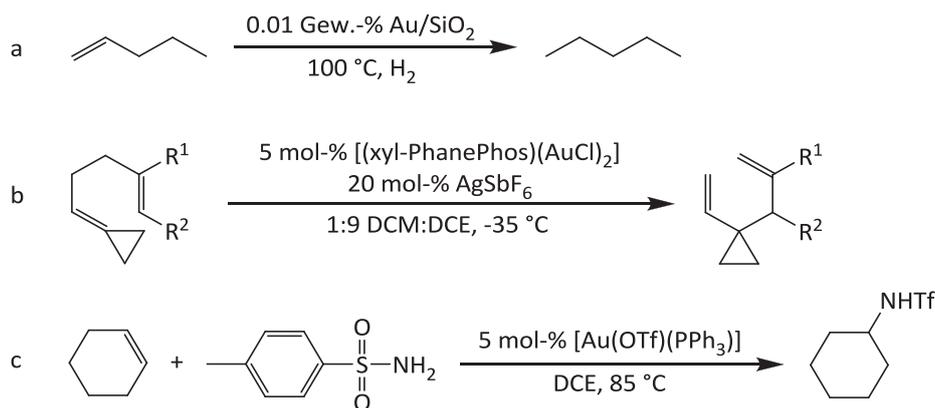


Abbildung 8: Beispiele für Gold als Katalysator: a) heterogen katalysierte Hydrierung,^[28] b) homogen katalysierte Cope-Umlagerung,^[32] c) homogen katalysierte Hydroaminierung.^[33]

Von großem Interesse ist dabei insbesondere auch die inter- sowie intramolekulare Hydroaminierung an C-C-Mehrfachbindungen (Abbildung 9), die von einer Vielzahl von s-, d- und f-Block-Metallkomplexen katalysiert werden kann und Gegenstand intensivster Forschung ist.^[34] In der Gold-Chemie sind sowohl einwertige, als auch dreiwertige Goldverbindungen für die Katalyse geeignet.^[34s, 35]

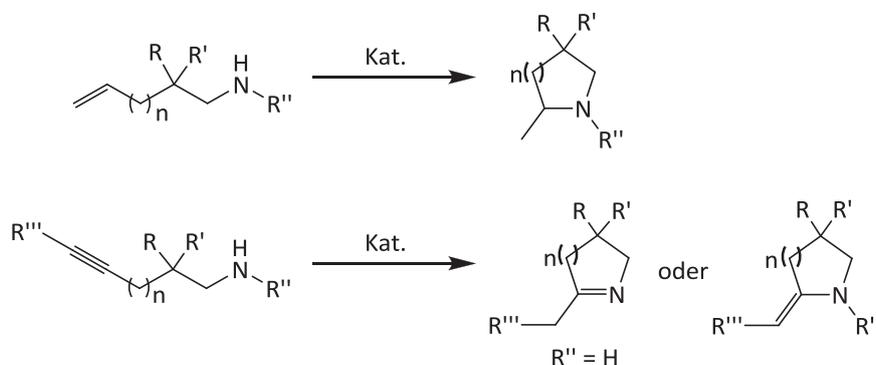


Abbildung 9: Schematische Darstellung der intramolekularen Hydroaminierung an Alkenen bzw. Alkinen.^[34b]

1.1.4. Relativistische Effekte

In den sogenannten relativistischen Effekten liegt die Ursache für zahlreiche außergewöhnliche Eigenschaften des Goldes und seiner Verbindungen. Aus diesem Grund steht Gold seit längerem auch im Fokus der theoretischen Chemie.^[36]



Die relativistischen Effekte beruhen unmittelbar auf der Relativitätstheorie von *Einstein*^[37] und können aus dieser abgeleitet werden.^[36b] Aus der Relativitätstheorie geht unter anderem hervor, dass die Masse m eines Teilchens mit zunehmender Geschwindigkeit v steigt und bei Annäherung an Lichtgeschwindigkeit gegen unendlich strebt:

$$m_{rel}(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (i)$$

$m_{rel}(v)$: relativistische Masse; m_0 : Ruhemasse; v : Geschwindigkeit des Körpers; c : Lichtgeschwindigkeit.

In erster Näherung lässt sich die Konsequenz der relativistischen Massenzunahme von Elektronen in Atomen durch das Bohrsche Atommodell abschätzen, in dem die Elektronen auf festen Bahnen um den Atomkern kreisen. Aus dieser folgt für die Geschwindigkeit v eines Elektrons:

$$v = \frac{Z \cdot e^2}{2\varepsilon_0 \cdot n \cdot h} \quad (ii)$$

v : Geschwindigkeit des Elektrons; Z : Kernladung des Elektrons; e : Elementarladung; ε_0 : elektrische Feldkonstante; n : Hauptquantenzahl; h : Plancksches Wirkungsquantum.

Im Falle von Gold ist $Z = 79$. Aus Kombination der Gleichungen (i) und (ii) erhält man für $n = 1$ den Zusammenhang $m_{rel} = 1.2 m_0$. Die relativistische Masse des 1s-Elektrons nimmt also um etwa 20 % zu. Der Bohrsche Atomradius a_0 lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$a_0 = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_{rel} \cdot Z \cdot e^2} \quad (iii)$$

a_0 : Bohrscher Atomradius; ε_0 : elektrische Feldkonstante; \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($h/2\pi$); m_{rel} : relativistische Masse; Z : Kernladung des Elektrons; e : Elementarladung.

Da die relativistische Masse m_{rel} im Nenner steht, folgt aus einer 20-prozentigen Massenzunahme eine ungefähr ähnlich große Abnahme des Orbitalradius im Vergleich zu einer nicht-relativistischen Rechnung (Abbildung 10). Diese Kontraktion wirkt sich deutlich auf die kernnahen s-Orbitale aus, in wesentlich geringerem Umfang auch auf die p-Orbitale,



welche aufgrund ihrer Knotenebene und der damit einhergehenden geringeren Elektronendichte am Kern kaum schrumpfen.^[2, 36b, 38]

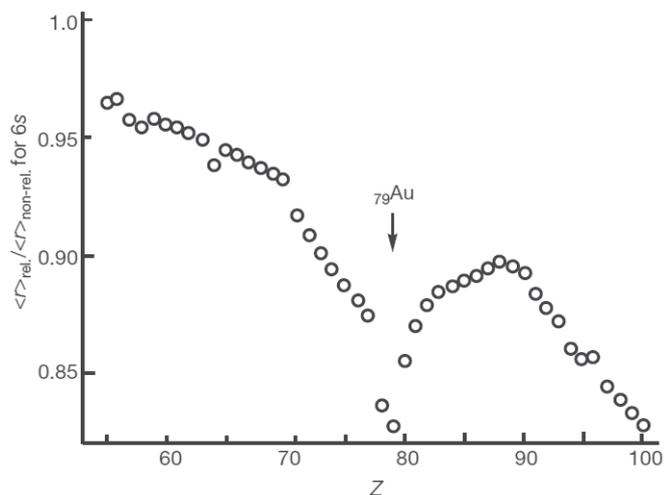


Abbildung 10: Kontraktion der s-Orbitale verschiedener Elemente aufgrund relativistischer Effekte.^[2, 36b, 38]

Im Gegensatz zu den kernnahen s- und p-Orbitalen sind die d- und f-Orbitale von der relativistischen Kontraktion kaum betroffen. Vielmehr werden sie durch die kontrahierten s- und p-Orbitale wesentlich besser von der Kernladung abgeschirmt und erfahren dadurch eine indirekte relativistische Expansion und Destabilisierung, die die Kontraktion bei weitem überkompensiert.^[39]

Desweiteren ist es bei schwereren Atomen erforderlich, eine relativistische Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen. Aufgrund dieser können der Elektronenspin s und der Bahndrehimpuls l nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden. Infolgedessen resultiert aus der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $j = l + s$ eine energetische Aufspaltung der p-, d- und f-Orbitale. So spalten p-Orbitale mit $l = 1$ beispielsweise in stärker kontrahierte $p_{1/2}$ - sowie weniger stark kontrahierte $p_{3/2}$ -Orbitale auf, für die d-Orbitale ($l = 2$) resultieren $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Orbitale.^[40]

Sehr deutlich werden die Einflüsse der relativistischen Effekte bei einer vergleichenden Betrachtung der Hydride AgH und AuH. Rechnungen haben gezeigt, dass deren Orbitalenergien unter Vernachlässigung relativistischer Effekte sehr ähnlich sein sollten. Werden diese Effekte hingegen in die Rechnung mit einbezogen, erhält man sehr



unterschiedliche Orbitalenergien, weshalb die chemischen Unterschiede zwischen den beiden Elementen größtenteils auf relativistische Effekte zurückzuführen sind (Abbildung 11).^[36b, 36c, 38, 40]

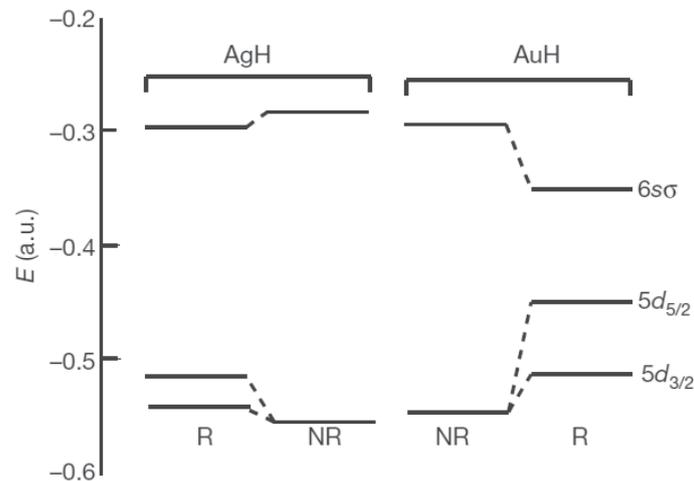


Abbildung 11: Vergleich der relativistischen (R) und nicht-relativistischen (NR) Orbitalenergien in den berechneten Molekülen AgH und AuH.^[36b, 36c, 38, 40]

Für theoretische Betrachtungen folgt aus den relativistischen Effekten, dass spätestens bei den schwereren Elementen der sechsten Periode anstelle der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung^[41] die relativistische Dirac-Gleichung^[42] verwendet werden muss, welche nur *ab initio* oder mit semiempirischen Methoden gelöst werden kann.^[43]

Interpretiert man die oben aufgeführten relativistischen Effekte am Gold, so lassen sich einige Besonderheiten im chemischen Verhalten des Goldes erklären. Der im Vergleich zu Silber geringere Atomradius lässt sich auf die starke Kontraktion des 6s-Orbitals zurückführen. Die große Elektronenaffinität und Elektronegativität sowie die hohe erste Ionisierungsenergie sind eine Folge der mit der Kontraktion einhergehenden, energetischen Absenkung dieses Orbitals und erklären sowohl das teilweise halogenartige Verhalten, als auch die hohe Korrosionsbeständigkeit des Goldes.^[40] Die hohe Stabilität der Oxidationsstufe +3 kann auf die Destabilisierung der 5d-Zustände in Folge der indirekten relativistischen Expansion zurückgeführt werden.^[1] Zugleich bewirken die energetische Absenkung der 6s/6p-Orbitale und die Anhebung der 5d-Orbitale eine Verkleinerung der Bandlücke auf 2.4 eV, was es ermöglicht, dass elektronische Übergänge durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich induziert werden. Die Anregung von Elektronen vom d- in



das s-Band erfolgt durch die Absorption blauer und violetter Lichtanteile, während die dazu komplementären gelben und roten Lichtanteile reflektiert werden und dem Metall seinen charakteristischen goldenen Glanz verleihen.^[44] Die 6s/6p-Energieseparation am Gold bewirkt eine Bevorzugung von sp-Hybridorbitalen mit starkem s-Anteil gegenüber sp²- bzw. sp³-Hybridorbitalen. Damit kann man die in Gold(I)-Verbindungen bevorzugte Koordinationszahl zwei erklären, welche zu 14-Elektronen-Komplexen führt, was im Widerspruch zur 18-Valenzelektronenregel steht.^[2] Ferner liegt das 6s-Elektron im Goldatom in einem Energiebereich, in welchem die Ausbildung kovalenter Au-Au-Kontakte möglich ist. Diese Kontakte treten sowohl in elementarem Gold, was die hohe Dichte des Metalls und das Vorliegen von Au₂-Dimeren in der Gasphase erklärt, als auch in Goldclustern und einer Vielzahl von Goldverbindungen auf.^[2, 45]

1.1.5. Aurophilie

Bei der genaueren Betrachtung unterschiedlicher Gold(I)-Verbindungen fällt auf, dass viele über ungewöhnlich kurze Abstände zwischen einzelnen Goldatomen verfügen, die sowohl die Summe der Van-der-Waals-Radien (Au: 1.66 Å), als auch die der Kovalenzradien (Au: 1.36 Å) unterschreiten. Als in den 1980er Jahren durch röntgenkristallographische Untersuchungen immer mehr solcher Verbindungen entdeckt wurden, konnte dieser Effekt zunächst nicht erklärt werden, da für Au(I)-Atome mit ihrer vollständig gefüllten d¹⁰-Schale bedingt durch die Coulomb-Abstoßung eine repulsive Wechselwirkung zu erwarten wäre. Erste Annahmen, dass die räumliche Nähe der Goldatome im Festkörper reinen Packungseffekten zuzuschreiben sei, konnten in Anbetracht der steigenden Zahl solcher Verbindungen nicht gehalten werden. In der Folge nahm sich *Schmidbaur* dieses Phänomens an und prägte in der Folge den Begriff der „Aurophilie“ als einen Spezialfall der „Metallophilie“.^[46] *Hoffmann et al.* unternahm erste Versuche, diese Gold-Gold-Wechselwirkungen auf einer fundierten theoretischen Basis zu beschreiben und kamen hierbei zu der Annahme, dass diese auf einer Hybridisierung der 5d- und 6s/6p-Orbitale beruhen.^[47] Diese ursprüngliche Theorie konnte 1991 von *Pyykkö* am Beispiel des Modellkomplexes [Au(PH₃)Cl]₂ widerlegt werden, der in Rechnungen auf HF-Basis keine attraktiven Wechselwirkungen erkennen lies.^[48] Unter Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten in MP2-Rechnungen ergab sich ein durchschnittlicher Au-Au-



Abstand von 3.13 Å, welcher mit experimentellen Daten vergleichbarer Komplexe in Einklang zu bringen war. Somit können aurophile Wechselwirkungen als Dispersions- bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschrieben werden, die durch relativistische Effekte verstärkt werden. Ein starker Beleg hierfür ist die Tatsache, dass die Stärke dieser Wechselwirkungen proportional zu r^{-6} verläuft und somit bei größer werdenden Abständen rasch abnimmt.^[49] Für die Berechnung der Bindungsstärken D_e schlagen *Schwerdtfeger et al.* folgende empirische Gleichung vor:^[50]

$$D_e = 1.27 \cdot 10^6 \cdot e^{-0.035R_e/[\text{pm}]} \cdot [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (iv)$$

D_e : Bindungsstärke; R_e : Gleichgewichtsabstand.

Daraus errechnet sich für einen Abstand von 2.73 Å eine Wechselwirkungsenergie von 100 kJ/mol, was dem Wert einer sehr starken H-Brücke oder einer schwach kovalenten Bindung entspricht. Diese Energie sinkt mit steigendem Abstand rasch ab und beträgt bei einem Abstand von 3.48 Å nur noch 10 kJ/mol.^[40] Aufgrund dessen spricht man im Allgemeinen von aurophilen Wechselwirkungen, wenn der Abstand zweier Gold(I)-Atome in einem Bereich von ca. 2.50 Å bis 3.50 Å liegt.^[51]

Die Art der Liganden wirkt sich stark auf die beobachteten aurophilen Wechselwirkungen aus, die sowohl intra- als auch intermolekularer Art sein können. Dabei bilden sich in beiden Fällen im Festkörper häufig eine Art polymerer Ketten oder Netzwerke aus. Abbildung 12 stellt schematisch dar, wie die Verwendung starrer bi- bzw. multifunktionaler Liganden oftmals zu erzwungenen (fully-supported) oder begünstigten (semi-supported) intramolekularen Gold(I)-Gold(I)-Kontakten führt. Demgegenüber stehen die intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen, die durch die Wahl des Ligandensystems schlecht gesteuert werden können (unsupported).^[45, 51]

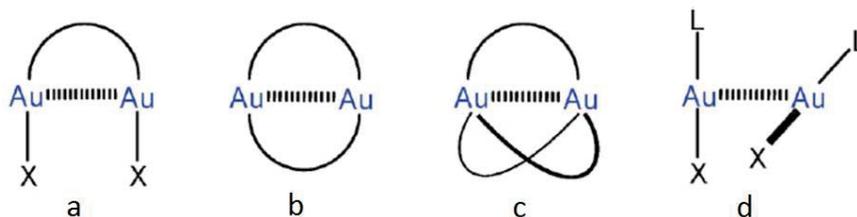


Abbildung 12: Gegenüberstellung verschiedener Arten aurophiler Wechselwirkungen: semi-supported (a), fully-supported (b, c), unsupported (d).^[45, 51]

Somit ergeben sich eine Vielzahl von Ligandensystemen, die zumeist weiche, auf Phosphor oder Schwefel basierende, funktionelle Gruppen enthalten, die die Goldatome zur Ausbildung unterschiedlichster aurophiler Wechselwirkungen dirigieren, je nachdem, ob sie an ein starres oder flexibles Rückgrat gebunden sind. Ferner ist der Austausch der Donoratome durch andere Pentele (N, As, Sb) oder Chalkogene (O, Se) möglich,^[45, 52] ebenso können die Goldatome direkt an das Kohlenstoffgerüst der Liganden in Form von Alkyl-, Alkynyl-, Aryl- oder NHC-Komplexen binden.^[51, 53] Die bei weitem häufigste Verbindungsklasse stellen Gold-Phosphan-Komplexe dar. Insbesondere mehrzählige Liganden mit kleinem Bisswinkel erzwingen oder begünstigen hierbei intramolekulare Wechselwirkungen mit einem Au-Au-Abstand im Bereich von 3 Å. Vor allem von Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und seinen Derivaten sind eine Vielzahl von Gold(I)-Verbindungen bekannt.^[54] Ein Beispiel für den Einfluss des Ligandenrückgrates auf die Art der aurophilen Wechselwirkungen stellen die Au(I)-Komplexe der Liganden dppm, dppe und dppb dar (dppm, dppe, dppb = Bis(diphenylphosphino)methan, -ethan, -butan). Während in der Festkörperstruktur von $[(dppm)(AuCl)_2]$ beide AuCl-Einheiten so zueinander ausgerichtet sind, dass daraus eine intramolekulare aurophile Wechselwirkung folgt,^[55] finden sich im Falle des etwas flexibleren $[(dppe)(AuCl)_2]$ ^[56] auch Kontakte zu benachbarten Molekülen vor, wohingegen das $[(dppb)(AuCl)_2]$ ^[57] mit einem großen Abstand der Donoratome im dppb eine durch intermolekulare aurophile Wechselwirkungen verknüpfte Netzwerkstruktur aufweist, in der keine intramolekularen Au-Au-Bindungen mehr vorliegen (Abbildung 13).

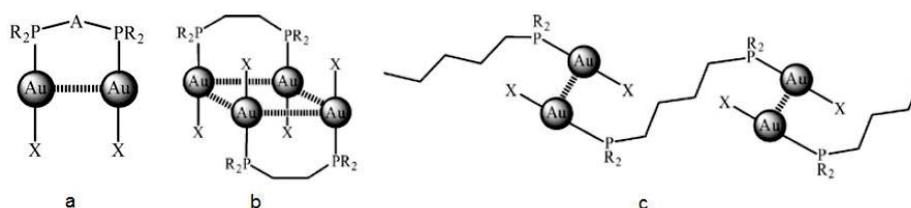


Abbildung 13: Schematische Gegenüberstellung von Komplexen mit unterschiedlich starrem Gerüst und Bisswinkel und deren Auswirkung auf die Art der aurophilen Wechselwirkungen im Festkörper: a) [(dppm)(AuCl)₂], intramolekulare Wechselwirkung; b) [(dppe)(AuCl)₂], intra- und intermolekulare Wechselwirkung; c) [(dppb)(AuCl)₂], intermolekulare Wechselwirkung.^[45]

Etwas überraschend ist im Vergleich zu dppm und seinen Derivaten die bislang überschaubare Zahl an Gold-Verbindungen von Bis(diphenylphosphino)amin-Derivaten der Formel $[\{R-N(PPh_2)_2\}(AuCl)_2]$.^[58] Diese PNP-Liganden zeichnen sich ähnlich wie dppm durch einen relativ geringen Bisswinkel aus, der unterstützend auf die Ausbildung aurophiler Wechselwirkungen wirkt, wie es in Abbildung 14 gezeigt ist. Zudem ist eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden durch Variation des Restes R zugänglich.

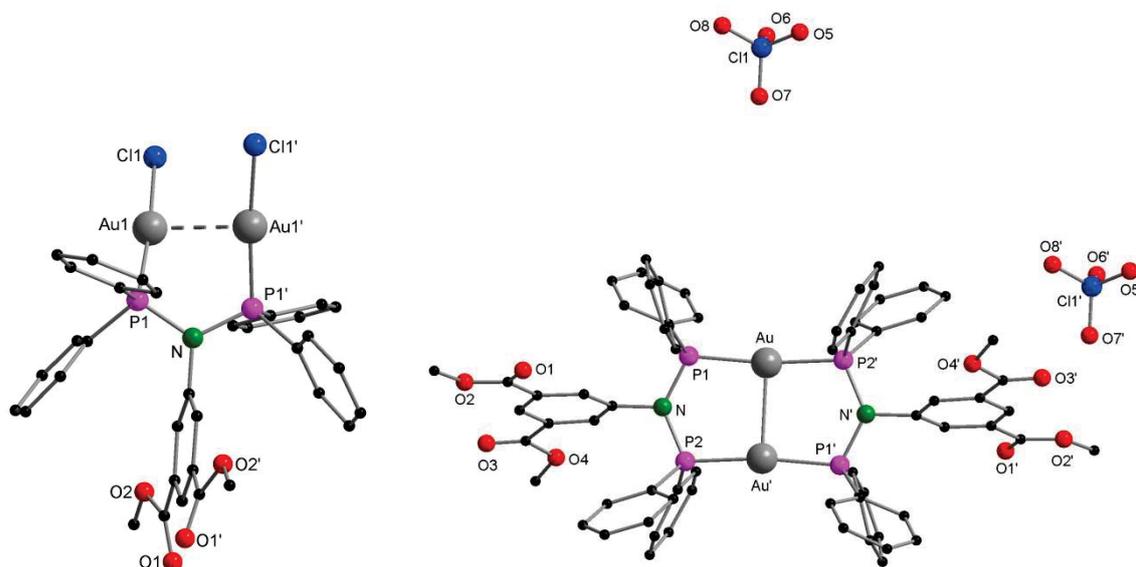


Abbildung 14: Gegenüberstellung eines heteroleptischen (links) und eines homoleptischen Au-Komplexes (rechts) mit aurophilen Wechselwirkungen.^[58b]



Viele Gold(I)-Verbindungen mit aurophilen Wechselwirkungen zeigen interessante optische Eigenschaften.^[58h, 59] Insbesondere die Fluoreszenzspektren solcher Digoldkomplexe weisen bemerkenswerte Eigenschaften auf, wobei eine Emissionsbande einem *ligand-to-metal-metal charge transfer* (LMMCT) zugeschrieben wird. Besonders deutlich wird der Einfluss der aurophilen Wechselwirkungen auf die Lumineszenzspektren am Beispiel eines Komplexes, der in seinem Ligandengerüst kronenetherfunktionalisiert ist und dadurch gewissermaßen eine „schaltbare“ Lumineszenz aufzeigt (Abbildung 15).^[59d]

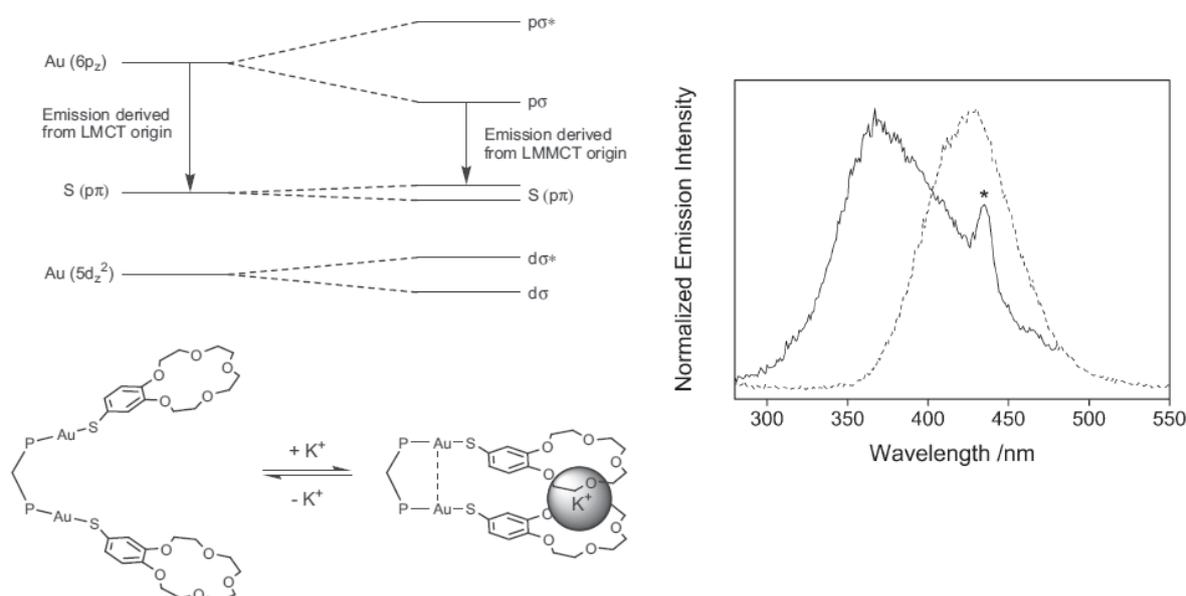


Abbildung 15: Beispiel eines Komplexes mit „schaltbarer Lumineszenz“ (links); Lumineszenzspektrum mit (*) bzw. ohne Au-Au-Wechselwirkung (rechts).^[59a, 59d]

1.2. Die Nickelgruppe

1.2.1. Allgemeines

Die Elemente Nickel, Palladium und Platin bilden die Gruppe 10 des PSE und werden nach ihrem leichtesten Homologen als „Nickelgruppe“ bezeichnet. Palladium und Platin werden außerdem mit den Metallen Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium zu den Platinmetallen gezählt.^[2]

Nickel ist das Element 28 im PSE und am Aufbau der Erdkruste mit einem Anteil von $7.2 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsprozent beteiligt. Palladium und Platin sind die Elemente 48 und 76 und zählen mit



einem Anteil von $1 \cdot 10^{-6}$ Gewichtsprozent in der Erdkruste zu den seltenen Elementen des Periodensystems.^[2]

In der Natur findet sich Nickel gelegentlich gediegen in Eisenmeteoriten, hauptsächlich wird es aber aus kupfer- und nickelhaltigem Magnetkies (Fe_{1-x}S), das mit Kupferkies (CuFeS_2) und Pentlandit ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) vergesellschaftet ist, gewonnen. Wichtige Lagerstätten befinden sich in Kanada, Russland, Skandinavien, Simbabwe und Australien. Zudem kommt dem Nickelerz Garnierit ($(\text{Mg,Ni})_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$) eine gewisse Bedeutung zu. Bei der Aufreinigung von Rohnickel zu Reinstnickel stellt neben der Elektrolyse das Mond-Verfahren eine wichtige Methode dar, bei der sich in einem Transportverfahren die hohe Flüchtigkeit der Ni(0)-Verbindung $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zunutze gemacht wird. Das gebildete $\text{Ni}(\text{CO})_4$ geht dabei im Gegensatz zu etwaigen Verunreinigungen in die Gasphase über. Bei 200 °C zersetzt es sich wieder in die Elemente, wobei sich Reinstnickel an Nickelkugeln abscheidet (Abbildung 16).^[2, 60]

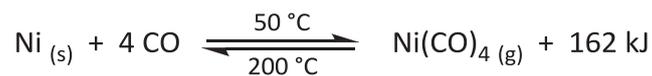


Abbildung 16: Dem Mondverfahren zugrunde liegende Gleichgewichtsreaktion.

Palladium und Platin kommen stets vergesellschaftet mit den Platinmetallen sowie den Münzmetallen Silber und Gold vor. Man unterscheidet hierbei zwischen primären und sekundären Lagerstätten. Die primären Lagerstätten bestehen hauptsächlich aus Eisen-, Chrom-, Nickel- und Kupfererzen, in denen geringe Mengen an Platinmetallen eingelagert sind, die als Sulfide sowie als Selenide und Telluride gebunden sind. Solche Lagerstätten befinden sich unter anderem in Kanada, Südafrika und im Ural. Ferner gibt es wenige sekundäre Lagerstätten in Kolumbien, Äthiopien, Borneo sowie im Ural, in denen sich die Platinmetalle durch Verwitterungs- und Schwemmprozesse, zumeist unweit von primären Lagerstätten entfernt, angereichert haben. Hier treten sie auch gediegen in Form von Legierungen wie Osmiridium, Iridosmium oder Ferroplatin auf. Die wichtigsten Erze sind der Sperrlith (PtAs_2), der Cooperit (PtS) und der Braggit ($(\text{Pt,Pd,Ni})\text{S}$). Die Gewinnung der Reinforme erfolgt in Scheideanstalten nach aufwendigen und arbeitsintensiven Prozessen.^[2]

Das Element Nickel, das schwach ferromagnetisches Verhalten zeigt (Curie-Temperatur: 375 °C), kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung mit einer Dichte von 8.908 g/cm^3 und



ist durch seine Zähigkeit und Dehnbarkeit gut zu verarbeiten. Schmelz und Siedepunkt betragen 1453 °C bzw. 2730 °C. Es ist ein guter Leiter von Wärme und elektrischem Strom. Aufgrund des negativen Standardpotentials von -0.257 V handelt es sich bei Nickel um kein besonders edles Metall. Es löst sich daher auch in nichtoxidierenden Säuren. Jedoch kommt es auf der Metalloberschicht zur Passivierung, weshalb Nickel eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Wasser, aber auch beispielsweise gegenüber konzentrierter Salpetersäure besitzt. Eine Anwendung findet Nickel insbesondere in Legierungen. In solchen bewirkt die Zugabe von Nickel häufig eine Erhöhung der Härte, der Zähigkeit sowie der Korrosionsbeständigkeit. Von Bedeutung für die Medizintechnik ist die Nickel-Titan-Legierung NiTi (Nitinol), die aufgrund ihrer Eigenschaften als Stützgefäß (Stent) in den Herzkranzgefäßen verwendet werden kann. Ein weiteres Einsatzgebiet sind die Nickelbatterien, wobei vor allem der Cadmium-Nickel-Akkumulator und der etwas modernere Metallhydrid-Nickel-Akkumulator im Bereich von Hochstrom-Anwendungen benutzt werden.^[2]

Palladium und Platin kristallisieren ebenfalls in der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Sie sind gut dehbare und relativ weiche Metalle und haben eine Dichte von 12.02 g/cm³ (Pd) bzw. 21.45 g/cm³. Die hohe Dichte des Platins ist auf die Lanthanoidkontraktion zurückzuführen. Palladium schmilzt bei 1554 °C und siedet bei 2930 °C. Damit hat es sowohl die geringste Dichte, als auch den niedrigsten Schmelzpunkt aller Platinmetalle. Platin hat einen Schmelzpunkt von 1772 °C und einen Siedepunkt von 3830 °C. Beide Metalle zählen, wie alle Platinmetalle, zu den Edelmetallen. Dies zeigt sich in der für Metalle hohen Pauling-Elektro negativität, die für beide Metalle 2.2 beträgt. Platin hat zudem mit -2.128 eV die nach Gold zweithöchste Elektronenaffinität aller Metalle.^[2] So reagiert es dem Gold vergleichbar mit Caesium zu einer ionischen Verbindung der Zusammensetzung (Cs⁻)₂Pt²⁻, in der die Ladungen eindeutig getrennt sind.^[61] Das Isotop ¹⁹⁵₇₈Pt hat eine Häufigkeit von 33.8 % und ist mit einem Kernspin von ½ für NMR-Untersuchungen geeignet, was von großem Nutzen in der Strukturaufklärung von Platin-Verbindungen ist.^[62] Anwendung finden beide Metalle vornehmlich als Katalysatoren in der heterogenen und homogenen Katalyse. Platin ist zudem eine gewisse Verwendung in der Zahntechnik und der Schmuckindustrie beschieden.^[2] Der Platin(II)-Komplex [cis-(Pt(NH₃)₂Cl₂)] ist in der Lage im Organismus die Zellteilung – insbesondere von Krebszellen – zu verhindern. Es ist daher ein gutes Antitumormittel und wird in der Chemotherapie als wirksames Zytostatikum eingesetzt.^[63]



1.2.2. Chemische Eigenschaften

Nickel bildet Verbindungen, in denen es sämtliche Oxidationsstufen von -1 bis +4 einnimmt. In der wässrigen Chemie liegt es fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +2 vor und auch in der Komplexchemie stellt dies die mit Abstand häufigste Oxidationsstufe dar. Die Komplexe sind häufig paramagnetisch, seltener diamagnetisch und weisen eine große Koordinationsvielfalt auf. Die paramagnetischen high-spin-Komplexe sind zumeist oktaedrisch koordiniert, es gibt aber auch Beispiele für die Koordinationszahlen fünf (quadratisch-pyramidal bzw. trigonal-bipyramidal) und in seltenen Fällen vier (tetraedrisch). Nur mit starken Donoren oder mit mehrzähligen Liganden sind diamagnetische Komplexe mit den Koordinationszahlen vier (quadratisch-planar) und fünf (quadratisch-pyramidal bzw. trigonal-bipyramidal) möglich.^[2] Viele Nickelkomplexe zeigen hervorragende Eigenschaften in der homogenen Katalyse verschiedenster Reaktionen (z. B. Hydrierung),^[64] weshalb dieser Bereich Gegenstand intensiver Forschung ist.^[65]

Palladium und Platin nehmen in ihren Verbindungen die Oxidationsstufen -2 bis +5 ein, für Platin ist außerdem die Oxidationsstufe +6 zugänglich. In der Komplexchemie werden hauptsächlich die Oxidationsstufen 0, +2 und +4 eingenommen, wobei letztere hauptsächlich beim Platin auftritt. Bei weitem am häufigsten sind jedoch Verbindungen des zweiwertigen Palladiums bzw. Platins, die aufgrund des bei d^8 -Komplexen häufig beobachtbaren Jahn-Teller-Effekts sowie der großen Ligandenfeldaufspaltung für oktaedrische Komplexe der zweiten und dritten Übergangsreihe in der Regel quadratisch planar koordiniert sind.^[2] Es ist aber auch beispielsweise der oktaedrische Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{diars})_2]$ (diars = 1,2-Bis(dimethylarsino)benzol) bekannt.^[66]

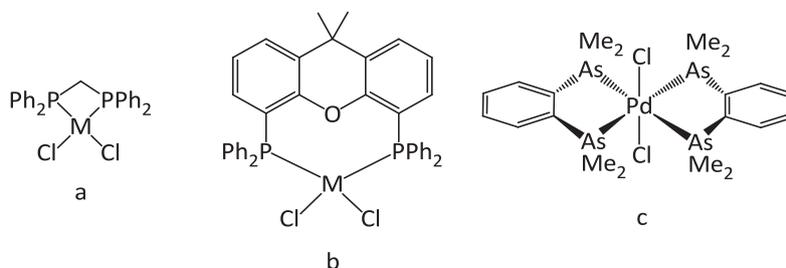


Abbildung 17: Beispiele typischer Koordinationspolyeder für Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen: a) $[(\text{dppm})(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Pd}$,^[67] Pt ,^[68] quadratisch-planar); b) $[(\text{XanthPhos})(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Pd}$,^[69] Pt ,^[70] quadratisch-planar); c) $[\text{PdCl}_2(\text{diars})_2]$ (oktaedrisch).^[66]



Wie bereits erwähnt, spielen Palladium und Platin eine wichtige Rolle in der Katalysechemie. Palladiumkomplexe kommen in der Katalyse zahlreicher organischer Reaktionen zum Einsatz, wo sie unter anderem die Hydroaminierung katalysieren.^[71] Ihre Eigenschaften in der Katalyse werden gegenwärtig intensiv erforscht, was sich auch im Erscheinen einiger, aktueller Übersichtsartikel zeigt.^[72] Gleiches gilt für die Verbindungen des Platins.^[73]

1.3. Cobalt

Cobalt ist das Element 27 im Periodensystem der Elemente und bildet mit den Elementen Rhodium und Iridium als leichtestes Homologe die Gruppe 9 des PSE. Es kommt auf der Erde mit einem Anteil von $2.4 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsprozent vor. Wichtige Lagerstätten liegen in der Demokratischen Republik Kongo und in Kanada, wobei Cobalt in der Natur im Allgemeinen als Begleiter des Nickels vorkommt. Seine bekanntesten Erze sind der Speiscobalt (CoAs_{2-3}), der Cobaltglanz (CoAsS) und der Cobaltkies (Co_3S_4), die sich unter anderem in geringen Mengen im Erzgebirge finden.^[2]

Elementares Cobalt zeigt ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur von 1150 °C. Es ist ein hartes Metall mit einer Dichte von 8.99 g/cm^3 und kristallisiert in der hexagonal-dichtesten ($\alpha\text{-Co}$) bzw. in der kubisch-dichtesten Kugelpackung ($\beta\text{-Co}$), wobei der Phasenübergang vom $\alpha\text{-Co}$ zum $\beta\text{-Co}$ langsam bei einer Temperatur von 450 °C erfolgt. Der Schmelzpunkt liegt bei 1495 °C, der Siedepunkt bei 3100 °C. Ähnlich wie Nickel verfügt es über ein negatives Standardpotential von -0.277 V, wird aber wie dieses leicht passiviert, weshalb es sehr widerstandsfähig gegenüber Luft und Wasser, aber auch konzentrierter Salpetersäure ist. Es findet Anwendung in der Glas- und Keramikindustrie. Verbindungen des Cobalts dienen in einem gewissen Umfang als Katalysatoren in organischen Reaktionen.^[74] Ferner wird es als Bestandteil verschiedener Legierungen verwendet. Der Werkstoff „Wiedia“, bestehend aus Wolframcarbid und 10 % Cobalt, zeichnet sich durch seine besondere Härte aus und wird anstelle von Diamanten in der Bohrindustrie eingesetzt.^[2]

Es sind Cobaltverbindungen in den Oxidationsstufen -1 bis +4 bekannt, wobei die Oxidationsstufen +2 und +3 bei weitem am häufigsten auftreten. Während in wässriger Lösung die Oxidationsstufe +2 bevorzugt wird, weisen Co(III) -Komplexe, die fast immer oktaedrisch koordiniert sind, eine höhere Stabilität als zweiwertige Cobalt-Komplexe auf. Für



high-spin-Co(II)-Komplexe liegt besonders häufig eine tetraedrische oder eine oktaedrische Koordination vor (Abbildung 18). Das Cobalt(II)-Ion ist das einzige, häufiger vorkommende Ion mit einer Elektronenkonfiguration von d^7 .^[2]

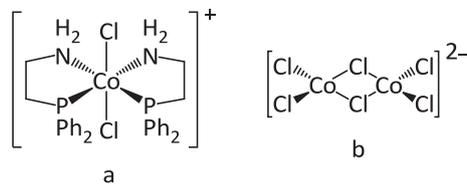


Abbildung 18: a) Oktaedrisch koordiniertes Co(III)-Ion in $trans(Cl,Cl),cis(P,P)[CoCl_2(H_2NCH_2CH_2PPh_2)_2]^+$; ^[75] b) tetraedrisch koordiniertes Co(II)-Ion in $[CoCl_2(\mu-Cl)]_2^{2-}$. ^[76]



2. Aufgabenstellung

Zum Vergleich von Gold(I)-Komplexen mit aurophiler bzw. ohne aurophile Wechselwirkung sollen heteroleptische Gold(I)-Komplexe von Paracyclophanen, die in unterschiedlicher Position mit Diphenylphosphinogruppen funktionalisiert sind, synthetisiert werden (Abbildung 19). Weiterhin sollen homoleptische Gold(I)-Komplexe dieser Liganden dargestellt werden sowie Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen mit GemPhos. Die Einführung der Metalle soll jeweils über Ligandenaustauschreaktionen erfolgen.

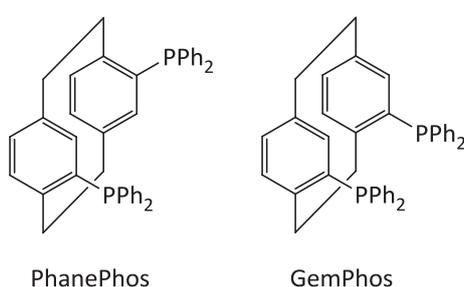


Abbildung 19: Verwendete difunktionalisierte Phosphane.

Desweiteren soll der Ligand *m*-*N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa) dargestellt werden (Abbildung 20). Dieser verfügt über zwei PNP-Einheiten und soll in Ligandenaustauschreaktionen zu heteroleptischen Gold(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen umgesetzt werden, wobei für den Gold(I)-Komplex aufgrund des Ligandenaufbaus intramolekulare aurophile Wechselwirkungen erwartet werden.

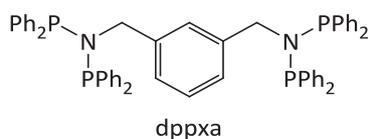


Abbildung 20: Tetrafunktionalisierter PNP-Ligand dppxa.

Die Zielsetzung für einen weiteren Teil dieser Dissertation ist die Synthese von Metallkomplexen mit *N*-heterozyklischen Diphenylphosphanliganden, die in einer Kooperation von der Arbeitsgruppe *Thiel* der TU Kaiserslautern bereitgestellt werden. Hierbei sollen die Liganden in die Koordinationssphäre von Gold-, Palladium-, Platin-, Nickel- und Cobaltatomen eingeführt werden. Ferner soll der Einfluss von Wasserstoffbrücken auf die räumliche Anordnung der Moleküle im Festkörper genauer untersucht werden.



3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Darstellung von Metallkomplexen mit paracyclophansubstituierten Phosphanen

3.1.1. Synthese von [(PhanePhos)(AuCl)₂] (1) und [(GemPhos)(AuCl)₂] (2)

Zur Untersuchung des Einflusses von aurophilen Wechselwirkungen auf photophysikalische und katalytische Eigenschaften von Gold(I)-Komplexen galt es, Ligandensysteme auszuwählen, die sich zwar möglichst ähnlich sind, aber aufgrund ihrer geometrischen Struktur zu Gold(I)-Verbindungen mit bzw. ohne aurophilen Wechselwirkungen führen. Hierzu wurden die Liganden PhanePhos und GemPhos ausgewählt, die sich lediglich im Substitutionsmuster des Diphenylphosphans am Paracyclophangerüst unterscheiden (Abbildung 21).

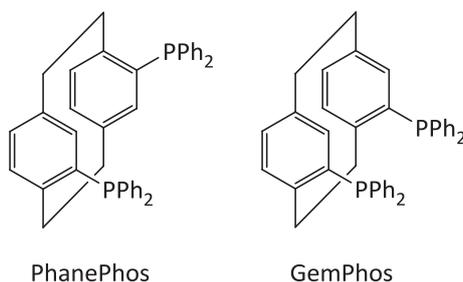


Abbildung 21: Die Liganden PhanePhos und GemPhos mit ihrem ähnlichen Strukturmotiv.

Der kommerziell erhältliche Ligand PhanePhos wurde bereits 1997 synthetisiert,^[77] während der GemPhos-Ligand erst kürzlich in der Gruppe von *Dr. Jan Paradies* dargestellt^[78] und für die folgenden Umsetzungen zur Verfügung gestellt wurde.

Durch Reaktion mit jeweils zwei Äquivalenten [AuCl(tht)] in DCM konnten die Verbindungen [(PhanePhos)(AuCl)₂] (1) und [(GemPhos)(AuCl)₂] (2) in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abbildung 22).^[79] Durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung mit *n*-Pentan erhält man 1 und 2 als Einkristalle. Nach der gleichen Vorschrift wurde zudem die bereits bekannte Verbindung [(xyl-PhanePhos)(AuCl)₂] synthetisiert.^[32, 79-80]

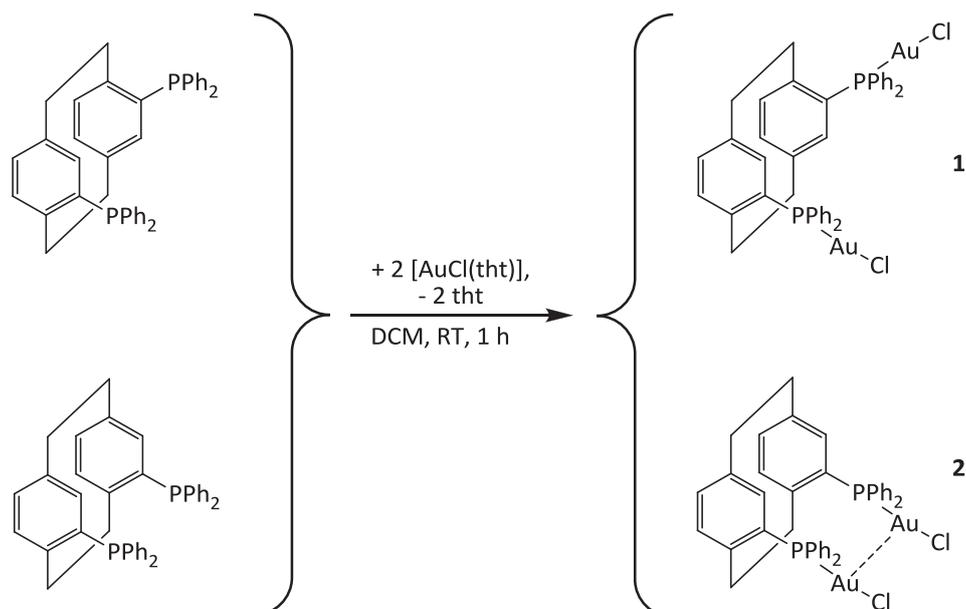


Abbildung 22: Synthese von **1** und **2**.

Die Komplexe **1** und **2** wurden vollständig durch standardanalytische Methoden charakterisiert. Sowohl das ^1H - als auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die erwarteten Signale, wobei die Protonensignale der Ethylenbrücke des Paracyclophans im Vergleich zu den freien Liganden leicht tieffeldverschoben sind. Aussagekräftiger sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der Goldkomplexe, die eine Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals um mehr als 30 ppm aufweisen. Die Ligandensignale $\delta(^{31}\text{P}) = -0.5$ (PhanePhos) und -7.8 (GemPhos) finden sich nun bei $\delta(^{31}\text{P}) = 30.7$ (**1**) und 29.7 (**2**) ppm.

Im Festkörper kristallisiert der chirale Komplex **1** in der chiralen, orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen von **1** und vier Molekülen DCM in der Elementarzelle (Abbildung 23). **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 24). Beide Verbindungen zeigen keine intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen. Die Au-P-Abstände liegen im Bereich von $2.228(2)$ Å (**1**) bzw. $2.241(2)$ Å - $2.249(2)$ Å (**2**). Für die Au-Cl-Bindungen finden sich Abstände, die $2.266(2)$ Å - $2.276(2)$ Å (**1**) bzw. $2.310(2)$ Å - $2.312(2)$ Å (**2**) betragen. In beiden Verbindungen sind die Goldatome nahezu linear von jeweils zwei Atomen umgeben, was eine typische Koordination für Gold(I) darstellt. Mit P-Au-Cl-Bindungswinkeln von $177.58(8)^\circ$ - $179.05(9)^\circ$ (**1**) und $171.55(7)^\circ$ - $177.74(7)^\circ$ (**2**) sind die Bindungen nur leicht abgewinkelt. Allerdings sind die Winkel in **2** etwas stärker gestaucht, was vermutlich auf den



höheren sterischen Anspruch durch die aurophile Wechselwirkung zwischen den beiden Gold(I)-Atomen zurückzuführen ist. Abstände und Winkel liegen für beide Verbindungen im erwarteten Bereich, was der Vergleich mit dem literaturbekannten [(XantPhos)(AuCl)₂] (XantPhos = 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen) bestätigt. In diesem beträgt der durchschnittliche Au-P-Abstand 2.238 Å, der Au-Cl-Abstand 2.304 Å sowie der durchschnittliche P-Au-Cl-Bindungswinkel 170.77°.^[81]

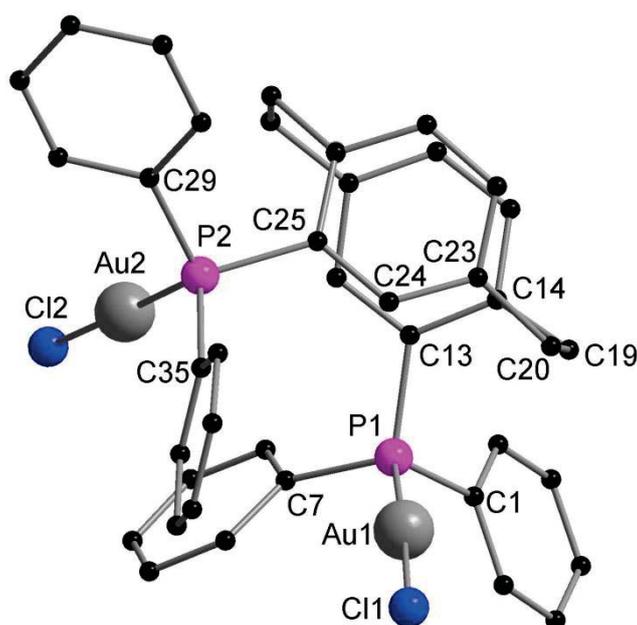


Abbildung 23: Molekülstruktur von [(PhanePhos)(AuCl)₂] (**1**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1-Cl1 2.276(2), Au2-Cl2 2.266(2), Au1-P1 2.228(2), Au2-P2 2.228(2), P1-C1 1.822(8), P1-C13 1.823(7), Au1-Au2 5.2334(4), P1-P2 5.170(3); P1-Au1-Cl1 177.58(8), P2-Au2-Cl2 179.05(9), Au1-P1-C1 114.1(2), Au1-P1-C7 110.9(2), Au1-P1-C13 117.0(2), Au2-P2-C25 114.3(2), Au2-P2-C29 111.9(3), Au2-P2-C35 112.3(3), C1-P1-C7 101.5(4), C1-P1-C13 104.0(3), P1-C13-C14 119.4(6), C13-C14-C19 123.4(7), C14-C19-C20 113.2(6), C19-C20-C23 122.7(6), C20-C23-C24 122.7(7), C23-C24-C25 121.3(7).

Der Au-Au-Abstand liegt bei Verbindung **1** mit 5.2334(4) Å in einem Bereich, der eine aurophile Wechselwirkung klar ausschließen lässt. In Verbindung **2** liegt der Au-Au-Abstand hingegen bei 2.9764(6) Å. Dieser Abstand befindet sich sehr gut im Bereich von typischen intramolekularen aurophilen Wechselwirkungen.^[45] In Abbildung 24 ist zudem eine starke Verzerrung im Paracyclophangerüst erkennbar, die aus der großen sterischen Beanspruchung in Verbindung **2** herrührt. Zudem erzwingen die zwei Goldatome eine



Verbiegung der Phenylringe, um ihre bevorzugte Koordination eingehen zu können. Die Verzerrung hat einen starken Einfluss auf den Abstand der beiden P-Atome, der im Komplex **2** 4.606(3) Å beträgt und damit um mehr als 0.5 Å größer ist, als dies im freien Liganden (4.068 Å) der Fall ist. Im Gegensatz dazu ist der P-P-Abstand im Komplex **1** mit 5.170(3) Å nur geringfügig größer als im freien Liganden (5.014 Å). Der P-P-Abstand entspricht auch demjenigen im Komplex [(xyl-PhanePhos)(AuCl)₂], in dem der gemittelte P-P-Abstand 5.164(3) Å beträgt.^[80] Die beiden P-Au-Cl-Untereinheiten kreuzen sich in Verbindung **2** gegenseitig. Dies zeigt sich auch in den relativ hohen Werten für die Torsionswinkel Cl-Au-Au-Cl (81.34(7)°) und P-Au-Au-P (80.83(7)°).

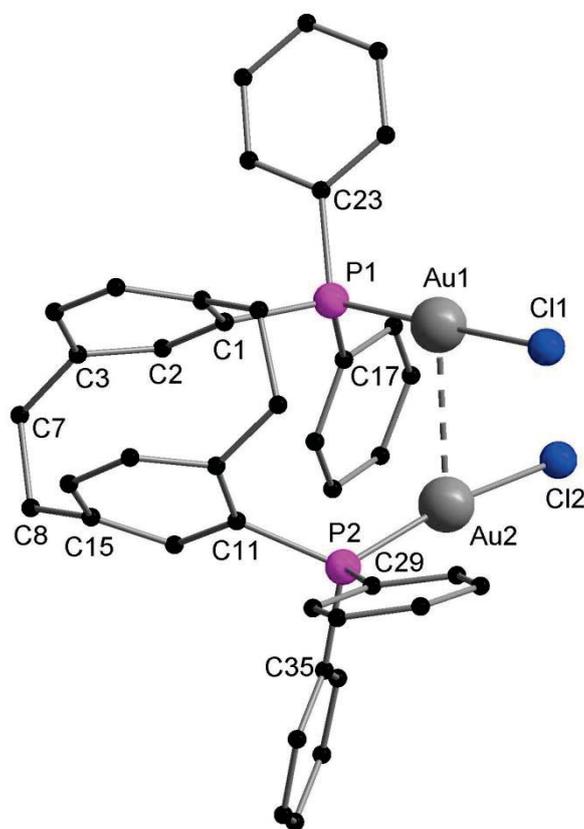


Abbildung 24: Molekülstruktur von [(GemPhos)(AuCl)₂] (**2**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Au1-Cl1 2.312(2), Au2-Cl2 2.310(2), Au1-P1 2.241(2), Au2-P2 2.249(2), P1-C1 1.832(6), P1-C17 1.832(8), Au1-Au2 2.9764(6), P1-P2 4.606(3); P1-Au1-Cl1 177.74(7), P2-Au2-Cl2 171.55(7), P1-Au1-Au2 91.58(5), Cl1-Au1-Au2 89.94(5), P2-Au2-Au1 104.65(5), Cl2-Au2-Au1 83.72(5), Au1-P1-C1 116.9(2), Au1-P1-C17 111.2(2), Au1-P1-C23 113.7(2), Au2-P2-C11 121.3(2), Au2-P2-C29 112.9(2), Au2-P2-C35 107.3(2), C1-P1-C17 107.4(3), C17-P1-C23 105.6(3), P1-C1-C2 119.3(5), C1-C2-C3 122.3(7), C2-C3-C7 120.5(7), C3-C7-C8 112.6(5), C7-C8-C15 114.3(6); Cl1-Au1-Au2-Cl2 81.34(7), P1-Au1-Au2-P2 80.83(7).



3.1.1.1. Photophysikalische Eigenschaften von 1 und 2

Die unterschiedlichen Au-Au-Abstände in den ansonsten ähnlichen Verbindungen **1** und **2** lassen unterschiedliche optische Eigenschaften erwarten, da diese davon abhängen, ob aurophile Wechselwirkungen vorhanden sind oder nicht.^[59a, 59d] Dazu wurden von *Dr. Sergei Lebedkin* am Institut für Nanotechnologie des KIT UV-Vis- sowie Photolumineszenz-Spektren von den Verbindungen **1** und **2** aufgenommen.^[79]

Etwas überraschend werden für die beiden Komplexe sehr ähnliche optische Eigenschaften entdeckt. Die UV-Vis-Spektren für **1** und **2** sind sowohl im Festkörper, als auch in einer DCM-Lösung bei Raumtemperatur nahezu gleich (Abbildung 25). Im Festkörper zeigt sich der Beginn der Absorption bei ca. 350 nm (ca. 3.5 eV), worauf eine Schulter bei ca. 310-330 nm folgt. In Lösung ist eine weitere Schulter bei ca. 270 nm sowie eine starke Absorptionsbande ab 270 nm zu erkennen.

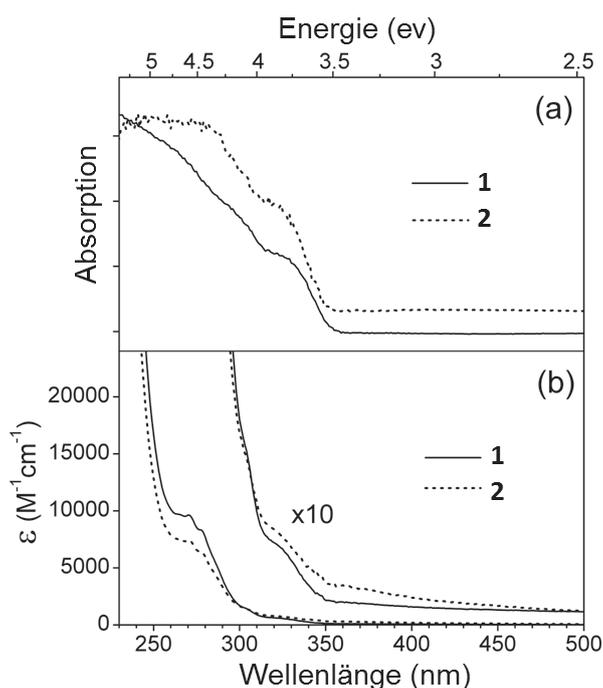


Abbildung 25: UV-Vis-Absorptionsspektren von **1** und **2**; a) im Festkörper (polykristallin) und b) in einer DCM-Lösung bei Raumtemperatur.

Werden die Festkörper der Verbindungen **1** und **2** auf ca. 100 K abgekühlt, zeigen sie eine Emission von schwachem weiß-grünen Licht mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{max} = 500$ nm (**1**) bzw. 485 nm (**2**) (Abbildung 26). Die Anregungskurven der



Photolumineszenz (PLE) stehen im Einklang mit den Absorptionsspektren (Abbildung 26). Die Emission von **1** und **2** zeigt sich als Phosphoreszenz mit langen Lebenszeiten von 9.6 ms (**1**) bzw. 5.1 ms (**2**) bei 17 K. Die Intensität der Emission sinkt ab Temperaturen von ca. 100 K deutlich ab und ist bei Raumtemperatur gequenched. Im freien PhanePhos-Liganden zeigt sich die Emission bei ca. 340 nm als Lumineszenz mit einer Lebenszeit von weniger als 5 ns.

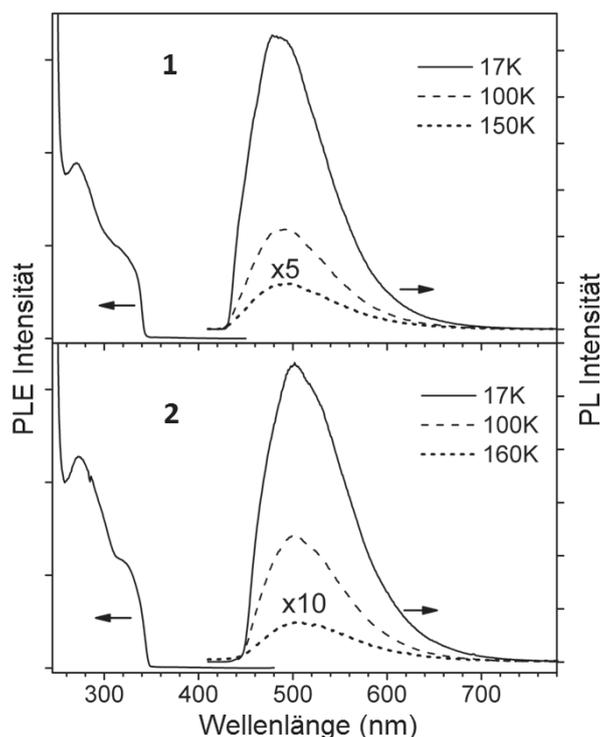


Abbildung 26: Photolumineszenz-Spektren der Anregung (PLE) auf der linken Seite und der Emission (PL) auf der rechten Seite von **1** und **2** im Festkörper bei niedrigen Temperaturen.

Somit kann der Haupteffekt der Goldatome auf die optischen Eigenschaften als eine effektive gegenseitige Spinumwandlung (Schweratom-Effekt) in den photoangeregten Verbindungen **1** und **2** angesehen werden.

3.1.1.2. Theoretische Untersuchungen zu **1** und **2**

Die beiden Moleküle **1** und **2** wurden in der Gruppe von *Prof. Dr. Wim Klopper* theoretischen Rechnungen unterzogen.^[79] Die Berechnung der Molekülstrukturen erfolgte nach unterschiedlichen Basissätzen. Die gemessenen bzw. gerechneten Au-Au-, Au-Cl- und Au-P-



Bindungsabstände werden in Tabelle 1 aufgeführt. Abgesehen von den Au-Au-Abständen liegen die berechneten Bindungsabstände im Einklang mit dem Experiment. Für den Gold-Gold-Abstand in Verbindung **1** beträgt der berechnete Abstand $+0.10 \text{ \AA}$ bzw. $+0.36 \text{ \AA}$ im Vergleich zu den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten, bei Verbindung **2** beträgt die Differenz -0.14 \AA bzw. $+0.49 \text{ \AA}$.

Tabelle 1: Ausgewählte Atom-Atom-Abstände (in \AA) gemäß den experimentellen bzw. den berechneten Strukturen von **1** und **2**.

Parameter (R in \AA)	XRD	MP2 ^[a] Gasphase	B3LYP-D2/def2-TZVP Gasphase
Verbindung 1			
Au-Au	5.23	5.33	5.59
Au-Cl	2.27/2.28	2.25	2.32
Au-P	2.23	2.19	2.26
Verbindung 2			
Au-Au	2.98	2.84	3.47
Au-Cl	2.31	2.26	2.31/2.32
Au-P	2.24/2.25	2.19	2.26

[a] Au: def2-QZVPP; P, Cl: def2-TZVPP; C: def2-TZVP; H: def2-SVP.

Ferner wurden die Absorptionsspektren von **1** und **2** berechnet. Nach den Berechnungen sind die Anregungen in die niedrigstangeregten Zustände in ihrer Art sehr unterschiedlich. So sind hierbei in Verbindung **2** die Au-Atome beteiligt, während dies in Verbindung **1** nicht der Fall ist. Dennoch sind die berechneten Wellenlängen für die Übergänge sehr ähnlich (Tabelle 2). Mit diesen Ergebnissen lässt sich auch die Ähnlichkeit der gemessenen Absorptionsspektren von **1** und **2** erklären. Diese kann gewissermaßen als zufällig angesehen werden.



Tabelle 2: Darstellung der niedrigsten Anregungsenergien (VEE) in **1** und **2**.

Methode	Basissatz	VEE / nm	Charakter
Verbindung 1			
TPSS	def2-TZVP	348	86% HOMO→LUMO
B3LYP	def2-TZVP	321 (322)	85% HOMO→LUMO
CC2	Mixed ^[a]	316 (317)	66% HOMO→LUMO
Verbindung 2			
TPSS	def2-TZVP	476	100% HOMO→LUMO
B3LYP	def2-TZVP	377 (341)	98% HOMO→LUMO
CC2	Mixed ^[a]	362 (329)	73% HOMO→LUMO

[a] Au: def2-QZVPP; P, Cl: def2-TZVPP; C: def2-TZVP; H: def2-SVP.

Die erste Einzelanregung von **1** ist eine lokale Anregung innerhalb des [2.2]-Paracyclophan-gerüsts (Abbildung 27).

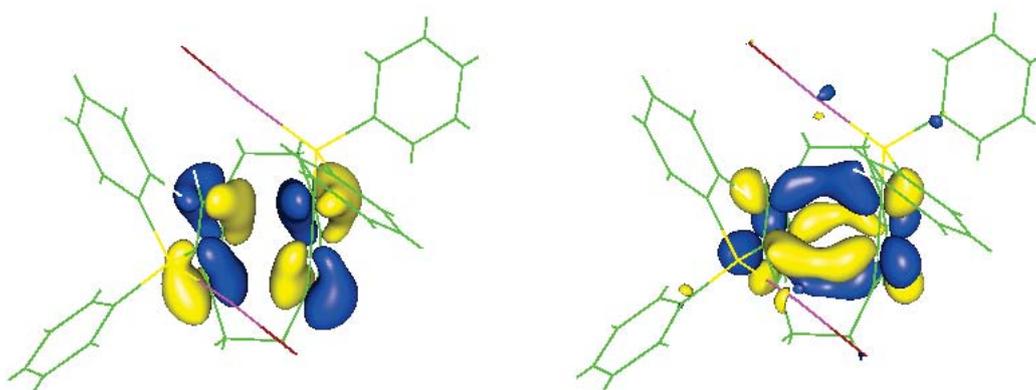


Abbildung 27: Hartree-Fock HOMO (links) und LUMO (rechts) von **1**.

In Verbindung **2** hingegen kann die erste Einzelanregung als Charge-Transfer-Anregung vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital



(LUMO) angesehen werden. Interessanterweise ist das HOMO von **2** zwischen den beiden Au-Atomen antibindend, während das LUMO aus einem leeren Orbital des [2.2]-Paracyclophangerüsts besteht (Abbildung 28).

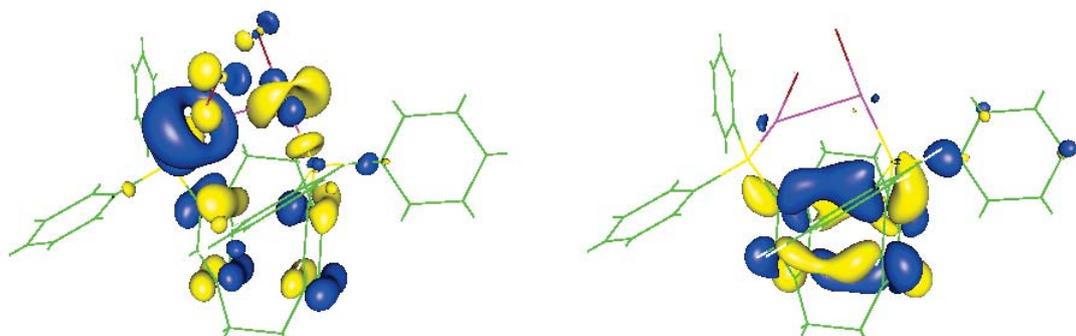


Abbildung 28: Hartree-Fock HOMO (links) und LUMO (rechts) von **2**.

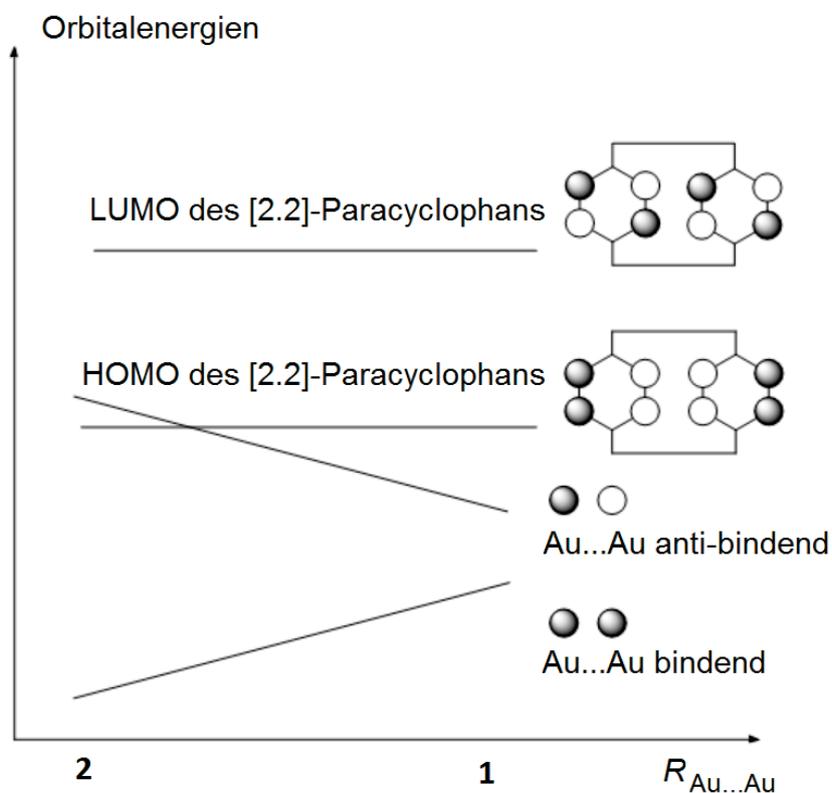


Abbildung 29: Walsh-Diagramm für die Verbindungen **1** und **2**.



Die Au-Au-Wechselwirkung in **2** beinhaltet folglich ein antibindendes Au-Au-Orbital, welches energetisch über dem höchsten besetzten Molekülorbital des [2.2]-Paracyclophangerüsts lokalisiert ist. In Verbindung **1** mit ihrem großen Au-Au-Abstand fällt die Energie dieses antibindenden Orbitals dagegen unter das Niveau des HOMOs des [2.2]-Paracyclophans. Dies wird zur besseren Veranschaulichung in einem Walsh-Diagramm in Abbildung 29 dargestellt.

3.1.1.3. Katalytische Eigenschaften von **1** und **2** in der Hydroaminierung

Ein bislang praktisch unerforschtes Gebiet ist die Frage, ob und inwiefern aurophile Wechselwirkungen einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Gold(I)-Komplexen haben. Um dies genauer zu erforschen, wurden in unserer Arbeitsgruppe von *Dr. Anja Lühl* katalytische Studien mit den Verbindungen **1** und **2** zur inter- und intramolekularen Hydroaminierung durchgeführt.^[79] Dabei handelt es sich um die Addition einer organischen N-H-Amin-Bindung an eine C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung.

Zur Erforschung der Unterschiede in der Reaktivität von **1** und **2** für die Hydroaminierung wurden einfache Substrate ohne funktionelle Gruppen wie Anilin, Mesidin, Phenylacetylen, Ethinylcyclohexen und 5-Phenylpent-4-in-1-amin verwendet (Tabelle 3). Die Hydroaminierungsreaktionen wurden in THF als Lösungsmittel bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol-% der Verbindungen **1** und **2** sowie von 10 mol-% AgBF₄ als Kokatalysator durchgeführt. Dies entspricht einer äquimolaren Beladung von Au-Atomen und Kokatalysator. Der Verlauf der Reaktionen wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit Ferrocen oder Hexamethylbenzol als internem Standard verfolgt. Dabei reagierten alle Substrate bei einer Reaktionstemperatur von 40-60 °C in guten bis quantitativen Ausbeuten zu den Reaktionsprodukten. Dabei zeigte sich, dass Verbindung **2** aktiver bei der Addition von Anilin und Mesidin an Phenylacetylen (Tabelle 3, Ansätze 1-4) und der Cyclisierung von 5-Phenylpent-4-in-1-amin (Ansätze 7-8) ist. Im Vergleich zu **1** wurde nur etwa die halbe Reaktionszeit benötigt. Für die Addition von Mesidin an Ethinylcyclohexen wurde eine umgekehrte Reaktivität beobachtet, wobei diese Reaktion bereits bei einer Temperatur von 40 °C ablief (Tabelle 3, Ansätze 5-6).



Tabelle 3: Inter- und intramolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit **1** und **2** als Katalysator.

Ansatz	Reaktion ^[a]	Produkt	kat.	T [°C]	Zeit [h]	Umsatz ^[b] [%]
1			1	60	10	82
2			2	60	5	99
3			1	60	12	69
4			2	60	6	73
5			1	40	3.25	quant.
6			2	40	7	quant.
7			1	60	3	94
8			2	60	2	93

[a] Reaktionsbedingungen: Substrat (0.46 mmol), 5 mol% Katalysator, 10 mol% AgBF₄ in 0.5 mL d₈-THF. [b] Ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie, interner Standard: Ferrocen oder Hexamethylbenzol.

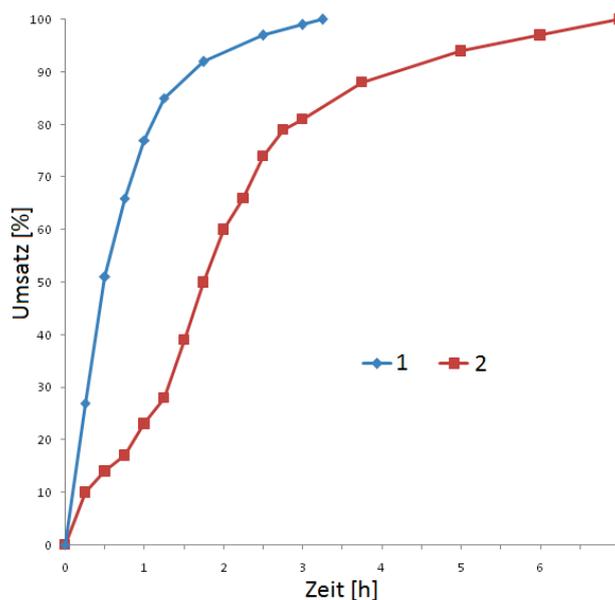


Abbildung 30: Kinetische Untersuchungen für die Reaktion von Ethynylcyclohexen mit Mesidin mit den Verbindungen **1** bzw. **2** als Katalysator.



Kinetische Messungen wurden für letztgenannte Reaktion durchgeführt. Hierbei wurde für Verbindung **1** als Katalysator ein näherungsweise exponentieller Verlauf für die ersten 85 % des Umsatzes entdeckt. Im Gegensatz dazu weist die Reaktion mit Verbindung **2** eine komplexe Kinetik auf, die zunächst eine Induktionsphase durchläuft. Nach ca. 18 % Umsatz während der ersten Stunde steigt die Umsatzrate schließlich exponentiell an. Ein praktisch kompletter Umsatz wurde sowohl für **1**, als auch für **2** nach 3 bzw. 7 Stunden erreicht (Abbildung 30).

Aus den erhaltenen Messdaten lässt sich keine allgemeine Aussage über einen Einfluss der Au-Au-Wechselwirkung auf die Reaktivität in der Katalyse tätigen. Zwar zeigte sich bei allen Testreaktionen eine unterschiedliche Reaktivität von **1** und **2**, jedoch lässt sich kein allgemeiner Trend feststellen, weshalb sterische Effekte vermutlich einen größeren Einfluss auf die Reaktivität von **1** und **2** als die Au-Au-Wechselwirkung haben.

3.1.2. Synthese von [(xyl-PhanePhos)₂Au₂](ClO₄)₂ (**3**) und [(GemPhos)Au(tht)]ClO₄ (**4**)

Die Umsetzung von phosphanhaltigen Liganden mit [Au(tht)₂]ClO₄ führt häufig zu homoleptischen Gold(I)-Komplexen der Form [L-Au-L]ClO₄ im Gegensatz zur Umsetzung mit [AuCl(tht)], womit heteroleptische Komplexe zugänglich sind. Bei der Reaktion von xyl-PhanePhos mit [Au(tht)₂]ClO₄ bildet sich unter anderem der homoleptische Komplex [(xyl-PhanePhos)₂Au₂](ClO₄)₂ (**3**) (Abbildung 31).

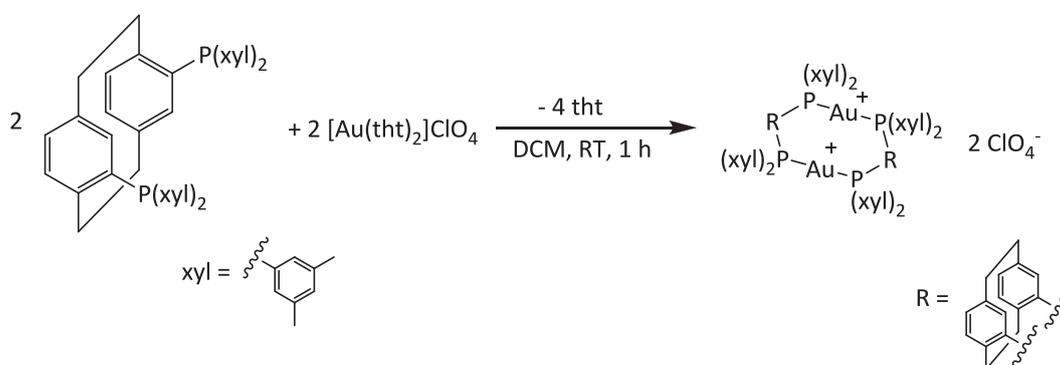


Abbildung 31: Darstellung von [(xyl-PhanePhos)₂Au₂](ClO₄)₂ (**3**).



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale bei $\delta = 50.8, 47.9, 46.8, 45.9, 43.3$ und 31.4 ppm, was auf die Bildung eines Produktgemischs hinweist. Die Signale sind im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = -2.0$ ppm)^[82] alle um mehr als 30 ppm ins Tieffeld verschoben und auch im Vergleich zum heteroleptischen Komplex $[(\text{xyl-PhanePhos})(\text{AuCl})_2]$ ($\delta = 31.5$ ppm)^[32, 79] kann von einer Tieffeldverschiebung ausgegangen werden. Es war nicht möglich, Verbindung **3** rein zu erhalten.

Die Bildung des Komplexes **3** lässt sich im ESI-Massenspektrum nachweisen, in dem das Signal bei $m/z = 884.84$ amu durch Spektrensimulation mit dem Programm mMass^[83] der Verbindung $[(\text{xyl-PhanePhos})_2\text{Au}_2]^{2+}$ zugeordnet werden kann (Abbildung 32). Weitere Signale treten bei $m/z = 442.91$ amu ($[(\text{xyl-PhanePhos})_2\text{Au}_2]^{4+}$) sowie bei $m/z = 295.12$ amu ($[(\text{xyl-PhanePhos})\text{Au}]^{3+}$) auf.

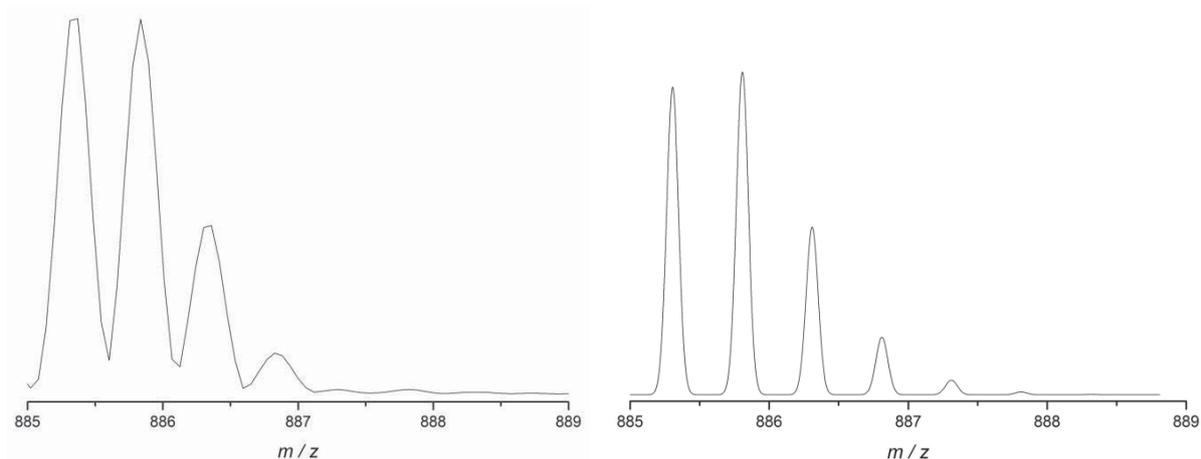


Abbildung 32: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **3** im Bereich von $m/z = 885$ bis 889 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{xyl-PhanePhos})_2\text{Au}_2]^{2+}$ (rechts).

Die Umsetzung von GemPhos mit $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ führt entgegen der Erwartungen nicht zu einem homoleptischen Gold(I)-Komplex. Anscheinend ist der sterische Anspruch des Liganden zu groß, sodass nur ein tht-Molekül des $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ ausgetauscht wird und der heteroleptische Gold(I)-Komplex $[(\text{GemPhos})\text{Au}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**4**) isoliert werden kann (Abbildung 33). Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung gewonnen werden.

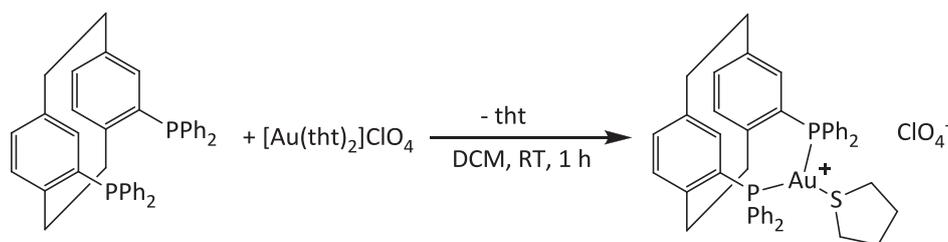


Abbildung 33: Synthese von $[(\text{GemPhos})\text{Au}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**4**).

Die Verbindung konnte mit standardanalytischen Methoden charakterisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale, wobei insbesondere die Signale der Ethylenbrücke im Paracyclophan sowie der CH_2 -Gruppen des Tetrahydrothiophens gegenüber den Edukten leicht ins Hochfeld verschoben sind. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 43.1$ ppm, was einer Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden von mehr als 50 ppm entspricht. Das Signal ist auch gegenüber dem Signal in Verbindung **2** deutlich ins Tieffeld verschoben.

Im ESI-Massenspektrum lässt sich das Signal bei $m/z = 773.21$ amu durch eine Spektrensimulation der Verbindung $[(\text{GemPhos})\text{Au}]^+$ zuordnen (Abbildung 34). Ein weiteres Signal bei $m/z = 257.74$ amu entspricht dem höher geladenen Teilchen $[(\text{GemPhos})\text{Au}]^{3+}$.

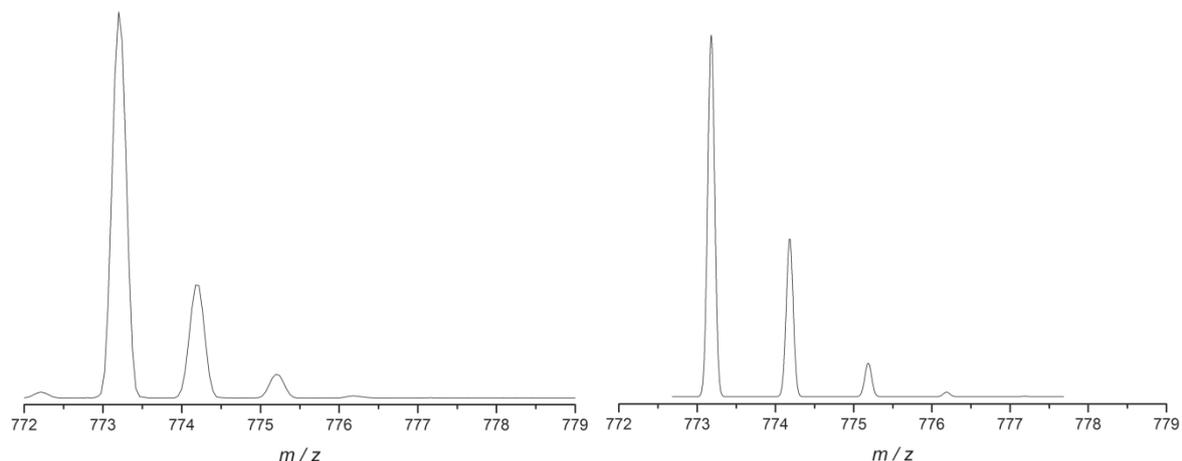


Abbildung 34: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **4** im Bereich von $m/z = 772$ bis 779 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{GemPhos})\text{Au}]^+$ (rechts).



Die Verbindung **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen des Komplexes **4** sowie acht Molekülen DCM in der Elementarzelle (Abbildung 35). Die Verbindung zeigt keine intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen auf. Die Au-P-Abstände liegen mit 2.339(2) Å und 2.342(2) Å im erwarteten Bereich. Selbiges gilt für den Au-S-Abstand (2.428(2) Å). Ungewöhnlich für eine Gold(I)-Verbindung ist die trigonalplanare Koordination des Gold(I)-Atoms. Dabei ist der P-Au-P-Winkel mit 116.01(5)° gegenüber dem idealen Winkel von 120° leicht gestaucht. Die P-Au-S-Winkel sind mit 121.43(6)° und 122.55(6)° im Gegenzug leicht gestreckt. Die Winkelsumme beträgt 359.99°, was belegt, dass das Gold(I)-Atom sowie seine koordinierenden Atome in einer Ebene liegen.

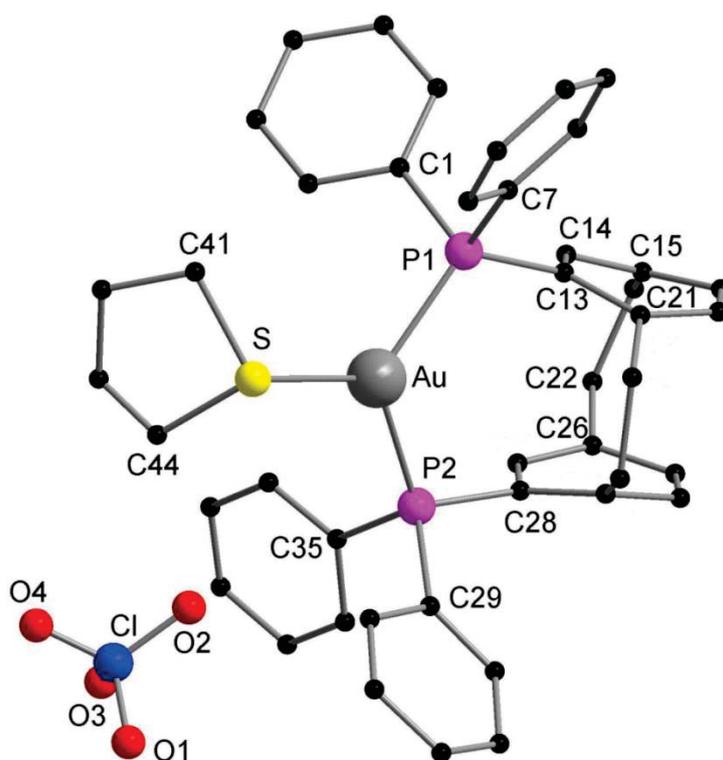


Abbildung 35: Molekülstruktur von $[(\text{GemPhos})(\text{tth})\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**4**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au-S 2.428(2), Au-P1 2.339(2), Au-P2 2.342(2), P1-C1 1.839(6), P1-C13 1.832(6), P1-P2 3.970(2), Cl-O1 1.386(7), Cl-O2 1.400(7), Cl-O3 1.379(10), Cl-O4 1.287(13); P1-Au-P2 116.01(5), P1-Au-S 122.55(6), P2-Au-S 121.43(6), Au-S-C41 113.0(2), Au-S-C44 109.6(3), Au-P1-C1 110.8(2), Au-P1-C7 118.3(2), Au-P1-C13 113.9(2), Au-P2-C28 111.5(2), Au-P2-C29 114.5(2), Au-P2-C35 114.7(2), C1-P1-C7 104.4(3), C1-P1-C13 105.0(3), P1-C13-C14 121.8(4), C13-C14-C15 121.9(6), C14-C15-C21 120.8(6), C15-C21-C22 111.9(6), C21-C22-C26 114.6(6), O1-Cl-O2 110.3(5), O1-Cl-O3 108.1(6).



Die Verbindung $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})]$ ist eines der wenigen literaturbekannten, vergleichbaren Beispiele.^[84] In diesem sind die durchschnittlichen Au-P-Abstände mit 2.348 Å ähnlich zu den Abständen in **3**. Gleiches gilt für den Au-S-Abstand, der in $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})]$ bei 2.468(4) Å liegt. Auffallend ist der gestreckte P-Au-P-Winkel von 127.8(1)°, während der vergleichbare Winkel in **4** gestaucht ist, was darauf zurückzuführen ist, dass die PPh_2 -Gruppen im GemPhos durch das Paracyclophanrückgrat in eine räumliche Nähe gezwungen werden. Der P-P-Abstand in **3** beträgt 3.970(2) Å. Er ist damit mehr als 0.6 Å geringer als in Verbindung **2** und auch etwas kürzer als im freien Liganden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die beiden Phosphoratome durch die Koordination an nur ein Gold-Atom in dessen Koordinationssphäre gezwungen werden.

Zur Ermittlung der optischen Eigenschaften der Verbindungen **3** und **4** wurden Photolumineszenzspektren von *Dr. Sergei Lebedkin* am Institut für Nanotechnologie des KIT aufgenommen. Verbindung **3** weist danach bei 293 K eine rote/nah-infrarote Bande um ca. 600 nm auf, die ziemlich breit (bis ca. 1200 nm) ist. Sie ist relativ schwach, dominiert aber das PL-Spektrum bei Raumtemperatur. Dies liegt daran, dass eine weitere Bande um ca. 520 nm nur bei tiefen Temperaturen bis etwa 100 K relativ stark ist und bei höheren Temperaturen verschwindet. Es ist jedoch zu beachten, dass der Komplex **3** nicht rein erhalten wurde, weshalb die Aussagekraft der Photolumineszenzspektren begrenzt ist.

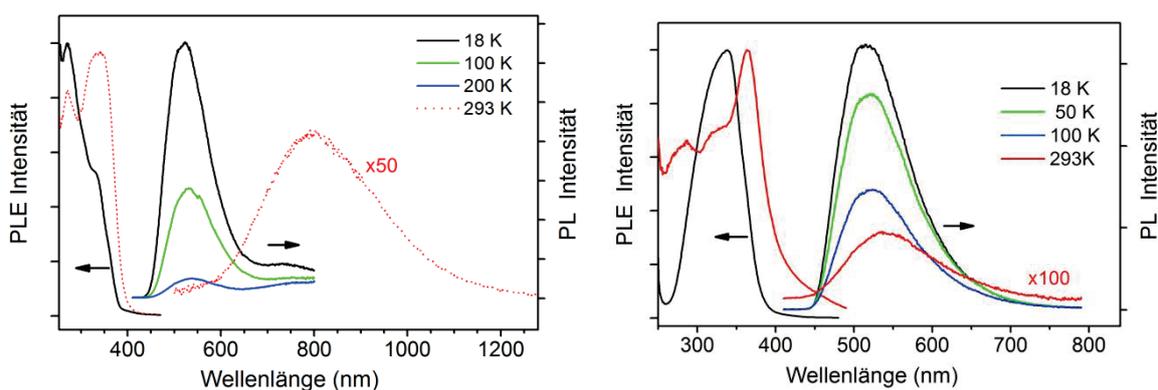


Abbildung 36: Photolumineszenz-Spektren (PLE und PL) von Verbindung **3** (links) und Verbindung **4** (rechts).



Im Gegensatz dazu ist im PL-Spektrum von Verbindung **4** keine rote/nah-infrarote Bande zu erkennen, während es bei tiefen Temperaturen bis 110 K ebenfalls eine sichtbare Photolumineszenz um ca. 520 nm aufweist. Diese klingt im Bereich von Nanosekunden ab, was für eine Fluoreszenz spricht, während die rote/nah-infrarote Photolumineszenz auf der Zeitskala von einigen Mikrosekunden abklingt (Abbildung 36).

3.1.3. Synthese von $[(\text{GemPhos})(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)

Aufgrund seiner Struktur sollte der GemPhos-Ligand auch für die Komplexbildung mit anderen Metallen geeignet sein. *Paradies et al.* haben bereits von der Addition von $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ an GemPhos mit anschließender oxidativer Addition von Ph-Cl an das Palladiumatom berichtet.^[78] Durch Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ gelang es durch Austausch von Cyclooctadien durch GemPhos, die beiden Komplexe $[(\text{GemPhos})(\text{PdCl}_2)]$ (**5**) und $[(\text{GemPhos})(\text{PtCl}_2)]$ (**6**) zu synthetisieren. Erste Versuche, die Reaktion in DCM durchzuführen, schlugen fehl. Die für die Reaktion benötigte Aktivierungsenergie konnte erst mit DMSO als Lösungsmittel bei 100 °C aufgebracht werden (Abbildung 37). Die dabei entstandenen schwer löslichen Reaktionsprodukte konnten direkt aus der Reaktionslösung durch Erhitzen am Rückfluss umkristallisiert werden, wodurch geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.

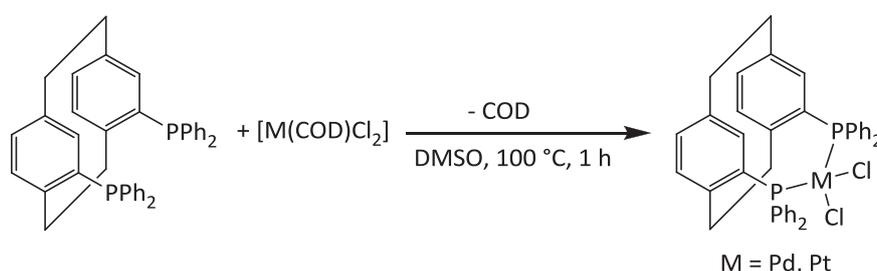


Abbildung 37: Synthese von $[(\text{GemPhos})(\text{PdCl}_2)]$ (**5**) und $[(\text{GemPhos})(\text{PtCl}_2)]$ (**6**).

Die Verbindungen **5** und **6** wurden vollständig durch standardanalytische Methoden charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen ähneln sich sehr. Die Phenylprotonen sind hierbei in beiden Verbindungen im Vergleich zum freien Liganden deutlich ins Tieffeld verschoben, während die Protonen der Ethyleneinheiten im



Paracyclophan leicht ins Hochfeld verschoben sind. Zudem sind im Spektrum von Verbindung **6** für die Ethyleneinheiten vier unterschiedliche Signale zu erkennen, während in Verbindung **5** zwei der Signale überlagern und somit nur drei Signale mit unterschiedlichen Intensitäten vorzufinden sind. Sehr charakteristisch ist auch bei diesen Verbindungen das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Für den Komplex **5** findet sich hier ein Singulett bei $\delta = 37.8$ ppm, was für eine symmetrische Koordination der beiden Phosphoratome an das Palladiumatom spricht, sodass die beiden P-Atome im NMR-Spektrum magnetisch äquivalent sind. Das Spektrum ist gegenüber dem freien GemPhos-Liganden deutlich ins Tieffeld verschoben. Auch für Verbindung **6** ist ein Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 15.9$ ppm erkennbar. Zudem findet sich bei exakt der gleichen Verschiebung ein Dublett, welches durch eine $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung erklärt werden kann. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 3656 Hz (Abbildung 38). Das Element Platin hat mehrere stabile Isotope, von denen das Isotop ^{195}Pt einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ hat und deshalb NMR-aktiv ist. Die relative Häufigkeit des Isotops beträgt 33.8 %. Somit lässt sich auch erklären, weshalb im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **6** sowohl ein Singulett als auch ein Dublett bei der gleichen Verschiebung zu sehen ist: Nur 33.8 % der Phosphoratome sind zu einem NMR-aktiven ^{195}Pt -Isotop benachbart und spalten dementsprechend zu einem Dublett auf (Abbildung 38).

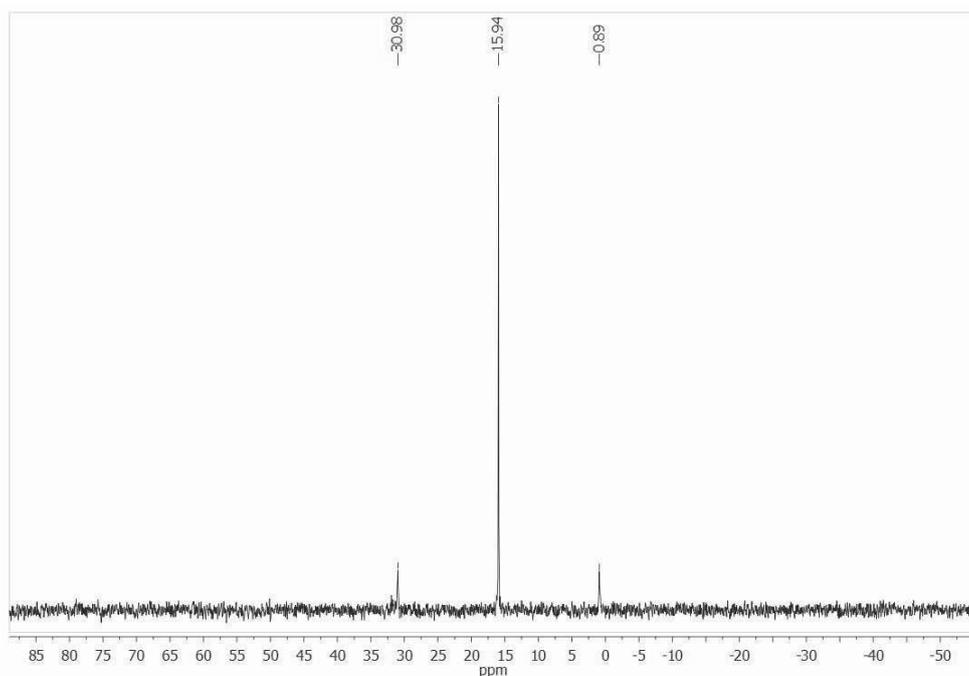


Abbildung 38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in $\text{DMSO-}d_6$.

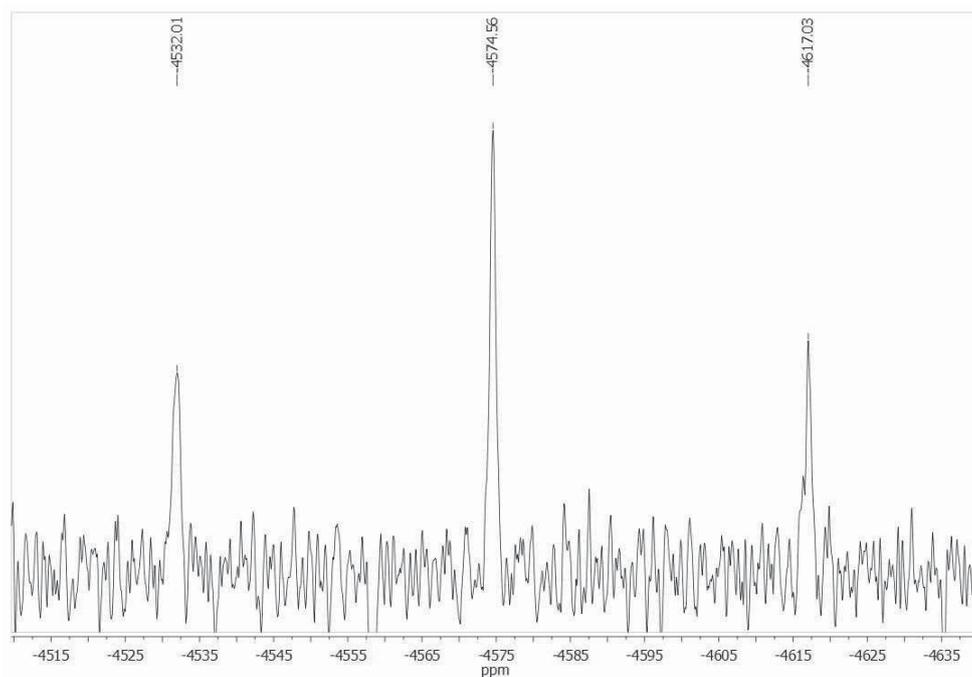


Abbildung 39: $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in $\text{DMSO-}d_6$.

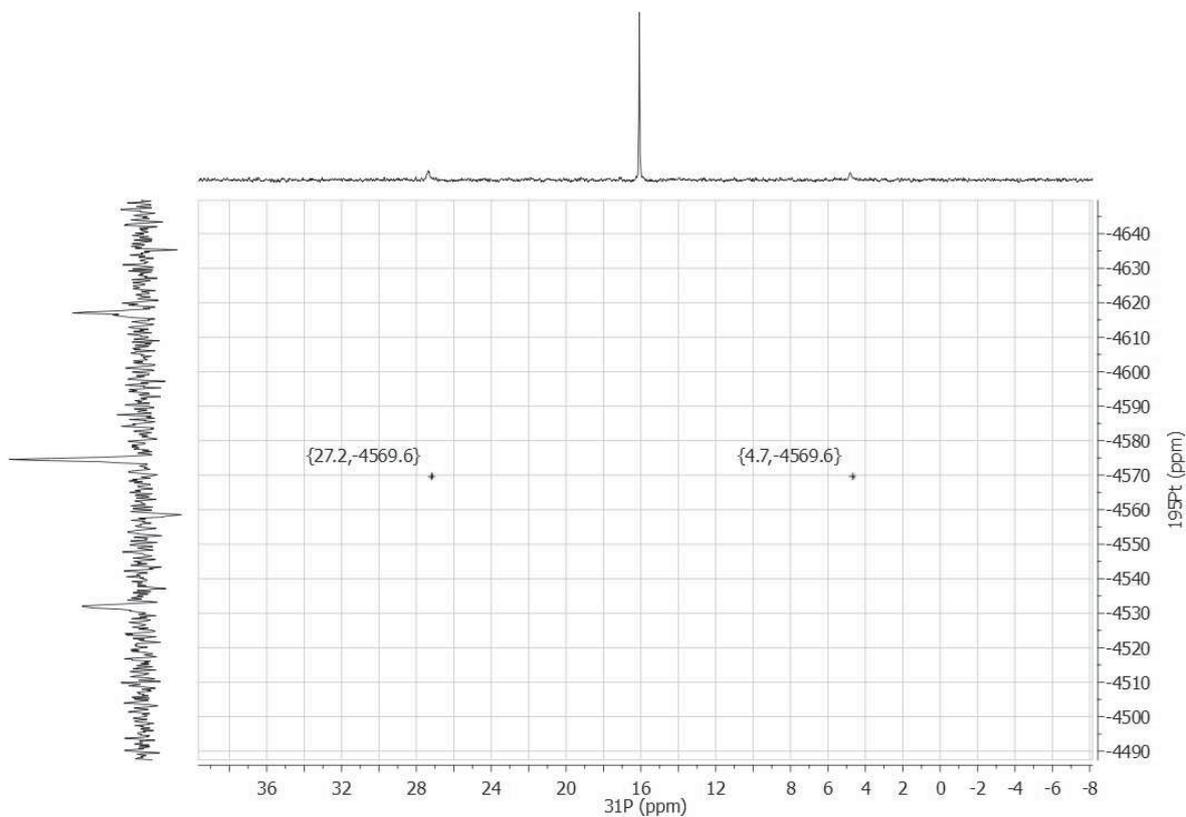


Abbildung 40: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektrum von **9** in $\text{DMSO-}d_6$.



Entsprechend wird im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **6** ein Tripletts erwartet, da der NMR-aktive Pt-Kern mit zwei chemisch äquivalenten Phosphoratomen koppelt. Dieses wird bei einer Verschiebung von $\delta = -4575$ ppm gefunden, wobei sich auch die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PtP}} = 3656$ Hz bestätigt (Abbildung 39). In der Aufnahme eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektrums ist die Phosphor-Platin-Kopplung zu sehen, wobei die Intensitäten der Cross-Peaks aufgrund der schlechten Löslichkeit der Probe nur sehr gering sind (Abbildung 40).

Im Festkörper kristallisieren die Verbindungen isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 41). Die M-Cl-Abstände ähneln sich in beiden Verbindungen und liegen im Bereich von 2.3448(11) Å bis 2.3549(11) Å (Pd-Cl) bzw. von 2.346(2) Å bis 2.359(2) Å (Pt-Cl). Gleiches gilt für die Abstände der M-P-Bindungen, welche in Komplex **5** 2.2759(10) Å bis 2.2895(10) Å, in Komplex **6** 2.252(2) Å bis 2.260(2) Å betragen. Diese Abstände liegen im Bereich von in der Literatur berichteten Bindungslängen (durchschnittliche Abstände: Pd-Cl = 2.357 Å, Pd-P = 2.238 Å ($[(\text{dppm})(\text{PdCl}_2)]$),^[67] Pd-Cl 2.3473 Å, Pd-P 2.2836 Å ($[(\text{XantPhos})(\text{PdCl}_2)]$),^[69] Pt-Cl = 2.358 Å, Pt-P = 2.212 Å ($[(\text{dppm})(\text{PtCl}_2)]$),^[68] Pt-Cl 2.351 Å, Pt-P 2.259 Å ($[(\text{XantPhos})(\text{PtCl}_2)]$)^[70]). Die Metallatome sind quadratisch-planar koordiniert. Der Cl-M-Cl-Winkel beträgt im Pd-Komplex 87.36(4)° und im Pt-Komplex 85.75(6)°. Die Cl-M-P-Winkel der benachbarten Cl- und P-Atome sind ebenfalls gestaucht. Im Falle von **5** unterscheiden sie sich um mehr als 4° und liegen bei 83.54(4)° bzw. 88.20(4)°. Dies spricht für eine leicht asymmetrische Koordination des Palladiumatoms durch die Liganden. In Verbindung **6** wird mit den Cl-Pt-P-Winkeln von 84.15(6)° und 88.55(5)° die gleiche Beobachtung gemacht. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Winkeln sind die P-M-P-Bisswinkel stark gestreckt und betragen 100.86(4)° in **5** bzw. 101.45(6)° in **6**. Diese Winkel ähneln stark den P-M-P-Winkeln in $[(\text{XantPhos})(\text{MCl}_2)]$, die bei 100.61(5)° (Pd)^[69] und 100.87(8)° (Pt)^[70] liegen. Betrachtet man die Cl-M-P-Winkel gegenüberliegender Cl- und P-Atome, so erhält man für Komplex **5** Winkel von 168.90(4)° und 175.37(4)°, für Komplex **6** Winkel von 168.31(6)° und 174.28(6)°, was die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination der Metallatome untermauert.

Bei den P-P-Abständen fällt auf, dass diese mit 3.5193(13) Å in **5** und mit 3.493(2) Å in **6** um mehr als 0.5 Å gegenüber dem Abstand im freien Liganden verkürzt sind. Im Vergleich mit Verbindung **2** lässt sich sogar eine Verringerung des Abstands um mehr als 1 Å beobachten und auch Verbindung **4**, in der ein Gold(I)-Atom trigonal-planar koordiniert ist, hat mit



3.970(2) Å einen deutlich längeren P-P-Abstand. Dies lässt sich damit erklären, dass der GemPhos-Ligand im Falle einer quadratisch-planaren Koordination an ein Metallatom in einen deutlich kleineren Bisswinkel gezwungen wird, als dies bei einer trigonal-planaren Koordination der Fall ist. Zugleich verfügt das GemPhos-Gerüst jedoch auch über eine ausreichend große Flexibilität, welche sich gut in dem verzerrten Paracyclophangerüst mit seinen gebogenen Phenylringen zeigt.

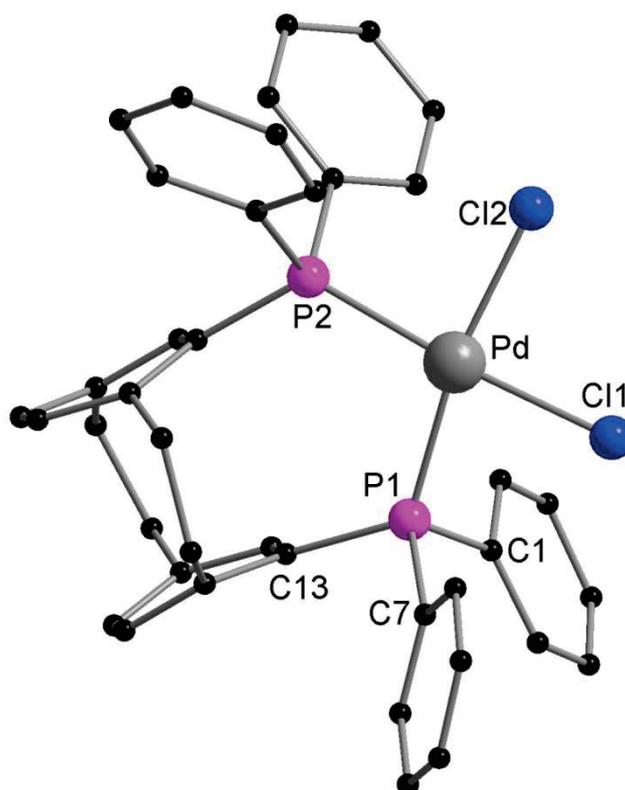


Abbildung 41: Molekülstruktur von [(GemPhos)(PdCl₂)] (**5**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **5** und die isostrukturelle Verbindung **6**: **5**: Pd-Cl1 2.3549(11), Pd-Cl2 2.3448(11), Pd-P1 2.2759(10), Pd-P2 2.2895(10), P1-C1 1.826(4), P1-C7 1.827(4), P1-C13 1.838(3), P1-P2 3.5193(13); Cl1-Pd-Cl2 87.36(4), Cl1-Pd-P1 83.54(4), Cl2-Pd-P2 88.10(4), P1-Pd-P2 100.86(4), Cl1-Pd-P2 175.37(4), Cl2-Pd-P1 168.90(4), Pd-P1-C1 105.45(12); Pd-P1-C7 114.51(12), Pd-P1-C13 124.68(11), C1-P1-C7 108.9(2), C1-P1-C13 100.82(15), C7-P1-C13 101.1(2); **6**: Pt-Cl1 2.346(2), Pt-Cl2 2.359(2), Pt-P1 2.260(2), Pt-P2 2.252(2), P1-C1 1.826(4), P1-C7 1.837(6), P1-C13 1.830(5), P1-P2 3.493(2); Cl1-Pt-Cl2 85.75(6), Cl1-Pt-P1 88.55(5), Cl2-Pt-P2 84.15(6), P1-Pt-P2 101.45(6), Cl1-Pt-P2 168.31(6), Cl2-Pt-P1 174.28(6), Pt-P1-C1 114.9(2); Pt-P1-C7 109.5(2), Pt-P1-C13 121.1(2), C1-P1-C7 104.5(3), C1-P1-C13 102.3(3), C7-P1-C13 102.7(2).



Die Untersuchung der optischen Eigenschaften von **5** und **6** durch *Dr. Sergei Lebedkin* am Institut für Nanotechnologie des KIT ergab, dass der Pt-Komplex **6** keine Lumineszenz zeigt. Bei Raumtemperatur zeigt Komplex **5** ebenfalls keine Lumineszenz, unterhalb von 50 K tritt aber eine moderat-intensive rote Photolumineszenz bei ca. 800 nm auf, die auf einer Zeitskala von etwa 50 μ s abklingt (Abbildung 42).

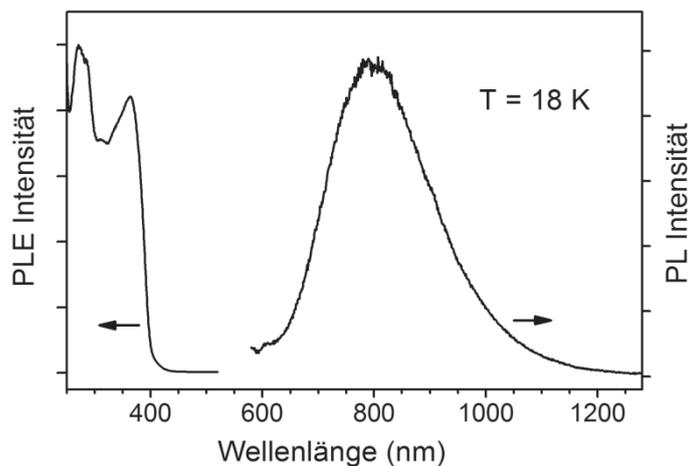


Abbildung 42: Photolumineszenzspektrum (PLE und PL) von **5** im Festkörper bei 18 K.

In unserer Arbeitsgruppe wurde von *Dr. Sabrina Sculfort* durch die Umsetzung von $[(dppm)PdCl_2]$ mit $[AuCl(tht)]$ der heterobimetallische Komplex $[(dppm)(AuCl)\{PdCl_2(tht)\}]$ erhalten.^[85] Der Versuch, in einer Folgereaktion aus Verbindung **5** durch Umsetzung mit $[AuCl(tht)]$ ebenfalls einen heterobimetallischen Au-Pd-Komplex zu erhalten, schlug fehl (Abbildung 43). Stattdessen rekrystallisierte aus der Reaktionmischung das Edukt **5**.

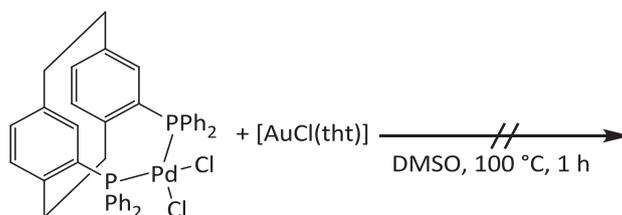


Abbildung 43: Versuch der Synthese eines heterobimetallischen Komplexes aus **5**.



3.2. Darstellung eines neuen PNP-Liganden und seiner Komplexe

3.2.1. Synthese von *m*-*N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa)

Zwar existieren in der Literatur bereits einige Vorschriften zu Liganden mit zwei Bisphosphanylamin-Einheiten (PNP-Einheiten) in ihrem Gerüst,^[86] jedoch sind deren Tetragold(I)-Komplexe allesamt instabil^[58g] oder schwerlöslich und somit einer vollständigen Charakterisierung unzugänglich oder sie zersetzen sich bereits nach kurzer Zeit in Lösung. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurden die gängigen Edukte wie *m*-Phenylendiamin bzw. 2,6-Diaminopyridin bei der hier gezeigten Synthese von *m*-*N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa) durch *m*-Xylylendiamin ersetzt. Dieses Gerüst ist nahezu ebenso starr wie die zuvor verwendeten, bietet aber durch die beiden zusätzlich vorhandenen Methylengruppen den Vorteil einer drastisch erhöhten Löslichkeit gegenüber gängigen Lösungsmitteln. Die Synthese erfolgte unter leichter Modifikation gängiger Literaturvorschriften für PNP-Verbindungen in einer einstufigen Reaktion durch die Umsetzung von *m*-Xylylendiamin mit Chlorodiphenylphosphan in der Gegenwart von Triethylamin (Abbildung 44).^[58b, 86b, 87]

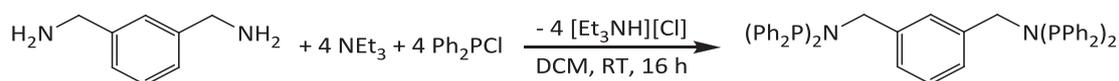


Abbildung 44: Synthese von dppxa.

Der erhaltene Ligand wurde spektroskopisch und spektrometrisch vollständig analysiert. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen sich die erwarteten Signale (Abbildung 45). Bei der Verschiebung von $\delta = 7.41\text{-}7.25$ ppm finden sich zwei Multipletts, die die 40 Phenylprotonen der PPh₂-Gruppe enthalten. Durch die Überlagerung mit dem CDCl₃-Peak fällt das Integral etwas zu hoch aus. Im Bereich von $\delta = 7\text{-}6$ ppm liegen die Signale der Protonen des Phenylrings aus dem Xylylenfragment. Diese spalten wie erwartet in ein Singulett, ein Dublett vom Dublett und ein Triplett auf. Sehr charakteristisch spalten die Protonen der CH₂-Gruppe bei $\delta = 4.30$ ppm zu einem Triplett auf, das aus einer ³J_{HP}-Kopplung mit einer Kopplungs-



konstanten von 10.5 Hz herrührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett bei $\delta = 59.5$ ppm für die vier chemisch äquivalenten Phosphoratome im Liganden.

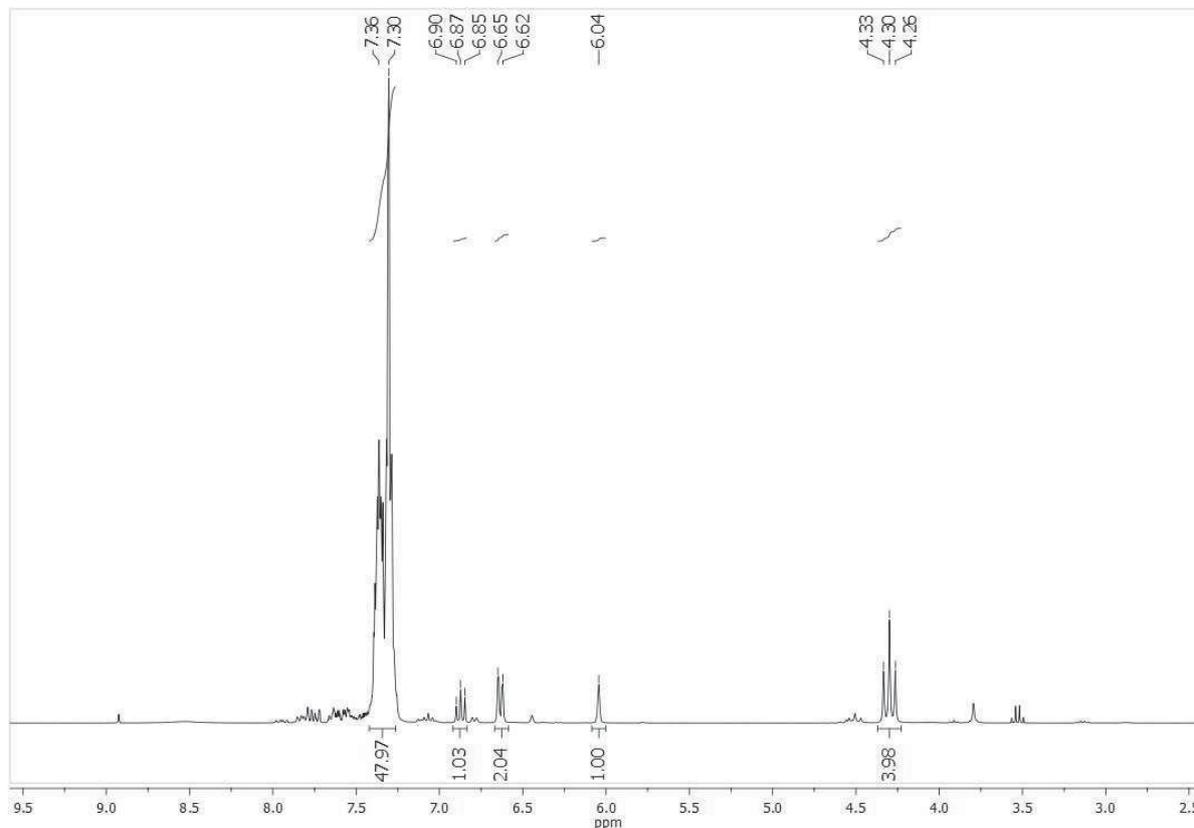


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektrum von dppxa in CDCl_3 .

Im EI-Massenspektrum wird der Produktpeak mit einer sehr geringen Intensität bei $m/z = 872$ amu ($[\text{M}]^+$) gefunden, der allerdings aufgelöst werden kann. Zudem fragmentiert der Ligand sehr stark, weshalb charakteristische Signale für zahlreiche Fragmente des Liganden auftreten. Die Signale bei $m/z = 688$ amu ($[\text{M} - \text{PPh}_2]^+$) sowie bei 504 amu ($[\text{M} - (\text{PPh}_2)_2]^+$) zeigen die Abspaltung von einer bzw. zwei PPh_2 -Gruppen vom Liganden. Auch abgespaltene Gruppen des Liganden lassen sich im Spektrum bei $m/z = 386$ amu ($[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^+$) und 183 amu ($[\text{PPh}_2]^+$) finden.



3.2.2. Synthese von [(dppxa)(AuCl)₄] (**7**) und [(dppxa)(MCl₂)₂] (M = Pd, Pt)

Bislang wurde in der Literatur ausgehend von einem Liganden mit zwei PNP-Einheiten nur von der Synthese eines einzigen Tetragold(I)-Komplexes berichtet,^[58g] der jedoch in Lösung nicht stabil ist und sich in wenigen Stunden zersetzt. Aus der Umsetzung von dppxa mit vier Äquivalenten [AuCl(tht)] konnte hingegen der farblose Feststoff [(dppxa)(AuCl)₄] (**7**) in guten Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 46).

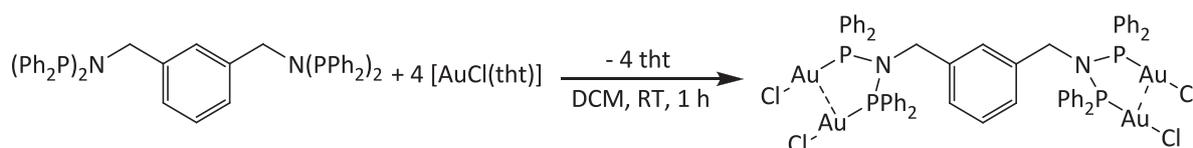


Abbildung 46: Synthese von [(dppxa)(AuCl)₄] (**7**).

7 konnte mit standardanalytischen Methoden vollständig charakterisiert werden. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum, als auch das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigen den erwarteten Satz an Signalen. Die Peaks im ¹H-NMR-Spektrum sind verbreitert. Dabei sind die Protonen der PPh₂-Gruppen und der CH₂-Gruppen leicht tieffeldverschoben, diejenigen der Phenylgruppe aus dem Xylylengerüst rücken im Gegensatz dazu etwas ins Hochfeld. Zudem wurde im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei $\delta = 78.8$ ppm entdeckt, was eine Tieffeldverschiebung in **7** um etwa 20 ppm gegenüber dem freien dppxa bedeutet.

Im FAB-Massenspektrum konnte zwar kein Molekülpeak detektiert werden, es sind aber einige Signale aufzufinden, die erwarteten Zerfallsprodukten des Komplexes **7** zuzuordnen sind. So konnten die detektierten Signale bei $m/z = 1767$, 1534 und 1117 amu den Zerfallsprodukten $[M - Cl]^+$, $[M - (AuCl_2)]^+$ und $[M - (PPh_2Au_2Cl_3)]^+$ zugewiesen werden.

Im Festkörper kristallisiert **7** in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit zwei Molekülen **7** und vier weiteren Molekülen Chloroform in der Elementarzelle (Abbildung 47). Da in der Ebene des Xylylengerüsts eine durch die Atome C1 und C4 verlaufende, kristallographische C₂-Achse liegt, befindet sich in der asymmetrischen Einheit nur ein halbes Molekül von **7** sowie ein Molekül Chloroform. Ein vermutlich weiteres vorhandenes Lösungsmittelmolekül konnte nicht verfeinert werden und wurde deshalb mit der im Programmpaket PLATON enthaltenen SQUEEZE-Funktion^[88] unterdrückt. Das Chloratom Cl2 ist fehlgeordnet. Der Au-Cl-Abstand



liegt für Au-Cl1 bei 2.228(2) Å. Für Au-Cl2 beträgt der gemittelte Bindungsabstand 2.323(6) Å. Für die Au-P-Abstände ergeben sich 2.225(2) Å bzw. 2.230(2) Å. Alle Abstände liegen in der Größenordnung von in der Literatur veröffentlichten Verbindungen (Au-Cl = 2.274(2) Å, Au-P = 2.227(2) Å, [(dmbpaip)(AuCl)₂], (dmbpaip = Dimethyl-5-[N,N-bis(diphenylphosphanyl)amino]isophthalat)^[58b]). Die beiden Phosphoratome haben einen Abstand von 2.895(2) Å. Der Au-Au-Abstand liegt mit 3.5259(8) Å im oberen Bereich der Skala für Au-Au-Abstände in aurophilen Wechselwirkungen,^[45] sodass in **7** von einer verhältnismäßig schwachen Gold-Gold-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Die Gold(I)-Atome sind erwartungsgemäß nahezu linear koordiniert. Der Cl1-Au1-P1-Winkel beträgt 176.98(8)°. Dies entspricht in etwa literaturbekannten Werten (Cl-Au-P = 174.07(10)°, [(dmbpaip)(AuCl)₂]^[58b]). Für den P-N-P-Winkel ergeben sich 115.7(3)°. Der Torsionswinkel P-Au-Au-P beträgt 59.09(7)° und ist damit deutlich kleiner als in Verbindung **2** mit ihrem deutlich flexibleren, verbrückenden Paracyclophangerüst. Die beiden Au-Atome spannen mit der PNP-Einheit einen fünfgliedrigen Au-Au-P-N-P-Metallazyklus auf.

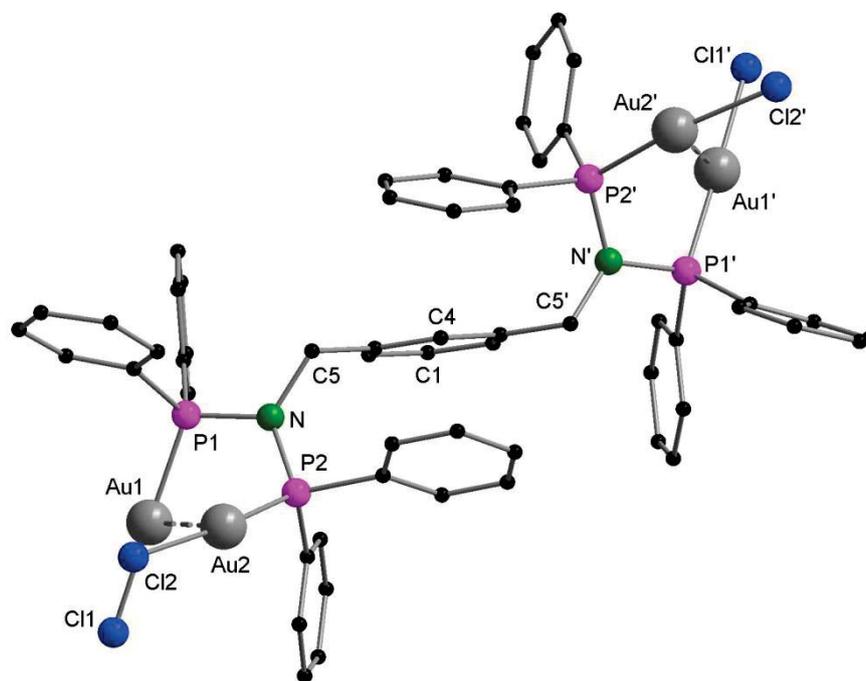


Abbildung 47: Molekülstruktur von [(dppxa)(AuCl)₄] (**7**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Au1-Cl1 2.228(2), Au2-Cl2 2.323(6), Au1-P1 2.225(2), Au2-P2 2.230(2), N-P1 1.703(6), N-P2 1.717(6), N-C5 1.518(8), Au1-Au2 3.5259(8), P1-P2 2.895(2); P1-Au1-Cl1 176.98(8), N-P1-Au1 109.0(2), N-P2-Au2 112.4(2), P1-N-P2 115.7(3), P1-N-C5 120.6(5), P2-N-C5 121.5(4), Cl1-Au1-Au2 106.68(6), P1-Au1-Au2 75.69(6), P2-Au2-Au1 65.70(4); P1-Au1-Au2-P2 58.09(7).



Die optischen Eigenschaften von **7** wurden von *Dr. Sergei Lebedkin* am Institut für Nanotechnologie des KIT untersucht. Das Lumineszenzspektrum von **7** wird bei Raumtemperatur sowohl im Festkörper, als auch in Lösung von einer relativ schwachen und breiten Bande von ca. 600-850 nm im roten/nah-infraroten Bereich dominiert. Bei 17 K ist eine sichtbare Photolumineszenz mit einer Bande bei ca. 470 nm zu finden (Abbildung 48). Diese sichtbare Lumineszenz klingt auf der ns-Zeitskala ab, während die rote/nah-infrarote Photolumineszenz auf einer Zeitskala von einigen Mikrosekunden abklingt.

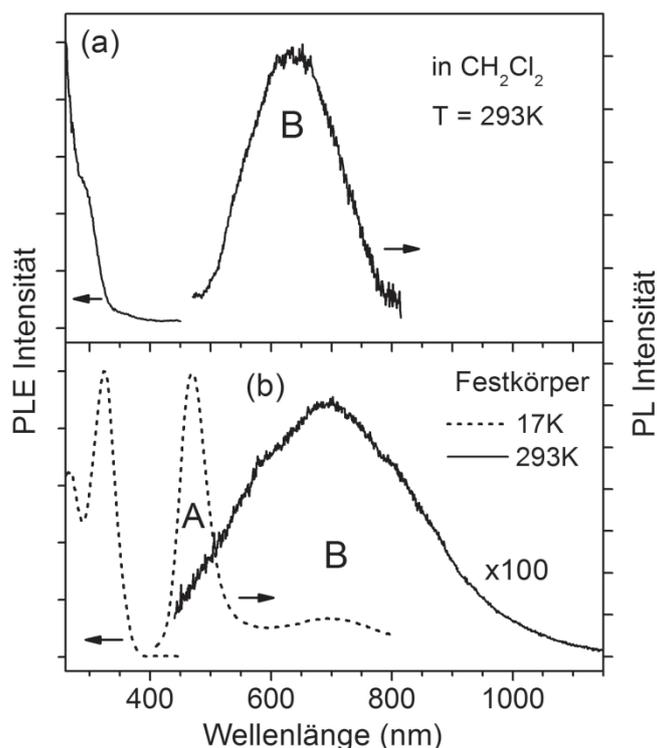


Abbildung 48: a) Photolumineszenzspektrum (PLE und PL) von **7** in Lösung bei 293 K, b) Photolumineszenzspektrum (PLE und PL) von **7** im Festkörper bei 17 K und bei 293 K.

Aus der Reaktion von dppxa mit $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) erhielt man die schwerlöslichen, homobimetallischen Komplexe $[(\text{dppxa})(\text{PdCl}_2)_2]$ (**8**) und $[(\text{dppxa})(\text{PtCl}_2)_2]$ (**9**) in guten Ausbeuten (Abbildung 49). Zur Synthese wurde eine modifizierte Route der literaturbekannten Synthese von $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{N}[(\text{PPh}_2)_2\text{PdCl}_2]\}_2]^{[87]}$ verwendet. Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus heißem DMSO gewonnen.

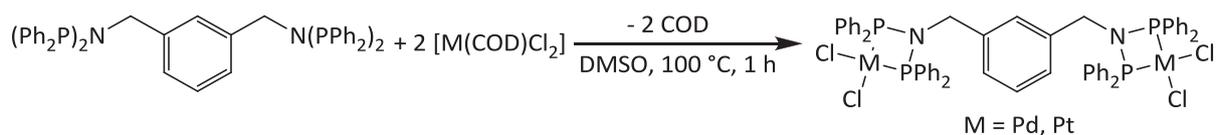


Abbildung 49: Synthese von $[(\text{dppxa})(\text{MCl}_2)_2]$ (**8**, **9**).

Beide Verbindungen wurden mit standardanalytischen Methoden vollständig charakterisiert. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind gut aufgelöst und ähneln denjenigen des freien Liganden. Die Signale der PPh_2 -Gruppe sind dabei ins Tieffeld verschoben, während die Peaks des Xylylenrings und der CH_2 -Gruppen leicht hochfeldverschoben sind. Die CH_2 -Gruppen zeigen dabei sowohl in **8**, als auch in **9** ein charakteristisches Triplet mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HP}} = 13.0 \text{ Hz}$ (**8**) bzw. 13.4 Hz (**9**). Ein scharfes Signal ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **8** bei $\delta = 30.9 \text{ ppm}$ zu erkennen, womit es im Gegensatz zu Verbindung **7** ins Hochfeld verschoben ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** ist ebenfalls hochfeldverschoben und zeigt bei $\delta = 16.7 \text{ ppm}$ ein Singulett sowie ein Dublett, das wie in Verbindung **6** von einer $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung von 3286 Hz verursacht wird (Abbildung 50). Das Signal im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bei $\delta = -4032 \text{ ppm}$ ist erwartungsgemäß zu einem Triplet mit der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PtP}} = 3286 \text{ Hz}$ aufgespalten (Abbildung 51).

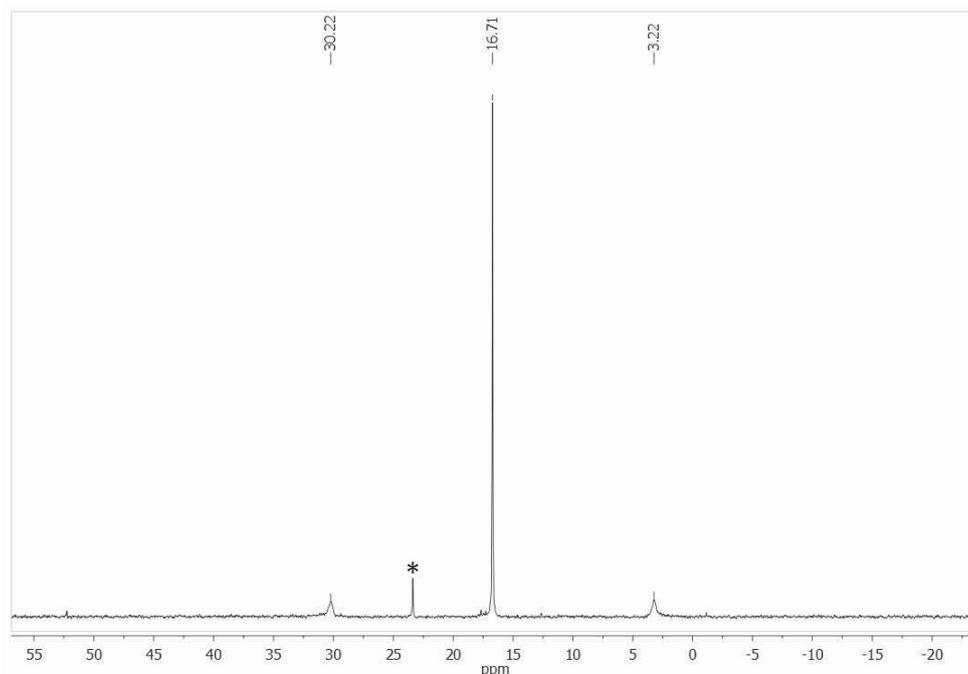


Abbildung 50: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** in $\text{DMSO}-d_6$. Verunreinigungen sind mit * markiert.

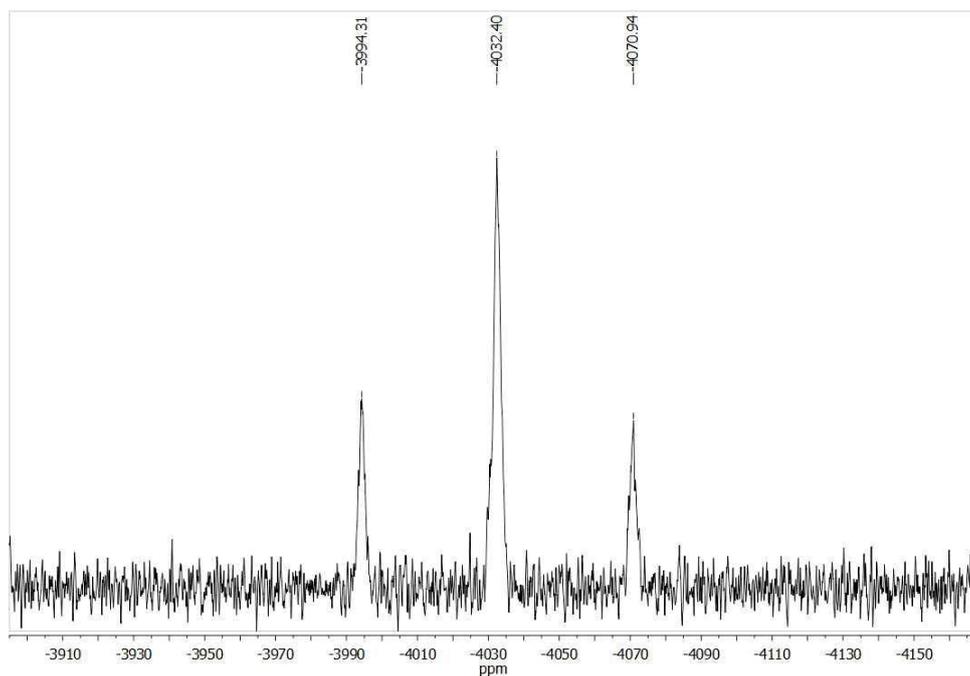


Abbildung 51: ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **9** in $\text{DMSO-}d_6$.

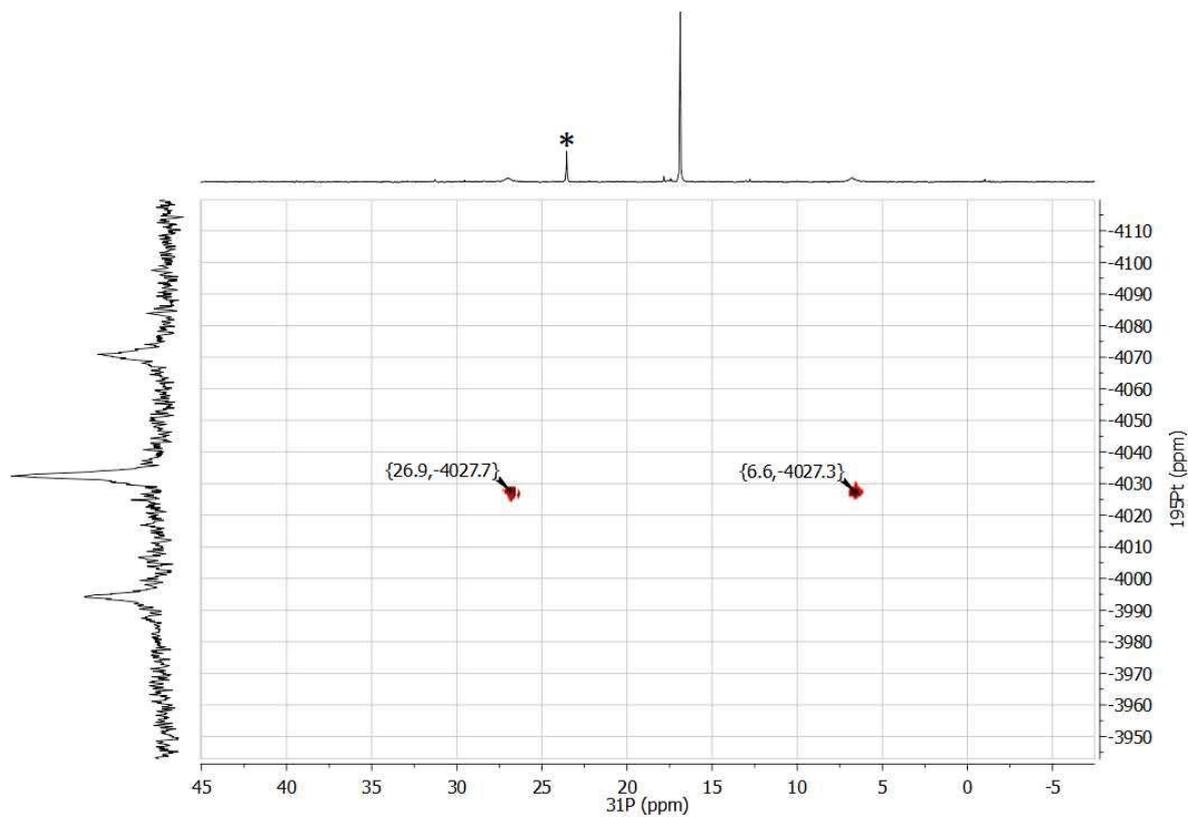


Abbildung 52: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMPC-NMR-Spektrum von **9** in $\text{DMSO-}d_6$. Verunreinigungen sind mit * markiert.



In Abbildung 52 ist ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektrums gezeigt, welches die Phosphor-Platin-Kopplung bestätigen kann.

Die FAB-Massenspektren von **8** und **9** zeigen in ihren Signalen typische Zerfallsprodukte der Komplexe. Für **8** konnten mit $m/z = 1193$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$), 1156 ($[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$), 1120 amu ($[\text{M} - 3\text{Cl}]^+$) Signale gefunden werden, die die Abspaltung der Chloratome vom Komplex zeigen. Für Komplex **9** wurde der Molekülpeak detektiert ($m/z = 1405$ amu ($[\text{M}]^+$)). Zudem wurde mit $m/z = 1370$ amu ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$) ein weiteres Signal gefunden, das die Abspaltung eines Chloratoms vom Komplex aufzeigt.

Die Verbindungen **8** und **9** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen des Komplexes sowie vier Molekülen DMSO in der Elementarzelle (Abbildung 53). Der Datensatz für $[(\text{dppxa})(\text{PtCl}_2)_2]$ genügt dabei aufgrund eines R_{int} von 0.2607 nicht den Anforderungen für eine Diskussion der Abstände und Winkel, weshalb im Folgenden auf diese verzichtet wird. Die Pd-Cl-Abstände betragen $2.3459(10)$ Å bis $2.3705(9)$ Å. Für die Bindungsabstände von Pd-P finden sich Werte von $2.1997(9)$ Å bis $2.2215(9)$ Å. Diese liegen im Bereich der Werte aus der Literatur bekannter, vergleichbarer Verbindungen (durchschnittliche Abstände: Pd-Cl = 2.370 Å, Pd-P = 2.218 Å, $[(\text{dppba})(\text{PdCl}_2)]$, (dppba = *N,N*-Bis(diphenylphosphino)benzylamin)^[89]). Die Palladiumatome sind den Erwartungen entsprechend jeweils quadratisch-planar von zwei Phosphoratomen des Liganden und zwei Chloridionen umgeben. Die Cl-Pd-Cl-Winkel sind im Vergleich zum Idealwinkel von 90° gesteckt und liegen bei $96.32(4)^\circ$ und $96.57(3)^\circ$. Die P-Pd-P-Winkel hingegen sind stark gestaucht und betragen $71.92(3)^\circ$ sowie $71.42(3)^\circ$. Betrachtet man die Cl-Pd-P-Winkel der benachbarten Cl- und P-Atome, ergeben sich Winkel von $94.77(3)^\circ$ bis $97.57(3)^\circ$. Auch diese Winkel sind im Einklang mit aus der Literatur bekannten Werten (P-Pd-P = $71.49(4)^\circ$, Cl-P-Cl = 96.75° , $[(\text{dppba})(\text{PdCl}_2)]$ ^[89]). Die Cl-Pd-P-Winkel der gegenüberliegenden Cl- und P-Atome liegen bei $166.05(3)^\circ$ bis $168.30(4)^\circ$. Somit ergibt sich in Verbindung **8** ein umgekehrtes Bild zu den Verbindungen **5** und **6**, in denen der P-M-P-Winkel gestreckt und der Cl-M-Cl-Winkel gestaucht war. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Flexibilität im Rückgrat der Liganden GemPhos und dppxa erklären. Die P-N-P-Bisswinkel betragen $99.19(15)^\circ$ und $99.7(2)^\circ$ und ähneln dem Wert für $[(\text{dppba})(\text{PdCl}_2)]$ (P-N-P = $98.9(2)^\circ$).^[89] Diese sind im Vergleich zu $[(\text{dppxa})(\text{AuCl})_4]$ deutlich geringer, woraus auch die kleineren P-P-Abstände von $2.5946(15)$ Å und $2.5799(14)$ Å resultieren. Beide Pd-



Atome spannen mit den PNP-Einheiten jeweils einen viergliedrigen Pd-P-N-P-Metallazyklus auf. Diese sind mit Torsionswinkeln von $-3.29(10)^\circ$ bzw. $-1.78(10)^\circ$ nahezu planar.

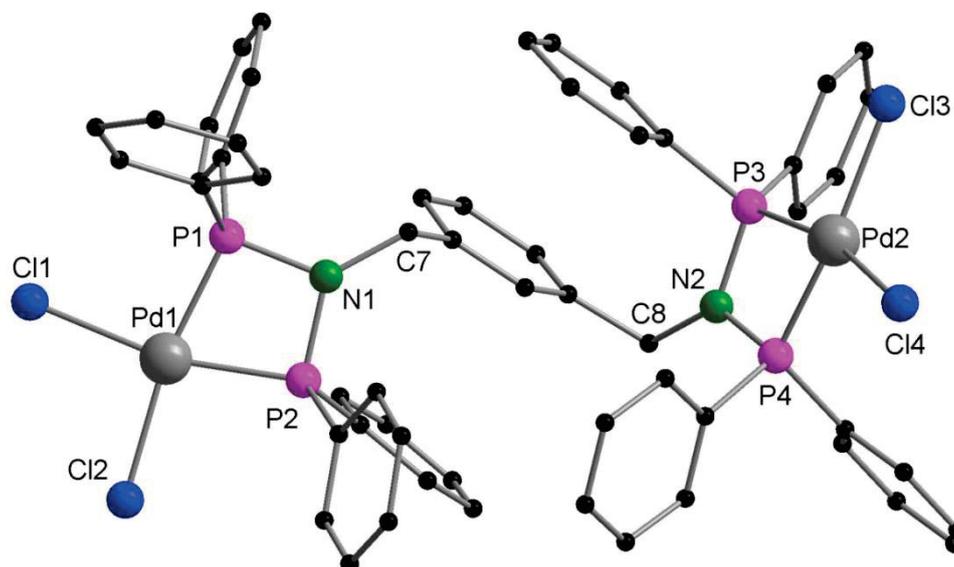


Abbildung 53: Molekülstruktur von $[(\text{dppxa})(\text{PdCl}_2)_2]$ (**8**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Pd1-Cl1 2.3624(11), Pd1-Cl2 2.3459(10), Pd2-Cl3 2.361(1), Pd2-Cl4 2.3705(9), Pd1-P1 2.1997(9), Pd1-P2 2.2215(9), Pd2-P3 2.2196(9), Pd2-P4 2.2032(9), N1-P1 1.699(3), N1-P2 1.696(3), N2-P3 1.699(3), N2-P4 1.692(3), N1-C7 1.487(4), N2-C8 1.488(4), P1-P2 2.5946(15), P3-P4 2.5799(14); Cl1-Pd1-Cl2 96.32(4), Cl3-Pd2-Cl4 96.57(3), P1-Pd1-P2 71.92(3), P3-Pd2-P4 71.42(3), Cl1-Pd1-P1 94.77(3), Cl2-Pd1-P2 97.25(3), Cl3-Pd2-P3 96.01(3), Cl4-Pd2-P4 96.39(3), Cl1-Pd1-P2 166.09(4), Cl2-Pd1-P1 168.30(4), Cl3-Pd2-P4 166.78(3), Cl4-Pd2-P3 166.05(3), Pd1-P1-N1 94.40(10), Pd1-P2-N1 93.75(11), Pd2-P3-N2 94.29(10), Pd2-P4-N2 95.03(10), P1-N1-P2 99.7(2), P3-N2-P4 99.19(15), P1-N1-C7 129.2(2), P2-N1-C7 130.5(2), P3-N2-C8 133.0(2), P4-N2-C8 127.5(2); P1-Pd1-P2-N1 $-3.29(10)$, P3-Pd2-P4-N2 $-1.78(10)$.

Ähnlich wie bei Verbindung **5** wurde auch im Falle von der bimetallischen Verbindung **8** der Versuch unternommen, durch eine Umsetzung mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ einen heterotetrametallischen Komplex zu synthetisieren. Jedoch zeigte sich auch hier unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Umsetzung und das Edukt **8** wurde in kristalliner Form erhalten (Abbildung 54).

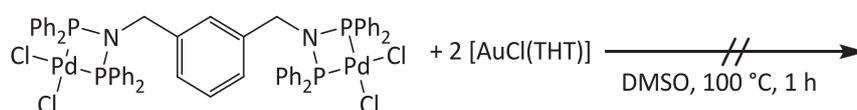


Abbildung 54: Versuch der Synthese eines heterobimetallicen Komplexes aus **8**.



3.3. Darstellung von Metallkomplexen mit *N*-heterocyclischen Diphenylphosphanliganden

N-heterocyclische Diphenylphosphanliganden eignen sich in der metallorganischen Synthese hervorragend als Liganden für verschiedenste Metalle. In der vorliegenden Arbeit wurden Metallkomplexe mit den Liganden 3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1*H*-pyrazol (Hph3py), 5-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)-1*H*-pyrazol (Hph5py), *N*-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hppypa) und *N*-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin (Hphpya) dargestellt. Diese Liganden wurden von der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Werner Thiel* an der TU Kaiserslautern bereitgestellt. Zudem wurde der Ligand *N*-(Diphenylphosphino)anilin (Hdppa) verwendet, der nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert wurde (Abbildung 55).^[90]

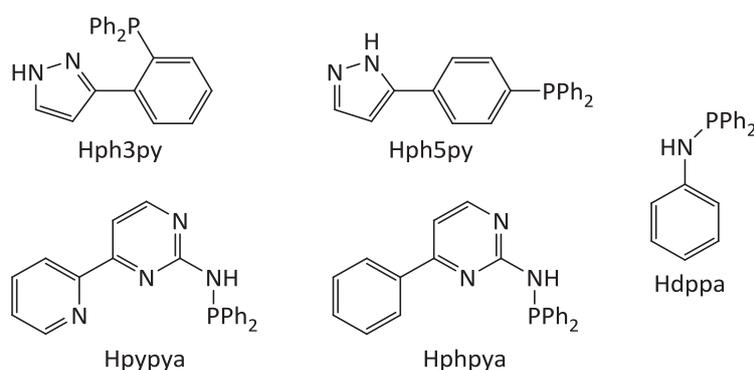


Abbildung 55: Schema der verwendeten Liganden.

3.3.1. Synthese heteroleptischer Gold(I)-Phosphan-Verbindungen

Heteroleptische Gold(I)-Phosphan-Verbindungen sind nach folgendem Reaktionsschema in guten Ausbeuten zugänglich (Abbildung 56):

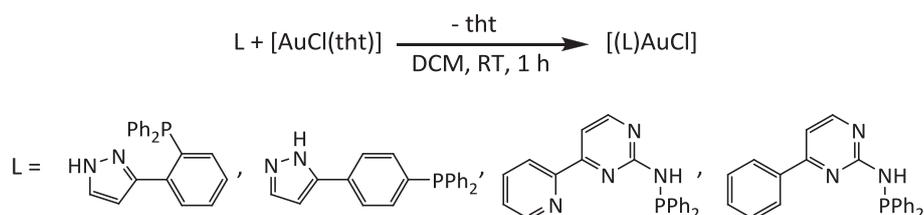


Abbildung 56: Reaktionsschema zur Darstellung heteroleptischer Gold(I)-Verbindungen.



Nach dieser Vorschrift wurden die heteroleptischen Gold(I)-Komplexe $[(\text{Hph3py})(\text{AuCl})]$ (**10**), $[(\text{Hph5py})(\text{AuCl})]$ (**11**), $[(\text{Hpyppya})(\text{AuCl})]$ (**12**) und $[(\text{Hphpya})(\text{AuCl})]$ (**13**) synthetisiert. Alle Verbindungen wurden mit spektroskopischen und spektrometrischen Methoden analysiert. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen dabei jeweils die erwarteten Signalsätze, wobei im allgemeinen eine leichte Tieffeldverschiebung gegenüber den freien Liganden beobachtet werden kann. Sehr charakteristisch sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen, die jeweils einen scharfen Peak für das Phosphoratom enthalten. Diese sind im Vergleich zum freien Liganden jeweils stark ins Tieffeld (ca. 25-40 ppm) verschoben (Tabelle 4).

Tabelle 4: Auflistung der Verschiebungen δ der Verbindungen **10** bis **13** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem freien Liganden.

Ligand	freier Ligand	
	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
Hph3py	-10.5	28.4
Hph5py	-5.7	32.7
Hpyppya	29.7	55.6
Hphpya	24.7	57.2

Die Entstehung der Komplexe **10** bis **13** konnte ferner im FAB-Massenspektrum nachgewiesen werden. Für die Verbindungen **10**, **12** und **13** konnte der Molekülpeak bei $m/z = 560$ (**10**), 589 (**12**) bzw. 588 amu (**13**) detektiert werden. Die Abspaltung eines Chloratoms wurde für alle Komplexe mit charakteristischen Signalen bei $m/z = 525$ (**10**), 525 (**11**), 554 (**12**) und 552 amu (**13**) belegt. Ein Signal für den freien Liganden durch Abspaltung des Au-Cl-Fragments ist in den FAB-Massenspektren für die Komplexe **10**, **11** und **12** bei $m/z = 327$ (**10**), 328 (**11**) und 355 amu (**12**) zu sehen.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung für die Verbindungen **10**, **12** und **13** gewonnen werden. Für **11** gelang dies nicht. Der Komplex **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 57). Der Au-Cl-Bindungsabstand in **10** beträgt



2.2767(13) Å, der Au-P-Abstand liegt bei 2.2347(11) Å. Das Goldatom ist mit einem P-Au-Cl-Winkel von 174.34(5)° erwartungsgemäß annähernd linear koordiniert. Verglichen mit den literaturbekannten Verbindungen [AuCl(PPh₃)] (Au-Cl = 2.279(3) Å, Au-P = 2.235(3) Å, P-Au-Cl = 179.68(8)°)^[91] und [AuCl{P(*p*-C₆H₄OMe)₃}] (Au-Cl = 2.2885(9) Å, Au-P = 2.2333(8) Å, P-Au-Cl = 175.94(3)°)^[92] zeigt **10** ähnliche Bindungslängen und -winkel. Die Stickstoffatome des Pyrazolrings sind im Festkörper in Richtung des Goldatoms orientiert. Allerdings beträgt selbst der kürzere Au-N1-Abstand 3.147(5) Å, sodass nicht von einer Wechselwirkung zwischen dem Au-Atom und den Stickstoffatomen ausgegangen werden kann und diese Anordnung Packungseffekten im Festkörper zugeschrieben werden kann. Intermolekulare aurophile Wechselwirkungen können nicht beobachtet werden.

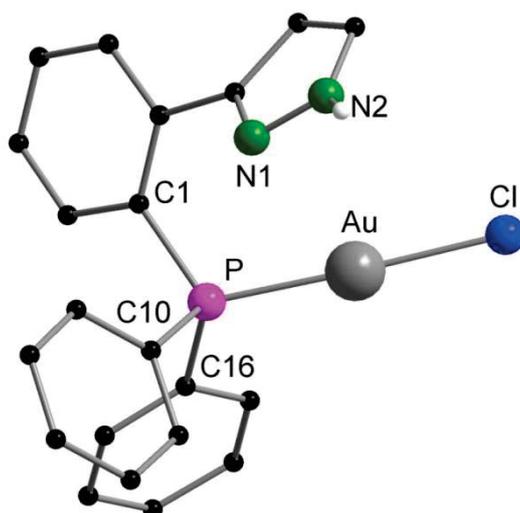


Abbildung 57: Molekülstruktur von [(Hph3py)(AuCl)] (**10**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au-Cl 2.2767(13), Au-P 2.2347(11), P-C1 1.831(5), P-C10 1.820(4), P-C16 1.820(4), N1-N2 1.361(6); P-Au-Cl 174.34(5), Au-P-C1 112.47(15), Au-P-C10 118.68(15), Au-P-C16 110.28(15), C1-P-C10 106.3(2).

Die Verbindungen **12** und **13** haben eine sehr ähnliche Festkörperstruktur und unterscheiden sich lediglich durch das Stickstoffatom in der Pyridinyl-Gruppe von **12** im Vergleich zur Phenylgruppe in **13**. Sie kristallisieren beide in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle von **13** enthält zwei Moleküle des Komplexes, bei Verbindung **12** liegen ebenfalls zwei Moleküle des Komplexes sowie zusätzlich zwei Moleküle DCM vor (Abbildung 58). Die Werte für den Au-Cl-Abstand liegen mit 2.2748(11) Å (**12**) bzw. 2.2846(10) Å (**13**) im



erwarteten Bereich. Dies gilt ebenfalls für die Au-P-Bindungsabstände, die 2.2224(10) Å (**12**) bzw. 2.2271(9) Å (**13**) betragen. Die Goldatome sind in beiden Komplexen von jeweils einem Chlor- und einem Phosphoratom linear koordiniert. Für die P-Au-Cl-Winkel finden sich Werte von 177.35(3)° (**12**) und 176.71(3)° (**13**), was nahezu dem Idealwinkel von 180° entspricht. Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar zu den erhaltenen Werten für Verbindung **10**, ebenso entsprechen sie Werten aus der Literatur für $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]^{[91]}$ und $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3\}]^{[92]}$. Beide Moleküle weisen keine intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen auf.

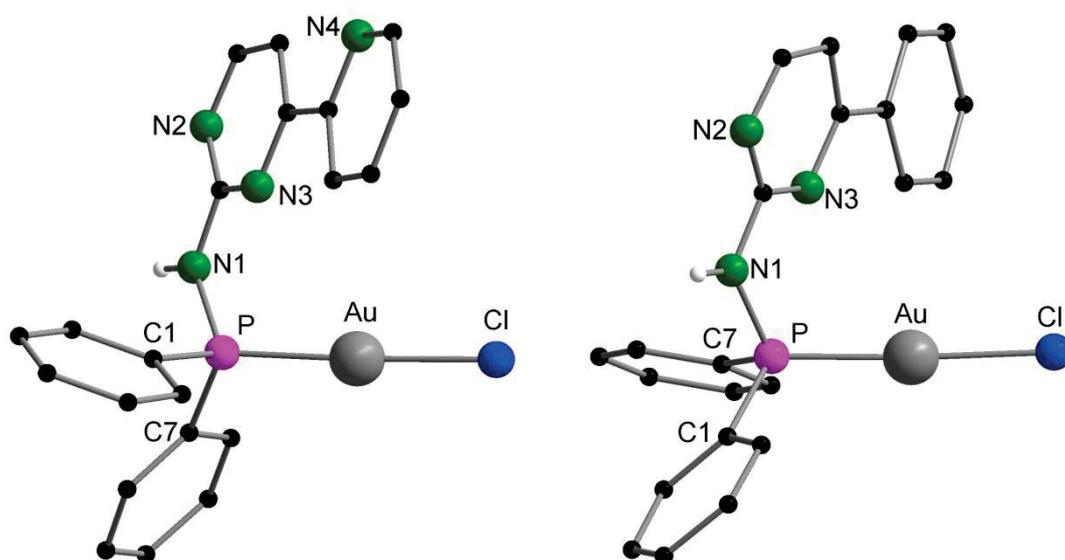


Abbildung 58: Molekülstrukturen von $[(\text{Hpyppya})(\text{AuCl})]$ (**12**) (links) und $[(\text{Hphpya})(\text{AuCl})]$ (**13**) (rechts) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **12**: Au-Cl 2.2748(11), Au-P 2.2224(10), P-N1 1.689(2), P-C1 1.808(3), P-C7 1.820(3); P-Au-Cl 177.35(3), Au-P-N1 114.06(9), Au-P-C1 114.64(10), Au-P-C7 113.13(9), N1-P-C1 106.48(12), N1-P-C7 100.56(12), C1-P-C7 106.75(13); **13**: Au-Cl 2.2846(10), Au-P 2.2271(9), P-N1 1.702(3), P-C1 1.816(3), P-C7 1.812(3); P-Au-Cl 176.71(3), Au-P-N1 112.85(10), Au-P-C1 113.25(10), Au-P-C7 114.81(10), N1-P-C1 99.92(13), 107.12(14), C1-P-C7 107.68(14).

N-Heterocyclische Verbindungen neigen zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, wenn sie zusätzlich protische Wasserstoffatome in ihrem Gerüst tragen, wie es für die Liganden Hph3py, Hpyppya und Hphpya der Fall ist. Dies trifft auch auf die heteroleptischen $[(\text{L})\text{AuCl}]$ -Komplexe zu, bei denen die Moleküle im Festkörper über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisieren.



In Verbindung **10** werden die Moleküle dabei über zwei Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Stickstoffatome des Pyrazolrestes ausbilden, verbrückt (Abbildung 59). Das beteiligte H2-Atom konnte frei verfeinert werden. Für den N2-H2-Abstand ergibt sich ein Wert von 0.77(6) Å, der Abstand des H2-Atoms zum N1-Atom des Nachbarmoleküls liegt bei 2.19(5) Å. Das N2-Atom ist vom N1-Atom im benachbarten Molekül 2.887(5) Å entfernt. Die beiden Komplexmoleküle sind über einen N1'-H2-N2-Winkel von 152(2)° verbunden.

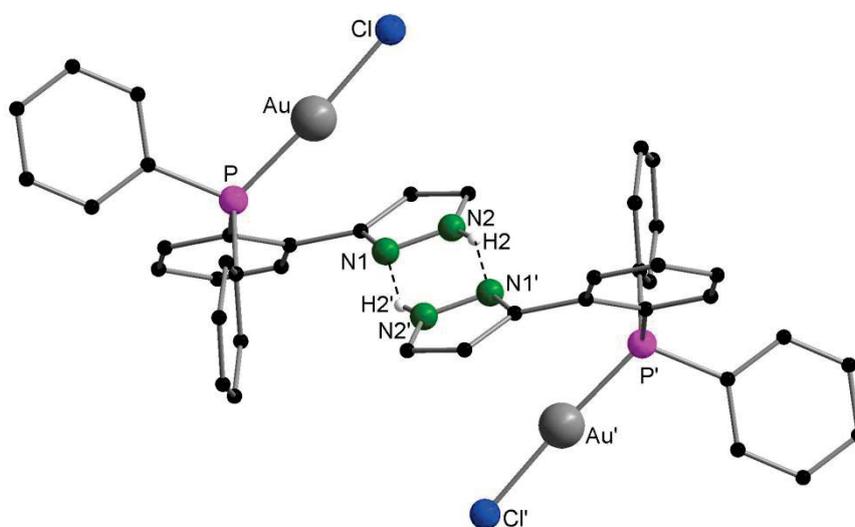


Abbildung 59: Über Wasserstoffbrücken verbundenes Dimer von [(Hph3py)(AuCl)] (**10**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N2-H2 0.77(6), N1'-H2 2.19(5), N2-N1' 2.887(5); N1-H1-N2' 152(5).

Auch die Verbindungen **12** und **13** liegen im Festkörper als von Wasserstoffbrücken verbundene Dimere vor (Abbildung 60), wobei das H1-Atom jeweils frei verfeinert wurde. Die Wasserstoffbrückenbindungen ähneln sich dabei in beiden Verbindungen sehr. So sind die Komplexmoleküle in beiden Fällen über das Stickstoffatom der Aminofunktion sowie über eines der Stickstoffatome des Pyrimidinrings verbrückt. Für den N1-H1-Abstand finden sich Werte von 0.89(4) Å (**12**) bzw. 0.88(5) Å (**13**). Der Abstand des H2-Atoms zum N2-Atom des benachbarten Komplexmoleküls beträgt 2.04(4) Å (**12**) und 2.09(4) Å (**13**). Die an den Wasserstoffbrücken beteiligten Stickstoffatome haben eine Entfernung von 2.923(3) Å (**12**) bzw. 2.957(3) Å (**13**). Im Gegensatz zu der gewinkelten Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **10** ist diese bei **12** und **13** mit N1-H1-N2'-Winkeln von 178(3)° und 176(4)° nahezu linear.

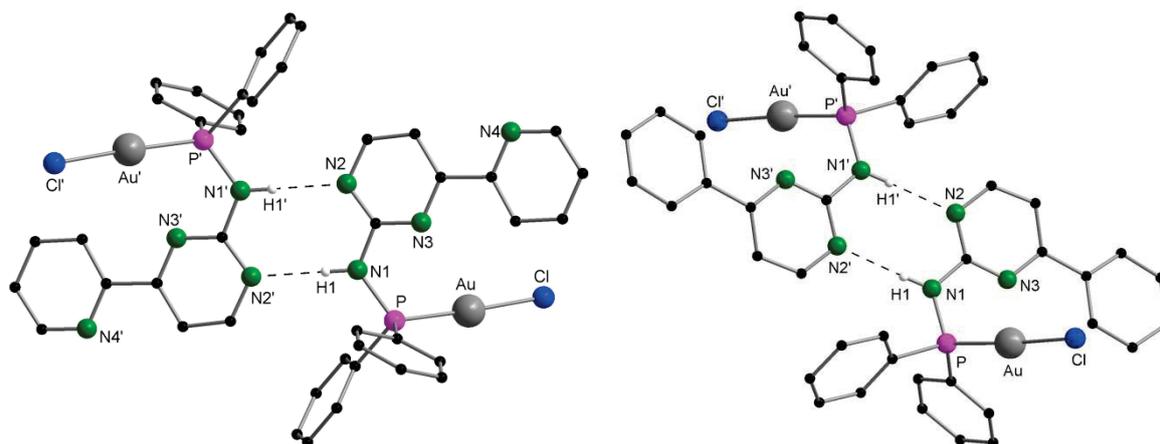


Abbildung 60: Über Wasserstoffbrücken verbundene Dimere von $[(\text{Hpyppya})(\text{AuCl})]$ (**12**) (links) und $[(\text{Hphpya})(\text{AuCl})]$ (**13**) (rechts) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **12**: N1-H1 0.89(4), N2'-H1 2.04(4), N1-N2' 2.923(3); N1-H1-N2' 178(3); **13**: N1-H1 0.88(5), N2'-H1 2.09(4), N1-N2' 2.957(3); N1-H1-N2' 176(4).

3.3.2. Synthese homoleptischer Gold(I)-Phosphan-Verbindungen

Zur Darstellung homoleptischer Gold(I)-Verbindungen wird in der Regel $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ eingesetzt, in dem beide tht-Liganden nach folgendem Reaktionsschema als Abgangsgruppe fungieren können (Abbildung 61):

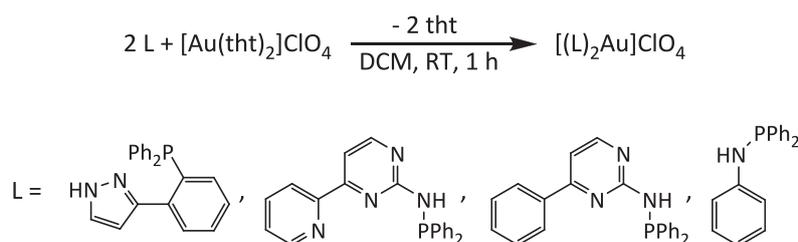


Abbildung 61: Reaktionsschema zur Darstellung homoleptischer Gold(I)-Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden ausgehend von dieser Vorschrift die homoleptischen Gold(I)-Verbindungen $[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**14**), $[(\text{Hpyppya})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**15**), $[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**16**) und $[(\text{Hdppa})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**17**) synthetisiert und mit standardanalytischen Methoden charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die erwarteten Signale, die ähnlich wie bei den heteroleptischen Komplexen leicht ins Tieffeld verschoben sind. Auch bei den



homoleptischen Verbindungen enthalten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren scharfe Signale, die im Vergleich zu den freien Liganden stark ins Tieffeld verschoben sind und auch gegenüber den vergleichbaren heteroleptischen Komplexen um ca. 10 ppm tieffeldverschoben sind (Tabelle 5).

Tabelle 5: Auflistung der Verschiebungen δ der Verbindungen **14** bis **17** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem freien Liganden.

Ligand	freier Ligand $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$[(\text{L})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
Hph3py	-10.5	41.2
Hpyppya	29.7	66.9
Hphpya	24.7	66.6
Hdppa	25.9	68.2

Als ionische Verbindungen sind die Komplexe **14** bis **17** für die analytische Untersuchung durch ESI-Massenspektrometrie geeignet. In allen Fällen konnte der Molekülpeak für den kationischen Teil $[(\text{L})_2\text{Au}]^+$ detektiert und durch Spektrensimulationen zugeordnet werden.

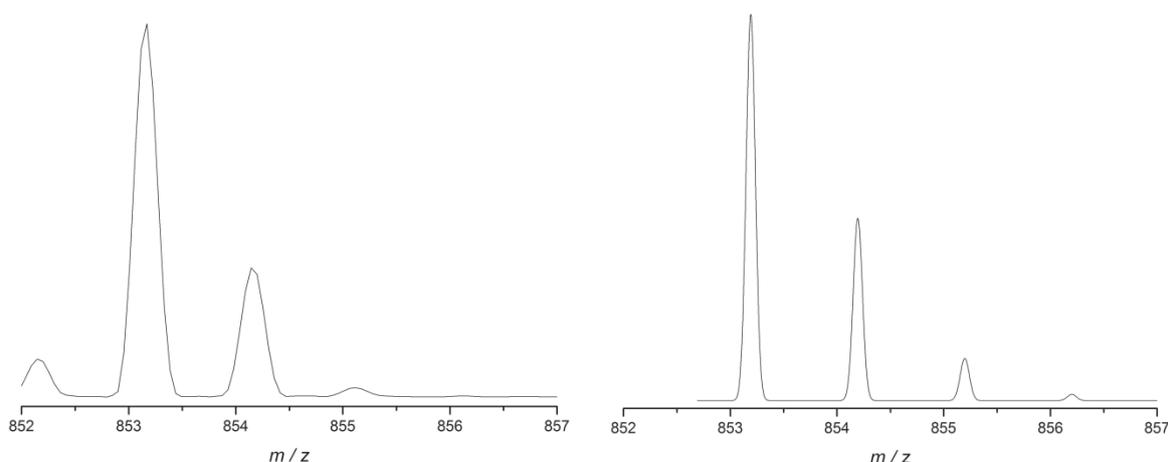


Abbildung 62: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **14** im Bereich von $m/z = 852$ bis 857 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]^+$ (rechts).



Für Verbindung **14** finden sich neben dem Molekülpeak bei $m/z = 853.16$ amu ($[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]^+$) (Abbildung 62) weitere Signale bei $m/z = 426.58$ amu ($[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]_2^{4+}$) und 284.51 amu ($[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]_3^{9+}$). Diese hochgeladenen Spezies werden auch bei einigen anderen der untersuchten Komplexe beobachtet und werden am Beispiel von $[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]_3^{9+}$ in Abbildung 63 mit einem simulierten Spektrum verglichen.

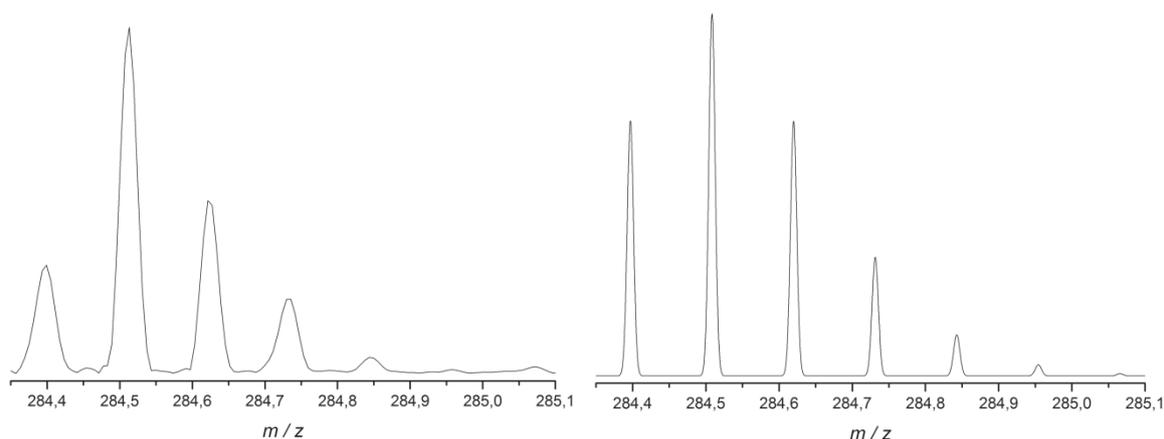


Abbildung 63: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **14** im Bereich von $m/z = 284.35$ bis 285.1 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]_3^{9+}$ (rechts).

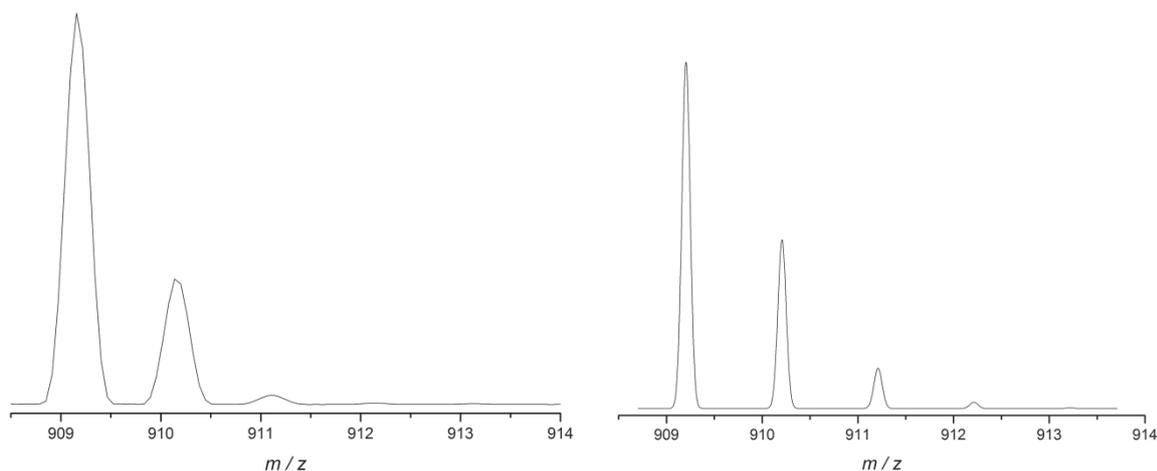


Abbildung 64: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **15** im Bereich von $m/z = 908.5$ bis 914 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hpy})_2\text{Au}]^+$ (rechts).

Im Spektrum von **15** (Abbildung 64) kann neben dem Molekülpeak bei $m/z = 909.17$ amu ($[(\text{Hpy})_2\text{Au}]^+$) ein weiteres Signal bei 303.18 amu detektiert und durch sein



Isotopenmuster der Spezies $[(\text{Hpyppya})_2\text{Au}]_3^{9+}$ zugeordnet werden. In einer weiteren Messung konnte zudem gezeigt werden, dass das Signal bei 303.18 amu von einem weiteren Peak bei 303.08 amu überlagert ist, welches aufgrund seines Isotopenmusters als $[(\text{Hpyppya})_2\text{Au}]^{3+}$ identifiziert werden kann. Ebenso wird ein Signal bei 454.59 amu gefunden, was $[(\text{Hpyppya})_2\text{Au}]^{2+}$ entspricht. Ein Argon-Stoßexperiment führt zur Abspaltung eines Liganden. Das Spaltprodukt $[(\text{Hpyppya})\text{Au}]^+$ wird bei 553.08 amu detektiert.

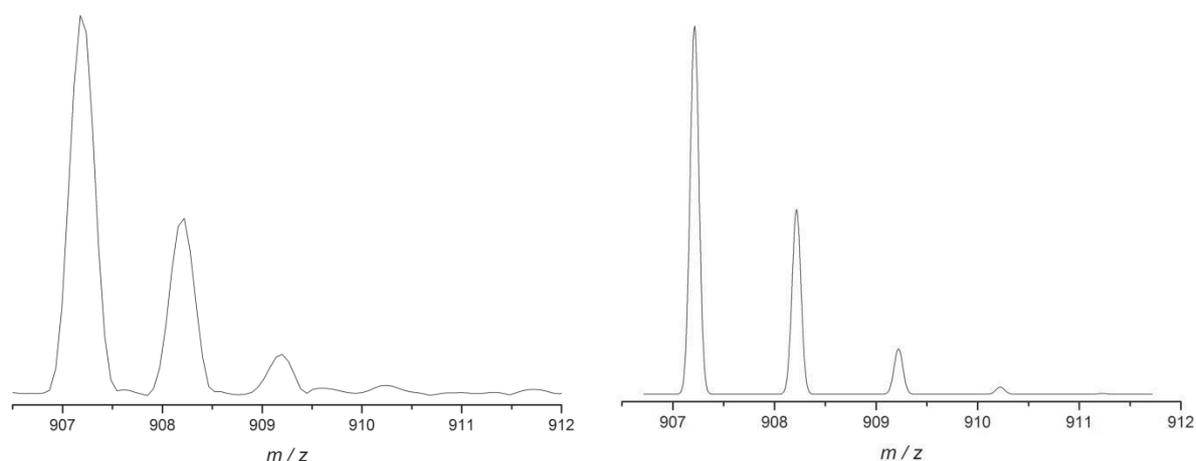


Abbildung 65: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **16** im Bereich von $m/z = 906.5$ bis 912 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^+$ (rechts).

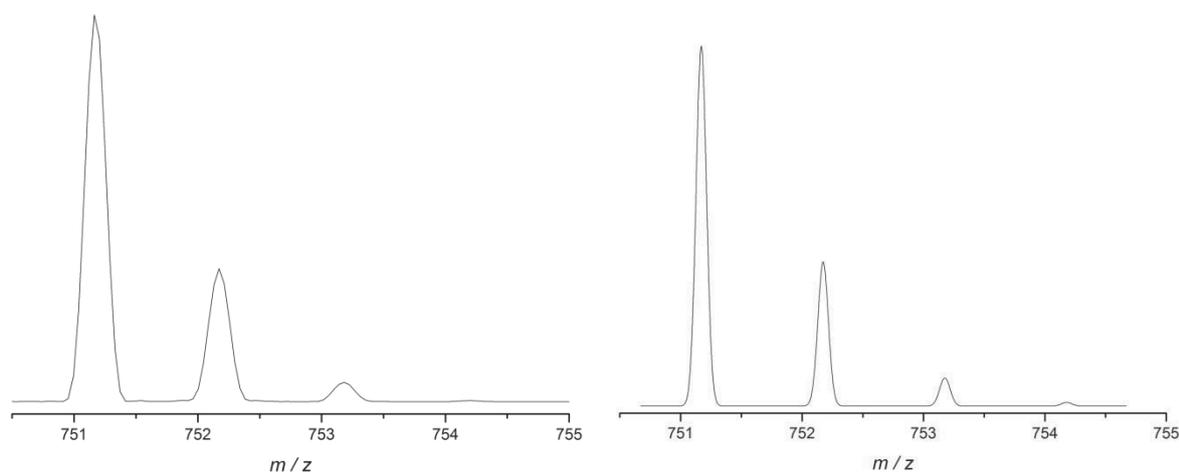


Abbildung 66: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **17** im Bereich von $m/z = 750.5$ bis 755 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hdppa})_2\text{Au}]^+$ (rechts).



Das Massenspektrum von Komplex **16** (Abbildung 65) enthält neben dem Molekülpeak bei $m/z = 907.20$ amu ($[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^+$) die Signale für die höher geladenen Moleküle $[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^{2+}$ ($m/z = 453.60$ amu) und $[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^{3+}$ ($m/z = 302.41$ amu). Das Spektrum von Verbindung **17** (Abbildung 66) zeigt zusätzlich zum Molekülpeak bei $m/z = 751.18$ amu ($[(\text{dppa})_2\text{Au}]^+$) einen weiteren Peak bei $m/z = 375.59$ amu, welcher aufgrund seines Isotopenmusters der Spezies $[(\text{dppa})_2\text{Au}]_2^{4+}$ zugeordnet werden kann.

Alle vier Komplexe neigen somit im ESI-Massenspektrum dazu, höhere Ladungen anzunehmen. Im Falle der Moleküle **14**, **15** und **17** konnten die Signale über ihre Isotopenverteilung zudem hochgeladenen Dimeren bzw. Trimeren der Moleküle zugewiesen werden.

Durch langsames Abdampfen von Chloroform (**14**) bzw. durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung (**15**, **17**) konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Für Verbindung **16** gelang dies nicht. Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben zwei Molekülen des Komplexes befinden sich vier Moleküle Chloroform in der Elementarzelle (Abbildung 67).

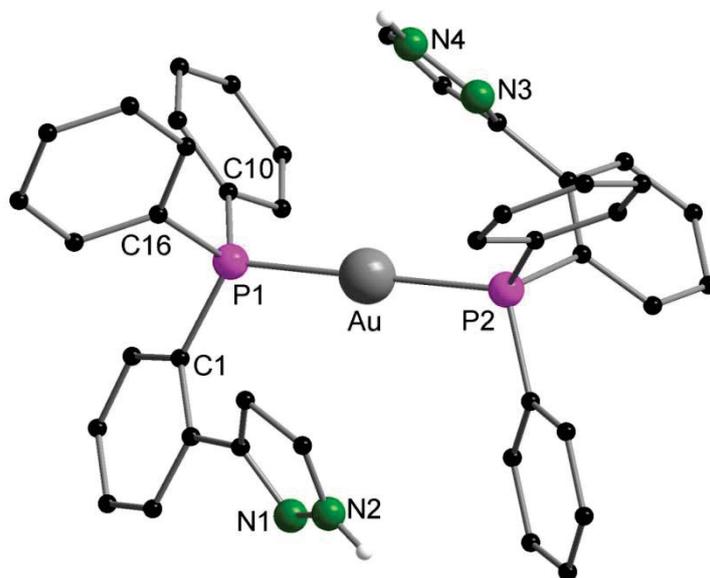


Abbildung 67: Molekülstruktur von $[(\text{Hph3py})_2\text{Au}]^+$ im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und des stark fehlgeordneten ClO_4^- -Gegenions. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au-P1 2.3023(15), Au-P2 2.3049(15), P1-C1 1.814(6), P1-C10 1.819(6), P1-C16 1.817(6); P1-Au-P2 177.36(5), Au-P1-C1 115.8(2), Au-P1-C10 110.0(2), Au-P1-C16 113.0(2), C1-P1-C10 104.5(3), C1-P1-C16 106.5(3), C10-P1-C16 105.1(3).



Das Perchlorat-Anion ist im Festkörper stark fehlgeordnet und wird deshalb nicht dargestellt. Die beiden Au-P-Abstände sind fast identisch und betragen 2.3023(15) Å und 2.3049(15) Å. Sie sind damit etwas größer als der Au-P-Bindungsabstand im vergleichbaren heteroleptischen Komplex **10**, in welchem dieser bei 2.2347(11) Å liegt. Das Goldatom ist linear von den beiden Phosphoratomen koordiniert, wobei der P-Au-P-Bindungswinkel 177.36(5)° beträgt. Sowohl die Werte für die Au-P-Abstände, als auch für den P-Au-P-Winkel liegen im Bereich der Werte für die literaturbekannten Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (Au-P = 2.315(2) Å, P-Au-P = 180°)^[93] und $[(\text{Mes}_3\text{P})_2\text{Au}](\text{BF}_4)$ (Au-P = 2.3525(10) Å, P-Au-P = 179.72(7)°, Mes = 2,4,6-Mesityl).^[94] Zwischen den Molekülen finden sich keine intermolekularen aurophilen Wechselwirkungen.

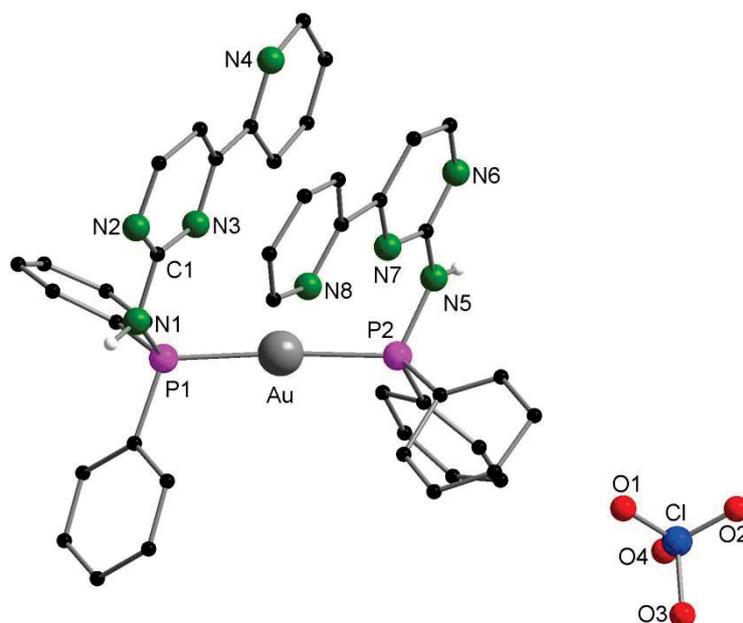


Abbildung 68: Molekülstruktur von $[(\text{Hpyppya})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**15**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome.

Der Komplex **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit 64 Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle des Komplexes (Abbildung 68). Die Qualität des Datensatzes reicht für eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel nicht aus. So konnten auch die Perchloratanionen nicht vollständig verfeinert werden. Es ist jedoch zu erkennen, dass das Goldatom im Festkörper linear von zwei Phosphoratomen umgeben ist. Zudem bilden sich zwischen zwei Molekülen



Wasserstoffbrückenbindungen aus, die vergleichbar zu denen der Verbindung **12** sind. Intermolekulare aurophile Wechselwirkungen sind hingegen nicht vorhanden.

Verbindung **17** kristallisiert lösungsmittelfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ (Abbildung 69). Hierbei befinden sich vier Moleküle des Komplexes in der Elementarzelle. Die Au-P-Abstände ähneln denen in Komplex **14** sowie literaturbekannter Verbindungen ($[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}][\text{C}(\text{CN})_3]$,^[93] $[(\text{Mes}_3\text{P})_2\text{Au}](\text{BF}_4)$ ^[94]) und liegen bei 2.3094(12) Å und 2.3116(12) Å. Auch in **17** ist das Goldatom erwartungsgemäß linear von zwei Phosphoratomen umgeben. Dies wird durch den P-Au-P-Winkel von 173.87(4)° bestätigt.

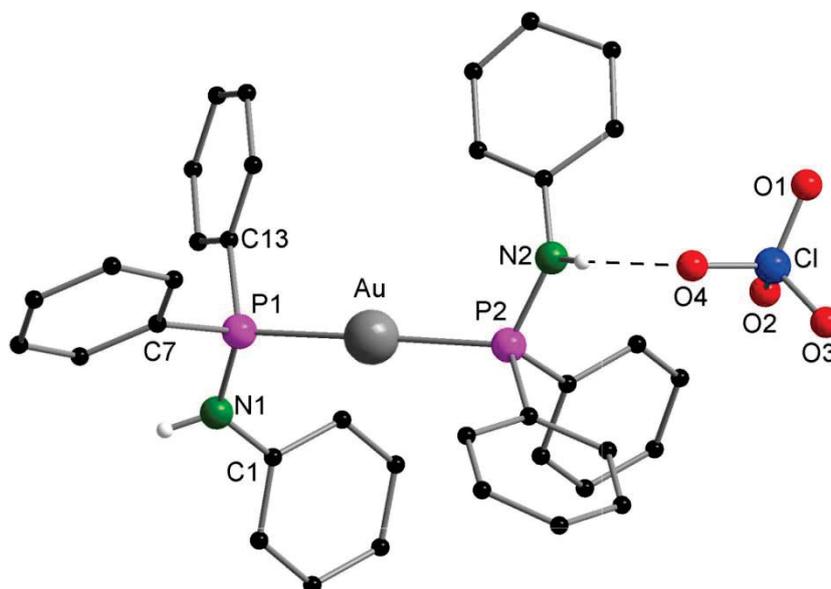


Abbildung 69: Molekülstruktur von $[(\text{Hdppa})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**17**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au-P1 2.3094(12), Au-P2 2.3116(12), P1-N1 1.654(4), P2-N2 1.666(4), P1-C7 1.820(4), P1-C13 1.810(5), N1-C1 1.415(5), Cl-O1 1.425(4), Cl-O2 1.424(4), Cl-O3 1.442(3), Cl-O4 1.438(3); P1-Au-P2 173.87(4), Au-P1-N1 112.71(14), Au-P2-N2 116.25(14), Au-P1-C7 114.76(15), Au-P1-C13 109.2(2), N1-P1-C7 106.0(2), N1-P1-C13 108.8(2), C7-P1-C13 105.0(2), P1-N1-C1 125.5(3), O1-Cl-O2 110.8(2), Cl1-O-Cl3 109.2(2), Cl1-O-Cl4 109.0(2), Cl3-O-Cl4 109.3(2).

Betrachtet man die räumliche Anordnung der Moleküle im Festkörper, so fällt auf, dass **17** eindimensionale Ketten bildet (Abbildung 70). Dabei werden immer zwei Moleküle durch ein Perchlorat-Anion verbrückt, indem dieses Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminofunktionen zweier benachbarter Liganden eingeht.

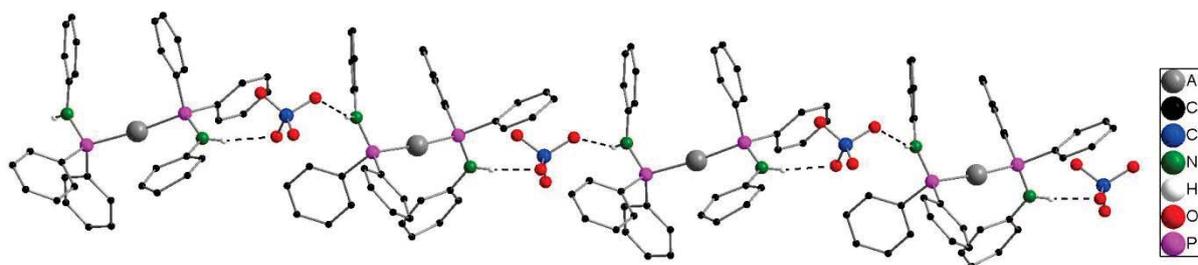


Abbildung 70: Über Wasserstoffbrücken verbundene Kettenstruktur von $[(\text{Hdppa})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**17**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome.

3.3.3. Synthese von Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen mit Hpyppa und Hphpya

Die Liganden Hpyppa und Hphpya eignen sich aufgrund ihrer Pyrimidyl- und Pyridinyl-Reste im Gerüst zur Koordination an Palladium(II)- und Platin(II)-Ionen. Die Umsetzung der Liganden mit $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) in DMSO führte unter Ligandenaustausch in guten Ausbeuten zu den Metallkomplexen $[(\text{Hpyppa})(\text{MCl}_2)]$ (**18**, **20**) und $[(\text{Hphpya})(\text{MCl}_2)]$ (**19**, **21**) (Abbildung 71).

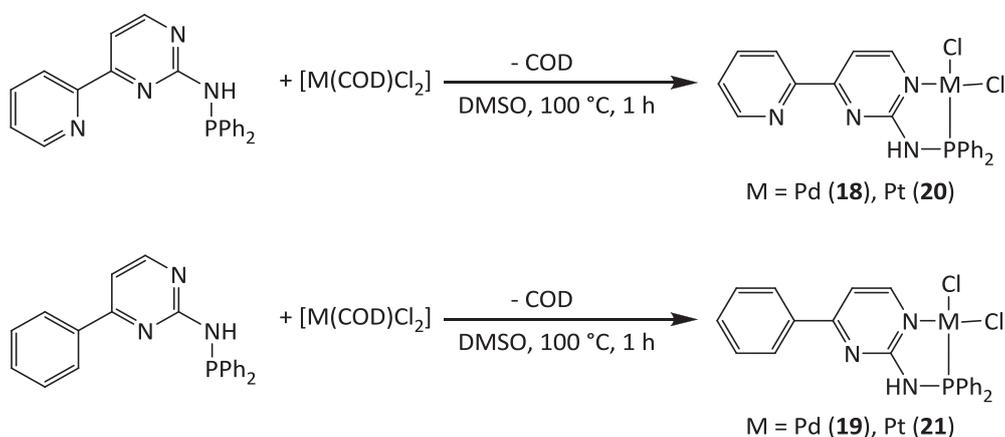


Abbildung 71: Reaktionsschema für die Synthese zweiwertiger Metallkomplexe des Palladiums und Platins mit Hpyppa und Hphpya.

Alle Verbindungen konnten mit standardanalytischen Methoden charakterisiert werden. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen jeweils die erwarteten Sätze von Signalen. Sehr charakteristisch sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen, die jeweils ein scharfes Signal zeigen (Tabelle 6).



Tabelle 6: Auflistung der Verschiebungen δ der Verbindungen **18** bis **21** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem freien Liganden.

	freier Ligand $\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$[(\text{L})\text{PdCl}_2]$ $\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$[(\text{L})\text{PtCl}_2]$ $\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
Hpyppya	29.7	72.0	36.2
Hphpya	24.7	64.3	36.1

Insbesondere die Peaks der Palladium-Komplexe **18** und **19** sind in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren mit etwa 40 ppm sehr stark gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschoben. Bei den Platin-Komplexen **20** und **21** fällt diese Tieffeldverschiebung mit ungefähr 10 ppm im Vergleich zu den Spektren des freien Liganden nicht ganz so stark aus. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** findet sich neben dem Singulett bei $\delta = 36.2$ ppm ein Dublett mit der gleichen Verschiebung (Abbildung 72). Dieses lässt sich durch eine $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung von 3817 Hz, die bei denjenigen Phosphoratomen zum Tragen kommt, die zu einem ^{195}Pt -Atom benachbart sind, erklären.

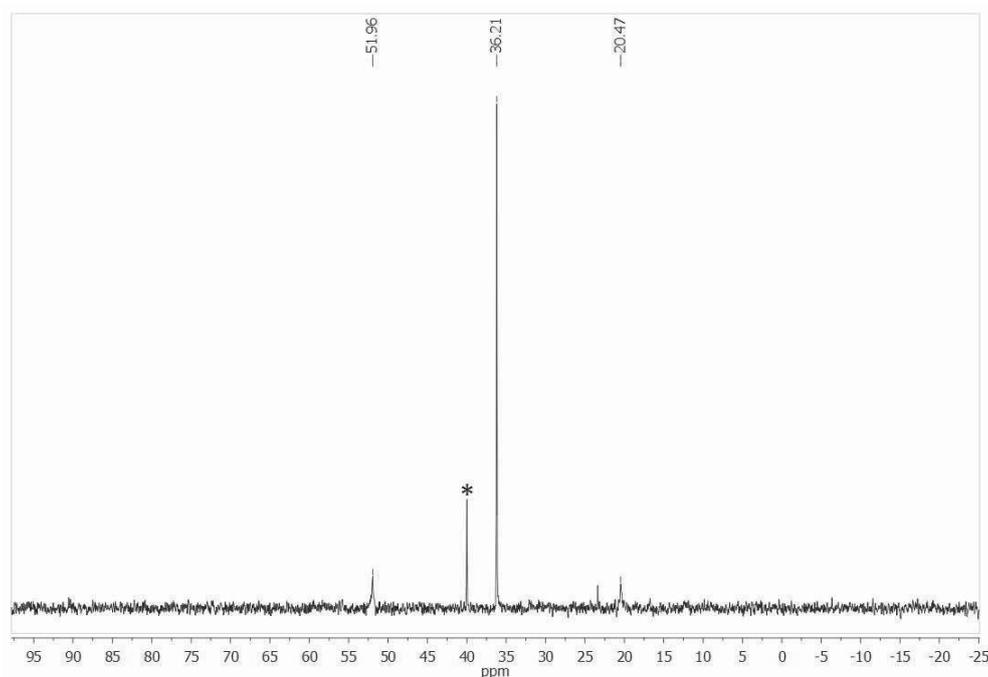


Abbildung 72: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** in $\text{DMSO}-d_6$. Verunreinigungen sind mit * markiert.



Für das ^{195}Pt -NMR-Spektrum wird ein Dublett erwartet, welches sich bei einer Verschiebung von $\delta = -3526$ ppm findet. Dabei bestätigt sich die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PtP}} = 3817$ Hz für die Pt-P-Kopplung (Abbildung 73). Ein zusätzliches Singulett im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bei $\delta = -3326$ ppm kann dem Edukt $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ zugeordnet werden.

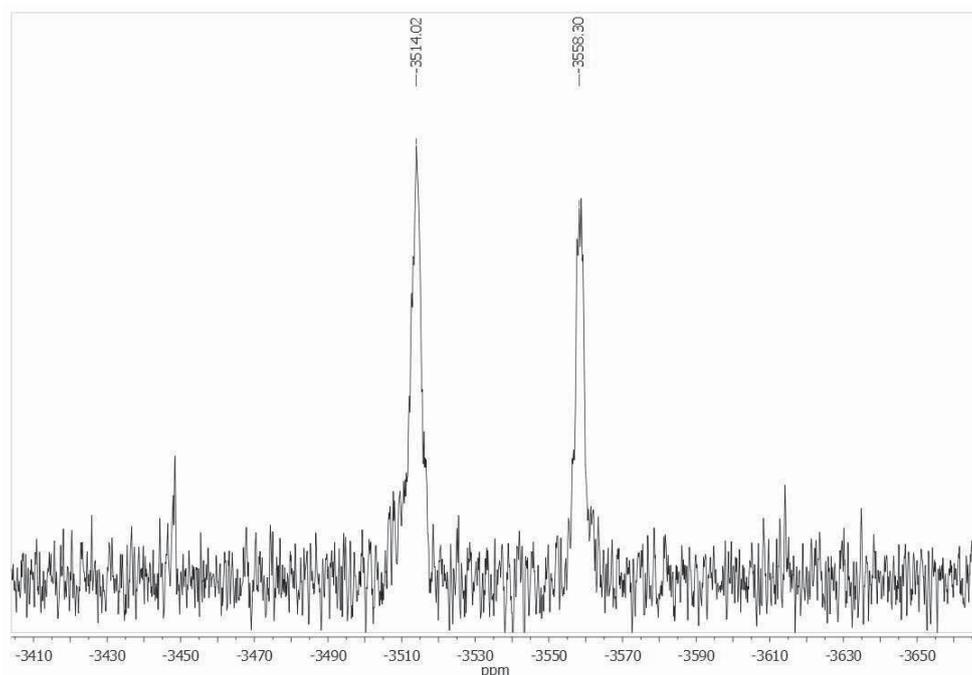


Abbildung 73: ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **20** in $\text{DMSO-}d_6$.

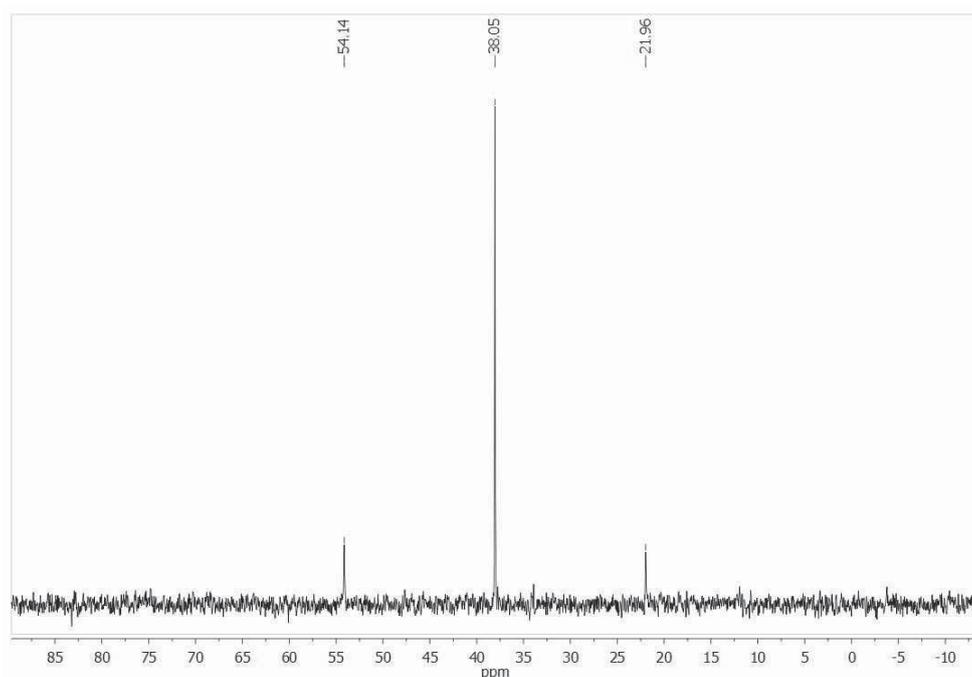


Abbildung 74: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21** in $\text{DMSO-}d_6$.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **21** wird neben dem Singulett bei 36.1 ppm ebenfalls ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante von 3841 Hz detektiert (Abbildung 74).

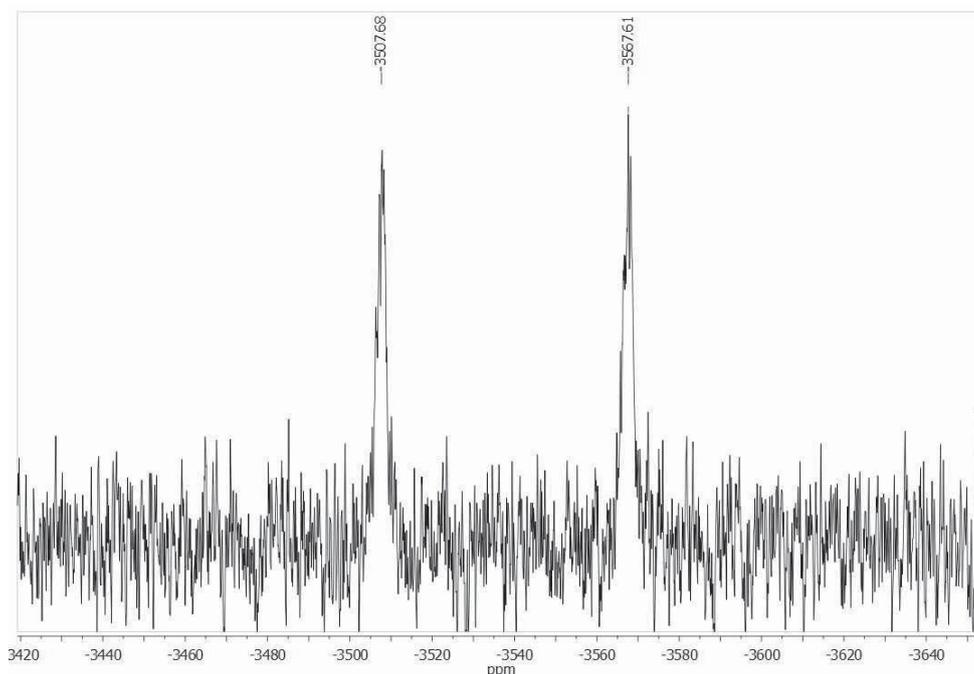


Abbildung 75: ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **21** in $\text{DMSO-}d_6$.

Abbildung 75 zeigt das ^{195}Pt -NMR-Spektrum, in welchem ein erwartetes Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -3538$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PtP}} = 3841$ Hz zu sehen ist. Das in Abbildung 76 gezeigte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektrum bestätigt die Phosphor-Platin-Kopplung.

Für die Verbindungen **18**, **19** und **21** wurden im FAB-Massenspektrum Signale für die Fragmente $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ($m/z = 497$ (**18**), 495 (**19**), 584 amu (**21**)) und $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$ ($m/z = 461$ (**18**), 460 (**19**), 550 amu (**21**)) dieser Komplexe gefunden.

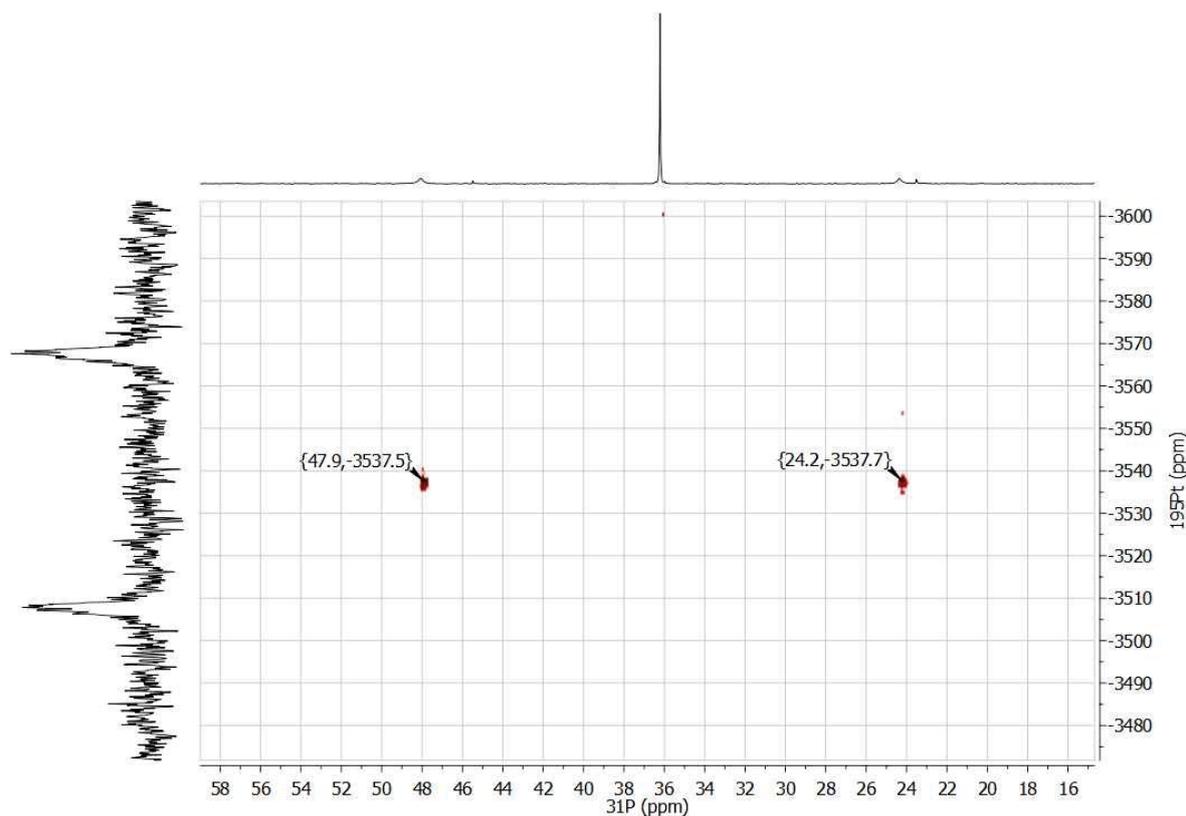


Abbildung 76: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektrum von **21** in $\text{DMSO-}d_6$.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer heißen DMSO-Lösung (**18**, **19** und **21**) oder durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte DCM-Lösung (**20**) erhalten. Der Komplex **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen des Komplexes und zwölf Molekülen DMSO in der Elementarzelle (Abbildung 77). Die Pd-Cl-Abstände im Komplex unterscheiden sich signifikant und betragen 2.2895(9) Å und 2.3864(10) Å. Die verschiedenen Bindungslängen können durch die unterschiedlichen gegenüberliegenden Atome begründet werden (P bzw. N2, trans-Effekt). Der Pd-P-Abstand liegt bei 2.1962(9) Å, der Pd-N2-Abstand bei 2.057(2) Å. Für die literaturbekannte Verbindung [(dppai)(PdCl₂)] (dppai = Diphenylphosphino-7-azaindol) werden ähnliche Abstände berichtet (Pd-Cl1 2.3444(6) Å, Pd-Cl2 2.2875(7) Å, Pd-P 2.2144(6) Å, Pd-N 2.044(2) Å).^[95] Das Pd-Atom ist erwartungsgemäß quadratisch-planar von zwei Chloratomen sowie je einem Phosphor- und Stickstoffatom des Hpyppya-Liganden umgeben. Der Cl-Pd-Cl-Winkel beträgt 93.58(3)° und ist somit leicht gestreckt. Für den Cl1-Pd-N2- und den Cl2-Pd-P-Winkel finden sich Werte von 93.71(6)° und 89.28(3)°. Der P-Pd-N-Bisswinkel ist mit 83.56(6)° leicht gestaucht. Dies ist im Einklang mit dem ähnlich koordinierten Komplex



[(dppai)(PdCl₂)], in dem der P-Pd-N-Bisswinkel 85.47(6)° beträgt.^[95] Die Cl1-Pd-P- und Cl2-Pd-N2-Winkel bestätigen mit 176.05(2)° und 172.35(6)° die leichte Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination des Palladium-Atoms. Über die Ligandenatome N2 und P spannt das Palladiumatom einen fünfgliedrigen Pd-P-N-C-N-Metallazyklus auf. Eines der DMSO-Moleküle ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an die Aminofunktion des Komplexes gebunden.

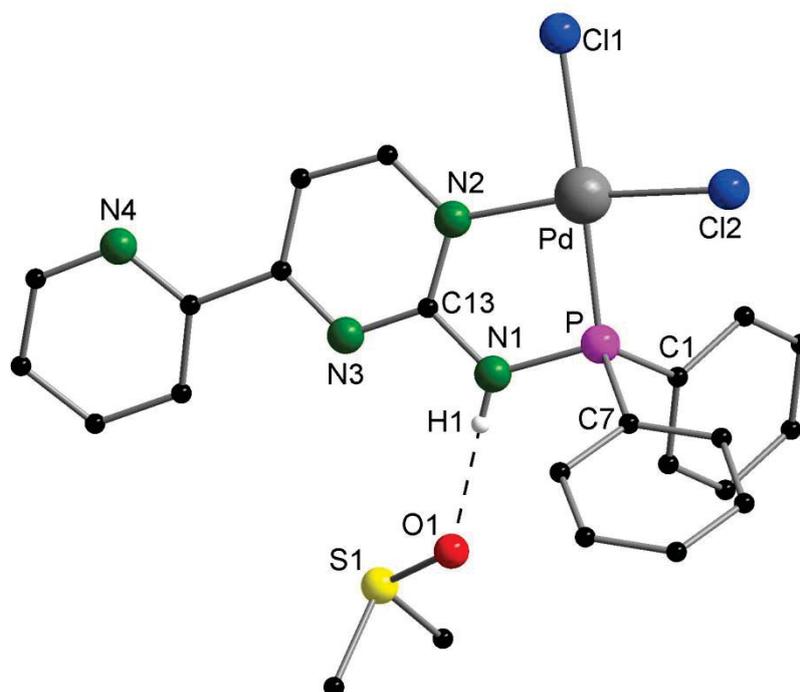


Abbildung 77: Molekülstruktur von [(Hpyppya)(PdCl₂)] (**18**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-Cl1 2.3864(10), Pd-Cl2 2.2895(9), Pd-P 2.1962(9), Pd-N2 2.057(2), P-N1 1.678(2), P-C1 1.813(2), P-C7 1.807(2), N1-H1 0.78(3), O1-H1 1.94(4), N1-O1 2.715(3); Cl1-Pd-Cl2 93.58(3), Cl2-Pd-P 89.28(3), P-Pd-N2 83.56(6), N2-Pd-Cl1 93.71(6), Cl1-Pd-P 176.05(2), Cl2-Pd-N2 172.35(6), Pd-P-N1 100.89(8), Pd-P-C1 115.44(8), Pd-P-C7 123.78(9), Pd-N2-C13 117.88(15), N1-P-C1 107.06(11), N1-P-C7 104.50(12), C1-P-C7 103.62(11), N1-C13-N2 117.1(2) N1-H1-O1 176(4).

Die analoge Platin-Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen des Komplexes sowie zwei Molekülen DMSO in der Elementarzelle (Abbildung 78). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle von **20** und ein Molekül DMSO. An eines der beiden Moleküle koordiniert das DMSO-Molekül über eine Wasserstoffbrückenbindung zur Aminofunktion. Das zweite Molekül in der asymmetrischen



Einheit koordiniert mit seiner Aminofunktion über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Stickstoffatom des Pyridinringes des anderen Moleküls. Bindungsabstände und -winkel unterscheiden sich in den Molekülen kaum, weshalb im Folgenden nur eines der beiden Moleküle diskutiert wird. Die Pt1-Cl Abstände betragen 2.294(2) Å sowie 2.370(2) Å und können wie in **18** durch den trans-Effekt erklärt werden. Für Pt1-N2 und Pt1-P1 finden sich Abstände von 2.019(6) Å und 2.185(2) Å. Diese Abstände entsprechen den Erwartungen, was ein Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung [(dppai)(PtCl₂)] bestätigt (Pt-Cl1 2.3381(11) Å, Pt-Cl2 2.3068(11) Å, Pt-N 2.039(3) Å, Pt-P 2.1998(11) Å).^[96] Wie das Palladium-Atom in Verbindung **18** ist das Platin-Atom in **20** quadratisch-planar koordiniert. Auch hier zeigt sich an den Winkeln eine leichte Verzerrung (Cl1-Pt1-Cl2 91.35(7)°, Cl2-Pt1-N2 93.5(2)°, N2-Pt1-P1 83.7(2)°, P1-Pt1-Cl1 91.91(7)°, P1-Pt1-Cl2 174.25(7)°, Cl1-Pt1-N2 173.1(2)°), wobei der N-Pt-P-Bisswinkel im Komplex [(dppai)(PdCl₂)] mit 85.93(10)° einen ähnlichen Wert aufweist.^[96] Durch die Koordination des Liganden spannt sich ein fünfgliedriger Pt-P-N-C-N-Metallazyklus auf.

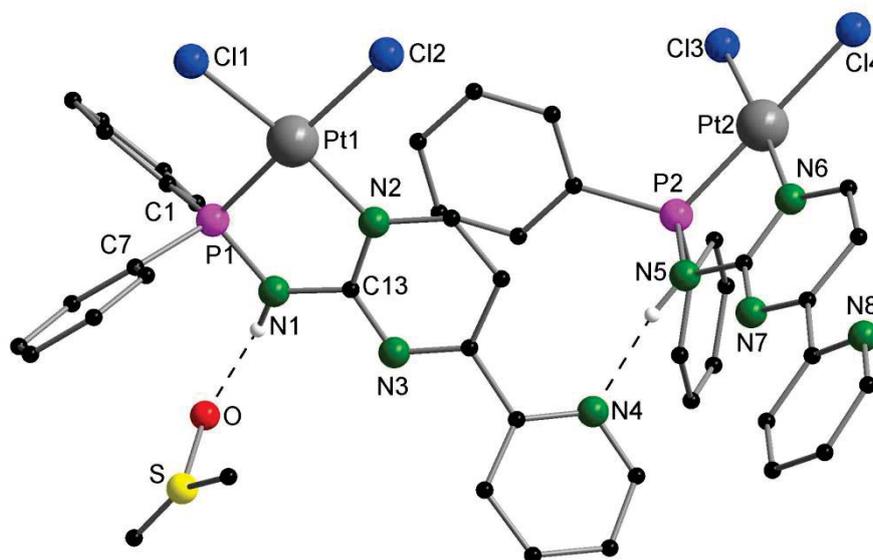


Abbildung 78: Molekülstruktur von [(Hpypya)(PtCl₂)] (**20**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt1-Cl1 2.294(2), Pt2-Cl2 2.370(2), Pt1-P1 2.185(2), Pt1-N2 2.019(6), P1-N1 1.672(7), P1-C1 1.801(7), P1-C7 1.807(8), Pt2-Cl3 2.291(2), Pt2-Cl4 2.360(2), Pt2-P2 2.189(2), Pt2-N6 2.031(6); Cl1-Pt1-Cl2 91.35(7), Cl2-Pt1-N2 93.5(2), N2-Pt1-P1 83.7(2), P1-Pt1-Cl1 91.91(7), P1-Pt1-Cl2 174.25(7), Cl1-Pt1-N2 173.1(2), Pt1-P1-N1 101.2(2), Pt1-P1-C1 116.8(3), Pt1-N2-C13 119.1(5), N1-P1-C1 106.9(4), C1-P1-C7 106.1(3), N1-C13-N2 116.1(7), Cl3-Pt2-Cl4 89.97(8), Cl4-Pt2-N6 93.2(2), N6-Pt2-P2 83.9(2), P2-Pt2-Cl3 92.78(8), P2-Pt2-Cl4 176.25(7), Cl3-Pt-N6 176.2(2).



Die Komplexe **19** und **21** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält jeweils vier Komplexmoleküle sowie vier Moleküle DMSO (Abbildung 79).

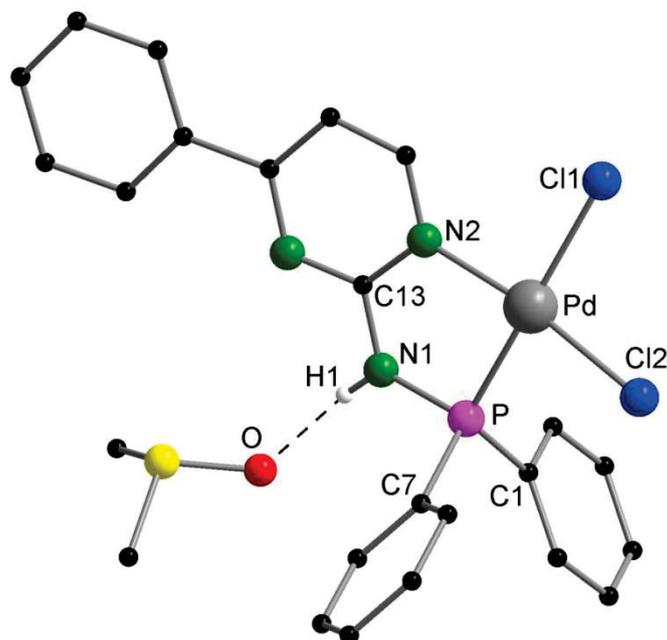


Abbildung 79: Molekülstruktur von $[(\text{Hphpya})(\text{PdCl}_2)]$ (**19**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **19** und die isostrukturelle Verbindung **21**: **19**: Pd-Cl1 2.3594(8), Pd-Cl2 2.2976(7), Pd-P 2.1925(8), Pd-N2 2.043(2), P-N1 1.684(2), P-C1 1.805(2), P-C7 1.803(2) N1-H1 0.79(3), O-H1 1.96(3), N1-O 2.751(3); Cl1-Pd-Cl2 93.08(3), Cl2-Pd-P 89.11(3), P-Pd-N2 83.71(5), N2-Pd-Cl1 94.25(6), Cl1-Pd-P 174.76(2), Cl2-Pd-N2 172.53(5), Pd-P-N1 100.90(7), Pd-P-C1 115.41(8), Pd-P-C7 119.75(8), Pd-N2-C13 118.26(14), N1-P-C1 106.57(11), N1-P-C7 106.88(10), C1-P-C7 106.18(11), N1-C13-N2 117.0(2), N1-H1-O 173(3); **21**: Pt-Cl1 2.3565(14), Pt-Cl2 2.2997(14), Pt-P 2.1788(15), Pt-N2 2.044(4), P-N1 1.678(5), P-C1 1.797(6), P-C7 1.797(6), N1-H1 0.98(7), O-H1 1.75(7), N1-H1 2.730(6); Cl1-Pt-Cl2 90.83(5), Cl2-Pt-P 91.75(5), P-Pt-N2 83.85(13), N2-Pt-Cl1 93.67(13), Cl1-Pt-P 175.02(5), Cl2-Pt-N2 175.33(12), Pt-P-N1 101.2(2), Pt-P-C1 116.2(2), Pt-P-C7 120.0(2), Pt-N2-C13 117.6(3), N1-P-C1 106.5(2), N1-P-C7 106.7(2), C1-P-C7 105.1(3), N1-C13-N2 117.5(4), N1-H1-O 175(5).

Die Strukturen der Komplexe unterscheiden sich zu den Verbindungen **18** und **20** lediglich durch den Phenylring in Hphpya anstelle des Pyridinrings in Hpyppya. Auf die Koordinationssphäre der Metallatome hat dies erwartungsgemäß kaum einen Einfluss, weshalb sich die Bindungsabstände und -winkel in den Molekülen **19** und **21** nur geringfügig von denjenigen in den Komplexen **18** und **20** unterscheiden. Die Bisswinkel betragen für



P-Pd-N2 83.71(2)° und für P-Pt-N2 83.85(13)°. Sowohl Abstände, als auch Winkel entsprechen den Erwartungen, was auch ein Vergleich mit [(dppai)(MCl₂)] (M = Pd, Pt) zeigt.^[95-96] Die Metallatome sind jeweils leicht verzerrt quadratisch-planar koordiniert und bilden durch die Koordination an den Liganden einen M-P-N-C-N-Metallazyklus (M = Pd, Pt).

Verbindung **18** verfügt in seinem Pyridinrest über ein weiteres Stickstoffatom, das für die Koordination an Metallatome zur Verfügung steht. Daher bestand die Hoffnung, durch die Umsetzung von **18** mit [AuCl(tht)] einen heterobimetallischen Komplex synthetisieren zu können. Dies gelang nicht, jedoch entstand der ebenfalls neue Komplex **22** in guten Ausbeuten (Abbildung 80).

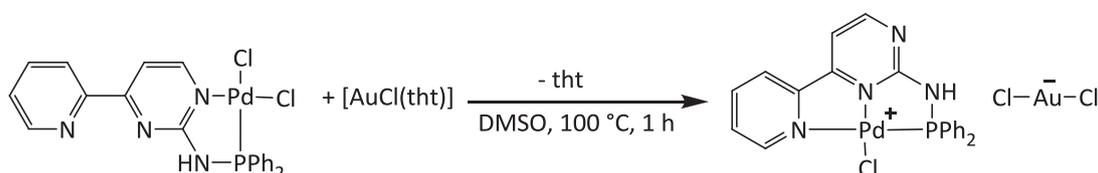


Abbildung 80: Reaktionsschema für die Synthese von [(Hpypya)(PdCl)]⁺[AuCl₂⁻] (**22**).

Die Verbindung **22** konnte mit spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich die erwarteten Peaks, welche gegenüber dem freien Liganden leicht ins Tieffeld verschoben sind. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = 71.2$ ppm, das gegenüber dem freien Liganden über 40 ppm ins Tieffeld verschoben ist und damit eine ähnliche Verschiebung wie Komplex **18** aufweist.

Im ESI-Massenspektrum kann ein Peak bei $m/z = 499.00$ amu detektiert werden und über eine Spektrensimulation dem Kation ([(Hpypya)(PdCl)]⁺) zugeordnet werden (Abbildung 81).

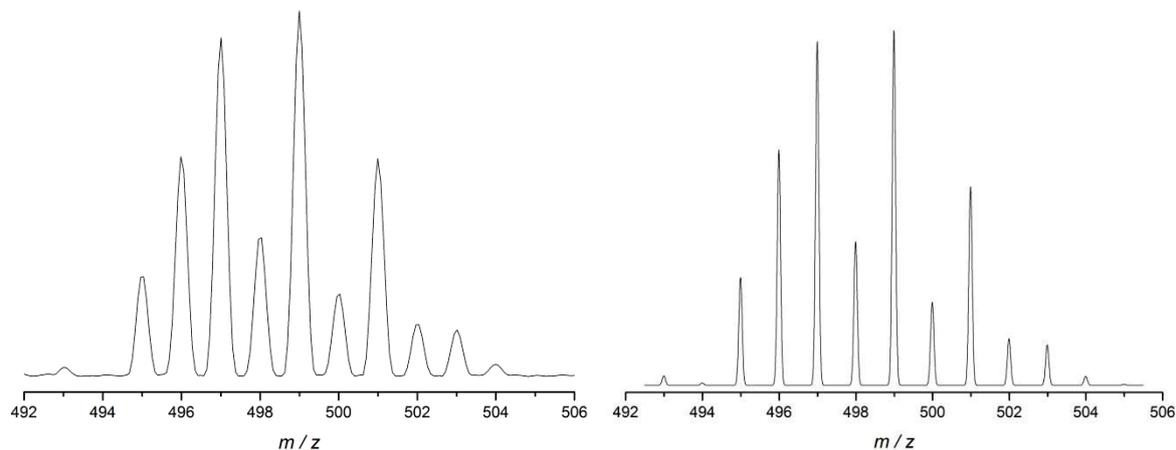


Abbildung 81: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **22** im Bereich von $m/z = 492$ bis 506 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})]^+$ (rechts).

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung erhalten. Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen des Komplexes sowie vier Molekülen DCM in der Elementarzelle (Abbildung 82).

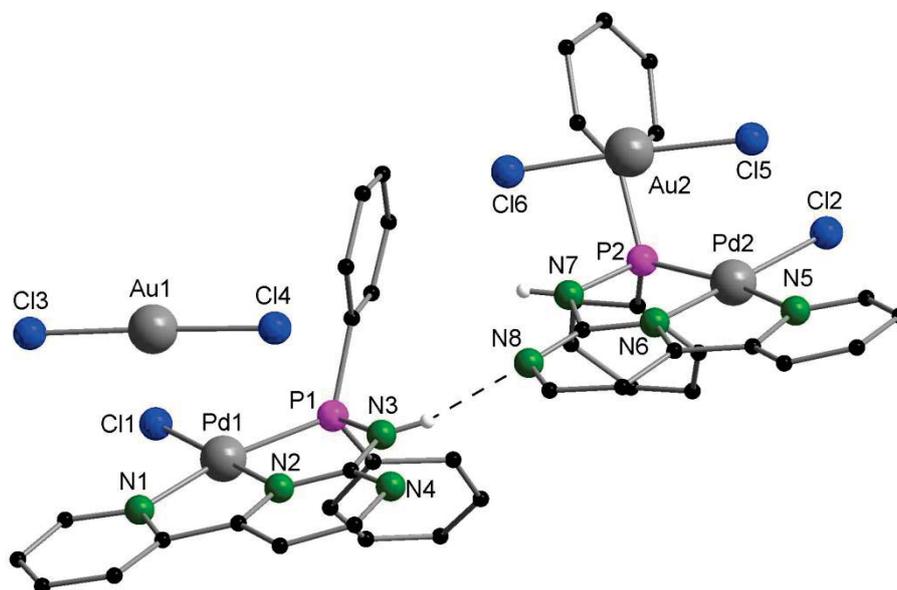


Abbildung 82: Molekülstruktur von $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})][\text{AuCl}_2]$ (**22**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich hierbei zwei Moleküle von **22** sowie ein Molekül DCM. Die Qualität des Datensatzes genügt mit einem R_{int} von 0.1925 nicht für eine



Diskussion der Abstände und Bindungslängen. Die Palladiumatome sind in Verbindung **22** erwartungsgemäß quadratisch-planar koordiniert. Im Gegensatz zu Verbindung **18** ist das Palladiumatom zusätzlich an das Pyridin-Stickstoffatom von Hpyppya unter Abgabe eines Chloridions gebunden. Als Gegenion für den positiv geladenen Komplex fungiert ein Dichloroaurat-Anion, in welchem ein Goldatom linear von zwei Chloratomen umgeben ist. Zusätzlich bilden die Moleküle intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen der Aminofunktion und einem Pyrimidin-Stickstoffatom aus.

Durch langsames Abdampfen von Chloroform konnten weitere Kristalle erhalten werden. Hierbei kristallisiert $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})]_2[\text{AuCl}_2]\text{Cl}$ (**22a**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei sich zwei Moleküle in der Elementarzelle befinden (Abbildung 83). Im Unterschied zu Verbindung **22** ist hierin ein Dichloroaurat-Ion durch ein Chlorid-Ion substituiert, welches jeweils zwei $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})]^+$ -Ionen über eine gewinkelte Wasserstoffbrückenbindung verknüpft. Die beiden $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})]^+$ -Ionen weisen nahezu identische Abstände und Winkel auf, weshalb hier im folgenden nur ein Ion diskutiert wird. Der Pd1-Cl1-Abstand beträgt 2.287(3) Å. Für den Pd1-P1-Abstand wird ein Abstand von 2.195(3) Å ermittelt. Die Pd1-N-Abstände unterscheiden sich deutlich und liegen bei 1.981(8) Å (N2) bzw. 2.105(9) Å (N1). Somit ist das Palladiumatom deutlich stärker an das Pyrimidin-N-Atom als an das Pyridin-N-Atom gebunden. Die Abstände in **22a** stimmen mit denen in dem literaturbekannten Ion $[(\text{dppemp})(\text{PdCl})]^+$ (dppemp = 1-{2-(Diphenylphosphino)ethyl}-4-methylpiperazin) gut überein (Pd-Cl 2.2897(5) Å, Pd-P 2.2242(5) Å, Pd-N1 2.033(1) Å, Pd-N4 2.143(1) Å).^[97] Es ist quadratisch-planar umgeben, jedoch ist diese Koordination stark verzerrt. So sind die Winkel Cl1-Pd1-P1 und Cl1-Pd1-N1 mit Werten von 95.81(11)° bzw. 101.1(3)° deutlich gestreckt, während die Bisswinkel P1-Pd1-N2 und N1-Pd1-N2 mit 83.9(3)° und 79.2(3)° im Vergleich zum Idealwinkel von 90° stark gestaucht sind. Die Winkel der gegenüberliegenden koordinierenden Ionen betragen für Cl1-Pd1-N2 177.7(3)° und für P1-Pd1-N1 162.9(3)°. Das Goldatom ist im $[\text{AuCl}_2]$ -Anion linear koordiniert, wobei der Cl-Au-Cl-Winkel dabei annähernd ideale 179.6(2)° beträgt. Die Au-Cl Abstände liegen bei 2.234(5) Å bzw. 2.240(5) Å. Dies deckt sich mit den Werten für das literaturbekannte $[\text{NMe}_4][\text{AuCl}]_2$, in dem der Cl-Au-Cl-Winkel bei exakt 180° und der Au-Cl-Abstand bei 2.257(4) Å liegen.^[98]

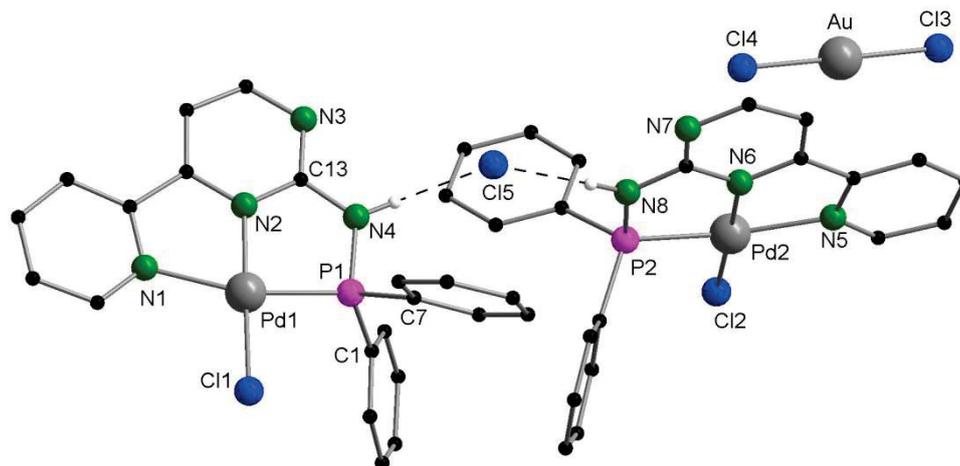


Abbildung 83: Molekülstruktur von $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})]_2[\text{AuCl}_2]\text{Cl}$ (**22a**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd1-Cl1 2.287(3), Pd1-P1 2.195(3), Pd1-N1 2.105(9), Pd1-N2 1.981(8), P1-N4 1.691(9), P1-C1 1.813(13), P1-C7 1.793(13), Pd2-Cl2 2.287(3), Pd2-P2 2.196(3), Pd2-N5 2.096(9), Pd2-N6 1.965(9), Au-Cl3 2.240(5), Au-Cl4 2.234(5); Cl1-Pd1-P1 95.81(11), Cl1-Pd1-N1 101.1(3), P1-Pd1-N2 83.9(3), N1-Pd1-N2 79.2(3), Cl1-Pd1-N2 177.7(3), P1-Pd1-N1 162.9(3), Pd1-P1-N4 99.9(3), Pd1-P1-C1 114.9(4), Pd1-P1-C7 119.7(4), N4-P1-C1 106.5(5), N4-P1-C7 107.0(5), C1-Pd1-C7 107.6(6), N2-C13-N4 117.0(9), Cl2-Pd2-P2 94.89(12), Cl2-Pd2-N5 102.1(3), P2-Pd2-N6 84.0(3), N5-Pd2-N6 79.1(4), Cl2-Pd2-N6 178.4(3), P2-Pd2-N5 162.8(3), N4-Cl5-N8 147.9(3), Cl3-Au-Cl4 179.6(2).

Verbindung **22a** liegt gemeinsam mit Verbindung **22** vor und konnte von dieser nicht isoliert werden.

3.3.4. Darstellung von $[(\text{Hph3py})(\text{NiCl}_2)]$ (**23**)

Der Ligand Hph3py eignet sich durch seinen Pyrazolrest in meta-Position zur Diphenylphosphangruppe hervorragend zur Koordination an eine Vielzahl von Metallatomen. Neben den oben gezeigten Gold(I)-Komplexen **10** und **14** ist der Komplex $[(\text{Hph3py})(\text{PdCl}_2)]$ bereits seit längerem bekannt.^[99] Durch die Umsetzung mit NiCl_2 gelang es, Nickel in die Koordinationssphäre des Liganden einzuführen (Abbildung 84).

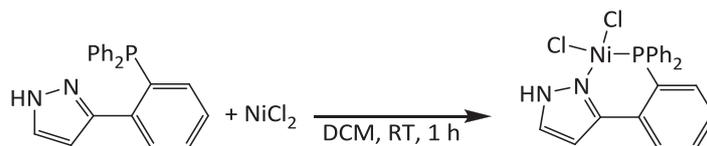


Abbildung 84: Reaktionsschema für die Synthese von $[(\text{Hph3py})(\text{NiCl}_2)]$ (**23**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **23** ist wenig aussagekräftig, da in diesem nur stark verbreiterte Signale zu erkennen sind. Dies wird anscheinend durch einen paramagnetischen Anteil im Komplex verursacht. So ist das Ni(II)-Atom nur verzerrt quadratisch-planar koordiniert (siehe unten und Abbildung 85). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = -11.6$ ppm zu sehen.

Das IR-Spektrum von **23** zeigt für die N-H-Streckschwingung eine starke Bande bei 3227 cm^{-1} im Vergleich zu 3186 cm^{-1} im freien Liganden. Somit wird die N-H-Bindung durch die P-Ni-N-Koordination in **23** sowie Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 86) geschwächt.

Im FAB-Massenspektrum zeigt sich gut die Fragmentierung des Moleküls. So ist zwar der Molpeak von **23** nicht erkennbar, es finden sich aber Signale für die Zerfallsprodukte des Komplexes. Bei $m/z = 421$ amu findet sich das Signal für das Zerfallsprodukt $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, bei $m/z = 387$ amu dasjenige für $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$. Zudem kann der Peak bei $m/z = 327$ amu der Abspaltung von NiCl_2 zugeordnet werden, was dem freien Liganden Hph3py entspricht.

Durch langsames Abdampfen von DCM wurden Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten. Diese ergab, dass der Komplex **23** isostrukturell zu $[(\text{Hph3py})(\text{PdCl}_2)]$ ist. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 85). Die Ni-Cl-Abstände liegen in Verbindung **23** bei $2.1637(10)$ Å bzw. $2.2326(11)$ Å. Sie unterscheiden sich damit signifikant, was wie bei **18** und **20** mit den unterschiedlichen, trans-ständigen Atomen (P, N1) erklärt werden kann. Für die Ni-P-Bindung findet sich ein Abstand von $2.1747(11)$ Å, der Ni-N1-Abstand beträgt $1.886(3)$ Å. Der literaturbekannte Komplex $[(\text{emodppp})(\text{NiCl}_2)]$ (emodppp = 2-Ethyl-{1'-methyl-1'-oxy-(diphenylphosphino)}-pyridin) weist ähnliche Bindungslängen auf (Ni-Cl1 $2.223(1)$ Å, Ni-Cl2 $2.161(1)$ Å, Ni-P $2.129(1)$ Å, Ni-N $1.928(2)$ Å).^[100] Das Nickelatom ist von seinen benachbarten Atomen verzerrt quadratisch-planar umgeben. Der P-Ni-N-Bisswinkel ist mit $85.55(9)^\circ$ leicht



gestaucht und stimmt mit dem Bisswinkel von $85.49(7)^\circ$ für $[(\text{emodppp})(\text{NiCl}_2)]$ nahezu überein.^[100] Für die Winkel Cl-Ni-Cl, Cl2-Ni-P und Cl1-Ni-N1 ergeben sich Werte von $92.03(4)^\circ$, $92.72(4)^\circ$ und $90.42(9)^\circ$. Daraus ergibt sich eine Winkelsumme von 360.72° . Der Torsionswinkel Cl1-N1-P-Cl2 von $-9.67(10)^\circ$ belegt ebenfalls, dass das Nickelatom und seine koordinierenden Atome nicht in einer Ebene liegen, was einer planaren Koordination widerspricht. Die Winkel der gegenüberliegenden koordinierenden Atome liegen für Cl1-Ni-P bei $172.24(4)^\circ$ und für Cl2-Ni-N1 bei $173.21(10)^\circ$. Durch die Koordination des Liganden an das Nickelatom wird ein sechsgliedriger Ni-N-C-C-C-P-Metallazyklus gebildet.

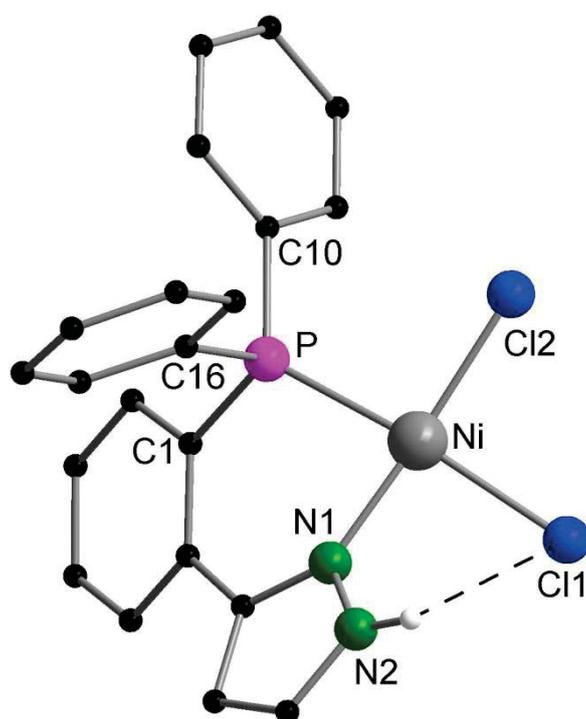


Abbildung 85: Molekülstruktur von $[(\text{Hph3py})(\text{NiCl}_2)]$ (**23**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$]: Ni-Cl1 2.2326(11), Ni-Cl2 2.1637(10), Ni-P 2.1747(11), Ni-N1 1.896(3), P-C1 1.821(3), P-C10 1.816(3), P-C16 1.810(4); Cl1-Ni-Cl2 92.03(4), Cl2-Ni-P 92.72(4), P-Ni-N1 85.55(9), Cl1-Ni-N1 90.42(9), Cl1-Ni-P 172.24(4), Cl2-Ni-N1 173.21(10), Ni-N1-N2 119.2(2), Ni-P-C1 107.97(12), Ni-P-C10 120.69(13), Ni-P-C16 109.75(11), C1-P-C10 104.71(15), C1-P-C16 106.7(2), C10-P-C16 106.2(2); Cl1-N1-P-Cl2 $-9.67(7)$.

Im Festkörper dimerisieren die Moleküle von **23** über Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 86). Der N2-H2-Abstand beträgt $0.84(3)$ Å. Das frei verfeinerte H2-Atom bindet über eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit einem Abstand von $2.44(4)$ Å an



das Atom Cl2'. Der N2-Cl2'-Abstand ist 3.222(3) Å, für den N2-H2-Cl2'-Winkel ergeben sich 149(3)°. Ferner liegt in **23** noch eine zusätzliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vor. In dieser treten das H2-Atom und das Cl1-Atom in Kontakt. Der Cl1-H2-Abstand beträgt 2.75(4) Å. Für den N2-Cl1-Abstand ergeben sich 3.042(3) Å bei einem N2-H2-Cl1-Winkel von 103(3)°.

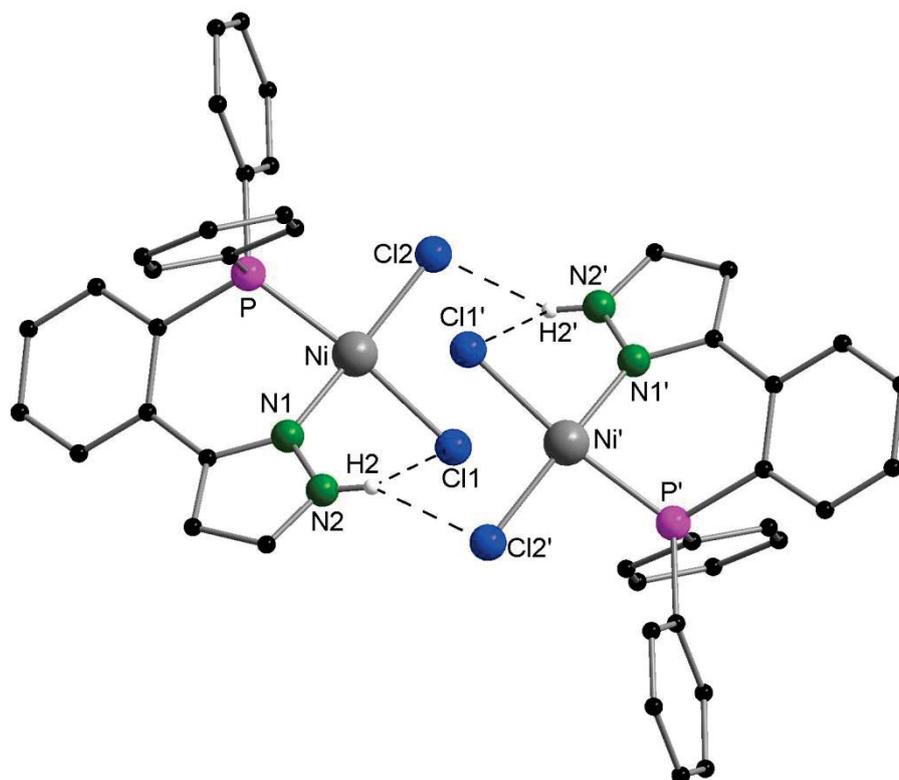


Abbildung 86: Über Wasserstoffbrücken gebundenes Dimer von $[(\text{Hph3py})(\text{NiCl}_2)]$ (**23**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N2-H2 0.84(3), Cl1-H2 2.75(4), Cl2'-H2 2.44(4), N2-Cl1 3.042(3), N2-Cl2' 3.222(3); N2-H2-Cl1 103(3), N2-H2-Cl2' 149(3), Cl1-H2-Cl2' 100.3(12).

3.3.5. Darstellung von $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2][\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**24**)

Beim Versuch der Synthese von $[(\text{Hph3py})(\text{CoCl}_2)]$ durch die Umsetzung von Hph3py mit CoCl_2 unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie in Abbildung 84 für die Synthese von **23** aufgeführt, konnte eine tiefblaue Lösung erhalten werden, aus der ein blauer Rückstand isoliert werden konnte. Dieser konnte jedoch nicht umkristallisiert werden. Zudem konnte mit der Zeit eine leichte Farbänderung der Lösung ins Grünliche beobachtet werden. Daher wurde diese ihrer Schutzgasatmosphäre entnommen und der Luft ausgesetzt, wobei sich die



Lösung durch eine partielle Oxidation des Cobalts von der Oxidationsstufe +II zu +III schlagartig intensiv grün färbt und sich $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]_2[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**24**), welches aus einem bimetallichen Kation sowie einem ebenfalls bimetallichen Anion besteht, in guter Ausbeute bildet (Abbildung 87). Die beiden Cobaltatome im kationischen Teil des Komplexes liegen dabei in der Oxidationsstufe +III vor, während die Cobaltatome im Hexachlorodicobaltat-Gegenion nicht oxidiert wurden und zweifach positiv geladen sind.

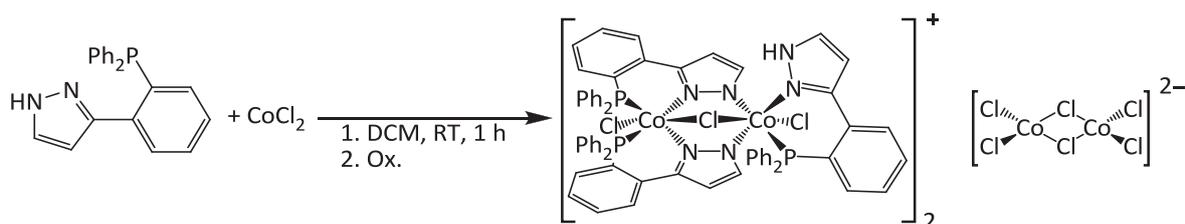


Abbildung 87: Reaktionsschema für die Synthese von $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]_2[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**24**).

24 konnte IR-spektroskopisch, durch ESI-Massenspektrometrie, mittels Elementaranalytik sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Da der entstandene Komplex paramagnetische Eigenschaften aufweist, wurden keine NMR-Spektren aufgenommen.

Im ESI-Massenspektrum wird ein Signal bei $m/z = 1207.15$ amu detektiert. Dieser Peak kann mittels einer Spektrensimulation der Spezies $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]^+$ zugeordnet werden (Abbildung 88).

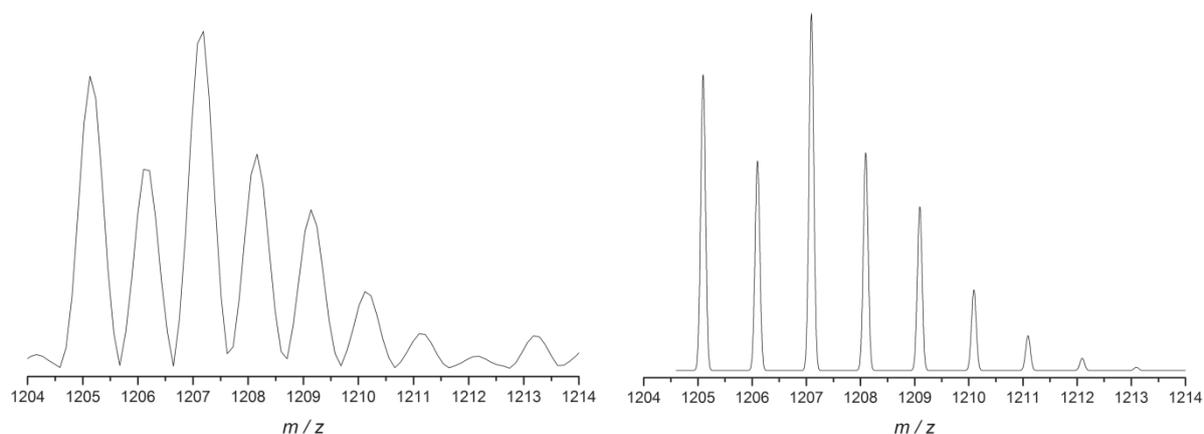


Abbildung 88: Vergrößerung des ESI-Massenspektrums von **24** im Bereich von $m/z = 1204$ bis 1214 amu (links); simuliertes Spektrum für $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]^+$ (rechts).



Durch langsames Abdampfen von DCM konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Verbindung **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül von **24** sowie sechs Molekülen DCM in der Elementarzelle (Abbildung 89). Im Schwerpunkt des $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2^{2-}$ -Ions befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum, weshalb sich in der asymmetrischen Einheit nur ein halbes Äquivalent der Verbindung **24** befindet.

Die beiden Co(III)-Atome im kationischen Teil $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]^+$ sind jeweils oktaedrisch von sechs Atomen umgeben, was eine übliche Koordination in dreiwertigen Cobaltkomplexen darstellt. Sie werden dabei von einem Chloratom sowie über die beiden Stickstoffatome zweier Pyrazolylreste verbrückt. Das Co1-Atom ist zudem von einem weiteren Chloratom sowie durch ein Stickstoff- und Phosphoratom eines weiteren Liganden umgeben. Das Co2-Atom wird ebenfalls von einem zusätzlichen Chloratom sowie den beiden Phosphoratomen der verbrückenden Liganden koordiniert. Im $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2^{2-}$ -Gegenion sind die Co^{II}-Atome tetraedrisch von jeweils vier Chloratomen umgeben, wobei zwei dieser Cl-Atome eine verbrückende Funktion einnehmen. Eine solche tetraedrische Anordnung ist eine gängige Koordination in zweiwertigen Cobalt-Verbindungen.^[76]

Im Kation belaufen sich die Co(III)-Cl-Abstände auf 2.229(2) Å bis 2.269(2) Å, die Co(III)-P-Abstände auf 2.271(2) Å bis 2.324(2) Å sowie die Co^{III}-N-Abstände auf 1.913(5) Å bis 1.996(5) Å und entsprechen somit den Erwartungen. Der Co1-Co2-Abstand beträgt 3.3335(12) Å, weshalb man nur von schwachen intermetallischen Wechselwirkungen ausgehen kann. Betrachtet man die Bindungswinkel an den beiden Cobalt(III)-Atomen, fällt auf, dass die Koordinationssphäre um das Co2-Atom wesentlich stärker verzerrt ist. So liegen die Winkel der cis-ständigen Atome am Co1-Atom zwischen 85.8(2)° und 96.5(2)°, während sie am Co2-Atom 78.25(16)° bis 100.53(7)° betragen. Die gleiche Beobachtung lässt sich für die Winkel der trans-ständigen Atome machen, welche sich am Co1-Atom auf 176.76(15)° bis 178.33(7)° belaufen, wohingegen sie am Co2-Atom bei 167.88(7)° bis 174.7(2)° liegen. Das Cl2-Atom verbrückt die beiden Co(III)-Atome über einen Co1-Cl2-Co2-Winkel von 95.43(7)°.

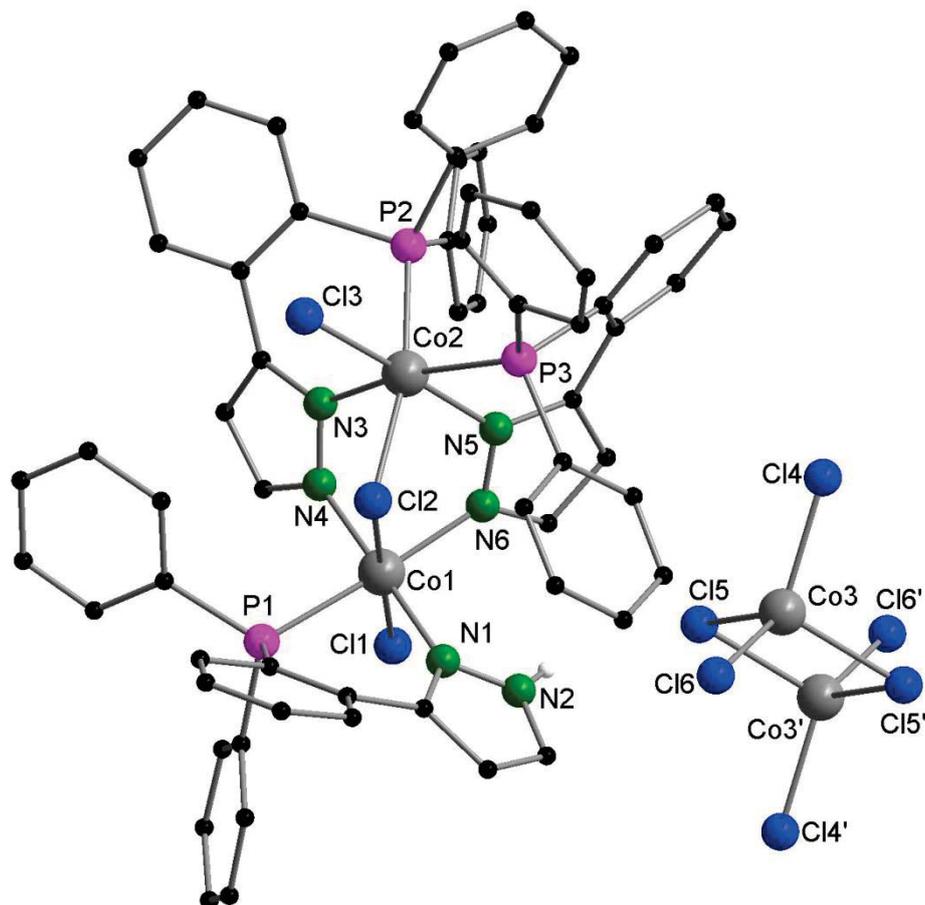


Abbildung 89: Molekülstruktur von $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]_2[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**24**) im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein $[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]^+$ -Ion dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1-Cl1 2.229(2), Co1-Cl2 2.237(2), Co1-P1 2.271(2), Co1-N1 1.972(5), Co1-N4 1.913(5), Co1-N6 1.975(5), Co2-Cl2 2.269(2), Co2-Cl3 2.256(2), Co2-P2 2.279(2), Co2-P3 2.324(2), Co2-N3 1.996(5), Co2-N5 1.943(5), Co3-Cl4 2.235(4), Co3-Cl5 2.311(3), Co3-Cl5' 2.364(3), Co3-Cl6 2.223(3), Co1-Co2 3.3335(12), Co3-Co3' 3.053(3); Cl1-Co1-P1 92.30(7), Cl1-Co1-N1 90.3(2), Cl1-Co1-N4 92.06(15), Cl1-Co1-N6 89.96(15), P1-Co1-N1 85.8(2), P1-Co1-N4 93.1(2), N1-Co1-N6 96.5(2), N4-Co1-N6 84.5(2), Cl2-Co1-P1 87.93(7), Cl2-Co1-N1 88.0(2), Cl2-Co1-N4 89.57(15), Cl2-Co1-N6 89.9(2), Cl1-Co1-Cl2 178.33(7), P1-Co1-N6 176.76(15), N1-Co1-N4 177.4(2), Co1-Cl2-Co2 95.43(7), Co1-N4-N3 120.7(4), Co1-N6-N5 120.4(4), Cl2-Co2-Cl3 88.25(7), Cl2-Co2-P3 90.63(7), Cl2-Co2-N3 85.15(14), Cl2-Co2-N5 88.07(15), Cl3-Co2-P3 97.91(7), Cl3-Co2-N3 91.89(15), P3-Co2-N5 78.3(2), N3-Co2-N5 91.7(2), P2-Co2-Cl3 85.57(6), P2-Co3-P3 100.53(7), P2-Co2-N3 84.64(14), P2-Co2-N5 98.74(15), Cl2-Co2-P2 167.88(7), Cl3-Co2-N5 174.7(2), P3-Co2-N3 169.21(14), Co2-N3-N4 118.8(4), Co2-N5-N6 119.7(4), Cl4-Co3-Cl5 108.12(15), Cl4-Co3-Cl5' 105.41(14), Cl4-Co2-Cl6 120.25(15), Cl5-Co2-Cl5' 98.48(11), Cl5-Co2-Cl6 108.38(14), Cl5'-Co2-Cl6 113.94 (12), Co3-Cl5-Co3' 81.52(11).



Im $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2^{2-}$ -Anion unterscheiden sich die Co(II)-Cl-Abstände in Abhängigkeit davon, ob es sich um ein einfach gebundenes oder über ein verbrückendes $\mu\text{-Cl}$ -Atom handelt. In ersterem Falle liegt der Co(II)-Cl Abstand bei 2.223(3) Å bis 2.235(4) Å, in zweitem bei 2.311(3) Å bis 2.364(3) Å. Der Co3-Co3'-Abstand ist mit 3.053(3) Å niedriger als im Kation. Die Cl-Co(II)-Cl-Winkel weichen teilweise deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. So ist der Cl4-Co3-Cl6-Winkel zwischen den nichtverbrückenden Chloratomen mit $120.25(15)^\circ$ stark gestreckt, während der Cl5-Co3-Cl5'-Winkel zu den $\mu\text{-Cl}$ -Atomen gerade einmal $98.48(11)^\circ$ beträgt. Die Verbrückung der beiden Co^{II} -Atome erfolgt über einen Co3-Cl5-Co3'-Winkel von $81.52(11)^\circ$.



4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines zur Durchführung

4.1.1. Arbeitstechnik

Die Handhabung sämtlicher luftempfindlicher Verbindungen wurde unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurden ausgeheizte Schlenkgefäße an Hochvakuumapparaturen mit einem Endvakuum von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden über Schlauchverbindungen oder direkt über Schliffverbindungen an die Apparaturen angeschlossen, wiederholt auf Maximalvakuum evakuiert und anschließend mit Stickstoff oder Argon geflutet. Die Einwaage luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen sowie deren längerfristige Aufbewahrung erfolgte in einer mit Argon beschickten Glovebox der Firma *MBraun*. Goldverbindungen wurden soweit möglich unter Lichtausschluss gehandhabt.

4.1.2. Lösungsmittel

Kohlenwasserstoffe (*n*-Pentan, Toluol) wurden über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage (SPS-800) der Firma *MBraun* getrocknet. Etherische Lösungsmittel (Et₂O, THF) wurden aus einer SPS-Anlage entnommen und nochmals über K/Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre destilliert. Dichlormethan und Triethylamin wurden über CaH₂ mehrere Stunden lang am Rückfluss gerührt und dann destilliert. Dimethylsulfoxid wurde mehrfach im Ölpumpenvakuum entgast. Sämtliche Lösungsmittel wurden in wiederverschließbaren Glasgefäßen unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma *Sigma Aldrich* erworben und direkt verwendet.

4.1.3. Spektroskopie/Spektrometrie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte auf Avance II 300 bzw. Avance II 400 FT-NMR-Spektrometern der Firma *Bruker*. Die chemischen Verschiebungen in ppm sind auf Tetramethylsilan (¹H, ¹³C), 85-%ige Phosphorsäure (³¹P) und Na₂PtCl₆ (¹⁹⁵Pt) referenziert.



IR-Spektren wurden an einem Tensor 37-Spektrometer der Firma *Bruker*, Raman-Spektren an einem MultiRAM-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. EI-Massenspektren wurden auf einem MAT 8200 der Firma *Finnigan*, ESI-Massenspektren auf einem IonSpec FTMS der Firma *IonSpec* gemessen. FAB-Massenspektren wurden an einem MAT 90 der Firma *Finnigan* am Institut für Organische Chemie aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL bzw. Microcube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

4.2. Synthesevorschriften und Analytik

4.2.1. Darstellung bekannter Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

(Diphenylphosphino)anilin (Hdppa)^[90]

[AuCl(tht)]^[7]

[Au(tht)₂]ClO₄^[8]

[(xyl-PhanePhos)(AuCl)₂]^[32, 79-80]

4.2.2. Darstellung der (xyl-)PhanePhos- und GemPhos-Verbindungen

4.2.2.1. [μ -{(S)-(+)-4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan- $\kappa P:\kappa P'$ }-bis{chlorogold(I)}], [(PhanePhos)(AuCl)₂] (1)

321 mg (1.00 mmol) Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) werden in 25 mL DCM gelöst. Unter Rühren werden 288 mg (0.50 mmol) (S)-(+)-4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan (PhanePhos) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 10 mL Ether gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhält man 479 mg (92 %) des Produkts als farblosen Feststoff.



Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.79-7.63 (m, 10H, Ph), 7.52-7.39 (m, 6H, Ph), 7.38-7.25 (m, 6H, Ph), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, Ph), 6.78-6.72 (m, 2H, Ph), 3.95-3.83 (m, 2H, CH_2), 3.54-3.43 (m, 2H, CH_2), 3.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.90-2.78 (m, 2H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.5 (Ph), 140.4 (Ph), 137.2 (Ph), 135.8 (Ph), 135.6 (Ph), 134.8(Ph), 133.7 (Ph), 133.6 (Ph), 132.6 (Ph), 131.8 (Ph), 131.7 (Ph), 129.9 (Ph), 128.9 (Ph), 127.7 (Ph), 34.6 (CH_2), 34.2 (CH_2). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 30.7. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (w), 2923 (w), 2852 (w), 1575 (w), 1479 (w), 1435 (m), 1393(w), 1260 (m), 1097 (vs), 1019 (s), 799 (s), 747 (s), 692 (vs), 541 (s), 512 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050 (s), 2933 (m), 2847 (w), 1587 (s), 1546 (w), 1436 (w), 1292 (w), 1207 (w), 1184 (m), 1160 (w), 1100 (w), 1060 (w), 1028 (m), 1000 (s) 913 (w), 849 (w), 828 (w), 803 (w), 701 (w), 684 (w), 617 (w), 602 (w), 553 (w), 517 (w), 463 (w), 335 (m, $\nu[\text{AuCl}]$), 284 (w, $\nu[\text{AuP}]$), 247 (w), 196 (m), 174 (m), 149 (m). – $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1083.95): berechnet C, 44.88; H, 3.25; gefunden C, 44.49; H, 4.12.

4.2.2.2. [μ -{4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan- $\kappa\text{P}:\kappa\text{P}'$ }-bis{chlorogold(I)}], [(GemPhos)(AuCl) $_2$] (2)

160 mg (0.50 mmol) Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) werden in 10 mL DCM gelöst. Unter Rühren werden 144 mg (0.25 mmol) 4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan (GemPhos) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 5 mL Ether gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhält man 219 mg (84 %) des Produkts als farblosen Feststoff.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80-7.61 (m, 10H, Ph), 7.53-7.39 (m, 6H, Ph), 7.38-7.24 (m, 6H, Ph), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, Ph), 6.78-6.72 (m, 2H, Ph), 3.95-3.81 (m, 2H, CH_2), 3.53-3.43 (m, 2H, CH_2), 3.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.90-2.78 (m, 2H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.5 (Ph), 140.4 (Ph), 137.2 (Ph), 135.8 (Ph), 135.6



(Ph), 134.9(Ph), 133.7 (Ph), 133.6 (Ph), 132.6 (Ph), 131.7 (Ph), 129.9 (Ph), 128.9 (Ph), 127.7 (Ph), 127.0 (Ph), 126.9 (Ph), 126.2 (Ph), 34.6 (CH₂), 34.2 (CH₂). – ³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 29.7. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2932 (w), 2851 (w), 1479 (w), 1435 (m), 1394 (w), 1262 (w), 1182 (w), 1098 (m), 1026 (w), 998 (w), 914 (w), 823 (w), 802 (w), 748 (m), 692 (s), 541(s), 527 (s), 513 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (s), 2966 (w), 2934 (w), 2913 (m), 2853 (w), 1586 (s), 1544 (w), 1437 (w), 1291 (w), 1207 (w), 1183 (m), 1160 (w), 1101 (m), 1028 (m), 1000 (vs), 913 (w), 849 (w), 828 (w), 803 (w), 700 (w), 683 (w), 617 (w), 602 (w), 462 (w), 337 (m, ν [AuCl]), 285 (w, ν [AuP]), 247 (w), 196 (m), 174 (m), 147 (m). – C₄₀H₃₄Au₂Cl₂P₂ (1041.48): berechnet C, 46.13; H, 3.29; gefunden C, 45.46; H, 3.44.

4.2.2.3. [Bis- $\{\mu\text{-}((S)\text{-}(+)\text{-}4,12\text{-Bis}\{di\text{-}(3,5\text{-xylyl})\text{phosphino}\}\text{-}[2.2]\text{-paracyclophan-}\kappa P:\kappa P'\})\text{-digold(I)}\}\text{bis(perchlorat), }[(\text{xyl-PhanePhos})_2\text{Au}_2](\text{ClO}_4)_2$ (3)

118 mg (0.25 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat werden in 10 mL DCM gelöst. Unter Rühren werden 144 mg (0.25 mmol) (S)-(+) -4,12-Bis(di(3,5-xylyl)phosphino)-[2.2]-paracyclophan zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 5 mL Ether gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhält man 222 mg (90 %) eines Produktgemischs als farblosen Feststoff.

¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR: Da ein Produktgemisch erhalten wurde, waren die erhaltenen ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren nicht auswertbar. – ³¹P{¹H}-NMR (121.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 50.8, 47.9, 46.8, 45.9, 43.3, 31.4. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2917 (w), 2860 (w), 1598 (w), 1577 (w), 1458 (m), 1417 (m), 1381 (w), 1266 (w), 1083 (vs), 914 (w), 846 (s), 718 (m), 688 (w), 668 (s), 621 (s), 562 (m). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3037 (m), 2921 (s), 2863 (w), 1580 (m), 1382 (w), 1264 (w), 1185 (w), 995 (s), 930 (m), 543 (w), 460 (w), 335 (w), 289 (w), 240 (w), 196 (w). – ESI-MS (DCM): m/z = 885.84 ([xyl-PhanePhos)₂Au₂]²⁺), 442.91 ([xyl-PhanePhos)₂Au₂]⁴⁺), 295.12 ([xyl-PhanePhos)Au]³⁺).



4.2.2.4. *[[4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan-κ²P,P']-(tetrahydrothiophen-κS)-gold(I)]perchlorat, [(GemPhos)Au(tht)]ClO₄ (4)*

118 mg (0.25 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat werden in 10 mL DCM gelöst. Unter Rühren werden 144 mg (0.25 mmol) 4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan (GemPhos) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 5 mL Ether gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhält man 183 mg (85 %) des Produkts als farblosen Feststoff.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.62-7.52 (m, 14H, Ph), 7.50-7.41 (m, 6H, Ph), 6.85 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, Ph), 6.79 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Ph), 5.99 (t, ³J_{PH} = 6.4 Hz, 2H, Ph), 3.32 (d, ³J_{HH} = 9.9 Hz, 2H, CH₂), 3.20 (s, br, 2H, CH₂S), 3.10 (dd, ³J_{HH} = 12.9, 4.4 Hz, 2H, CH₂), 2.92 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 2H, CH₂), 2.80 (dd, ³J_{HH} = 13.0, 4.4 Hz, 2H, CH₂), 2.12 (s, br, 2H, CH₂CH₂S). – ¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4 (Ph), 136.2 (Ph), 135.4 (Ph), 134.8 (Ph), 133.1 (Ph), 133.0 (Ph), 132.1 (Ph), 131.6 (Ph), 129.8 (Ph), 129.4 (Ph), 36.4 (CH₂CH₂), 34.6 (CH₂S), 31.0 (CH₂CH₂S). – ³¹P{¹H}-NMR (121.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 43.1. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w), 2961 (w), 1617 (w), 1559 (w), 1541 (w), 1457 (m), 1260 (m), 1182 (w), 1163 (w), 1086 (vs), 1023 (s), 915 (w), 870 (w), 798 (s), 749 (m), 693 (s), 622 (s), 551 (m), 508 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (s), 2934 (m), 1585 (s), 1185 (m), 1096 (w), 1027 (m), 1000 (s), 932 (m), 695 (w), 677 (w), 618 (w), 464 (w), 331 (w), 261 (w). – ESI-MS (DCM): *m/z* = 773.21 ([[(GemPhos)Au]⁺], 257.74 ([[(GemPhos)Au]³⁺]). – C₄₄H₄₂AuClO₄P₂S (961.23): berechnet C, 54.98; H, 4.40; S, 3.34; gefunden C, 54.50; H, 4.67; S, 3.14.

4.2.2.5. *[[4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan-κ²P,P']-dichloropalladium(II)], [(GemPhos)(PdCl₂)] (5)*

54.5 mg (0.19 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)] werden in 3 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 110 mg (0.19 mmol) 4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan (GemPhos) hinzugefügt. Die rote Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine



Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 120 mg (84 %) des Produkts als gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 8.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.7, 7.2$ Hz, 4H, Ph), 8.05-7.95 (m, 4H, Ph), 7.63-7.50 (m, 12H, Ph), 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, Ph), 6.44 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, 5.0$ Hz, 2H, Ph), 5.92 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$, 2H, Ph), 2.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 2.12-2.07 (m, 4H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **5** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 37.8. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w), 2935 (w), 2860 (w), 1571 (w), 1480 (m), 1434 (s), 1399 (m), 1313 (w), 1262 (w), 1185 (m), 1158 (w), 1113 (w), 1089 (s), 1058 (w), 1027 (w), 998 (w), 956 (w), 916 (m), 874 (w), 843 (m), 802 (m), 761 (s), 745 (s), 720 (w), 694 (vs), 620 (w), 601 (w), 553 (s), 524 (vs), 511 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3079 (w), 3060 (s), 3003 (w), 2957 (m), 2911 (m), 2861 (m), 1586 (s), 1551 (w), 1466 (w), 1439 (w), 1191 (m), 1160 (w), 1091 (w), 1065 (w), 1032 (m), 1003 (vs), 917 (w), 875 (w), 842 (w), 821 (w), 691 (w), 679 (w), 619 (w), 603 (w), 493 (w), 475 (w), 309 (vs), 294 (m), 261 (w), 251 (w), 233 (w), 192 (vs), 164 (s). – $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (771.99): berechnet C, 62.23; H, 4.70; gefunden C, 62.39; H, 4.80.

4.2.2.6. *[[4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan- $\kappa^2\text{P,P}'$]- [dichloroplatin(II)]], [(GemPhos)(PtCl₂)] (6)*

71.4 mg (0.19 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II)] werden in 3 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 110 mg (0.19 mmol) 4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 130 mg (81 %) des Produkts als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 8.24-8.14 (m, 4H, Ph), 8.06-7.97 (m, 4H, Ph), 7.61-7.50 (m, 12H, Ph), 6.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, Ph), 6.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8, 4.6$ Hz, 2H, Ph), 6.07 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.3$, 2H, Ph), 2.94-2.86 (m, 2H, CH_2), 2.74-2.68 (m, 2H, CH_2), 2.30-2.24 (m, 2H, CH_2), 2.15-2.08 (m, 2H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **6** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 15.9 (s), 15.9 (d, $^1J_{\text{PtP}} = 3656$ Hz). – ^{195}Pt -NMR (86.02 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = -4575 (t, $^1J_{\text{PtP}} = 3656$ Hz). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (w), 2934 (w), 2860 (w), 1572 (w), 1480



(m), 1435 (s), 1399 (m), 1312 (w), 1184 (m), 1157 (w), 1115 (w), 1090 (s), 1058 (w), 1028 (w), 999 (w), 956 (w), 917 (m), 875 (w), 844 (m), 820 (w), 761 (s), 746 (s), 722 (w), 694 (vs), 620 (w), 603 (w), 554 (m), 541 (vs), 527 (s), 515 (w). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3167 (w), 3140 (w), 3081 (w), 3061 (s), 3003 (w), 2957 (m), 2860 (w), 1587 (s), 1463 (w), 1441 (w), 1194 (m), 1160 (w), 1093 (w), 1029 (m), 1003 (vs), 916 (w), 843 (w), 822 (w), 699 (w), 680 (w), 619 (w), 604 (w), 477 (w), 315 (s), 295 (m), 263 (w), 236 (w), 192 (s), 174 (s). – C₄₀H₃₄Cl₂P₂Pt·0.5H₂O (851.64): berechnet C, 56.41; H, 4.14; gefunden C, 56.32; H, 4.32.

4.2.3. Darstellung von dppxa und seiner Komplexe

4.2.3.1. *m-N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa)

0.66 mL (681 mg, 5 mmol) *m*-Xylylendiamin und 2.8 mL (2.02 g, 20 mmol) Triethylamin werden in 50 mL DCM gelöst. Zu dieser Lösung werden 3.6 mL (4.41 g, 20 mmol) Chlorodiphenylphosphan in 10 mL DCM unter Rühren bei 0 °C binnen 30 min zugetropft. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein farbloser Rückstand verbleibt. Dieser wird dreimal mit je 10 mL THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und dreistündigem Trocknen im Ölpumpenvakuum werden 4.06 g (93 %) des farblosen Produkts erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41-7.33 (m, 16H, Ph), 7.33-7.25 (m, 24H, Ph), 6.87 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.63 (dd, ³J_{HH} = 7.7, 1.3 Hz, 2H, CH), 6.04 (s, 1H, CH), 4.30 (t, ³J_{PH} = 10.5 Hz, 4H, CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.6(Ph), 139.4 (Ph), 133.1 (Ph), 132.9 (Ph), 132.8 (Ph), 128.7 (Ph), 128.1 (Ph), 127.0 (Ph), 55.9 (CH₂). – ³¹P{¹H}-NMR (121.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 59.5. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3047 (w), 2898 (w), 2864 (w), 1586 (w), 1478 (m), 1432 (m), 1347 (w), 1308 (w), 1181 (w), 1162 (w), 1090 (m), 1034 (m), 1013 (w), 982 (m), 894 (w), 875 (m), 822 (s), 795 (m), 740 (vs), 693 (vs), 624 (w), 613 (w), 571 (w), 558 (w), 519 (m). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051 (m), 1586 (m), 1180 (w), 1156 (w), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (s), 671 (w), 618 (w), 266 (w), 218 (m), 210 (m). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 872 ([M]⁺, <1), 688 ([M - PPh₂]⁺, <1), 504 ([M - N(PPh₂)₂]⁺, 1), 386 ([N(PPh₂)₂]⁺, 75), 183 ([PPh₂]⁺, 91), 106 ([C₈H₉]⁺, 48), 77 ([Ph]⁺, 64). – C₅₆H₄₈N₂P₄ (872.89): berechnet C, 77.05; H, 5.54; N, 3.21; gefunden C, 76.82; H, 5.80; N, 3.28.



4.2.3.2. $[\mu\text{-}\{m\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin-}\kappa P:\kappa P':\kappa P'':\kappa P'''}\text{-tetrakis}\{\text{chlorogold(II)}\}], [(dppxa)(AuCl)_4]$ (7)

321 mg (1.00 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] und 218 mg (0.25 mmol) *m-N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa) werden in 25 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 10 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 4.06 g (90 %) des Produkts als farbloses Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen von CHCl_3 gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.84-7.64 (m, br, 16H, Ph), 7.64-7.40 (m, br, 20H, Ph), 6.46-6.39 (m, br, 1H, Ph), 6.28-6.18 (m, br, 1H, Ph), 6.07-5.94 (m, br, 2H, Ph), 4.78-4.54 (m, br, 4H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **7** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 78.8. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (m), 1480 (w), 1435 (m), 1310 (w), 1260 (s), 1154 (w), 1097 (vs), 1015 (vs), 878 (w), 797 (vs), 746 (m), 689 (s), 580 (w), 535 (m). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (m), 2910 (m), 1586 (m), 1186 (w), 1161 (w), 1101 (w), 1027 (m), 1000 (s), 705 (w), 618 (w), 331 (m), 264 (m), 193 (w). – FAB-MS: m/z (%) = 1767 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 100), 1534 ($[\text{M} - (\text{AuCl}_2)]^+$, 24), 1117 ($[\text{M} - (\text{PPh}_2\text{Au}_2\text{Cl}_3)]^+$, 28). – $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1972.43): berechnet C, 35.32; H, 2.66; N, 1.42; gefunden C, 34.93; H, 3.44; N, 1.08.

4.2.3.3. $[\mu\text{-}\{m\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin-}\kappa^2 P,P':\kappa^2 P'',P'''}\text{-bis}\{\text{dichloropalladium(II)}\}], [(dppxa)(PdCl_2)_2]$ (8)

143 mg (0.50 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)] werden in 5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 218 mg (0.25 mmol) *m-N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 230 mg (75 %) des Produkts als gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 7.77-7.62 (m, 24H, Ph), 7.61-7.51 (m, 16H, Ph), 6.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH), 5.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 2H, CH), 5.58 (s, 1H, CH) 4.13 (t, $^3J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, 4H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **8** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 30.9. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w), 3001 (w), 2913 (w), 1480 (m), 1434 (s), 1306 (m), 1184 (w), 1162 (m), 1098 (vs), 1053 (s), 1023 (m), 991 (s), 894 (m), 842 (m), 801 (s), 749 (s), 720 (m), 690 (vs), 659 (m), 567 (m), 509 (s). – FAB-MS: m/z (%) = 1193 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 100), 1156 ($[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 62), 1120 ($[\text{M} - 3\text{Cl}]^+$, 50). – $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_4\text{Pd}_2 \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (1344.74): berechnet C, 52.70; H, 4.27; N, 2.08; S, 3.58; gefunden C, 52.40; H, 4.18; N, 2.07; S, 2.97.

4.2.3.4. $[\mu\text{-}\{m\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin-}\kappa^2\text{P,P}'\text{:}\kappa^2\text{P}'',\text{P}'''\text{-bis(dichloroplatin(II))}\}, [(dppxa)(\text{PtCl}_2)_2]$ (9**)**

112 mg (0.30 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II)] werden in 3 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 131 mg (0.15 mmol) *m-N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)-xylylendiamin (dppxa) hinzugefügt. Die schwach gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 148 mg (70 %) des Produkts als schwach gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 7.74-7.59 (m, 24H, Ph), 7.58-7.51 (m, 16H, Ph), 5.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH), 5.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, CH), 5.56 (s, 1H, CH) 4.05 (t, $^3J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, 4H, CH_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **9** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 16.7 (s), 16.7 (d, $^1J_{\text{PtP}} = 3286$ Hz). – ^{195}Pt -NMR (86.02 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = -4032 (t, $^1J_{\text{PtP}} = 3286$ Hz). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3058 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1480 (w), 1457 (w), 1434 (s), 1306 (m), 1264 (w), 1183 (w), 1162 (m), 1100 (vs), 1053 (s), 1024 (m), 990 (s), 950 (w), 893 (m), 839 (s), 798 (s), 748 (s), 721 (s), 691 (vs), 661 (s), 574 (s), 518 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060 (s), 3006 (w), 2909 (m), 1587 (s), 1186 (w), 1161 (w), 1101 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 617 (w), 580 (w), 331 (w) 302 (m), 270 (w), 232 (w), 217 (m), 193 (m). – FAB-MS: m/z (%) = 1405 ($[\text{M}]^+$, 5), 1370 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 100). – $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2 \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (1522.06): berechnet C, 46.56; H, 3.77; N, 1.84; S, 3.16; gefunden C, 46.54; H, 3.68; N, 1.84; S, 2.61.



4.2.4. Darstellung der heteroleptischen Gold(I)-Komplexe

4.2.4.1. $\{[3-(2-(\text{Diphenylphosphino})\text{phenyl})-1H\text{-pyrazol-}\kappa\text{P}]\text{-}\{\text{chlorogold(I)}\}\}$, $[(\text{Hph3py})(\text{AuCl})]$ (10)

321 mg (1.00 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] und 328 mg (1.00 mmol) 3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol (Hph3py) werden in 25 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 10 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 510 mg (90 %) des Produkts als farblores Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77-7.39 (m, 15H, Ph, Pyrazol-5-H), 7.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.8, 7.8$ Hz, 1H, Pyrazol-4-H), 6.32 (s, br, 1H, NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 134.5 (Pyrazol-1-C), 134.3 (Pyrazol-3-C), 132.1 (Ph), 132.0 (Ph), 131.8 (Ph), 130.2 (Ph), 129.3 (Ph), 129.2 (Ph), 128.8 (Ph), 128.7 (Ph), 128.3 (Ph), 127.5 (Ph), 107.8 (Pyrazol-2-C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 28.4. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3234 (m), 3126 (w), 1585 (w), 1540 (w), 1477 (m), 1432 (s), 1357 (w), 1299 (w), 1261 (w), 1188 (m), 1098 (s), 1043 (m), 999 (w), 953 (m), 873 (w), 786 (s), 759 (vs), 707 (m), 690 (vs), 603 (m), 549 (vs), 532 (m), 509 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3140 (w), 3055 (s), 2948 (w), 2910 (w), 2858 (w), 1588 (s), 1525 (w), 1497 (w), 1441 (w), 1351 (w), 1298 (w), 1185 (w), 1161 (w), 1101 (w), 1040 (m), 1029 (m), 1000 (s), 698 (w), 656 (w), 618 (w), 358 (w), 330 (w) 243 (w). – FAB-MS: m/z (%) = 560 ($[\text{M}]^+$, 4), 525 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 32), 327 ($[\text{M} - \text{AuCl}]^+$, 44). – $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AuClN}_2\text{P} \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (604.85): berechnet C, 45.67; H, 3.50; N, 4.63; S, 2.65; gefunden C, 45.46; H, 3.51; N, 4.59; S, 2.84.

4.2.4.2. $\{[5-(4-(\text{Diphenylphosphino})\text{phenyl})-1H\text{-pyrazol-}\kappa\text{P}]\text{-}\{\text{chlorogold(I)}\}\}$, $[(\text{Hph5py})(\text{AuCl})]$ (11)

160 mg (0.50 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] und 164 mg (0.50 mmol) 5-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol (Hph5py) werden in 10 mL DCM unter Rühren



gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 255 mg (91 %) des Produkts als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, $\text{Ph}_2\text{P-}o\text{-Ph}$), 7.73 (s, br, 1H, Pyrazol-3-*H*), 7.63-7.49 (m, 13H, Ph, NH), 6.75 (s, br, 1H, Pyrazol-4-*H*). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 135.3 (Pyrazol-1-C), 134.7 (Pyrazol-3-C), 134.3 (Ph), 134.1 (Ph), 132.1 (Ph), 129.4 (Ph), 129.3 (Ph), 129.0 (Ph), 128.8 (Ph), 128.2 (Ph), 128.0 (Ph), 126.5 (Ph), 103.7 (Pyrazol-2-C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 32.7. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3268 (m), 3043 (w), 1604 (m), 1559 (w), 1533 (w), 1506 (w), 1482 (w), 1462 (w), 1434 (m), 1403 (m), 1330 (w), 1303 (w), 1291 (w), 1262 (w), 1178 (m), 1100 (s), 1043 (m), 1026 (w), 997 (w), 950 (s), 929 (w), 848 (m), 828 (m), 773 (vs), 748 (w), 736 (vs), 714 (m), 690 (vs), 634 (w), 605 (s), 557 (vs), 531 (s), 521 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (m), 2926 (m), 1604 (vs), 1586 (m), 1526 (m), 1449 (m), 1346 (w), 1305 (w), 1190 (w), 1098 (m), 1074 (w), 1027 (m), 999 (s), 943 (m), 715 (w), 333 (w), 252 (vs), 181 (m). – FAB-MS: m/z (%) = 525 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 40), 328 ($[\text{M} - \text{AuCl}]^+$, 7). – $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AuClN}_2\text{P}$ (560.77): berechnet C, 44.98; H, 3.06; N, 5.00; gefunden C, 44.92; H, 3.06; N, 4.81.

4.2.4.3. ***[[N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin-κP]-chlorogold(I)], [(Hpyypa)(AuCl)] (12)***

160 mg (0.50 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] und 178 mg (0.50 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hpyypa) werden in 10 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 271 mg (92 %) des Produkts als farbloses Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.70 (s, br, 1H, NH), 8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, Pyridin-3-*H*), 8.00-7.83 (m, 8H, Ph, Pyridin-6-*H*), 7.66-7.49 (m, 6H, Ph, Pyrimidin-6-*H*), 7.48-



7.40 (m, 1H, Pyrimidin-5-*H*). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.4 (Ar), 152.4 (Ar), 148.9 (Ar), 138.1 (Ar), 132.8 (Ar), 132.7 (Ar), 132.6 (Ar), 131.1 (Ar), 130.1 (Ar), 129.5 (Ar), 129.3 (Ar), 126.1 (Ar), 123.0 (Ar). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.6. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w), 2963 (w), 2847 (w), 1577 (m), 1549 (s), 1483 (w), 1463 (s), 1436 (w), 1417 (s), 1314 (w), 1260 (s), 1202 (w), 1103 (vs), 1019 (s), 957 (s), 873 (m), 849 (m), 799 (s), 782 (vs), 758 (s), 746 (m), 737 (m), 691 (vs), 648 (s), 616 (m), 537 (vs), 510 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (m), 1588 (s), 1491 (w), 1416 (w), 1312 (m), 1104 (w), 1045 (w), 1028 (w), 997 (s), 742 (w), 617 (w), 334 (m), 281 (w), 266 (w), 229 (m), 205 (w). – FAB-MS: m/z (%) = 589 ($[\text{M}]^+$, 12), 553 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 26), 355 ($[\text{M} - \text{AuCl}]^+$, 3). – $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AuClN}_4\text{P}$ (588.78): berechnet C, 42.84; H, 2.91; N, 9.52; gefunden C, 42.41; H, 2.92; N, 9.10.

4.2.4.4. ***[{N-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin-κP}- {chlorogold(I)}], [(Hphpya)(AuCl)] (13)***

160 mg (0.50 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] und 178 mg (0.50 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin (Hphpya) werden in 10 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 267 mg (91 %) des Produkts als farbloses Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, Ph), 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 2H, Ph), 7.64-7.47 (m, 11H, Ph, Pyrimidin-5-*H*, Pyrimidin-6-*H*). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **13** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 57.2. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3066 (w), 2963 (w), 2853 (w), 1580(m), 1550 (s), 1499 (w), 1470 (s), 1436 (m), 1414 (s), 1317 (w), 1261 (s), 1209 (w), 1185 (w), 1103 (vs), 1026 (s), 950 (s), 870 (m), 797 (s), 755 (s), 692 (s), 684 (s), 628 (m), 536 (vs), 511 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (m), 1588 (s), 1505 (w), 1480 (w), 1338 (w), 1296 (w), 1167 (w), 1099 (w), 1040 (m), 1027 (w), 1000 (s), 934 (m), 701 (w), 653 (w), 618 (w), 366 (w), 327 (w), 288 (w), 246 (w), 225 (w). – FAB-MS: m/z (%) =



588 ($[M]^+$, 2), 552 ($[M - Cl]^+$, 4). – $C_{22}H_{18}AuClN_3P \cdot 0.25CH_2Cl_2$ (609.02): berechnet C, 43.88; H, 3.06; N, 6.90; gefunden C, 43.81; H, 3.26; N, 6.47.

4.2.5. Darstellung der homoleptischen Gold(I)-Komplexe

4.2.5.1. *[Bis{3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol-κP}-gold(I)]-perchlorat, [(Hph3py)₂Au]ClO₄ (14)*

236 mg (0.50 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat und 328 mg (1.00 mmol) 3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol (Hph3py) werden in 25 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 10 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 381 mg (80 %) des Produkts als farblores Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

1H -NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.79 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H, Pyrazol-5-*H*), 7.64 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, Ph₂P-Phenyl-6-*H*), 7.61-7.46 (m, 14H, Ph), 7.46-7.34 (m, 12H, Ph), 6.97 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H, Pyrazol-4-*H*), 6.23 (s, br, 2H, NH). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **14** war das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.48 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 41.2. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3268 (m), 3136 (w), 3051 (w), 2963 (w), 1586 (w), 1561 (w), 1480 (m), 1435 (s), 1295 (m), 1259 (m), 1183 (m), 1080 (vs), 1039 (m), 998 (m), 947 (m), 880 (m), 795 (s), 766 (m), 751 (s), 729 (s), 691 (vs), 622 (s), 600 (w), 528 (vs), 503 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3066 (m), 2907 (w), 1589 (vs), 1490 (m), 1436 (m), 1419 (w), 1314 (s), 1106 (m), 1046 (w), 1027 (m), 997 (vs), 931 (m), 739 (w), 707 (w), 617 (w), 337 (w), 266 (w), 230 (w). – ESI-MS (DCM): $m/z = 853.16$ ($[(Hph3py)_2Au]^+$), 284.51 ($[(Hph3py)_2Au]_3^{9+}$). – $C_{42}H_{34}AuClN_4O_4P \cdot 2CH_2Cl_2$ (1122.98): berechnet C, 47.06; H, 3.41; N, 4.99; gefunden C, 47.44; H, 4.11; N, 4.54.



4.2.5.2. [Bis{N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin-κP}-gold(I)]perchlorat, [(Hpypya)₂Au]ClO₄ (15)

118 mg (0.25 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat und 178 mg (0.50 mmol) N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hpypya) werden in 10 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 212 mg (84 %) des Produkts als farbloses Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

¹H-NMR (400.30 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 8.68 (s, br, 2H, Pyridin-6-*H*), 8.59 (s, br 2H, Pyridin-3-*H*), 8.14 (s, br, 2H, Pyrimidin-6-*H*), 7.89-7.75 (m, 10H, Ph), 7.72-7.54 (m, 16H, Ph, NH), 7.48 (s, br, 2H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **15** war das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht auswertbar. – ³¹P{¹H}-NMR (162.04 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 66.9. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 1717 (w), 1670 (w), 1577 (s), 1553 (s), 1465 (s), 1436 (m), 1419 (m), 1316 (w), 1261 (m), 1200 (w), 1104 (s), 1084 (vs), 998 (w), 960 (m), 879 (w), 850 (w), 784 (s), 743 (m), 691 (vs), 649 (m), 621 (s), 512 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3066 (s), 2907 (w), 1589 (vs), 1490 (m), 1436 (m), 1419 (w), 1314 (s), 1242 (w), 1202 (w), 1106 (m), 1046 (w), 1027 (m), 997 (vs), 931 (m), 739 (w), 707 (w), 617 (w), 338 (w), 266 (w), 231 (m). – ESI-MS (DCM): *m/z* = 909.17 ([{(Hpypya)₂Au}]⁺), 553.08 ([{(Hpypya)Au}]⁺), 454.59 ([{(Hpypya)₂Au}]²⁺), 303.18 ([{(Hpypya)₂Au}]₃⁹⁺), 303.08 ([{(Hpypya)₂Au}]³⁺). – C₄₂H₃₄AuClN₈O₄P₂ · 0.5CH₂Cl₂ (1051.60): berechnet C, 48.54; H, 3.35; N, 10.66; gefunden C, 48.50; H, 3.59; N, 10.24.

4.2.5.3. [Bis{N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin-κP}-gold(I)]perchlorat, [(Hphpya)₂Au]ClO₄ (16)

118 mg (0.25 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat und 178 mg (0.50 mmol) N-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin (Hphpya) werden in 10 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je



5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 199 mg (79 %) des Produkts als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400.30 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 8.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2H, Pyrimidin-6-*H*), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, Pyrimidin-*m*-Ph), 7.78-7.55 (m, 30H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **16** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.04 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 66.6. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (m), 1581 (m), 1553 (m), 1501 (w), 1472 (m), 1437 (w), 1412 (m), 1311 (w), 1259 (s), 1084 (vs), 1016 (vs), 951 (m), 876 (w), 795 (vs), 749 (m), 689 (s), 623 (m), 510 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (s), 1600 (vs), 1585 (s), 1501 (m), 1411 (w), 1313 (m), 1287 (m), 1162 (w), 1106 (m), 1029 (m), 1002 (vs), 932 (m), 732 (w), 705 (w), 616 (w), 337 (w), 300 (w), 262 (w), 225 (w). – ESI-MS (DCM): $m/z = 907.20$ ($[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^+$), 302.41 ($[(\text{Hphpya})_2\text{Au}]^{3+}$). – $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{AuClN}_6\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1092.09): berechnet C, 49.49; H, 3.51; N, 7.70; gefunden C, 49.04; H, 3.92; N, 7.01.

4.2.5.4. Darstellung von [Bis- $\{N$ -(Diphenylphosphino)anilin- κP }-gold(I)]-perchlorat, $[(\text{Hdppa})_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**17**)

236 mg (0.50 mmol) [Bis(tetrahydrothiophen)gold(I)]perchlorat und 277mg (1.00 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)anilin (Hdppa) werden in 20 mL DCM unter Rühren gelöst. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 328 mg (77 %) des Produkts als farbloses Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.86-7.67 (m, 10H, Ph), 7.66-7.43 (m, 14H, Ph), 7.17-7.09 (m, 2H, Ph), 7.02-6.92 (m, 4H, Ph), 6.58 (s, br, 2H, NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 132.7 (Ph), 132.5 (Ph), 130.9 (Ph), 130.5 (Ph), 129.3 (Ph), 128.4 (Ph), 118.9 (Ph), 115.4 (Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 68.2. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3063 (w), 3016 (w), 1598 (m), 1495 (s), 1436 (s), 1401 (m), 1333 (w), 1287 (m), 1232 (m), 1185 (w), 1162 (w), 1094 (vs), 1064 (vs), 997 (m), 927 (s), 796 (w), 746 (vs), 688 (vs), 622 (s), 590 (w), 508 (vs). – ESI-MS (DCM): $m/z = 751.18$ ($[(\text{dppa})_2\text{Au}]^+$), 375.59 ($[(\text{dppa})_2\text{Au}]_2^{4+}$). –



$C_{36}H_{32}AuClN_2O_4P_2$ (851.02): berechnet C, 50.81; H, 3.79; N, 3.29; gefunden C, 50.13; H, 3.90; N, 3.20.

4.2.6. Darstellung der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe

4.2.6.1. *[{N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin- κ^2 N,P}- {dichloropalladium(II)}], [(Hpyppya)(PdCl₂)] (18)*

143 mg (0.50 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)] werden in 5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 178 mg (0.50 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hpyppya) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 165 mg (62 %) des Produkts als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.06 (s, br, 1H, NH), 8.40-8.26 (m, 6H, Ph, Pyridin-3-H, Pyridin-6-H), 8.15 (dd, ³J_{HH} = 13.6, 7.4 Hz, 1H, Pyridin-5-H), 7.84 (s, br, 1H, Pyrimidin-6-H), 7.63-7.45 (m, 8H, Ph, Pyridin-4-H, Pyrimidin-5-H). – ¹³C{¹H}-NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **18** war das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht auswertbar. – ³¹P{¹H}-NMR (121.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 72.0. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2921 (m), 2852 (w), 2807 (w), 2535 (w), 1593 (s), 1550 (s), 1495 (vs), 1465 (vs), 1436 (m), 1404 (m), 1328 (m), 1306 (m), 1285 (w), 1261 (w), 1219 (m), 1108 (s), 1047 (vs), 1017 (vs), 956 (s), 858 (s), 795 (s), 766 (s), 751 (m), 708 (m), 690 (s), 650 (w), 635 (m), 541 (vs), 510 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (s), 2994 (w), 2911 (m), 1592 (vs), 1495 (w), 1467 (w), 1409 (m), 1330 (vs), 1307 (w), 1269 (w), 1223 (w), 1108 (m), 1038 (s), 1020 (s), 997 (vs), 959 (w), 754 (w), 705 (m), 674 (s), 616 (w), 543 (w), 383 (w), 346 (m), 310 (w), 278 (w). – FAB-MS: m/z (%) = 497 ([M - Cl]⁺, 100), 461 ([M - 2Cl]⁺, 16). – C₂₁H₁₇Cl₂N₄PPd·2C₂H₆OS (689.95): berechnet C, 43.52; H, 4.24; N, 8.12; S, 9.29; gefunden C, 43.80; H, 4.26; N, 7.95, S, 9.09.

4.2.6.2. *[{N-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin- κ^2 N,P}- {dichloropalladium(II)}], [(Hphpya)(PdCl₂)] (19)*

143 mg (0.50 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)] werden in 5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 178 mg (0.50 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-



amin (Hphpya) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 221 mg (83 %) des Produkts als gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.63 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, 1H, NH), 8.14-7.98 (m, 6H, Ph), 7.72-7.49 (m, 10H, Ph, Pyrimidin-6-H), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H, Pyrimidin-5-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **19** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 64.3. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3004 (w), 2911 (w), 2782 (w), 2682 (w), 1595 (s), 1540 (m), 1483 (m), 1429 (vs), 1334 (m), 1282 (m), 1215 (m), 1143 (w), 1103 (m), 1013 (s), 951 (vs), 848 (w), 835 (w), 787 (w), 765 (s), 752 (m), 709 (m), 687 (vs), 652 (s), 615 (w), 540 (vs), 524 (s). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3058 (s), 3000 (w), 2913 (m), 1594 (vs), 1502 (m), 1370 (w), 1334 (s), 1282 (m), 1216 (w), 1191 (w), 1159 (w), 1144 (w), 1103 (m), 1029 (m), 1016 (m), 1000 (s), 952 (w), 748 (w), 708 (w), 671 (w), 617 (w), 542 (w), 332 (m), 311 (w), 270 (w), 232 (w). – FAB-MS: m/z (%) = 495 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 30), 460 ($[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 28). – $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PPd} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (610.83): berechnet C, 47.19; H, 3.96; N, 6.88; S, 5.25; gefunden C, 47.13; H, 3.80; N, 6.77; S, 5.19.

4.2.6.3. *[[N-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin- $\kappa^2\text{N,P}$]- {dichloroplatin(II)}], [(Hphpya)(PtCl₂)] (20)*

18.7 mg (0.05 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II)] werden in 0.5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 17.8 mg (0.05 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hphpya) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält 24.9 mg (80 %) des Produkts als gelbes Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 8.81 (d, $^3J_{\text{PH}} = 3.1$, 1H, NH), 8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, Pyridin-6-H), 8.01-7.88 (m, 6H, Ph), 7.77-7.57 (m, 9H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **20** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 36.2 (s), 36.2 (d, $^1J_{\text{PtP}} = 3817$ Hz), $^{195}\text{Pt-NMR}$ (86.02 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = -3526 (d, $^1J_{\text{PtP}} = 3817$ Hz). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (m), 2924



(m), 2854 (w), 1733 (w), 1598 (m), 1539 (m), 1505 (w), 1426 (m), 1259 (s), 1089 (vs), 1011 (vs), 957 (w), 792 (vs), 710 (w), 689 (m), 666 (w), 649 (w), 544 (m). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058 (s), 2963 (m), 2906 (s), 1588 (vs), 1494 (w), 1436 (w), 1329 (m), 1107 (w), 1045 (m), 1026 (m), 999 (s), 708 (w), 617 (w), 492 (w), 346 (w), 289 (w), 232 (w), 205 (w).

**4.2.6.4. [*N*-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin- κ^2 N,P]-
{dichloroplatin(II)}, [(Hphpya)(PtCl₂)] (21)**

93.5 mg (0.25 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II)] werden in 5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 88.8 mg (0.25 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin (Hphpya) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 121 mg (78 %) des Produkts als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (300.13 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.06 (d, ³J_{PH} = 6.5 Hz, 1H, NH), 8.10 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, Ph), 8.02 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, Ph), 7.98 (d, ³J_{HH} = 7.1, 2H, Ph), 7.66-7.51 (m, 10H, Ph, Pyrimidin-6-*H*), 7.35 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, Pyrimidin-5-*H*). – ¹³C{¹H}-NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **21** war das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht auswertbar. – ³¹P{¹H}-NMR (121.48 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 36.1 (s), 36.1 (d, ¹J_{PtP} = 3841 Hz). – ¹⁹⁵Pt-NMR (64.30 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = -3538 (d, ¹J_{PtP} = 3841 Hz). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3027 (w), 2963 (w), 2908 (w), 2784 (w), 2699 (w), 1601 (s), 1540 (s), 1484 (m), 1431 (vs), 1334 (w), 1275(m), 1261 (m), 1217 (m), 1187 (w), 1146 (w), 1105 (s), 1013 (vs), 949 (s), 801 (m), 764 (s), 712 (s), 686 (vs), 655 (s), 616 (w), 546 (vs), 532 (vs). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058 (m), 2999 (w), 2913 (m), 1597 (vs), 1505 (m), 1441 (w), 1375 (w), 1335 (s), 1284 (w), 1218 (w), 1192 (w), 1160 (w), 1147 (w), 1106 (w), 1088 (w), 1024 (m), 1001 (s), 951 (w), 748 (w), 705 (w), 671 (w), 617 (w), 340 (w), 287 (w), 214 (w). – FAB-MS: *m/z* (%) = 584 ([M - Cl]⁺, 2), 550 ([M - 2Cl]⁺, 2). – C₂₂H₁₈Cl₂N₃PPt·C₂H₆OS (699.49): berechnet C, 41.21; H, 3.46; N, 6.01; S, 4.58; gefunden C, 41.00; H, 3.37; N, 5.79; S, 4.45.



4.2.6.5. $\{[N-(\text{Diphenylphosphino})-4-(\text{pyridin-2-yl})\text{pyrimidin-2-amin-}\kappa^3\text{N,N',P}\}\text{-}\{chloropalladium(II)\}\}\{dichloroaurat(I)\}, [(Hpyppya)(PdCl)]\{AuCl_2\}$ (22**)**

143 mg (0.50 mmol) [Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II)] werden in 5 mL DMSO gelöst. Unter Rühren werden 178 mg (0.50 mmol) *N*-(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (Hpyppya) hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 160 mg (0.50 mmol) [Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)] zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf 100 °C erhitzt und 15 Minuten lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält 337 mg (88 %) des Produkts als gelbes Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM (**22**) bzw. durch langsames Abdampfen von Chloroform (**22a**) gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.04 (s, br, 1H, NH), 8.25-8.10 (m, 4H, Ph), 7.98-7.73 (m, 3H, Pyridin-3-*H*, Pyridin-5-*H*, Pyridin-6-*H*), 7.71-7.37 (m, 9H, Ph, Pyridin-4-*H*, Pyrimidin-5-*H*, Pyrimidin-6-*H*). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **22** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 71.2. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3048 (w), 2963 (w), 1733 (w), 1645 (w), 1591 (m), 1550 (m), 1505 (s), 1464 (m), 1435 (m), 1419 (m), 1331 (m), 1297 (w), 1260 (m), 1216 (m), 1194 (m), 1142 (w), 1103 (s), 1009 (vs), 951 (s), 840 (m), 786 (s), 769 (m), 754 (m), 706 (m), 692 (vs), 636 (m), 536 (vs), 509 (m). – Raman (Festkörper): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w), 2911 (w), 1587 (s), 1477 (m), 1329 (w), 1105 (w), 1037 (w), 1026 (w), 998 (m), 346 (w), 276 (s). – ESI-MS (DCM): m/z = 499.00 ($[(Hpyppya)(PdCl)]^+$). – $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AuCl}_3\text{N}_4\text{PPd}\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (844.24): berechnet C, 32.72; H, 2.75; N, 6.64; S, 3.80; gefunden C, 32.30; H, 3.01; N, 6.05; S, 3.96.

4.2.7. Synthese von $\{[3-(2-(\text{Diphenylphosphino})\text{phenyl})-1\text{H-pyrazol-}\kappa^2\text{N,P}\}\text{-}\{dichloronickel(II)\}\}, [(Hph3py)(NiCl_2)]$ (23**)**

130 mg (1.00 mmol) Nickeldichlorid und 328 mg (1.00 mmol) 3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1*H*-pyrazol (Hph3py) werden in 25 mL DCM unter Rühren gelöst. Die blasgrüne Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether



gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 389 mg (85 %) des Produkts als violettes Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in DCM gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 7.79-7.55 (m, 2H, Pyrazol-5-*H*, Ph), 7.55-7.22 (m, 9H, Ph), 7.18-7.00 (m, 4H, Ph), 6.98-6.76 (s, br, 1H, Pyrazol-4-*H*), 6.43-6.20 (s, br, 1H, NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund des leichten Paramagnetismus von **23** war das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht auswertbar. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.48 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = -11.7. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3221 (s), 2962 (w), 1653 (w), 1559 (w), 1524 (w), 1498 (w), 1465 (w), 1433 (m), 1374 (w), 1261 (s), 1184 (m), 1098 (vs), 1020 (s), 923 (w), 799 (vs), 764 (s), 745 (s), 731 (m), 694 (vs), 668 (s), 603 (s), 543 (s), 517 (s), 503 (s). – FAB-MS: m/z (%) = 421 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 4), 387 ($[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 10), 327 ($[\text{M} - \text{NiCl}_2]^+$, 22). – $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiP} \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (474.93): berechnet C, 53.61; H, 3.69; N, 5.90; gefunden C, 53.71; H, 3.83; N, 5.77.

4.2.8. Synthese von Bis-[(μ -chloro)-dichloro-{3-(2-(diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol- $\kappa^2\text{N,P}$ }-bis- $\{\mu$ -3-(2-(diphenylphosphino)phenyl)pyrazol-1-id- $\kappa^2\text{N,P}$ - $\kappa\text{N}'$ }-dicobalt(III)][hexachlorocobaltat(II)], [(Hph3py)(ph3py) $_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$][$\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2$] (24**)**

130 mg (1.00 mmol) Cobaltdichlorid und 328 mg (1.00 mmol) 3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1H-pyrazol werden in 25 mL DCM unter Rühren gelöst. Die tiefblaue Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird an Luft filtriert, wobei sich die Lösung grün färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 10 mL Ether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 343 mg (75 %) des Produkts als grünes Pulver.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen von DCM gewonnen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w), 2962 (m), 1588 (w), 1524 (w), 1482 (w), 1463 (w), 1435 (s), 1351 (w), 1261 (s), 1184 (w), 1100 (vs), 1024 (s), 922 (w), 865 (w), 798 (s), 765 (m), 745 (s), 691 (vs), 668 (m), 616 (w), 555 (s), 537 (vs), 518 (s). – ESI-MS (DCM): m/z = 1207.15



$[(\text{Hph3py})(\text{ph3py})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]^+$. – $\text{C}_{126}\text{H}_{98}\text{Cl}_{12}\text{Co}_6\text{N}_{12}\text{P}_6 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2999.88): berechnet C, 51.65; H, 3.49; N, 5.60; gefunden C, 51.90; H, 4.12; N, 5.35.



4.3. Kristallstrukturuntersuchungen

4.3.1. Datensammlung und Verfeinerung

Die Bestimmung der Reflexlagen und -intensitäten erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch ein *STOE IPDS 2* bzw. durch ein *STOE STADIVARI*. Bei beiden wurde eine Mo-Anode (Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und ein nachgeschalteter Graphitmonochromator verwendet. Die zu messenden Kristalle wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops unter Mineralöl ausgesucht und mit etwas Öl in einem kalten Stickstoffstrom an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen lassen sich in folgende Schritte gliedern:

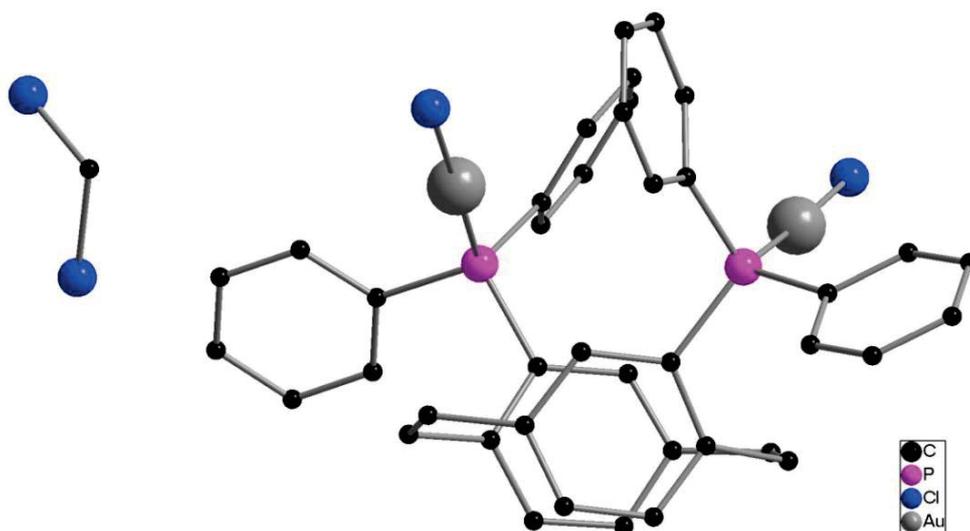
1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 - 1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion und Korrekturen durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
4. Die Strukturbestimmung wurde mit den Programmen *SHELXS*,^[101] *SHELXL*,^[102] *WinGX32*,^[103] *X-STEP32*^[104] und *OLEX2*^[105] auf einem *Intel Core 2 Duo* PC durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mittels direkter oder Patterson-Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen, die Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.
5. Für die Erstellung von Molekülbildern wurde das Programm *Diamond 3.2i* verwendet.^[106]



4.3.2. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

4.3.2.1. $[(\text{PhanePhos})(\text{AuCl})_2] (1)$

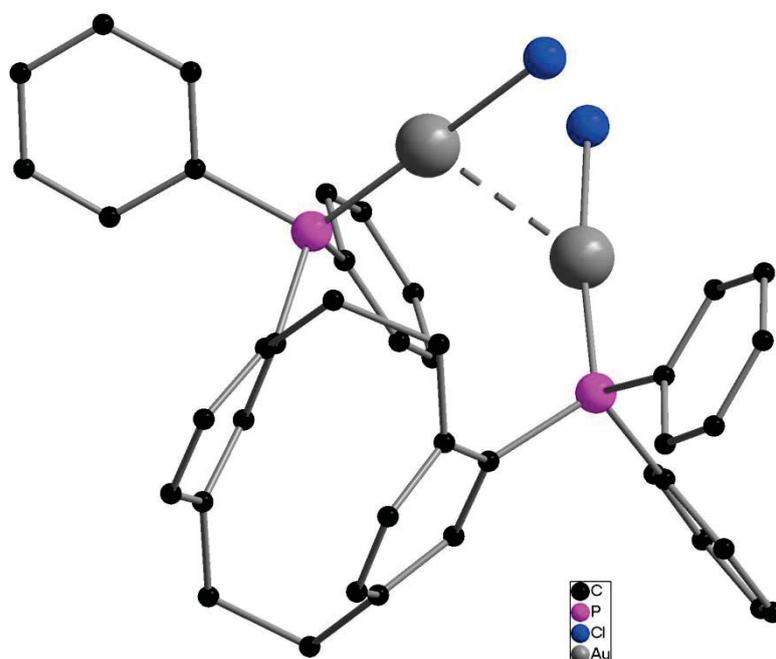
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1126.42
Kristallsystem	orthorhombisch
$a / \text{\AA}$	9.9985(23)
$b / \text{\AA}$	18.3682(5)
$c / \text{\AA}$	20.9049(6)
Zellvolumen / \AA^3	3839.16(18)
Messtemperatur / K	150(2)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	8.05
gemessene Reflexe	96872
unabhängige Reflexe	96872
R_{int}	0.1206
R_1	0.0432
wR_2	0.0870
Goof	1.047
Flack Parameter	0.016(8)





4.3.2.2. $[(\text{GemPhos})(\text{AuCl})_2] (2)$

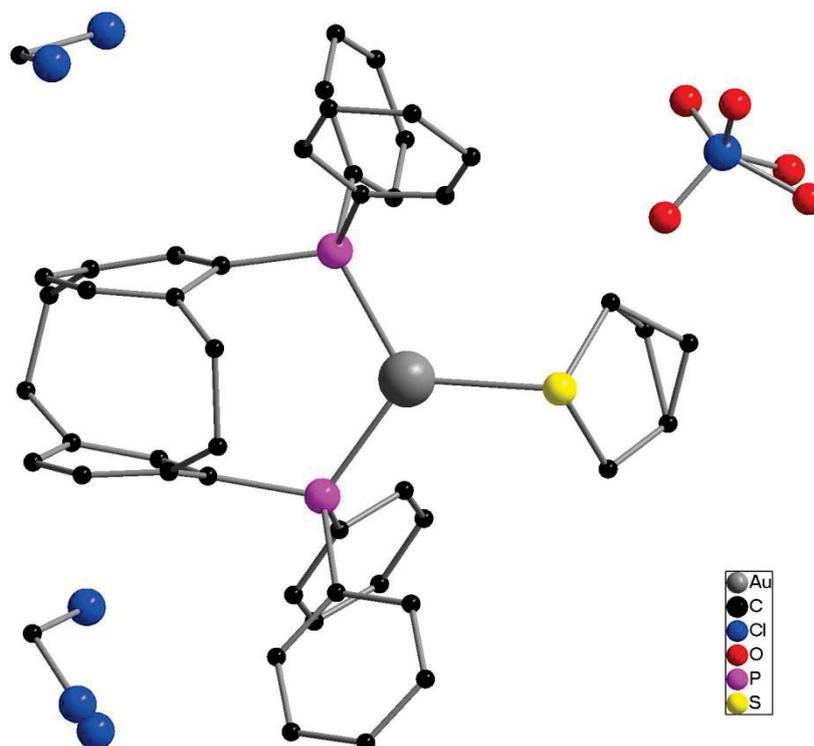
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1041.48
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	11.4706(4)
$b / \text{\AA}$	17.6843(4)
$c / \text{\AA}$	17.3733(6)
$\beta / ^\circ$	90.295(3)
Zellvolumen / \AA^3	3524.13(20)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	8.62
gemessene Reflexe	27624
unabhängige Reflexe	27624
R_{int}	0.0875
R_1	0.0442
wR_2	0.0833
Goof	0.940





4.3.2.3. $[(\text{GemPhos})\text{Au}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (4)

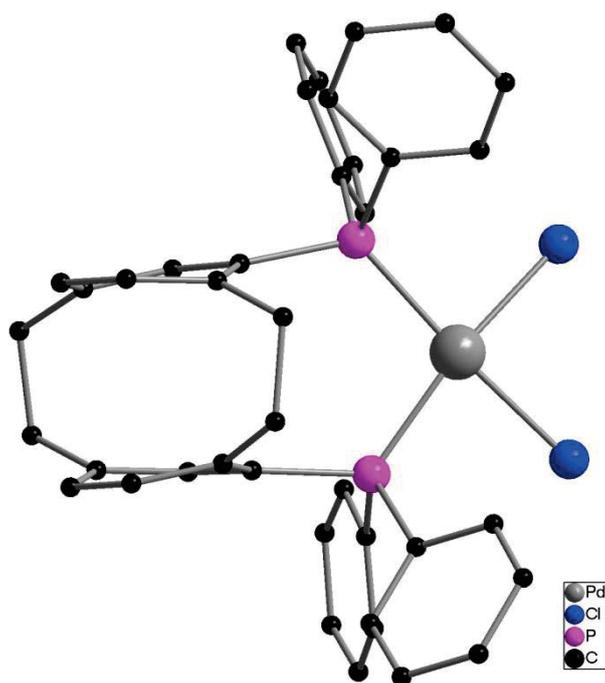
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{AuP}_2\text{S}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1131.04
Kristallsystem	orthorhombisch
a / Å	9.12023(20)
b / Å	21.8982(7)
c / Å	23.0499(7)
Zellvolumen / Å ³	4603.45(22)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	3.641
gemessene Reflexe	33541
unabhängige Reflexe	8558
R_{int}	0.0785
R_1	0.0366
wR_2	0.0667
Goof	0.930





4.3.2.4. $[(\text{GemPhos})(\text{PdCl}_2)] (5)$

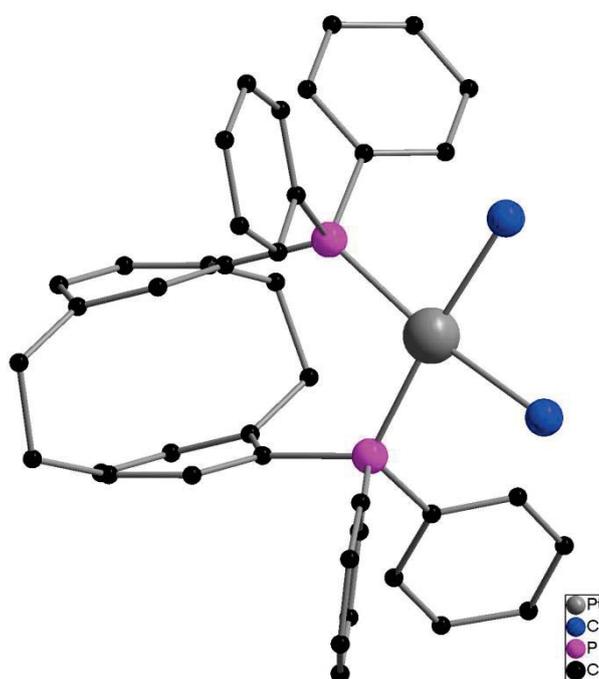
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	753.91
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	9.5468(4)
$b / \text{\AA}$	19.6694(8)
$c / \text{\AA}$	17.9286(9)
$\beta / ^\circ$	100.226(4)
Zellvolumen / \AA^3	3313.2(3)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.847
gemessene Reflexe	27007
unabhängige Reflexe	6180
R_{int}	0.0577
R_1	0.0385
wR_2	0.0772
GooF	0.965





4.3.2.5. $[(\text{GemPhos})(\text{PtCl}_2)]$ (6)

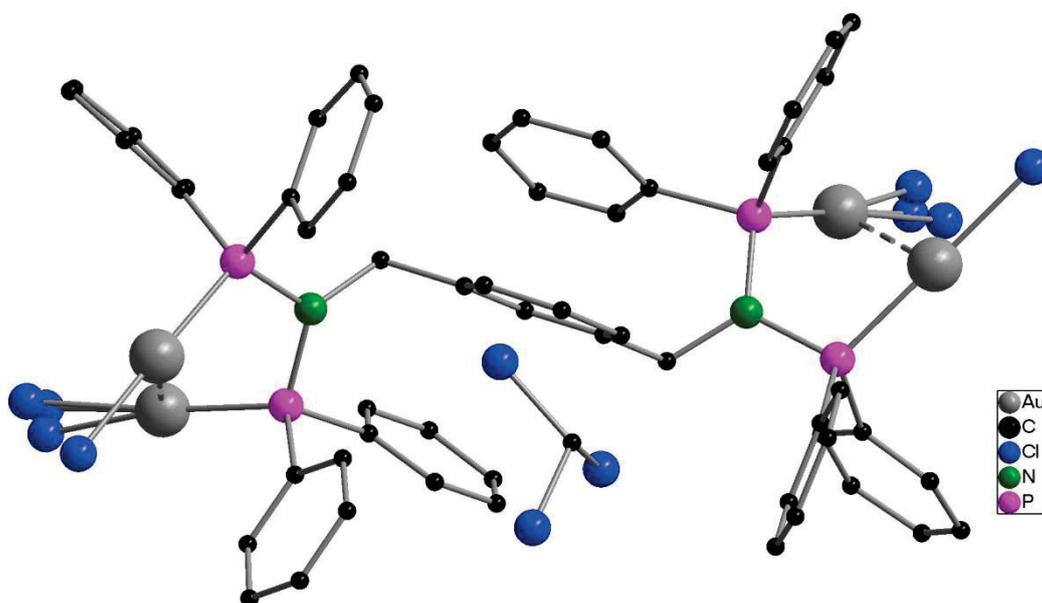
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	842.60
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	9.5299(3)
$b / \text{\AA}$	19.6297(4)
$c / \text{\AA}$	17.8650(5)
$\beta / ^\circ$	100.3791(24)
Zellvolumen / \AA^3	3287.31(16)
Messtemperatur / K	150(2)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	4.558
gemessene Reflexe	28089
unabhängige Reflexe	5954
R_{int}	0.1050
R_1	0.0330
wR_2	0.0558
GooF	0.921





4.3.2.6. $[(dppxa)(AuCl)_4] (7)$

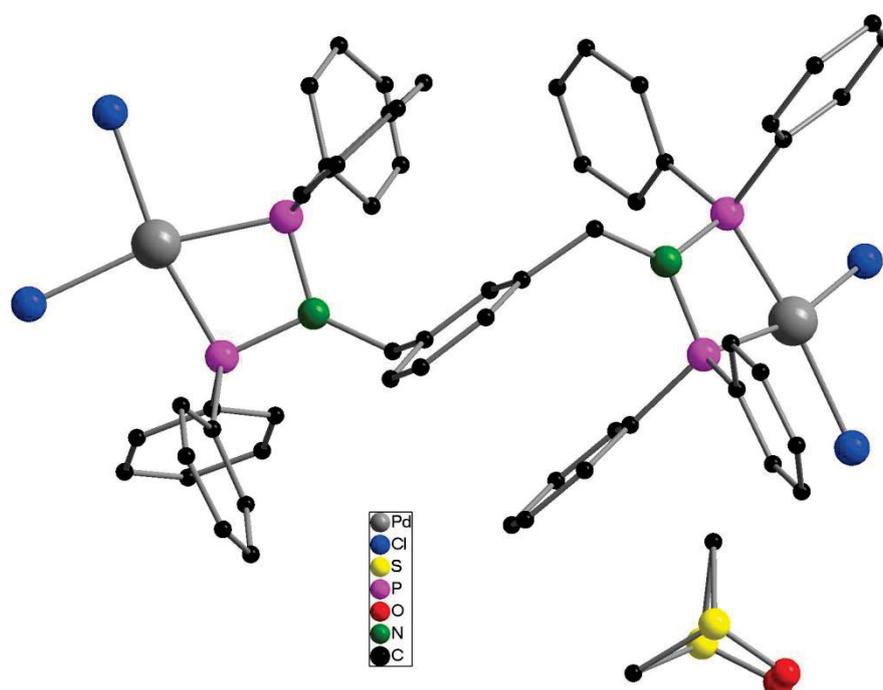
Summenformel	$C_{56}H_{48}Au_4Cl_4N_2P_4 \cdot 2CHCl_3$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	2041.25
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	19.7421(5)
$b / \text{\AA}$	18.1252(6)
$c / \text{\AA}$	20.5701(5)
$\beta / ^\circ$	112.7438(18)
Zellvolumen / \AA^3	6788.3(3)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	9.143
gemessene Reflexe	21679
unabhängige Reflexe	6243
R_{int}	0.0673
R_1	0.0416
wR_2	0.1051
Goof	1.044





4.3.2.7. $[(dppxa)(PdCl_2)_2] (8)$

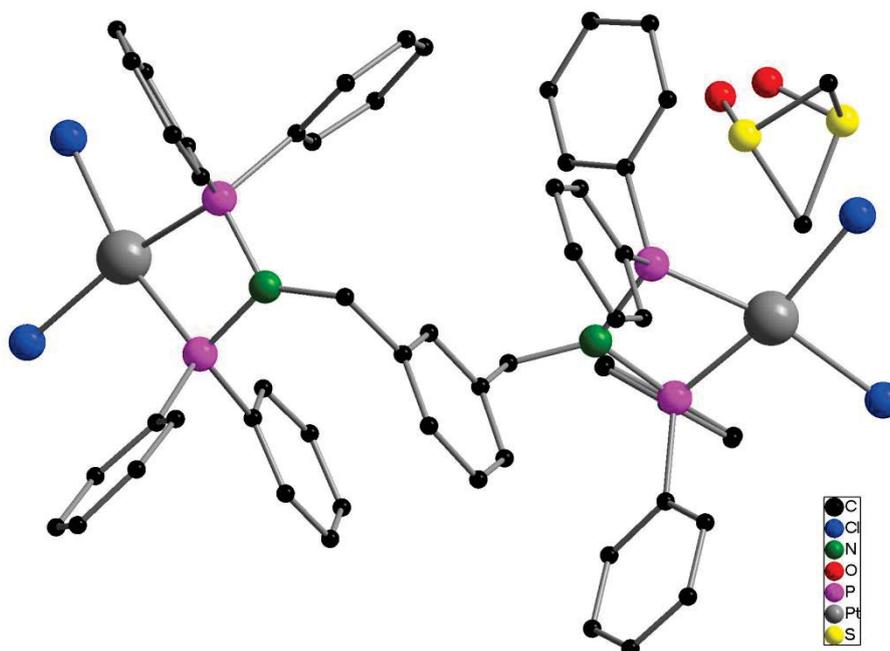
Summenformel	$C_{56}H_{48}Cl_4N_2P_4Pd_2 \cdot C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1305.57
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{Å}$	17.1159(7)
$b / \text{Å}$	16.2598(5)
$c / \text{Å}$	20.7904(8)
$\beta / ^\circ$	96.553(3)
Zellvolumen / Å^3	5748.2(4)
Messtemperatur / K	150(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.001
gemessene Reflexe	65134
unabhängige Reflexe	12547
R_{int}	0.0831
R_1	0.0446
wR_2	0.0976
Goof	1.037





4.3.2.8. $[(dppxa)(PtCl_2)_2] (9)$

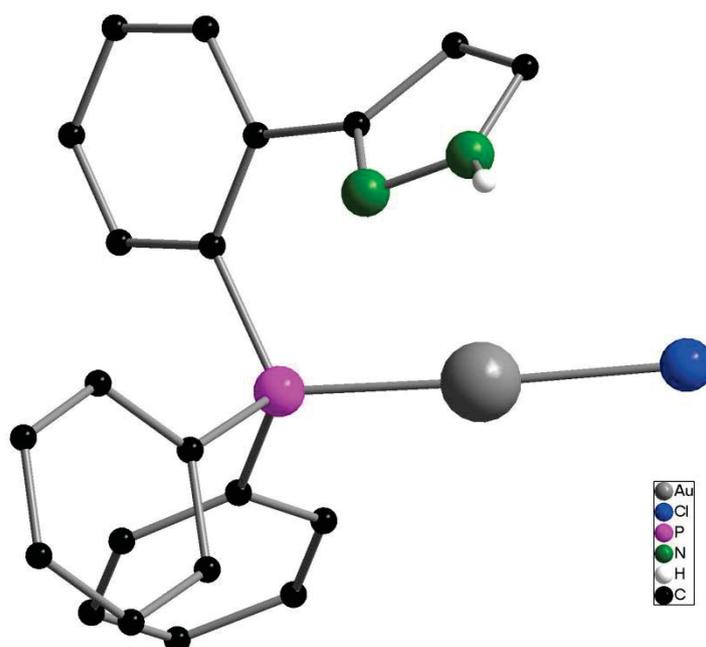
Summenformel	$C_{58}H_{48}Cl_4N_2P_4Pt_2 \cdot C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1482.95
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	17.0745(15)
$b / \text{\AA}$	16.1079(10)
$c / \text{\AA}$	20.6713(17)
$\beta / ^\circ$	96.952(7)
Zellvolumen / \AA^3	5643.5(8)
Messtemperatur / K	173(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	5.334
gemessene Reflexe	50981
unabhängige Reflexe	10205
R_{int}	0.2607
R_1	0.0531
wR_2	0.1404
Goof	0.897





4.3.2.9. $[(Hph3py)(AuCl)]$ (10)

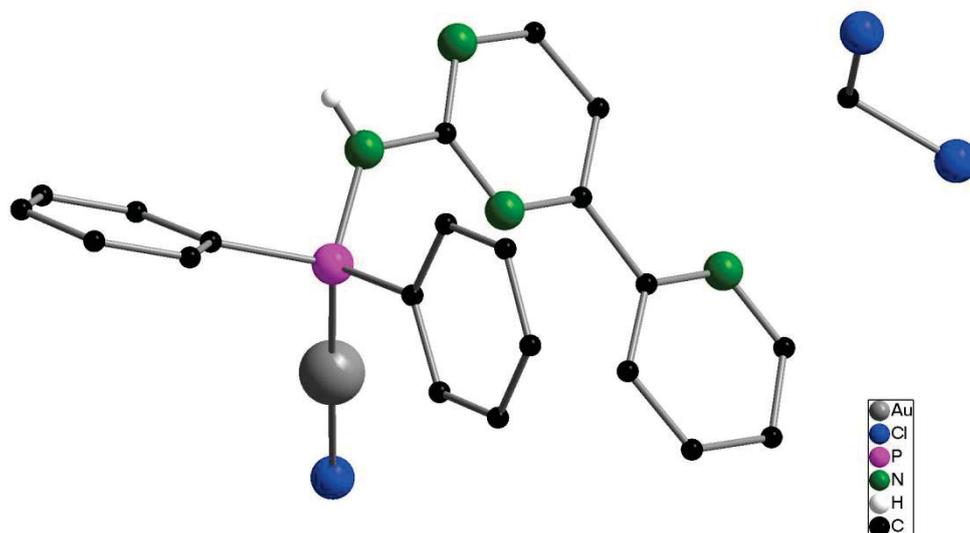
Summenformel	$C_{21}H_{17}AuClN_2P$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	560.75
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	11.5763(5)
$b / \text{\AA}$	12.1434(5)
$c / \text{\AA}$	14.4334(6)
$\beta / ^\circ$	107.456(3)
Zellvolumen / \AA^3	1935.55(14)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	7.828
gemessene Reflexe	10018
unabhängige Reflexe	3506
R_{int}	0.0488
R_1	0.0258
wR_2	0.0584
GooF	1.011





4.3.2.10. [(Hpyrya)(AuCl)] (12)

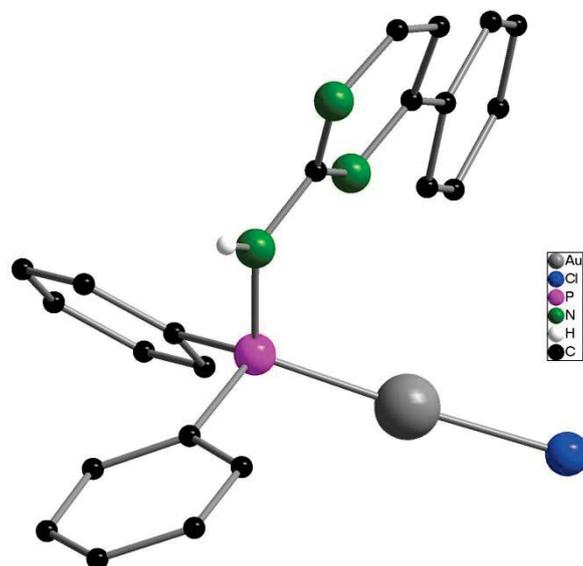
Summenformel	$C_{21}H_{17}AuClN_4P \cdot CH_2Cl_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	673.70
Kristallsystem	triklin
$a / \text{\AA}$	10.0659(4)
$b / \text{\AA}$	11.2041(4)
$c / \text{\AA}$	11.2375(4)
$\alpha / ^\circ$	87.414(3)
$\beta / ^\circ$	71.501(3)
$\gamma / ^\circ$	82.113(3)
Zellvolumen / \AA^3	1190.51(8)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	6.600
gemessene Reflexe	11647
unabhängige Reflexe	4397
R_{int}	0.0376
R_1	0.0196
wR_2	0.0484
Goof	1.075





4.3.2.11. $[(Hphpya)(AuCl)]$ (13)

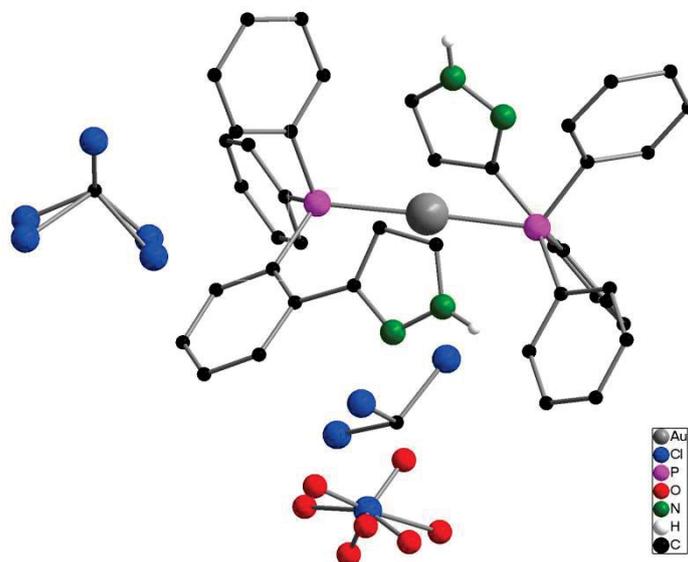
Summenformel	$C_{22}H_{18}AuClN_3P$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	587.78
Kristallsystem	triklin
$a / \text{Å}$	8.8010(4)
$b / \text{Å}$	11.0375(4)
$c / \text{Å}$	11.7633(5)
$\alpha / ^\circ$	74.503(3)
$\beta / ^\circ$	71.796(3)
$\gamma / ^\circ$	77.520(3)
Zellvolumen / Å^3	1035.01(8)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	7.326
gemessene Reflexe	12718
unabhängige Reflexe	5472
R_{int}	0.0365
R_1	0.0235
wR_2	0.0608
Goof	1.079





4.3.2.12. $[(Hph3py)_2Au]ClO_4$ (14)

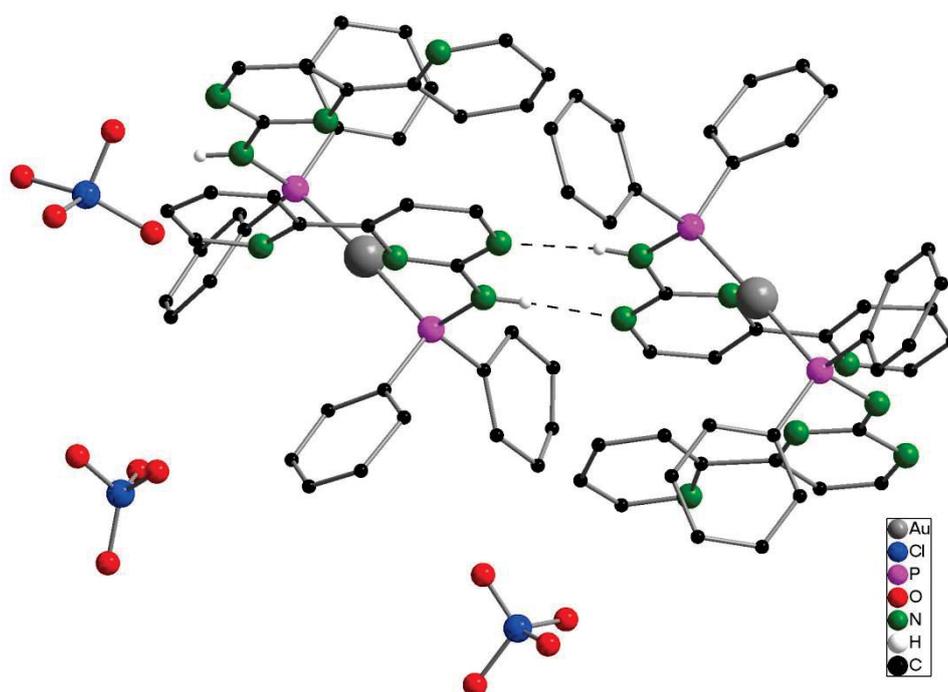
Summenformel	$C_{42}H_{34}AuClN_4O_4P_2 \cdot 2CHCl_3$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1191.82
Kristallsystem	triklin
$a / \text{\AA}$	10.9679(3)
$b / \text{\AA}$	13.2655(3)
$c / \text{\AA}$	18.0039(5)
$\alpha / ^\circ$	91.400(2)
$\beta / ^\circ$	99.377(2)
$\gamma / ^\circ$	103.517(2)
Zellvolumen / \AA^3	2507.54(11)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	3.414
gemessene Reflexe	56654
unabhängige Reflexe	9358
R_{int}	0.0676
R_1	0.0479
wR_2	0.1330
Goof	1.058





4.3.2.13. $[(Hpyppya)_2Au]ClO_4$ (15)

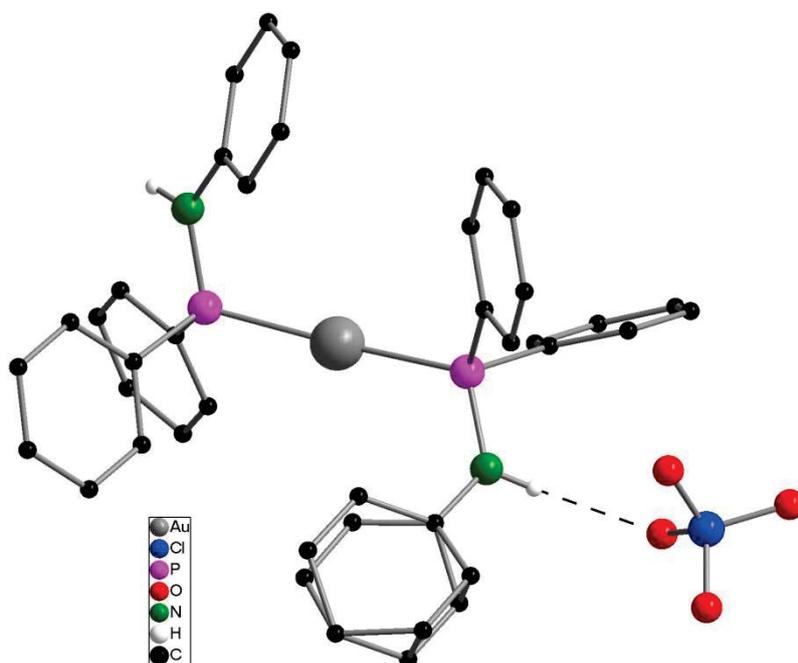
Summenformel	$C_{42}H_{34}AuCl_{0.75}N_8O_3P_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	984.27
Kristallsystem	orthorhombisch
$a / \text{Å}$	18.6576(5)
$b / \text{Å}$	40.0100(12)
$c / \text{Å}$	48.7338(19)
Zellvolumen / Å^3	36379(2)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$Fdd2$ (Nr. 43)
Z	32
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	3.394
gemessene Reflexe	45306
unabhängige Reflexe	16456
R_{int}	0.1010
R_1	0.0937
wR_2	0.2662
Goof	0.927
Flack Parameter	0.51(2)





4.3.2.14. $[(Hdppa)_2Au]ClO_4$ (17)

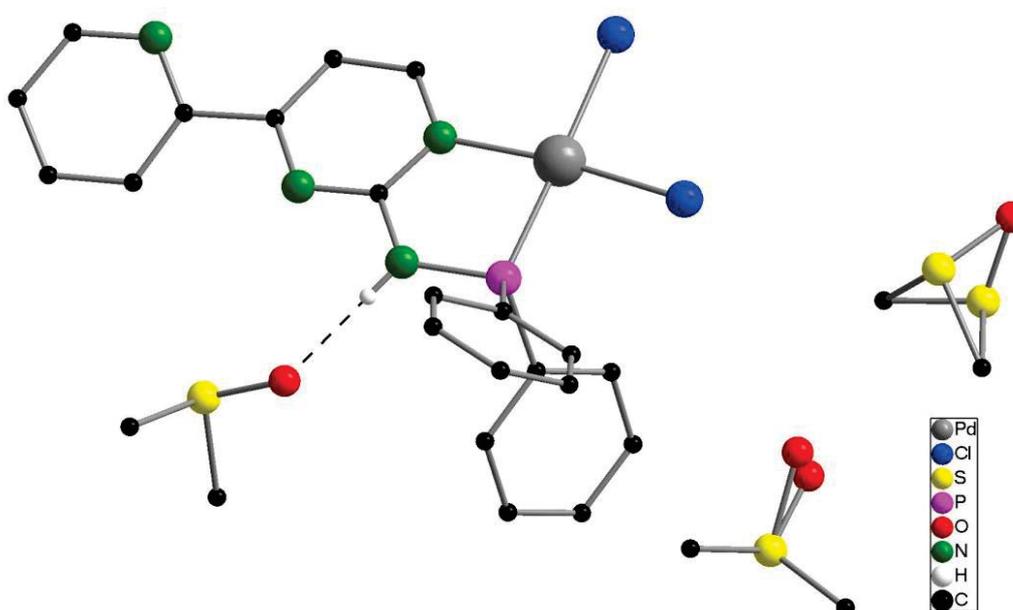
Summenformel	$C_{36}H_{32}AuClN_2O_4P_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	850.99
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{Å}$	9.8355(5)
$b / \text{Å}$	17.9297(9)
$c / \text{Å}$	19.1550(10)
$\beta / ^\circ$	100.302(4)
Zellvolumen / Å^3	3323.5(3)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	4.646
gemessene Reflexe	22606
unabhängige Reflexe	6182
R_{int}	0.0513
R_1	0.0303
wR_2	0.0494
GooF	0.885





4.3.2.15. $[(Hpyppya)(PdCl_2)] (18)$

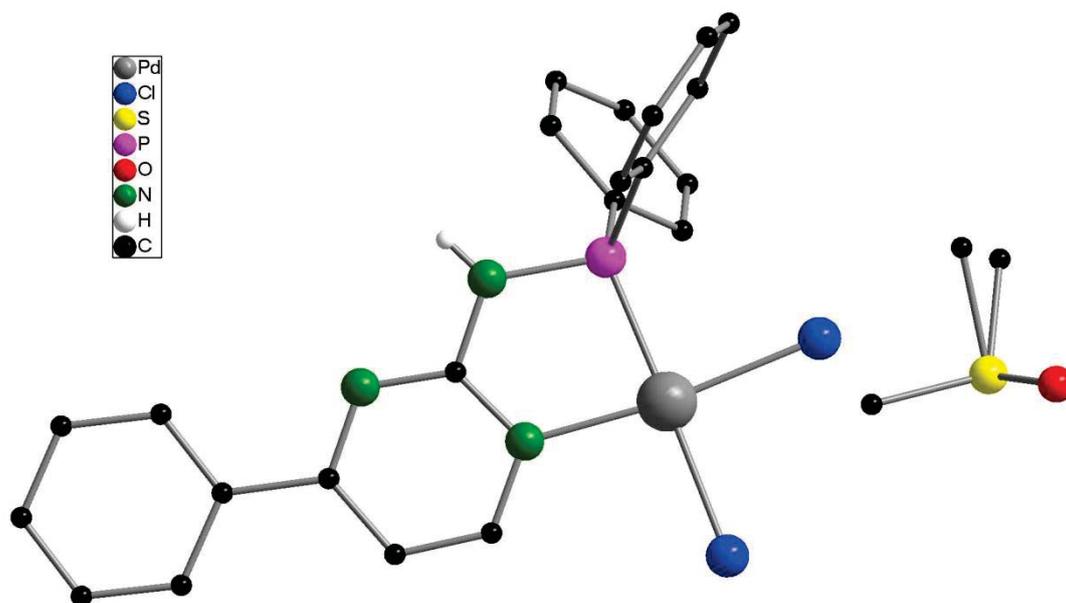
Summenformel	$C_{21}H_{17}Cl_2N_4PPd \cdot 3C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	768.04
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	12.3543(4)
$b / \text{\AA}$	14.4318(4)
$c / \text{\AA}$	18.9579(6)
$\beta / ^\circ$	99.306(3)
Zellvolumen / \AA^3	3335.60(18)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.987
gemessene Reflexe	35578
unabhängige Reflexe	8979
R_{int}	0.0520
R_1	0.0328
wR_2	0.0651
Goof	0.842





4.3.2.16. $[(Hphpya)(PdCl_2)] (19)$

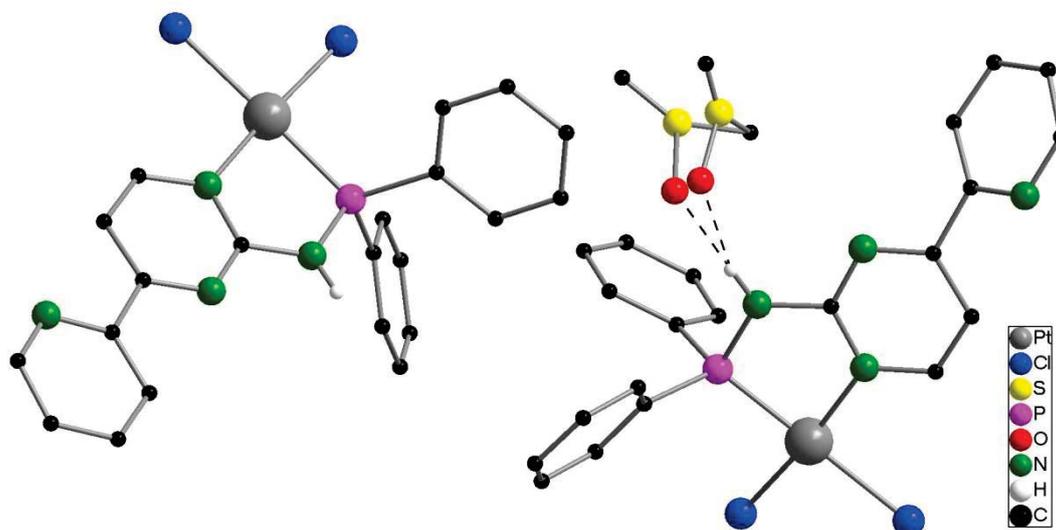
Summenformel	$C_{22}H_{18}Cl_2N_3PPd \cdot C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	610.78
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	10.2114(3)
$b / \text{\AA}$	11.8759(3)
$c / \text{\AA}$	21.8722(6)
$\beta / ^\circ$	92.3231(23)
Zellvolumen / \AA^3	2650.26(12)
Messtemperatur / K	150(2)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.063
gemessene Reflexe	21773
unabhängige Reflexe	6091
R_{int}	0.0432
R_1	0.0299
wR_2	0.0713
GooF	1.009





4.3.2.17. $[(Hpypya)(PtCl_2)] (20)$

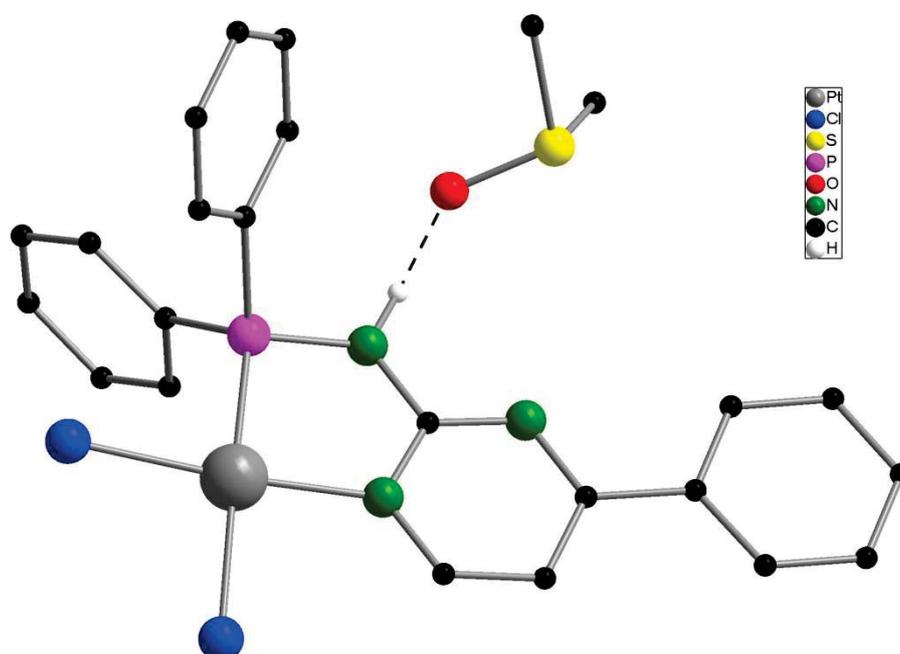
Summenformel	$C_{42}H_{34}Cl_4N_8P_2Pt_2 \cdot C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1322.82
Kristallsystem	triklin
$a / \text{Å}$	10.3304(5)
$b / \text{Å}$	13.1342(6)
$c / \text{Å}$	17.7250(8)
$\alpha / ^\circ$	89.259(4)
$\beta / ^\circ$	80.600(4)
$\gamma / ^\circ$	75.038(4)
Zellvolumen / Å^3	2291.14(18)
Messtemperatur / K	173(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	6.493
gemessene Reflexe	21851
unabhängige Reflexe	8340
R_{int}	0.0574
R_1	0.0369
wR_2	0.0928
Goof	0.965





4.3.2.18. $[(Hphpya)(PtCl_2)]$ (21)

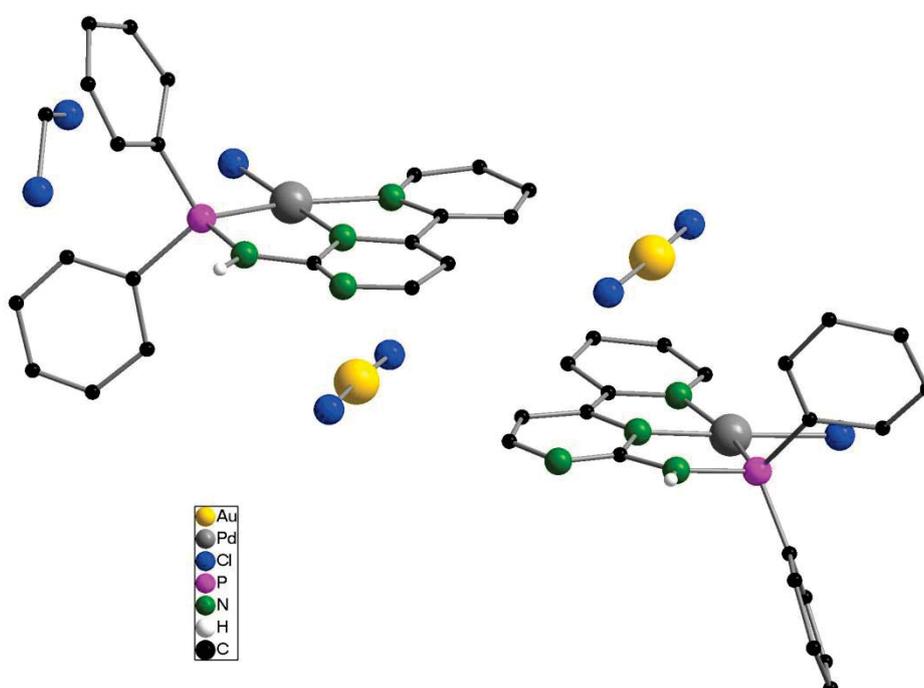
Summenformel	$C_{22}H_{18}Cl_2N_3Ppt \cdot C_2H_6OS$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	699.48
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{Å}$	10.1398(3)
$b / \text{Å}$	11.7931(4)
$c / \text{Å}$	21.7884(8)
$\beta / ^\circ$	92.618(3)
Zellvolumen / Å^3	2602.73(15)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	5.760
gemessene Reflexe	25661
unabhängige Reflexe	6128
R_{int}	0.0682
R_1	0.0375
wR_2	0.0986
GooF	1.068





4.3.2.19. $[(Hpyrpy)(PdCl)][AuCl_2] (22)$

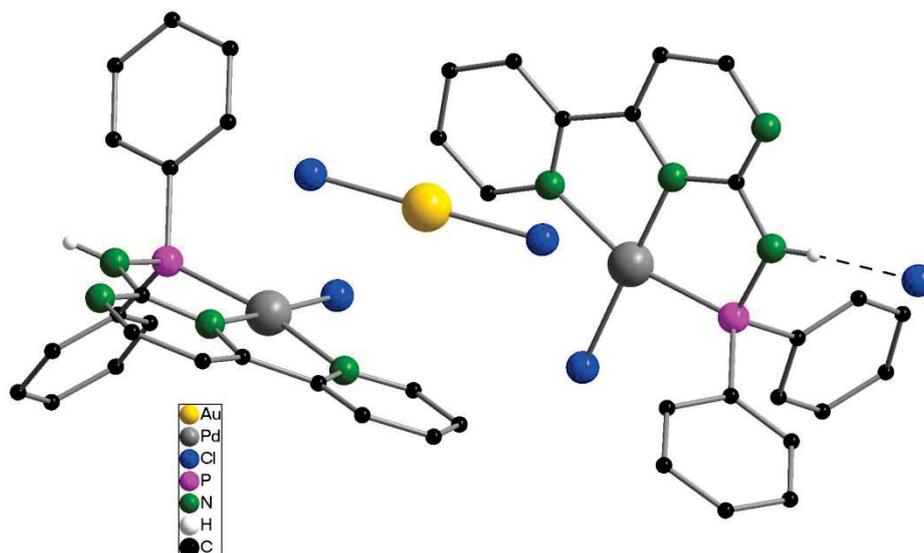
Summenformel	$C_{42}H_{34}Au_2Cl_6N_8P_2Pd_2 \cdot CH_2Cl_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1617.07
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{Å}$	20.545(4)
$b / \text{Å}$	17.5710(22)
$c / \text{Å}$	13.968(3)
$\beta / ^\circ$	102.003(15)
Zellvolumen / Å^3	4931.9(15)
Messtemperatur / K	173(2)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	7.211
gemessene Reflexe	22869
unabhängige Reflexe	10570
R_{int}	0.1925
R_1	0.0791
wR_2	0.2311
Goof	1.244





4.3.2.20. $[(Hpyppa)(PdCl)]_2[AuCl_2]Cl$ (22a)

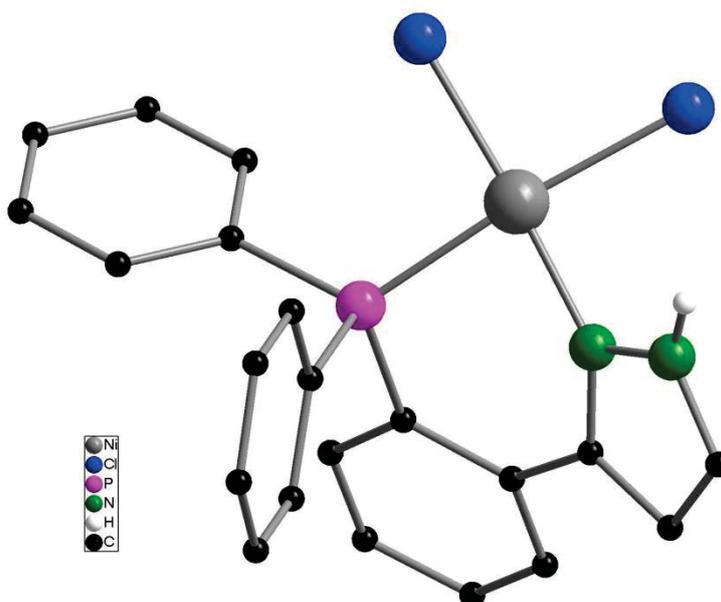
Summenformel	$C_{42}H_{34}AuCl_5N_8P_2Pd_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1299.73
Kristallsystem	triklin
$a / \text{\AA}$	9.5170(5)
$b / \text{\AA}$	15.2755(8)
$c / \text{\AA}$	16.7857(9)
$\alpha / ^\circ$	113.897(4)
$\beta / ^\circ$	91.011(4)
$\gamma / ^\circ$	90.754(4)
Zellvolumen / \AA^3	2230.16(20)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	4.492
gemessene Reflexe	21987
unabhängige Reflexe	8105
R_{int}	0.0906
R_1	0.0706
wR_2	0.2248
Goof	1.068





4.3.2.21. $[(Hph3py)(NiCl_2)] (23)$

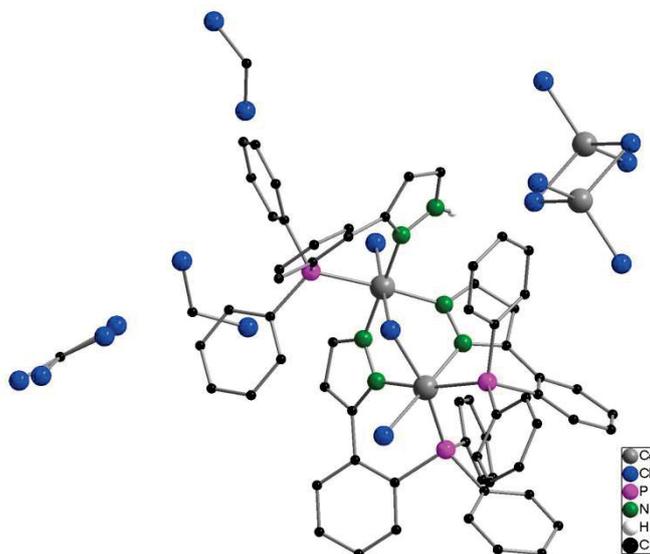
Summenformel	$C_{21}H_{17}Cl_2N_2NiP$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	457.95
Kristallsystem	monoklin
$a / \text{\AA}$	9.2279(7)
$b / \text{\AA}$	21.1779(14)
$c / \text{\AA}$	10.3221(8)
$\beta / ^\circ$	100.678(6)
Zellvolumen / \AA^3	1982.3(3)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.337
gemessene Reflexe	12830
unabhängige Reflexe	3573
R_{int}	0.0936
R_1	0.0397
wR_2	0.0830
GooF	0.935





4.3.2.22. $[(Hph3py)(ph3py)_2Co_2Cl_2(\mu-Cl)]_2[CoCl_2(\mu-Cl)]_2$ (24)

Summenformel	$C_{126}H_{98}Cl_{12}Co_6N_{12}P_6 \cdot 6CH_2Cl_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	3254.52
Kristallsystem	triklin
$a / \text{Å}$	10.7847(22)
$b / \text{Å}$	13.8206(28)
$c / \text{Å}$	23.2163(46)
$\alpha / ^\circ$	84.646(30)
$\beta / ^\circ$	89.300(30)
$\gamma / ^\circ$	87.258(30)
Zellvolumen / Å^3	3441.27(109)
Messtemperatur / K	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	1
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.296
gemessene Reflexe	38926
unabhängige Reflexe	18371
R_{int}	0.0796
R_1	0.0911
wR_2	0.2740
Goof	0.968

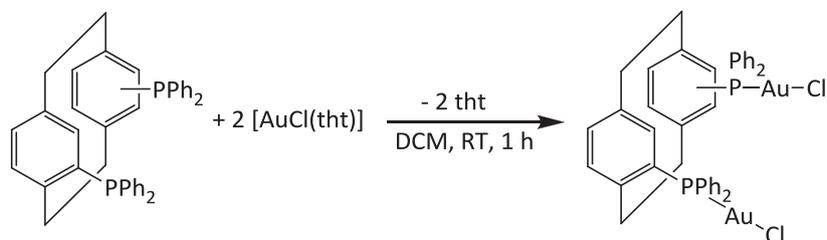




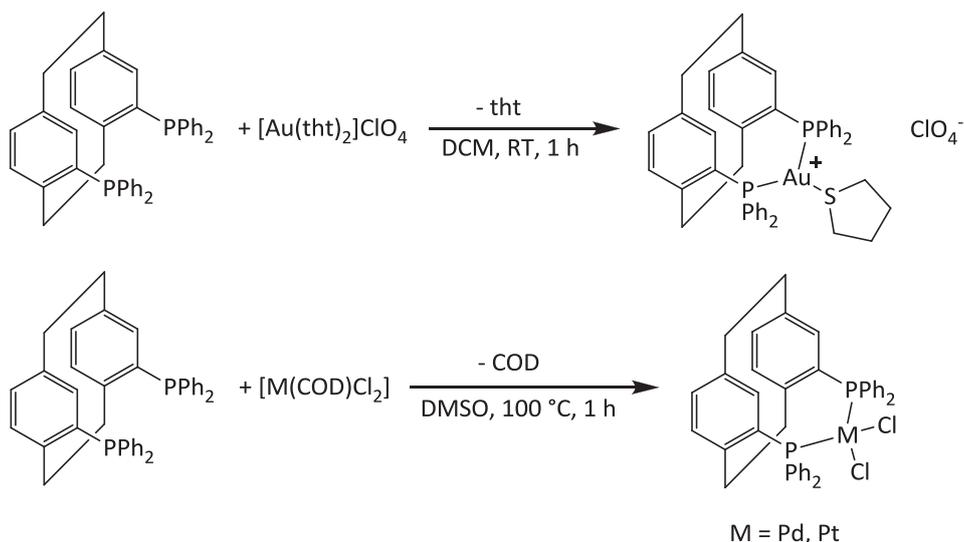
5. Zusammenfassung (Summary)

5.1. Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Synthese verschiedener Metallkomplexe mit einem auf Paracyclophan basierenden Liganden. Zum Vergleich von Gold(I)-Komplexen mit aurophiler bzw. ohne auophile Wechselwirkung wurden heteroleptische Gold(I)-Komplexe von Paracyclophanen, die in unterschiedlicher Position mit Diphenylphosphinogruppen funktionalisiert sind, durch Ligandenaustausch synthetisiert (Schema 1) und auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht.



Schema 1: Darstellung von $[(\text{PhanePhos})(\text{AuCl})_2]$ und $[(\text{GemPhos})(\text{AuCl})_2]$.

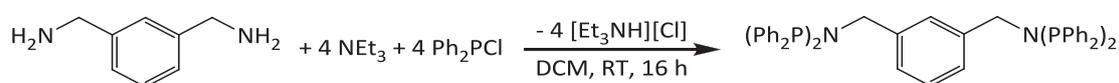


Schema 2: Synthese der Komplexe $[(\text{GemPhos})\text{Au}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ und $[(\text{GemPhos})(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$).



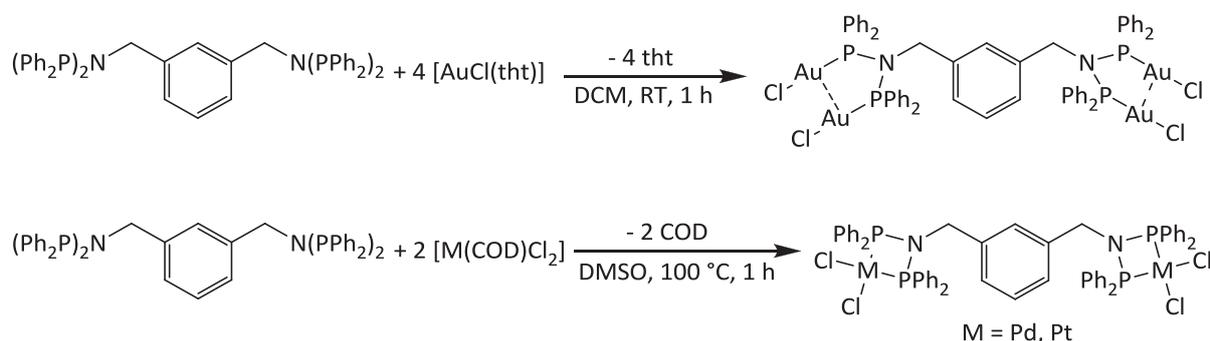
Der Ligand GemPhos wurde zudem mit einer weiteren Gold(I)-Vorstufe zur Reaktion gebracht, was zur Synthese eines trigonal-planar koordinierten Gold(I)-Komplexes führte (Schema 2). Ferner wurde GemPhos über Ligandenaustauschreaktionen in die Koordinationssphäre der Metalle Palladium und Platin eingeführt (Schema 2).

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der neuartige, tetrafunktionalisierte Ligand *m*-*N,N,N',N'*-Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin (dppxa) synthetisiert (Schema 3). Dieser basiert auf Xylylendiamin als Grundgerüst und wird in einer einstufigen Reaktion durch Phosphanilyerung der Aminogruppen erhalten.



Schema 3: Synthese von dppxa.

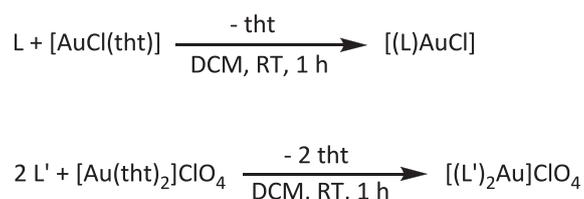
Der Ligand enthält zwei PNP-Einheiten und ist deshalb zur Synthese multimetallischer Metallkomplexe geeignet. So wurde durch Ligandenaustausch der erste stabile tetrametallische, heteroleptische Gold(I)-Komplex $[(dppxa)(AuCl)_4]$ dargestellt (Schema 4). In dieser Verbindung treten aurophile Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Goldatomen auf. Durch die Umsetzung mit $[M(COD)Cl_2]$ ($M = Pd, Pt$) waren außerdem bimetallische Komplexe von dppxa zugänglich (Schema 4).



Schema 4: Synthese von $[(dppxa)(AuCl)_4]$ und $[(dppxa)(MCl_2)_2]$ ($M = Pd, Pt$).

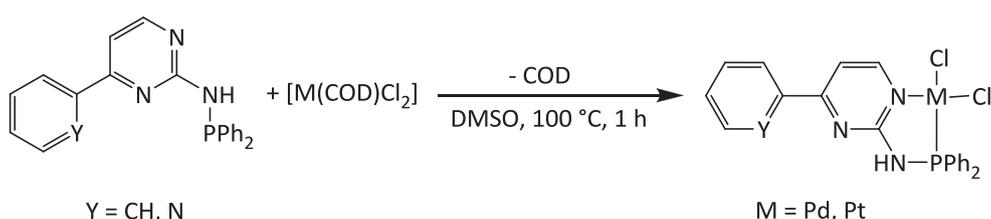


In einem weiteren Teil dieser Dissertation wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Thiel* Metallkomplexe mit verschiedenen *N*-heterozyklischen Diphenylphosphanliganden synthetisiert. Ausgehend von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ sowie $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ konnten diverse hetero- bzw. homoleptische Gold(I)-Komplexe dargestellt werden (Schema 5). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe dimere und polymere Strukturmuster im Festkörper ausbilden.

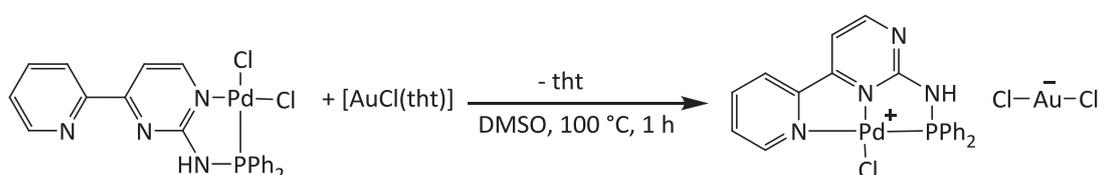


Schema 5: Synthese hetero- und homoleptischer Gold(I)-Komplexe; L, L' = Hph3py, Hpyppya, Hphpya, L = Hph5py, L' = Hdppa.

Diese Ligandensysteme eignen sich zudem zur Koordination an Palladium(II)- und Platin(II)-Ionen und konnten über Ligandenaustauschreaktionen erfolgreich in deren Koordinationssphäre eingeführt werden (Schema 6). Bei der Umsetzung von $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl}_2)]$ mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ änderte sich die Koordination des Liganden an das Platinatom und es entstand der κ^3 -koordinierte Komplex $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})][\text{AuCl}_2]$ (Schema 7).



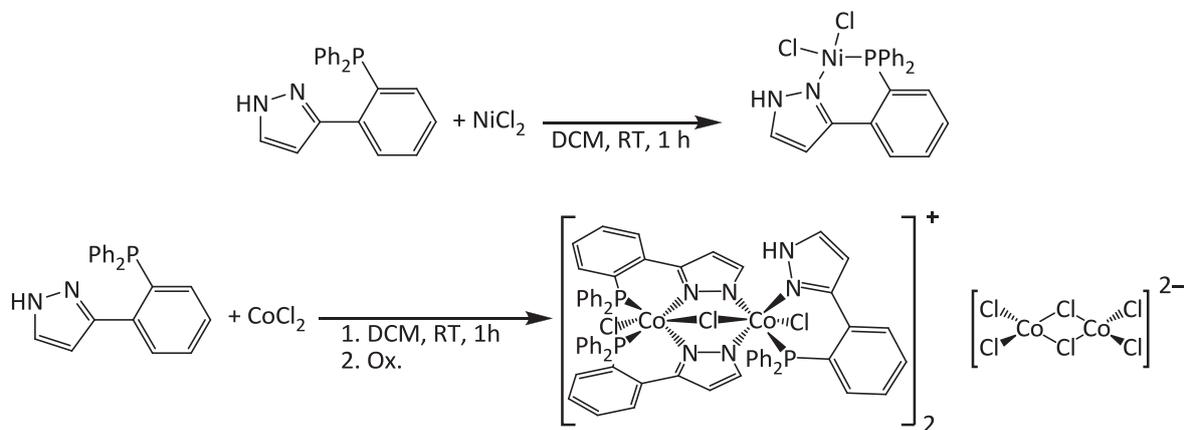
Schema 6: Darstellung von Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen mit den Liganden Hpyppya (Y = N) und Hphpya (Y = CH).



Schema 7: Synthese von $[(\text{Hpyppya})(\text{PdCl})][\text{AuCl}_2]$.



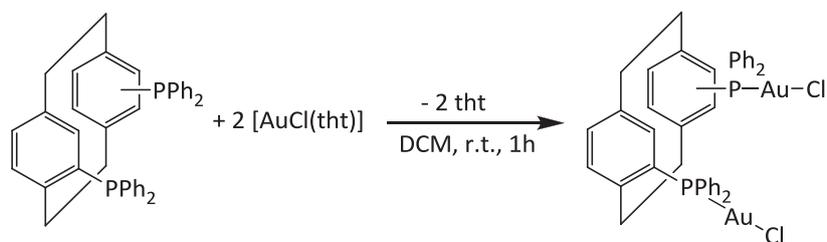
Durch die Umsetzung von Hph3py mit NiCl_2 und CoCl_2 konnte zudem gezeigt werden, dass sich dieser Ligand für die Koordination an diese Metalle eignet. Im Falle von Cobalt entstand nach einer Teiloxidation des Cobalts ein zweikerniger Komplex (Schema 8).



Schema 8: Umsetzung von Hph3py mit NiCl_2 und CoCl_2 .

5.2. Summary

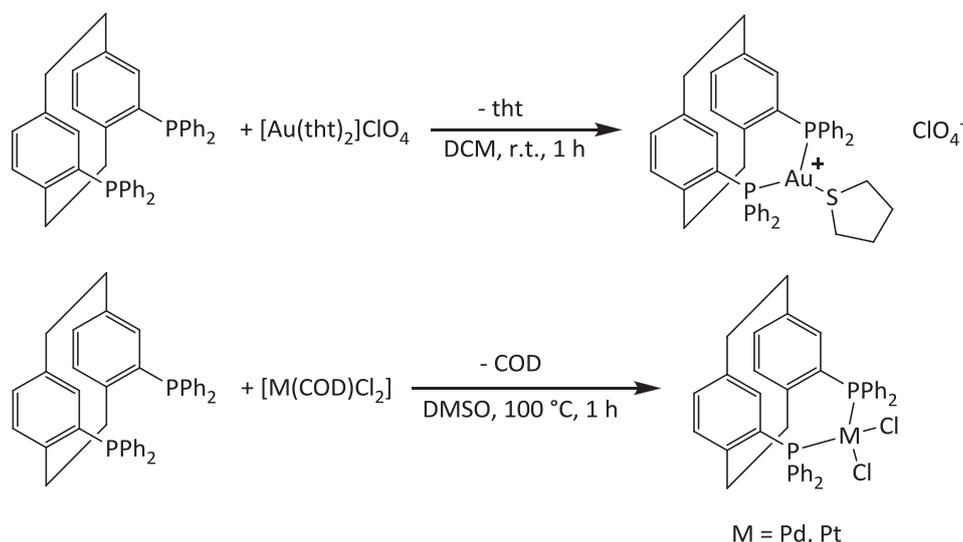
The first part of this thesis deals with the synthesis of different metal complexes with ligands based on paracyclophane. In order to compare gold(I) complexes with and without aurophilic interaction, heteroleptic gold(I) complexes of paracyclophanes, which were functionalized in diverging positions by diphenylphosphanyl groups, were synthesized by ligand substitution (Scheme 1) and analyzed for their chemical and physical properties.



Scheme 1: Synthesis of $[(\text{PhanePhos})(\text{AuCl})_2]$ and $[(\text{GemPhos})(\text{AuCl})_2]$.

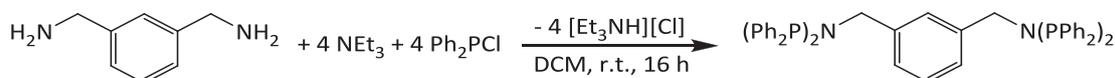


Furthermore, the ligand GemPhos was reacted with another gold(I) precursor to yield a trigonal planar coordinated gold(I) complex (Scheme 2). Moreover, GemPhos was brought into the coordination sphere of palladium and platinum by ligand exchange (Scheme 2).



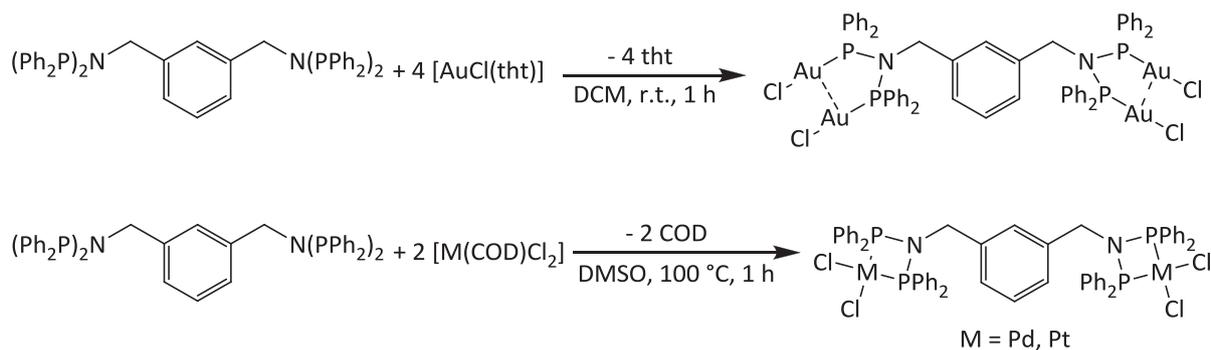
Scheme 2: Synthesis of the complexes [(GemPhos)Au(tht)]ClO₄ and [(GemPhos)(MCl₂)] (M = Pd, Pt).

In the second section of this thesis, the novel tetrafunctionalized ligand *m*-*N,N,N',N'*-tetrakis(diphenylphosphino)xylylenediamine (dppxa) was synthesized (Scheme 3). This ligand is based on xylylenediamine and can be obtained in a one-step reaction *via* phosphanylation of the amino groups.



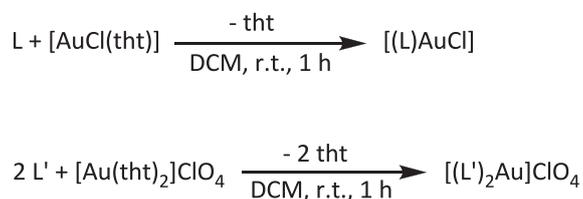
Scheme 3: Synthesis of dppxa.

The ligand dppxa contains two PNP units. Therefore, it is convenient for the synthesis of multimetallic complexes. Thus, the first stable tetrametallic heteroleptic gold(I) complex [(dppxa)(AuCl)₄] was synthesized by ligand exchange (Scheme 4). In this compound aurophilic interactions were observed between two gold atoms on each side of the ligand. Moreover, bimetallic complexes were accessible (Scheme 4) by the reaction of dppxa with [M(COD)Cl₂] (M = Pd, Pt).



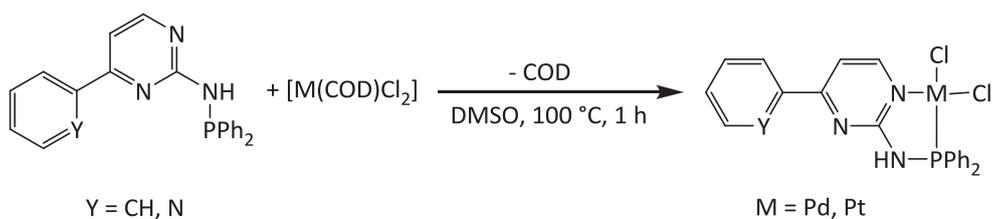
Scheme 4: Synthesis of $[(dppxa)(AuCl)_4]$ and $[(dppxa)(MCl_2)_2]$ (M = Pd, Pt).

In the last part of this thesis, metal complexes with different *N*-heterocyclic diphenylphosphanyl ligands were synthesized in collaboration with the group of *Prof. Dr. Werner Thiel*. By using $[AuCl(tht)]$ and $[Au(tht)_2]ClO_4$ various heteroleptic and homoleptic gold(I) complexes were afforded (Scheme 5). Single crystal X-ray diffraction showed that these complexes formed dimeric and polymeric structures in the solid state.

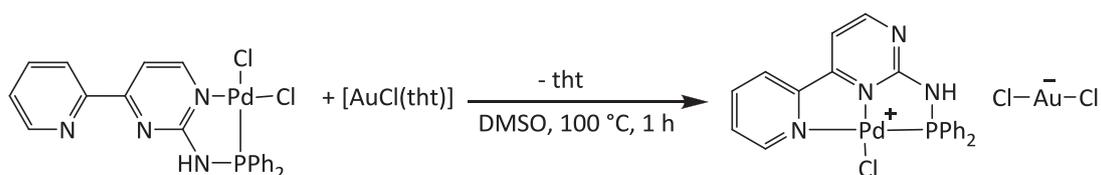


Scheme 5: Synthesis of heteroleptic and homoleptic gold(I) complexes; L, L' = Hph3py, Hpyppya, Hphpya, L = Hph5py, L' = Hdppa.

The ligand systems above are also suitable for coordination with palladium(II) and platinum(II) ions. They were successfully introduced into the coordination sphere by ligand substitution reactions (Scheme 6). In the reaction of $[(Hpyppya)(PdCl)_2]$ with $[AuCl(tht)]$, the coordination geometry at the platinum atom was changed and led to the κ^3 -coordinated complex $[(Hpyppya)(PdCl)][AuCl_2]$ (Scheme 7).

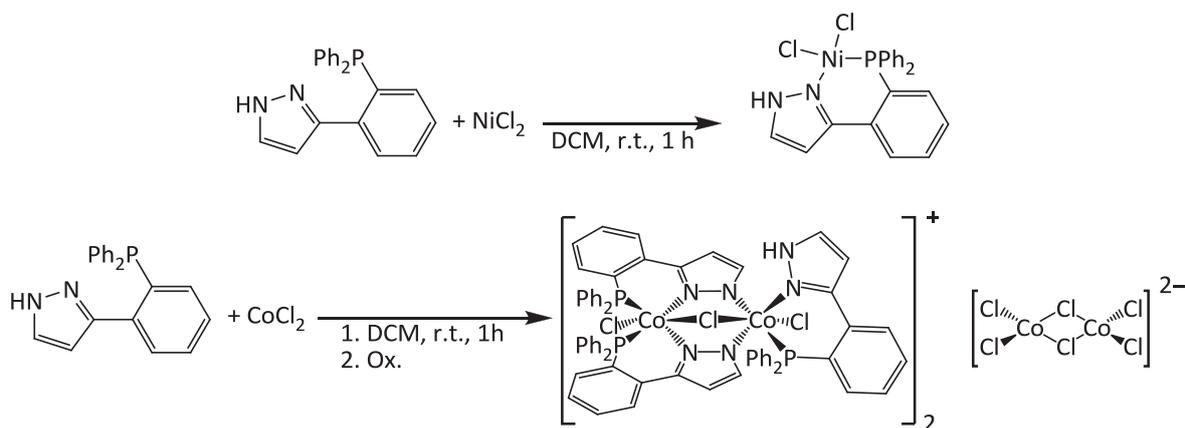


Scheme 6: Synthesis of palladium(II) und platinum(II) complexes with the ligands Hpyppya (Y = N) und Hphpya (Y = CH).



Scheme 7: Synthesis of [(Hpyppya)(PdCl)][AuCl₂].

Furthermore, the nickel and cobalt complexes were also synthesized by reactions of Hph3py with NiCl₂ and CoCl₂. In the case of cobalt, a binuclear complex was formed with a partially oxidized cobalt atom (Scheme 8).



Scheme 8: Reaction of Hph3py with NiCl₂ and CoCl₂.



6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Bardají, A. Laguna, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 201.
- [2] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, **2007**.
- [3] a) K. Starr, R. J. Orsi, *Rooted in Barbarous Soil. People, Culture, and Community in Gold Rush California*, University of California Press, Berkeley, California, **2000**; b) M. J. Rohrbough, *Days of Gold. The California Gold Rush and the American Nation*, University of California Press, Berkeley, California, **1997**.
- [4] a) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57-62; b) A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215.
- [5] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171-191.
- [6] a) M. Frik, J. Jiménez, I. Gracia, L. R. Falvello, S. Abi-Habib, K. Suriel, T. R. Muth, M. Contel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3659-3674; b) M. G. Lewis, S. DaFonseca, N. Chomont, A. T. Palamara, M. Tardugno, A. Mai, M. Collins, W. L. Wagner, J. Yalley-Ogunro, J. Greenhouse, B. Chirullo, S. Norelli, E. Garaci, A. Savarino, *AIDS* **2011**, *25*, 1347-1356.
- [7] a) S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281-289; b) A. Haas, J. Helmbrecht, U. Niemann, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1954**.
- [8] R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *112*, 205-208.
- [9] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430-8438.
- [10] M. Khan, C. Oldham, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2714-2718.
- [11] P. A. Bella, O. Crespo, E. J. Fernandez, A. K. Fischer, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4009-4017.
- [12] A. T. Overton, A. A. Mohamed, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5500-5502.
- [13] R. J. Charlton, C. M. Harris, H. Patil, N. C. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 409-414.
- [14] S. M. Godfrey, N. Ho, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2344-2346.
- [15] a) V. F. Duckworth, N. C. Stephenson, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1661-1664; b) V. F. Duckworth, C. M. Harris, N. C. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 419-425.



- [16] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2001**, 2208-2209.
- [17] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6704-6710.
- [18] N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3194-3197.
- [19] T. J. Robilotto, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12077-12080.
- [20] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642.
- [21] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, G. Perego, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 31-32.
- [22] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117-118.
- [23] S. H. Elder, G. M. Lucier, F. J. Hollander, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1020-1026.
- [24] D.-A. Roşca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10643-10646.
- [25] K. Leary, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 131-132.
- [26] H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, *48*, 443-451.
- [27] a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull* **2004**, *37*, 51-65; b) G. C. Bond, *Gold Bull* **1972**, *5*, 11-13.
- [28] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 444b-445.
- [29] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292-295.
- [30] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405-408.
- [31] a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064-8105; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.
- [32] R. J. Felix, D. Weber, O. Gutierrez, D. J. Tantillo, M. R. Gagné, *Nat Chem* **2012**, *4*, 405-409.
- [33] D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179-4182.
- [34] a) G. Zi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 68-75; b) J. Jenter, A. Lühl, P. W. Roesky, S. Blechert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 406-418; c) D. Crozet, M. Urrutigoity, P. Kalck, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1102-1118; d) E. M. Beccalli, G. Brogginini, A. Fasana, M. Rigamonti, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 277-295; e) B. Alcaide, P. Almendros,



- Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2561-2576; f) J. G. Taylor, L. A. Adrio, K. K. Hii, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1171-1175; g) T. Li, J. Jenter, P. Roesky, in *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements, Vol. 137* (Ed.: P. W. Roesky), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 165-228; h) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1192-1207; i) G. Zi, *Dalton Trans.* **2009**, 9101-9109; j) P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4892-4894; k) T. E. Müller, K. C. Hultzs, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795-3892; l) T. Andrea, M. S. Eisen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 550-567; m) E. Smolensky, M. S. Eisen, *Dalton Trans.* **2007**, 5623-5650; n) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407-1420; o) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2245-2255; p) P. A. Hunt, *Dalton Trans.* **2007**, 1743-1754; q) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4711-4722; r) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105-5118; s) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555-4563; t) K. C. Hultzs, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1819-1824; u) K. C. Hultzs, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367-391; v) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673-686; w) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 507-516; x) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079-3160; y) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2708-2710; z) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104-114; aa) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; ab) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795-813; ac) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3983-3985; ad) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1689-1708; ae) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1-27.
- [35] a) X.-Y. Liu, Z. Guo, S. S. Dong, X.-H. Li, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12932-12945; b) R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5560-5563; c) X. Giner, C. Nájera, G. Kovács, A. Lledós, G. Ujaque, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3451-3466; d) A. Leyva-Pérez, J. R. Cabrero-Antonino, Á. Cantín, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7769-7780; e) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18026-18029; f) A. S. Demir, M. Emrullahoglu, K. Buran, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8032-8034; g) Z. Zhang, S. D. Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5372-5373; h) M.-C. P. Yeh, H.-F. Pai, Z.-J. Lin, B.-R. Lee, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4789-4794; i) D. Ye, J. Wang, X. Zhang, Y. Zhou, X. Ding, E. Feng, H. Sun, G. Liu, H. Jiang, H. Liu, *Green Chemistry* **2009**, 11, 1201-1208; j) A. M. Manzo, A. D. Perboni, G. Brogginini,



- M. Rigamonti, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4696-4699; k) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2008**, 2741-2743; l) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14148-14149; m) Y. Zhang, J. P. Donahue, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 627-630; n) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066-9073; o) J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798-1799; p) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1747-1749.
- [36] a) H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 151-161; b) P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281; c) J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *39*, 300-303.
- [37] a) A. Einstein, *Ann. Phys.* **1916**, *354*, 769-822; b) A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 891-921.
- [38] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [39] R. G. Boyd, A. C. Larson, J. T. Waber, *Phys. Rev.* **1963**, *129*, 1629-1630.
- [40] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512-4557.
- [41] a) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *386*, 109-139; b) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 734-756; c) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 489-527; d) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361-376.
- [42] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1930**, *126*, 360-365; b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1928**, *118*, 351-361; c) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1928**, *117*, 610-624.
- [43] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [44] K. E. Saeger, J. Rodies, *Gold Bull* **1977**, *10*, 10-14.
- [45] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931-1951.
- [46] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1544-1546.
- [47] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749-757.
- [48] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 604-605.
- [49] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451-1457.
- [50] P. Schwerdtfeger, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6587-6597.
- [51] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370-412.



- [52] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1952-1966.
- [53] a) A. Gómez-Suárez, S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 972-976; b) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1998-2011.
- [54] Eine Suche in der CCDC-Datenbank ergab mehr als 240 Treffer für (dppm)(Au)₂-Derivate (Februar 2012).
- [55] a) P. Healy, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m1112-m1114; b) H. Schmidbauer, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748-1754.
- [56] a) D. S. Eggleston, D. F. Chodosh, G. R. Girard, D. T. Hill, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, 221-226; b) P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *98*, 125-129.
- [57] H. Schmidbauer, P. Bissinger, J. Lachmann, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 1711-1716.
- [58] a) C. Fliedel, R. Pattacini, P. Braunstein, *J. Cluster Sci.* **2010**, *21*, 397-415; b) D. Wiedemann, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 125-129; c) C. Ganesamoorthy, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3768-3782; d) C. Ganesamoorthy, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2764-2776; e) A. J. Esswein, J. L. Dempsey, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2362-2364; f) S.-K. Yip, W. H. Lam, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3639-3648; g) N. Biricik, Z. Fei, R. Scopelliti, Paul J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4232-4236; h) V. W. W. Yam, E. C. C. Cheng, N. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1763-1765; i) V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1683-1685; j) J. S. Field, J. Grieve, R. J. Haines, N. May, M. M. Zulu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3021-3029; k) V. W.-W. Yam, C.-L. Chan, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4019-4022; l) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, M. a. C. Gimeno, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 509-510; m) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 291-296.
- [59] a) X. He, V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2111-2123; b) S.-Y. Yu, Q.-F. Sun, T. K.-M. Lee, E. C.-C. Cheng, Y.-Z. Li, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4551-4554; c) M. Bardají, M. J. Calhorda, P. J. Costa, P. G. Jones, A. Laguna, M. Reyes Pérez, M. D. Villacampa, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1059-1068; d) C.-K. Li, X.-X. Lu, K. M.-C. Wong, C.-L. Chan, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7421-7430.
- [60] M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 15-21.



- [61] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818-4821.
- [62] B. M. Still, P. G. A. Kumar, J. R. Aldrich-Wright, W. S. Price, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 665-686.
- [63] M. Treskes, U. Holwerda, I. Klein, H. M. Pinedo, W. J. F. van der Vijgh, *Biochem. Pharmacol.* **1991**, *42*, 2125-2130.
- [64] K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4898-4906.
- [65] a) Z.-X. Wang, N. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 901-911; b) K. Tanaka, Y. Tajima, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3715-3725; c) A. B. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian, *Organometallics* **2011**, *30*, 5352-5364; d) P. Kumar, J. Louie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10768-10769; e) L. Ackermann, W. Song, R. Sandmann, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 195-201.
- [66] L. R. Gray, D. J. Gulliver, W. Levason, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 133-141.
- [67] W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2432-2439.
- [68] A. Babai, G. B. Deacon, A. P. Erven, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 639-644.
- [69] A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828-1839.
- [70] T. Niksch, H. Görls, M. Friedrich, R. Oilunkaniemi, R. Laitinen, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74-94.
- [71] a) T. Xu, S. Qiu, G. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 46-49; b) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546-9547.
- [72] a) Q.-A. Chen, Z.-S. Ye, Y. Duan, Y.-G. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497-511; b) A. Kumar, G. Kumar Rao, A. K Singh, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12552-12574; c) Y. Deng, A. K. Å. Persson, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11498-11523; d) G. Broggini, E. M. Beccalli, A. Fasana, S. Gazzola, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1730-1746.
- [73] a) P. Sgarbossa, A. Scarso, G. Strukul, R. A. Michelin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1257-1270; b) S. Komiya, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 556-573; c) J.-L. Niu, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135-5150.
- [74] a) F. Punner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3617-3619; b) F. Erver, G. Hilt, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1884-1887; c) B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1109-1113; d) V. Girijavallabhan, C. Alvarez, F. G.



- Njoroge, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6442-6446; e) G. Hilt, A. Paul, J. Treutwein, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1536-1539; f) C. Gosmini, A. Moncomble, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 568-576.
- [75] I. Kinoshita, Y. Yokota, K. Matsumoto, S. Ooi, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1067-1073.
- [76] a) A. Crochet, Katharina M. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1484-1496; b) W. L. Olson, L. F. Dahl, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 541-544.
- [77] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [78] F. C. Falk, R. Fröhlich, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11095-11097.
- [79] C. Sarcher, A. Lühl, F. C. Falk, S. Lebedkin, M. Kühn, C. Wang, J. Paradies, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5033-5042.
- [80] C. Sarcher, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2009**.
- [81] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *Dalton Trans.* **2004**, 3459-3467.
- [82] T. G. Driver, J. R. Harris, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3836-3837.
- [83] a) M. Strohalm, D. Kavan, P. Novák, M. Volný, V. Havlíček, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4648-4651; b) M. Strohalm, M. Hassman, B. Košata, M. Kodíček, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 905-908.
- [84] J. A. Muir, M. M. Muir, S. Arias, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1318-1320.
- [85] S. Sculfort, persönliche Mitteilung.
- [86] a) F. Majoumo, P. Lönnecke, O. Kühn, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 305-308; b) N. Biricik, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 3281-3287.
- [87] F. Majoumo-Mbe, P. Lönnecke, E. V. Novikova, G. P. Belov, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2005**, 3326-3330.
- [88] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [89] N. Biricik, F. Durap, C. Kayan, B. Gümgüm, N. Gürbüz, İ. Özdemir, W. H. Ang, Z. Fei, R. Scopelliti, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2693-2699.
- [90] a) P. A. Aguirre, C. A. Lagos, S. A. Moya, C. Zuniga, C. Vera-Oyarce, E. Sola, G. Peris, J. C. Bayon, *Dalton Trans.* **2007**, 5419-5426; b) T. Shintou, W. Kikuchi, T. Mukaiyama,



- Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1645-1667; c) W. Wiegräbe, H. Bock, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1414-1427.
- [91] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soborofe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 962-963.
- [92] S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, 57, m549-m550.
- [93] T. V. Baukova, D. N. Kravtsov, L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, M. A. Poray-Koshits, E. G. Perevalova, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 465-471.
- [94] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7006-7007.
- [95] A. D. Burrows, M. F. Mahon, M. Varrone, *Dalton Trans.* **2003**, 4718-4730.
- [96] H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1106-1108.
- [97] C. E. Anderson, D. C. Apperley, A. S. Batsanov, P. W. Dyer, J. A. K. Howard, *Dalton Trans.* **2006**, 4134-4145.
- [98] P. Braunstein, A. Mueller, H. Boegge, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2104-2106.
- [99] Y. Sun, A. Hienzsch, J. Grasser, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 291-298.
- [100] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1649-1658.
- [101] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.*
- [102] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.*
- [103] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [104] *X-STEP32 Version 1.07b, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2000.*
- [105] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- [106] K. Brandenburg, *DIAMOND3.2i, Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR, Bonn, 2012.*



7. Anhang

7.1. Verwendete Abkürzungen

Å	Ångström (10^{-10} m)
br (NMR)	breit
bzw.	beziehungsweise
δ (NMR)	chemische Verschiebung
ca.	circa
COD	Cyclooctadien
d (NMR)	Dublett
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
dd (NMR)	Dublett vom Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppxa	<i>m</i> - <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(diphenylphosphino)xylylendiamin
EI	electron ionization
ESI	electron spray ionization
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
FAB	fast atom bombardment
λ	Wellenlänge
GemPhos	4,13-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan
Hdppa	<i>N</i> -(Diphenylphosphino)anilin
HMQC	heteronuclear multiple-quantum correlation
Hph3py	3-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Hph5py	5-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol
Hphpya	<i>N</i> -(Diphenylphosphino)-4-phenylpyrimidin-2-amin
Hpyppya	<i>N</i> -(Diphenylphosphino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>m</i>	meta



m (IR, Raman)	mittel
m (NMR)	Multiplett
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie
n	neo
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NMR	nuclear magnetic resonance
p	para
PhanePhos	(S)-(+)-4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2.2]-paracyclophan
PNP	Bisphosphanylamin
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s (IR, Raman)	stark
s (NMR)	Singulett
t (NMR)	Triplett
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
UV-vis	Ultraviolett-sichtbar
vs (IR, Raman)	sehr stark
w (IR, Raman)	schwach
xyI-PhanePhos	(S)-(+)-4,12-Bis(di(3,5-xylyl)phosphino)-[2.2]-paracyclophan
z. B.	zum Beispiel



7.2. Persönliche Angaben

7.2.1. Lebenslauf

Name:	Christian Timo Sarcher
Geburtsdatum:	22.04.1984
Geburtsort:	Achern
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	
1990-1994	Grund- und Hauptschule, Sasbach
1994-2003	Gymnasium Heimschule Lender, Sasbach
06/2003	Schulabschluss: Abitur
Studium:	
2003-2009	Chemiestudium, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
10/2005	Vordiplom
07/2008-01/2009	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter W. Roesky Thema: „Neue Beiträge zur Gold(I)-Chemie“ Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 04/2009	Promotion am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter W. Roesky; Tätigkeit als Assistent im anorganisch- chemischen Grundpraktikum, Teil I, Qualitative Analyse
Stipendien:	
01/2004 – 09/2008	Studentenförderung der Konrad-Adenauer-Stiftung
02/2010 – 01/2013	Graduiertenförderung der Konrad-Adenauer-Stiftung



7.2.2. Poster und Publikationen

Poster:

[2.2]Paracyclophane Complexes of Gold

Christian Sarcher, Anja Lühl, Florian C. Falk, Sergei Lebedkin, Michael Kühn, Cong Wang, Jan Paradies, Manfred M. Kappes, Wim Klopper, Peter W. Roesky

16. Vortragstagung der Wöhlervereinigung, Göttingen, **2012**.

[2.2]Paracyclophan-Komplexe von Gold

Christian Sarcher, Sabrina Sculfort, Peter W. Roesky

Metal-Metal Communications in Oligonuclear Complexes, Kaiserslautern, **2012**.

Publikationen:

C. Sarcher, A. Lühl, F. C. Falk, S. Lebedkin, M. Kühn, C. Wang, J. Paradies, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky

[2.2]Paracyclophanediylidphosphane Complexes of Gold

Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 5033-5042.

C. Sarcher, S. Lebedkin, M. M. Kappes, O. Fuhr, P. W. Roesky

Bi- and tetrametallic complexes of the noble metals with PNP-ligands

J. Organomet. Chem. **2013**, im Druck.



Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky, gilt mein Dank für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit, dieses interessante Thema unter seiner hervorragenden und motivierenden Betreuung zu bearbeiten.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanke ich mich herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Thorsten Stumpf.

Für das Lektorat dieser Arbeit möchte ich Dr. Sebastian Marks, Sebastian Bestgen sowie Max Schumann danken. Dr. Jochen Kratsch danke ich zusätzlich für seine große Hilfsbereitschaft und die vielfältigen politischen und kulturellen Diskussionen und Unternehmungen.

Den Kooperationspartnern Herrn Priv.-Doz. Dr. Jan Paradies, Herrn Dr. Sergei Lebedkin und Herrn Prof. Dr. Wim Klopper danke ich für die bereichernde Zusammenarbeit.

Bei Dr. Anja Lühl bedanke ich mich für die Durchführung der Hydroaminierungsstudien. Helga Berberich danke ich für die NMR-Messungen, insbesondere für die Aufnahme der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{195}\text{Pt}$ -HMQC-NMR-Spektren. Den Mitarbeitern Petra Smie, Sibylle Schneider und Larissa Zielke gilt mein Dank für die Durchführung der Einkristallmessungen, Dieter Müller und Ingrid Roßnagel für die Aufnahme der Massenspektren, Sabine Lude und Nicole Klaassen für die Elementaranalytik. Ferner bedanke ich mich bei Monika Kayas, Angie Pendl, Gabi Leichle, Kalam Munshi und Frank Rieß für ihre unverzichtbare Arbeit.

Den „Räten“ Dr. Michael Gamer und Dr. Ralf Köppe gilt mein Dank für ihre fachliche Unterstützung und ihre vielfältigen Ratschläge.

Meinem Vertiefungspraktikanten Benjamin Bergner danke ich herzlich für seine engagierte Mitarbeit und die vielen schönen Stunden bei KSC-Spielen und darüber hinaus.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises darf ich mich für die stets kollegiale Zusammenarbeit, die zu einer inspirierenden Arbeitsatmosphäre beigetragen hat, bedanken.

Ein herzliches „Vergelt's Gott!“ gilt meiner akademischen Verbindung, e.v. K.D.St.V. Normannia, sowie den besonderen Freunden, die ich in ihr und in befreundeten Verbindungen gefunden habe. Ihr habt mich jung gehalten und mir die notwendige Abwechslung zum Laboralltag geschenkt!

Zu großem Dank fühle ich mich der Konrad-Adenauer-Stiftung für die großzügige finanzielle und ideelle Förderung während meiner Promotion verpflichtet.

Zu guter Letzt danke ich von Herzen meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und Großeltern, für ihre Unterstützung, ohne die ich es niemals hierher geschafft hätte.



