Sebastian Schäfer

Zink-Silylen Komplexe und Metallkomplexe mehrzähniger Phosphanliganden







Zink-Silylen Komplexe und Metallkomplexe mehrzähniger Phosphanliganden

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch. 

Zink-Silylen Komplexe und Metallkomplexe mehrzähniger Phosphanliganden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Sebastian Schäfer

aus

Mosbach

KIT-Dekan: Prof. Dr. W. Klopper

Referent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. F. Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2016



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, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016 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, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9238-2 eISBN 978-3-7369-8238-3

meinen Eltern gewidmet

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einle	eitung		1				
	1.1.	Organ	Organometallische Zinkverbindungen					
	1.2.	N-hete	rozyklische Silylene	5				
	1.3.	e des Goldes	10					
2.	ellung	15						
3.	Erge	bnisse	und Diskussion	17				
	3.1.	Zink-Silylen Komplexe						
		3.1.1.	Synthese von [{PhC(N ^t Bu) ₂ }(C ₅ Me ₅)Si-Zn(η^2 -C ₅ Me ₅)Cl] (1)	17				
		3.1.2.	Synthese von $[{PhC(N^tBu)_2}PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_2$ (2)	21				
		3.1.3.	Synthese von [{[PhC(N ^t Bu) ₂]EtSi} ₂ -ZnCl ₂] (3)	23				
		3.1.4.	Synthese von [{PhC(N ^t Bu) ₂ }(C ₅ Me ₅)Si] (C_5Me_5Si)	25				
		3.1.5.	Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnX(\mu-X)]_2$	27				
			3.1.5.1. Reaktivität von 4	29				
		3.1.6.	Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6)	31				
		3.1.7.	Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7)	33				
		3.1.8.	Synthese von $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8)	35				
		3.1.9.	Diskussion der Zink-Silicium Bindung	38				
			3.1.9.1. Berechnungen zu 1	39				
			3.1.9.2. Berechnungen zu 4 , 6 , 7 und 8	41				
	3.2.	Metall	komplexe mehrzähniger Phosphanliganden	45				
		3.2.1.	Synthese von Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan					
			(PN4)	45				
		3.2.2.	Synthese von Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan-					
			sulfid (9)	47				
		3.2.3.	Synthese von [(PN4)AuCl] (10)	49				
		3.2.4.	Synthese von $[(PN4)_2Au][ClO_4]$ (11)	51				
		3.2.5.	Synthese von $[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3$ (12)	54				
		3.2.6.	Synthese von $[(\mathbf{PN4})_2 \operatorname{AuCu}_2][\operatorname{OTf}]_3$ (13)	63				
		3.2.7.	Synthese von $[(\mathbf{PN4})_2 Ag_3][\mathbf{OTf}]_3$ (14)	66				
		3.2.8.	Synthese von [(PN4)(py) ₂ Ag ₃ (μ -Cl)(μ_3 -Cl)][ClO ₄] (15)	71				
		3.2.9.	Synthese von (6-(2,2'-Bipyridyl)methylen)diphenylphosphan					
			(PN2)	74				
		3.2.10	. Synthese von [(PN2)AuCl] (16)	75				

		2 1 1 1	Cumthaga	$\mathbf{v}_{0\mathbf{P}} \left[\left(\mathbf{D} \mathbf{N} \mathbf{Q} \right) \right] \wedge \mathbf{u} \wedge \mathbf{q} \left[\left(\mathbf{T} \mathbf{f} \right) \right] \left(1 \mathbf{T} \right)$	76
		3.2.11	Crmthoso	$von [(PN2)_2AuAg][O11]_2 (17) \dots \dots$	70
		3.2.12	. Synthese	$VOII [(PN2)(AuCI)(CuCI)] (18) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	/8
4.	Expe	eriment	eller Teil		81
	4.1.	Allgen	neine Bem	erkungen	81
	4.2.	Synthe	esevorschriften und Analytik		
		4.2.1.	Darstellu	ng bekannter Verbindungen	82
		4.2.2.	Zink-Sily	len Komplexe	82
			4.2.2.1.	$[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}(C_{5}Me_{5})Si-Zn(\eta^{2}-C_{5}Me_{5})Cl]$ (1)	82
			4.2.2.2.	$[{PhC(N^{t}Bu)}_{2}]PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_{2} (2) \dots \dots \dots$	83
			4.2.2.3.	$[{[PhC(N^{t}Bu)_{2}]EtSi}_{2}-ZnCl_{2}] (3) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	83
			4.2.2.4.	$[{PhC(N^{t}Bu)}_{2}](C_{5}Me_{5})Si] (C_{5}Me_{5}Si) \dots \dots \dots \dots$	84
			4.2.2.5.	$[C_5Me_5Si-ZnX(\mu-X)]_2$ (X = Cl: 4; X = I: 5)	84
			4.2.2.6.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\text{-}\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{E}\mathbf{t}_{2}] (6) \dots \dots$	85
			4.2.2.7.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\text{-}\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{P}\mathbf{h}_{2}] (7) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	86
			4.2.2.8.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}(\mathbf{C}_{6}\mathbf{F}_{5})_{2}] (8) \ldots \ldots$	87
			4.2.2.9.	Reaktion von 4 mit LiN(SiMe ₃) ₂ und KO ^t Bu	87
		4.2.3.	Metallko	mplexe mehrzähniger Phosphanliganden	88
			4.2.3.1.	Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan (PN4)	88
			4.2.3.2.	Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid	
				(9)	89
			4.2.3.3.	[(PN4)AuCl] (10)	90
			4.2.3.4.	$[(PN4)_2Au][ClO_4]$ (11)	90
			4.2.3.5.	$[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3 (12) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	91
			4.2.3.6.	$[(\mathbf{PN4})_2 \operatorname{AuCu}_2][\operatorname{OTf}]_3 (13) \dots \dots$	92
			4.2.3.7.	$[(PN4)_2Ag_3][OTf]_3$ (14)	93
			4.2.3.8.	$[(PN4)(py)_{2}Ag_{3}(\mu-Cl)(\mu_{3}-Cl)][ClO_{4}] (15) \dots \dots$	94
			4.2.3.9.	(6-(2,2'-Bipyridyl)methylen)diphenylphosphan (PN2)	94
			4.2.3.10.	[(PN2)AuCl] (16)	95
			4.2.3.11.	$[(\mathbf{PN2})_2 \operatorname{AuAg}][\operatorname{OTf}]_2 (17) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	95
			4.2.3.12.	$[(PN2)(AuCl)(CuCl)] (18) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	96
	4.3.	Kristal	lographisc	he Untersuchungen	98
		4.3.1.	Allgemei	ne Uberlegungen	98
		4.3.2.	[{PhC(N ^t	$Bu)_{2}(C_{5}Me_{5})Si-Zn(\eta^{2}-C_{5}Me_{5})Cl] (1) \ldots \ldots \ldots$	99
		4.3.3.	[{PhC(N ^t	$Bu)_{2} PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_{2} (2) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	100
		4.3.4.	[{[PhC(N	$[UBu]_2]EtSi]_2-ZnCl_2]$ (3)	101
		4.3.5.	[{PhC(N ^t	$\operatorname{Bu}_{2}(C_{5}\operatorname{Me}_{5})\operatorname{Si}(C_{5}\operatorname{Me}_{5}\operatorname{Si}) \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	102
		4.3.6.	[C ₅ Me ₅ S	$i-ZnCl(\mu-Cl)]_2$ (4)	103
		4.3.7.	$[C_5Me_5S]$	$i-ZnI(\mu-I)]_{2}(5)$	104

Q

	4.3.8.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{E}\mathbf{t}_{2}] (6) \dots \dots$	105			
	4.3.9.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{P}\mathbf{h}_{2}] (7) \dots \dots$	106			
	4.3.10	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}(\mathbf{C}_{6}\mathbf{F}_{5})_{2}] (8) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	107			
	4.3.11	$. [{PhC(N^{t}Bu)_{2}}_{2}Zn] \dots \dots$	108			
	4.3.12	. Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid (9)	109			
	4.3.13	. [(PN4)AuCl] (10)	110			
	4.3.14	$[(PN4)_2Au][ClO_4]$ (11)	111			
	4.3.15	$[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3$ (12)	112			
	4.3.16	$[(\mathbf{PN4})_{2}\operatorname{AuCu}_{2}][\operatorname{OTf}]_{3}(13) \ldots \ldots$	113			
	4.3.17	$[(PN4)_2Ag_3][OTf]_3$ (14)	114			
	4.3.18	$. [(PN4)(py)_{2}Ag_{3}(\mu-Cl)(\mu_{3}-Cl)][ClO_{4}] (15) \dots \dots \dots \dots \dots$	115			
	4.3.19	. [(PN2)AuCl] (16)	116			
	4.3.20	. [(PN2)(AuCl)(CuCl)] (18)	117			
5 7						
5. Zusa	71100m	monfoculta	119			
5.1.	Lusain		119			
5.2.	Summa	ary	123			
Literatu	rverzeio	chnis	129			
Anhang			139			
А.	Abkürz	zungen	139			
В.	Isooberflächen und Konturliniendiagramme					
	B.1.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{C}\mathbf{l}_{2}] (\mathbf{4'}) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	141			
	B.2.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{E}\mathbf{t}_{2}] (6) \dots \dots$	142			
	В.З.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{P}\mathbf{h}_{2}] (7) \dots \dots$	143			
	B.4.	$[\mathbf{C}_{5}\mathbf{M}\mathbf{e}_{5}\mathbf{S}\mathbf{i}\cdot\mathbf{Z}\mathbf{n}(\mathbf{C}_{6}\mathbf{F}_{5})_{2}] (8) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	144			
C.	Lebens	slauf	145			
D.	D. Poster					
Ε.	Publikationen					

149

2

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1. Einleitung

1.1. Organometallische Zinkverbindungen

Der Beginn der Organometallchemie ist untrennbar mit dem Element Zink verbunden.^[1,2] Mitte des 19. Jahrhunderts erhitzte *Sir Edward Frankland*, im Bestreben organische "Radikale" zu isolieren, Zink und Iodethan in einem abgeschmolzenen Glasrohr auf 150 °C.^[3] In dieser Reaktion entstanden eine Flüssigkeit sowie farblose Kristalle, bei denen es sich um Diethylzink (flüssig) und Zinkiodid bzw. Iodethylzink (fest) handelte (Schema 1.1). Dimethylzink wurde auf gleichem Weg synthetisiert und die "durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äußerst widrigem Geruch" korrekt als organometallische Verbindungen identifiziert.^[4] *Frankland* gilt daher als Namensgeber der Organometallchemie.^[1]



Damalige Theorien konnten den Molekülen noch nicht die korrekte Summen- geschweige denn Strukturformel zuordnen. $Zn(CH_3)_2$ zum Beispiel wurde als Verbindung von Zink und dem "Methylradikal" aufgefasst.^[2] Erst kürzlich konnte die Kristallstruktur der von *Frankland* synthetisierten Verbindungen $Zn(CH_3)_2$ und $ZnEt_2$ bestimmt werden, über 150 Jahre nach ihrer Entdeckung.^[5]

Aufgrund der energetisch niedrigen gefüllten d-Orbitale wird Zink bezüglich der Reaktivität zu den Hauptgruppenmetallen gezählt.^[1] Die bevorzugte Oxidationsstufe ist +II, in der eine d¹⁰-Konfiguration vorliegt. Die Reaktivität von Zinkorganylen ähnelt der von analogen Magnesium- und Lithiumverbindungen, sie sind aber durch die geringere Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Zink- und dem Kohlenstoffatom sowie der höheren Kovalenz der Zn-C-Bindung deutlich unreaktiver.^[1] Die Synthese kann über Salzmetathese von Zinkhalogeniden und beispielsweise Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien erreicht werden.^[1] Die Strukturen verschiedener Zinkorganyle sind in Schema 1.2 skizziert. Zinkalkyle sind linear koordinierte Monomere.^[1,6] Verbrückende Alkylliganden und die damit verbundene Ausbildung von Dreizentren-Zweielektronen Brücken werden nicht beobachtet.^[1] Unter Erhöhung der Koordinationszahl geht das Zinkatom als Lewis-Säure in diesem Verbindungstyp Reaktionen mit σ -Donoren ein, zum Beispiel mit Kronenethern.^[1,7] Zinkaryle bilden ebenfalls Monomere.^[8–10] Eine Ausnahme ist ZnPh₂, das im Festkörper Dimere mit verbrückenden Phenylresten bildet.^[11] Eine weitere Stoffklasse mit Zink-Kohlenstoff σ-Bindungen sind die ionischen Organozinkate, die sich durch eine große strukturelle Vielfalt auszeichnen.^[12-14] Cyclopentadienvlverbindungen des Zinks neigen dazu polymere Strukturen zu bilden, in denen die Haptizität der Cp-Liganden oft unter fünf liegt.^[1,15,16] Durch sterisch aufwändigere Cyclopentadienylliganden wird die Bildung von Polymeren unterdrückt. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink ist monomer und zeigt im Festkörper einen C_5Me_5 -Liganden in η^5 - und einen in η^1 -Bindungsmodus.^[17] Das Zink erreicht so eine 18 Valenzelektronenkonfiguration.^[1] In Lösung fluktuieren die Cyclopentadienylliganden zwischen diesen Modi, sodass NMR-spektroskopisch nur ein Singulett für die Methylgruppen beobachtet wird.



Schema 1.2.: Verschiedene Organozinkverbindungen.

Ein Meilenstein in der Chemie des Zinks war sicherlich die Erschließung der Oxidationsstufe +I in Decamethyldizinkocen durch *Carmona*.^[18] Die zwei Zinkatome der Verbindung sind über eine Bindung (2.30 Å) miteinander verbunden und zusätzlich befindet sich an jedem Zinkion ein η^5 -C₅Me₅ Ligand (Abbildung 1.1). Die Zn-Zn-Bindung kommt hauptsächlich durch die Überlappung der 4s-Orbitale zustande.^[19–21] Das Molekül ist über die Reaktion von KH, ZnCl₂ und Zn(C₅Me₅)₂ in größerem Maßstab zugänglich.^[22]

Die Stabilität des Verbindungstyps ist stark vom Substitutionsmuster des Cp-Liganden abhängig. Das Ersetzten nur einer Methylgruppe der beiden C₅Me₅-Liganden durch Ethyl resultiert in einer drastischen Abnahme der thermischen Stabilität.^[22] Ge-



Abbildung 1.1.: Molekülstruktur von Decamethyldizinkocen.^[18]

genüber CO₂, H₂ sowie Phosphanen und Aminen ist $Zn_2(C_5Me_5)_2$ inert.^[22] Mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) kann unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung ein Lewis-Säure-Base Addukt erhalten werden.^[23] Es ist auch möglich, mit sechs Molekülen DMAP und der Säure eines schwach koordinierenden Anions das [Zn-Zn]²⁺-Kation zu stabilisieren.^[24] Die C₅Me₅-Liganden können in Säure-Base Reaktionen gegen andere Liganden ausgetauscht werden, wie zum Beispiel mit β-Diketiminaten oder Aminotropiminen.^[25,26] Über diese Route sowie reduktive Synthesen konnten über die letzten Jahre zahlreiche Komplexe mit einer Zink(I)-Zink(I)-Bindung synthetisiert werden, deren Bindungslänge in allen Derivaten ca. 2.35 Å beträgt.^[27] Nennenswert ist ein Beispiel, in dem die Zn-Zn Einheit mit σ-Bindungen zu zwei sperrigen Arylresten stabilisiert wird.^[28] Neuere interessante Ergebnisse aus dem Bereich niedervalenter Zinkverbindungen ist zum Beispiel der trigonale gemischtvalente Komplex $[Zn_3(C_5Me_5)_3]^+$, in dem ein Zinkion in der Oxidationsstufe +II vorliegt und die Bindungselektronen über die drei Bindungen zwischen den Zinkionen verteilt sind.^[29] Kürzlich konnte auch mit einem sperrigen Amidoligand eine lineare Zn₃-Kette realisiert werden, in dem ein Atom formal die Oxidationsstufe 0 aufweist (Abbildung 1.2).^[30]

Organozinkverbindung mit NHC-Liganden sind eine relativ junge Verbindungsklasse, deren Potential in Katalyse und der Aktivierung kleiner Moleküle erst in letzter Zeit erkannt wird.^[31–38] Strukturen von unterschiedlichen NHC-Diethylzinkaddukten zeigen oft eine trigonale Zink-Koordination, bedingt durch den sterischen Anspruch



Abbildung 1.2.: Molekülstrukturen von gemischtvalenten Zink-Verbindungen.^[29,30]

des Liganden.^[31–33,39] Die Reaktivität dieser Verbindungen umfasst die Aktivierung von CO₂, H₂ sowie katalytische Anwendungen. Zum Beispiel ist es möglich, mit NHC's Zinkhydrid in molekularer Form zu stabilisieren. Die resultierende dimere Verbindung [(NHC)ZnH(μ -H)]₂ ist in der Lage mit CO₂ zu reagieren und katalysiert die Methanolyse von Silanen.^[36] Aus dem Hydrid kann ein kationischer, dreikerniger NHC-Zinkhydridkomplex gewonnen werden, der wiederum ein Katalysator für Hydrosilylierungen ist.^[37] Ein weiteres Beispiel ist das System aus Zn(C₅Me₅)₂ und unterschiedlichen NHC's, welches Diwasserstoff aktiviert. Das Produktbild hängt von dem eingesetzten Carben ab. Es kann beispielsweise [(NHC)(C₅Me₅)ZnH] und [Zn₂(C₅Me₅)₂] identifiziert werden.^[35]

Das Potential von organometallischen Zinkreagentien in der organischen Synthese wurde schon früh erkannt.^[2] Bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts stellte *Freund* aus Acetylchlorid und Diethylzink Methylethylketon her.^[40] Ein lang bekanntes nützliches Beispiel der Anwendung von Zinkverbindungen ist die *Reformatsky*-Reaktion,^[41] die zur Darstellung von β -Hydroxy-carbonsäureestern genutzt wird.^[42] Der Vorteil ist hier die geringere Reaktivität der intermediären Alkylzinkhalogenide gegenüber entsprechenden Grignardverbindungen.^[1,43] Dadurch ist es auch möglich, hochfunktionalisierte Organozinkverbindungen herzustellen. Nach *Knochel* reagieren diese dann mit CuCN · LiCl zu Heterocupraten des Typs RCuCNZnX, die in Substitutionsreaktionen mit organischen Halogeniden eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppe zeigen.^[1,44,45] Auch in *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktionen werden metallorganische Zinkverbindungen stöchiometrisch mithilfe von Palladium- oder Nickelkatalysatoren eingesetzt.^[46] Entscheidend ist die Transmetallierung der organischen Gruppe auf den Katalysator.^[1] Sogenannte Zinkcarbenoide des Typs ICH₂ZnI spielen in der Synthese von Cylopropanen aus Olefinen eine Rolle (*Simmons-Smith*-Reaktion).^[1,47,48] Sie fungieren als Quelle von CH₂, deren Addition an die Doppelbindung wahrscheinlich konzertiert mit der Eliminierung von ZnI₂ erfolgt.^[1,49,50] Verschiedenste Organozinkverbindungen können außerdem als homogene Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Es wird auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen.^[51,52] Hier sei nur die Hydroaminierung erwähnt, die im Arbeitskreis *Roesky* intensiv mit Zink-Katalysatoren bearbeitet wurde.^[53–65] Es konnte gezeigt werden, dass auch die "einfachen" Zinkorganyle Diethylzink, Decamethylzinkocen und sogar Decamethyldizinkocen aktive Katalysatoren für die inter- und intramolekulare Hydroaminierung sind (Schema 1.3).^[59,63,64]



Schema 1.3.: Intermolekulare Hydroaminierung von Phenylethin mit 2,4,6-Trimethylanilin und $Zn_2(C_5Me_5)_2$ als Katalysator.^[63]

1.2. N-heterozyklische Silylene

Die erste molekulare Silicium(II)-Verbindung war Decamethylsilicocen, das von *Jutzi* im Jahr 1986 synthetisiert wurde.^[66] Über die Isolierung des ersten N-heterozyklischen Silylens (NHSi) wurde 1994 von *West* berichtet,^[67] nur drei Jahre nach der Isolierung des ersten stabilen N-heterozyklischen Carbens (NHC).^[68] Dahingegen sind Übergangsmetall-Silylene, die den Schrock- bzw. Fischercarbenen ähnlich sind, schon länger bekannt.^[69,70] Die Struktur des NHSi ist der des *Arduengo*-Carbens analog. Das Siliciumatom ist an beide Stickstoffatome eines 1,4-Diamido-but-2-en Gerüstes gebunden, sodass ein fünfgliedriger Ring entsteht. An den Stickstoffatomen befinden sich sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl Gruppen (Schema 1.4, A).

Die Synthese erfolgt durch Reduktion des Dihalosilan-Vorläufers mit flüssigem Kalium. Es zeigt eine erstaunliche thermische Stabilität, die auf die Delokalisierung



Schema 1.4.: Verschiedene literaturbekannte Silylene.

von Elektronen (d.h. Aromatizität) in dem Ringsystem zurückgeführt wird.^[71,72] Das analoge NHSi ohne die C-C Doppelbindung (Schema 1.4, B) ist durch die fehlende Delokalisierung wesentlich reaktiver und thermisch labiler.^[73] Mittlerweile wurden zahlreiche NHSi des West-Typs mit unterschiedlichen Substitutionsmustern des Fünfrings synthetisiert. Diese stellen die am ausgiebigsten untersuchte Verbindungsklasse der Silvlene dar.^[74] Das Ersetzen der Stickstoffatome durch (C(SiMe₃)₂) führt zum zyklischen Alkylsilylen (Schema 1.4, C).^[75] Es ist wie zu erwarten reaktiver als A und zeigt eine starke Hochfeldverschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum von 567 ppm an. Durch die Verwendung eines β-Diketiminat Liganden mit sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenyl Substituenten an den Stickstoffatomen ist es möglich ein sechsgliedriges NHSi darzustellen (Schema 1.4, D).^[76] Die Anordnung der Doppelbindungen im Ligandenrückgrat ergibt eine zwitterionische Grenzstruktur, die für die besondere Reaktivität dieses NHSi verantwortlich ist. Mit dem Bis(tertbutyl)benzamidinat-Liganden gelingt die Synthese von Amidinatosilylenen,^[77] bei denen es sich um viergliedrige NHSi's handelt. Das Siliciumatom ist von den zwei Stickstoffatomen des monoanionischen Amidinats gebunden, sodass noch eine weitere Bindungsstelle zur Verfügung steht. Diese ist in {PhC(N^tBu)₂}ClSi mit Chlor besetzt (Schema 1.4, SiCl). Die Darstellung dieses Chlorosilylens kann reduktiv mit Kalium erfolgen, aber auch über reduktive HCl-Eliminierung mit LiN(SiMe₃)₂ aus einem geeigneten Silan-Vorläufer.^[78] Letztere Route führt in hohen Ausbeuten zu SiCl. Das Chloratom kann über Salzmetathese durch verschiedene organische Reste ausgetauscht werden,^[79] was auch für die Synthese mehrzähniger NHSi-Liganden genutzt wurde.^[80,81] Werden die ^tBu-Gruppen des Amidinats durch sterisch

weniger anspruchsvolle Isopropylgruppen ersetzt, kann das Bis-(amidinato)silylen $\{\eta^3$ -PhC(NⁱPr)₂} $\{\eta^1$ -PhC(NⁱPr)₂}Si isoliert werden (Schema 1.4, E).^[82] In Lösung wird anhand NMR-Spektroskopie eine symmetrische Struktur gefunden, die auf das schnelle Fluktuieren der beiden Amidinat-Liganden zurückgeführt wird. Koordiniert das freie Elektronenpaar an ein Metallatom, binden in dem Silylenfragment beide Amidinate in einem η^2 -Bindungsmodus an das Silicium. Das lässt sich durch die erhöhte Lewis-Acidität erklären, die durch die Abgabe von Elektronendichte an das Metall zustande kommt.

Seit der Darstellung des ersten Stabilen NHSi wurde die Reaktivität dieser Substanzklasse ausgiebig untersucht. Aus der Chemie dieser anfangs exotischen Verbindungen ist mittlerweile ein eigenständiges Forschungsgebiet geworden, über das einige ausführliche Übersichtsartikel verfasst wurden.^[72–74,83–86] Trotz der unterschiedlichen Strukturen der genannten NHSi lassen sich in ihrer Reaktivität Gemeinsamkeiten erkennen. Mit Nitrilen, Ketonen, Aziden, Nitrilen, Alkenen und Alkinen wird oft die Insertion des Siliciumatoms in die Mehrfachbindungen, verbunden mit dessen Oxidation, beobachtet.^[74] Als Reaktionsprodukt werden häufig Silacyclen erhalten. Zum Beispiel reagiert **SiCl** mit Diphenylacetylen zu einem Disilacyclobuten.^[78] Als Intermediat wird ein Silacyclopropen postuliert. In der analogen Reaktion mit **D** kann das stabile Silacyclopropen isoliert werden (Schema 1.5).^[87]



Schema 1.5.: Reaktion von **SiCl** und **D** mit Diphenylacetylen als Beispiel der Reaktivität von Si(II) gegenüber Mehrfachbindungen.^[78,87]

Eine weitere typische Reaktion der NHSi's ist die Insertion in aromatische C-F-Bindungen.^[88,89] Mit Chalkogenen wird die Oxidation des Siliciums erreicht, wobei je nach Silylen unterschiedliche Strukturen der Produkte beobachtet werden.^[72,74] Weißer Phosphor reagiert mit **D**^[90] und **SiCl**,^[91] wohingegen mit **A** nur Umwandlung zu rotem Phosphor beobachtet wird. Aufgrund des zwitterionischen Charakters von **D** (Schema 1.4) zeigt es zusätzlich zur "typischen" Si(II)-Reaktivität lewis-aciden Charakter. Daher werden mit starken Donoren wie NHC's und DMAP Addukte gebildet, die ihrerseits wieder interessante Reaktionen eingehen können.^[74] Lewis-Säuren wie $B(C_6F_5)_3$ können mit der Methylengruppe des Diketiminats reagieren.^[74]

Mit Übergangsmetallen sind ebenfalls zahlreiche Reaktionen bekannt. ^[74,85,86] Auch hier stellen die fünfgliedrigen Silylene vom *West*-Typ die am besten erforschten Liganden dar. Sie verhalten sich ähnlich wie ihre Carben-Analoga als starke σ -Donoren mit geringen π -Akzeptor-Eigenschaften und sind in der Lage Carbonylliganden in Komplexen zu verdrängen. ^[72,74,92] Amidinatosilylene sind ebenfalls starke Donoren, die dazu fähig sind. Der Austausch des Chloratoms in **SiCl** innerhalb von Komplexen durch Fluor ist möglich. ^[93] Aufgrund des zwitterionischen Charakters von **D** scheint es ein schwächerer Donor zu sein, dessen Stärke durch Addition von verschiedenen Substituenten an das Siliciumatom erhöht werden kann. ^[94,95]

Obwohl die hier vorgestellten Silylene mit fast allen Übergangsmetallen Komplexe bilden, sind mit den harten Erdalkalimetallen und Lanthanoiden wenige Beispiele bekannt. Die ersten Komplexe der Seltenen Erden wurden mit *West*-Silylenen dargestellt. YCp₃ und YbCp₃ reagieren mit dem zu **A** ähnlichen NHSi **F** (Schema 1.4) zu 1 : 1 Komplexen. Mit LaCp₃ kann keine Reaktion festgestellt werden.^[96] Ein Sm(II)-Komplex ist aus **A** und Sm(C₅Me₅)₂ zugänglich. Diese Reaktion muss in Toluol durchgeführt werden, da der harte Donor THF das Silylen sofort verdrängt.^[97]



Abbildung 1.3.: Molekülstruktur eines Calcium-Amidinatosilylen Komplexes. [98]

Erst kürzlich sind Lanthanoidkomplexe mit Amidinatosilylenen hergestellt worden. **SiCl** kann nicht verwendet werden, da das Chloratom auf das Lanthanoid übertragen wird. Mit Aryloxy- und *tert*-Butoxy- funktionalisierten Silylenen hingegen können Ln(II)- und Ln(III)- Addukte isoliert werden.^[99] Für die Erdalkalimetalle sind wenige Verbindungen bekannt. Komplexe von Gruppe 2 Metallocenen und *West*-Silylenen können isoliert werden, sie zersetzen sich aber leicht zu elementarem Silicium und 1,4-Diaza-buta-1,3-dienyl-Komplexen.^[100] Dahingegen ist ein Calciumkomplex mit einem Amidinatosilylen stabil (Abbildung 1.3).^[98] Mit den Gruppe 12 Metallen waren zu Beginn der präparativen Arbeiten dieser Dissertation noch keine Komplexe bekannt.



Schema 1.6.: Unterschiedliche Grundzustände in CH₂ und SiH₂.^[1,101]

Die elektronischen Strukturen von Kohlenstoff und Silicium der Oxidationsstufe +II unterscheiden sich voneinander. Es lohnt ein Blick auf die einfachen Verbindungen SiH₂ und CH₂, die verschiedene Grundzustände besitzen (Schema 1.6). CH₂ hat einen ³B₁-Triplett-Grundzustand mit zwei ungepaarten Elektronen, SiH₂ dagegen einen ¹A₁-Singulett-Grundzustand. Das äußert sich in den Bindungswinkeln die für H-C-H ca. 140° und für H-Si-H 90° betragen. Der Grund hierfür liegt in der Hybridisierung der an den Bindungen beteiligten Orbitale. Im Fall von CH₂ handelt es sich um C(2s,2p) Hybride, was sich an dem Bindungswinkel erkennen lässt. Dieser liegt zwischen dem für eine sp- und einer sp 2 Hybridisierung. Der 90° Winkel in SiH $_2$ spricht für eine Bindung über 3p_x und 3p_y Orbitale.^[1] Die Ursache der unterschiedlichen Multiplizitäten der Grundzustände liegt in der Energielücke der Grenzorbitale. Der HOMO-LUMO Abstand in SiH₂ ist zu groß, als dass er durch den Energiegewinn eines Triplettzustands kompensiert werden könnte. In CH₂ ist die Lücke zwischen diesen MO's geringer und es kommt zu einem Triplettzustand. Die Größe der HOMO-LUMO Lücke wird unter anderem von der Elektronegativität und der Hauptquantenzahl bestimmt. Die Aufspaltung ist zusätzlich noch von den Bindungspartnern abhängig. Elektronegative Substituenten resultieren in einer größeren Energiedifferenz.^[1,101] N-heterocyclische Carbene sind durch die Stickstoff-Substitution Singulettcarbene. Die Stabilität dieser und auch der N-heterocyclischen Silylene wird auf die Delokalisierung der Elektronen in dem Fünfring zurückgeführt.^[71,72]

1.3. Chemie des Goldes

Das Metall Gold ist der Menschheit schon lange bekannt und gehört mit seinen leichteren Homologen Silber und Kupfer zu den Gruppe 11 Metallen, auch Münzmetalle genannt.^[102] Es ist ein edles Metall, was sich in den hohen Standardpotentialen Au/Au⁺ (1.691 V) und Au⁺/Au³⁺ (1.498 V) äußert.^[103] Von allen Metallen weist es die höchste Pauling-Elektronegativität auf (2.49). Die häufigsten Oxidationsstufen von Gold sind +I und +III. Mit dem starken Oxidationsmittel Fluor ist auch die Oxidationsstufe +V in AuF₅ zugänglich.^[104] Aufgrund der hohen Elektronenaffinität werden mit elektropositiven Elementen Auride gebildet, in denen das Gold in der Oxidationsstufe -I vorliegt. Bei Cäsiumaurid handelt es sich um eine solche Verbindung,^[105] in der das Goldanion die Rolle eines Halogenids annimmt. Die Oxidationsstufe +II kommt verglichen mit den Oxidationsstufen +I und +III weniger häufig vor.^[106] Ein prominentes Beispiel ist [AuXe₄][Sb₂F₁₁]₂, der erste Komplex mit Xenon-Metall Bindung.^[107] Kürzlich konnten von Bertrand molekulare Verbindungen isoliert werden, in denen Gold in der formalen Oxidationsstufe 0 von zwei zyklischen Alkylamino-Carbenen stabilisiert wird (Abbildung 1.4).^[108] Zuvor wurden Gold(0)-Olefin- und Alkinkomplexe nur mithilfe von Matrixisolation beobachtet.^[109]



Abbildung 1.4.: Molekülstruktur eines zweikernigen Gold(0)-Komplexes.^[108]

Einwertiges Gold bevorzugt in der Regel die Koordinationszahl 2 mit einer linearen Anordnung der Liganden. Es sind auch höhere Koordinationszahlen bekannt. Das Gold(I)-Kation besitzt eine abgeschlossene d-Elektronenschale und geht bereitwillig Komplexe mit weichen Donoren wie z.B Phosphanen oder Thiolen ein.^[102] Dreiwertiges Gold bildet aufgrund der d⁸-Konfiguration quadratisch planare Komplexe aus.^[1,102,103]

Die chemischen Eigenschaften von Gold können nur unter Berücksichtigung relativistischer Effekte erklärt werden.^[110] Relativistische Effekte treten auf, wenn sich die Elektronen in der Nähe eines massereichen Atomkerns wie dem des Goldatoms mit einer Geschwindigkeit bewegen, die einen signifikanten Massezuwachs bedeutet. Die Relativitätstheorie *Einsteins* besagt, dass die Masse eines bewegten Teilchens mit Gleichung 1.1 gegeben ist:

$$m_{rel} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$$
(1.1)

 m_{rel} : relativistische Masse, m_0 : Ruhemasse, v: Geschwindigkeit des Elektrons, c: Lichtgeschwindigkeit.

Vereinfachen lässt sich die Betrachtung mit dem Bohr'schen Atommodell, in dem eine kreisförmige Elektronenbahn um den Kern angenommen wird. Die Geschwindigkeit eines Elektrons ergibt sich mit der Gleichung 1.2:

$$v = \frac{Z \cdot e^2}{2\epsilon_0 \cdot n \cdot h} \tag{1.2}$$

v: Geschwindigkeit des Teilchens,
 Z: Kernladung, e: Elementarladung,
 ϵ_0 : Elektrische Feldkonstante, n: Hauptquant
enzahl ,h: Planck'sches Wirkungsquantum.

Durch Zusammenführen der Gleichungen erhält man für das 1s Elektron des Goldatoms $m_{rel} = 1.2 m_0$, also eine Erhöhung der Masse um 20%. Die Masse des Elektrons hängt mit dem Bohr'schen Atomradius zusammen (Gleichung 1.3):

$$a_0 = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_{rel} \cdot Z \cdot e^2} \tag{1.3}$$

 $a_0: {\rm Bohr'scher Atomradius}, \epsilon_0: {\rm Elektrische Feldkonstante}, \hbar: {\rm reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum}, m_{rel}: {\rm relativistische Masse}, Z: {\rm Kernladung}, e: {\rm Elementarladung}.$

R

Der Massezuwachs führt also zu einer Verkleinerung des Radius. Übertragen auf Orbitale bedeutet das eine Kontraktion, die bei den Orbitalen mit Elektronendichte in Kernnähe am stärksten ausgeprägt ist (s- und p-Orbitale). Durch die Lanthanoidenkontraktion wird dieser Effekt noch verstärkt, wohingegen die d- und f-Orbitale einen indirekten gegenläufigen Effekt erfahren. Die Annäherung der s- und p-Elektronen an den Kern bewirkt eine Abschirmung der Kernladung, was zu einer Expansion und Destabilisierung der d- und f-Schalen führt.^[110,111] Eine weitere Konsequenz der Relativistik ist die Spin-Bahn-Kopplung, die eine getrennte Behandlung von Elektronenspin und Bahndrehimpuls nicht mehr zulässt. Das resultiert in einer weiteren energetischen Aufspaltung.^[110] Konsequenzen dieser relativistischen Effekte sind der kleinere Ionen- und Atomradius gegenüber Silber, das höhere Ionisationspotential, die höhere Elektronenaffinität und das Vorkommen der Oxidationsstufen +III und +V. Die typische Farbe des Golds ist ebenfalls relativistisch begründet. Der energetische Abstand zwischen 5d und 6s-Niveaus ist im Gold verglichen mit dem entsprechenden 4d-5s Abstand in Silber wesentlich geringer. Er liegt im Bereich von blauem Licht. Gelbes und rötliches Licht wird nicht absorbiert und resultiert in der typischen Farbe. Der entsprechende Übergang in Silber wird durch ultraviolettes Licht angeregt.^[110,112]



Schema 1.7.: Valenzorbitalenergien von relativistischen und nicht-relativistischen AgH und AuH.^[110]

Verdeutlichen lässt sich die Auswirkung der Relativistik auf chemische Eigenschaften anhand der Valenzorbitalenergien der einwertigen Gold- und Silberhydride (Schema 1.7). Ohne Einbeziehung relativistischer Effekte sollten sich die Grenzorbitale von AgH und AuH sehr ähnlich sein. Mit Berücksichtigung dieser unterscheiden sich die Energien deutlich.^[110]

Eine Eigenheit in der Strukturchemie des Goldes ist die Ausprägung von relativ kurzen Au(I)-Au(I) Abständen, die unterhalb der Summe der van-der-Waals (vdW) Radien liegen. Schmidbaur prägte in den späten Achtziger Jahren den Begriff "Aurophilie" für dieses Phänomen,^[113] das zu erst paradox erscheint, da man für Kationen aufgrund ihrer gleichen Ladung eine Abstoßung erwarten würde. Frühe Annahmen gingen davon aus, dass die Gold-Gold Kontakte durch 5d/6s Hybride gebildet werden.^[114] Das wurde durch Pyykkö widerlegt, der auf HF-Niveau keine attraktive Wechselwirkung feststellen konnte. Durch Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten in MP2-Rechnungen kann in Modellkomplexen eine anziehende Wechselwirkung reproduziert werden. Diese beruht nicht auf Hybridisierungen, sondern auf Dispersionswechselwirkungen, die durch relativistische Effekte verstärkt werden.^[115] Das deckt sich auch mit der Abnahme der Wechselwirkungsstärke mit r^{-6} .^[116] Diese liegt je nach Abstand im Bereich sehr starker Wasserstoffbrückenbindungen. Als aurophile Wechselwirkungen werden demnach nur diejenigen bezeichnet, die sich durch Au(I)-Au(I) Abstände zwischen 2.5 und 3.5 Å auszeichnen.^[117] Anzumerken ist, dass die d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen auch bei anderen Metallen wie zum Beispiel Quecksilber^[118] oder Silber^[119] beobachtet werden, wobei der verallgemeinerte Ausdruck "Metallophilie" gebraucht wird. Die Aurophilie ist letztendlich nur ein Spezialfall dieser. Die Stärke der Aurophilie im Vergleich zu metallophilen Wechselwirkungen zwischen Ag^+ oder Cu^+ Kationen wurde in den Verbindungen [MCl(PH₃)] (M = Au, Ag, Cu) theoretisch untersucht.^[120–122] Man kommt je nach Art der Rechnungen zu unterschiedlichen Ergebnissen, in dem die Stärke der metallophilen Wechselwirkungen von Gold nach Kupfer abnimmt oder bei Silber ein Maximum erreicht. Das unterstreicht die komplexen Ursachen dieser attraktiven Wechselwirkungen, die auch in Zukunft hohe Ansprüche an theoretische Methoden stellt.^[120]

Die Aurophilie hat vielfältige Auswirkungen auf die Strukturchemie von Au⁺, die Thema einiger exzellenter Übersichtsartikel ist.^[120,123] Man beobachtet beispielsweise die Anlagerung zu Ketten, Flächen, Dreiecken und Vierecken. Aurophile Wechselwirkungen können auch genutzt werden, um supramolekulare Strukturen aufzubauen.^[124] Eine Einteilung kann danach erfolgen, ob die metallophile Interaktion von einem



Schema 1.8.: Potentieller Einfluss von Liganden auf den Au(I)-Au(I) Abstand.^[123]

Ligand erzwungen ("fully supported"), teilweise unterstützt ("semi-supported") oder komplett ohne verbrückende Liganden ("unsupported") zustande kommt (Schema 1.8).^[123]

Ein interessantes Beispiel für eine aurophile Wechselwirkung findet man in der Molekülstruktur von Mesitylgold, das eine pentagonale Anordnung der Goldatome zeigt.^[125] Komplexe mehrzähniger Ligandensysteme mit Phosphandonoren, sowie Systeme mit sowohl Carben- als auch Phosphandonoren sind aktuelle Beispiele für maßgeschneiderte "fully-supported" metallophile Wechselwirkungen (Abbildung 1.5).^[126,127] Die photophysikalischen Eigenschaften solcher Komplexe sind von besonderem Interesse, da Verbindungen mit metallophilen Wechselwirkungen oft eine Lumineszenz zeigen.^[128,129]



Abbildung 1.5.: Molekülstrukturen von dreikernigen Münzmetallkomplexen mit "fully-supported" metallophilen Wechselwirkungen.^[126,127]

2. Aufgabenstellung

Die Chemie N-heterozyklischer Silylene (NHSi) stellt ein aktuelles Forschungsgebiet dar. Insbesondere Verbindungen der Übergangsmetalle wurden in großer Zahl synthetisiert und untersucht.^[85] Umso mehr überrascht es, dass trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet sowie dem aktuellen Interesse an NHC-Zink-Komplexen noch keine Verbindungen hergestellt wurden, die eine Zink(II)-Silicium(II)-Bindung enthalten. Lediglich die Reaktion eines sechsgliedrigen NHSi mit Dimethylzink ist bekannt. Als Produkt wurde eine Bis-Silyl-Verbindung erhalten, die durch Insertion des Siliciumatoms in die Zink-Kohlenstoffbindung entsteht und in der das Silicium in der Oxidationsstufe +IV vorliegt.^[130] Deshalb sollen im ersten Teil dieser Arbeit Verbindungen mit einer Zn(II)-Si(II) Bindung hergestellt werden. Die Komplexe sollen charakterisiert und die Bindung mit Schwingungsspektroskopie und quantenchemischen Methoden untersucht werden. Das präparativ gut zugängliche Chlorosilylen {PhC(N^tBu)₂}ClSi (SiCl) (Schema 2.1)^[77,78] soll dazu mit metallorganischen Zinkverbindungen umgesetzt werden. Ausgehend von den daraus gewonnenen Erkenntnissen können sowohl das NHSi als auch die Zinkverbindungen variiert werden.



Schema 2.1.: Chlorosilylen SiCl. [77]

Als weiteres Thema sollen neue Liganden für heterobimetallische Goldkomplexe synthetisiert werden. In den letzten Jahren wurden im Arbeitskreis *Roesky* neue Liganden synthetisiert, die in der Lage sind mittels mehrerer Donoratome zwei oder mehr Goldatome in räumliche Nähe zueinander zu bringen.^[131–133] Die Komplexe zeigen aurophile Wechselwirkungen und wurden auf ihre Lumineszenzeigenschaften untersucht. Als Synthesestrategie für Komplexe mit metallophilen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Metallen soll in dieser Arbeit ein weicher Phosphordonor mit 2,2'-Bipyridin als Koordinationseinheit für härtere Metallkationen kombiniert werden. Zusätzlich muss das Ligand-Rückgrat eine ausreichende Flexibilität aufweisen. Der Ligand Bis-6-methylen-(2,2'-bipyridinyl)phenylphosphan (**PN4**) erfüllt diese Kriterien. Dieser soll hergestellt und für die Synthese von mehrkernigen Münzmetallkomplexen genutzt werden. Die Komplexe sollen charakterisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden.



Schema 2.2.: Geplanter Phosphanligand.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Zink-Silylen Komplexe

3.1.1. Synthese von [{PhC(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si-Zn(η^2 -C₅Me₅)Cl] (1)

Als Ausgangspunkt für die Synthese von Zink-Silylen-Komplexen wurde Decamethylzinkocen gewählt, da es beispielsweise mit NHC^[31,35] und anderen Lewis-Basen^[23] Komplexe bildet. Wird {PhC(N^tBu)₂}ClSi (**SiCl**) mit einer äquimolaren Menge Decamethylzinkocen in C₆D₆ umgesetzt, lässt sich NMR-spektroskopisch die Bildung einer neuen Spezies beobachten, die das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Aus einer gesättigten Toluol-Lösung können in der Kälte Einkristalle isoliert werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Dabei wird [{PhC(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si-Zn(η^2 -C₅Me₅)Cl] (**1**) als Reaktionsprodukt identifiziert (Schema 3.1).^[134]



Schema 3.1.: Synthese von 1.

Die farblose Verbindung wird kristallin in einer Ausbeute von 33% erhalten. 1 ist luftund feuchtigkeitsempfindlich und in THF, Toluol und Diethylether löslich. In Pentan hingegen ist die Löslichkeit geringer. Bei Erhitzen einer Lösung von 1 in Toluol tritt Zersetzung in unbekannte Produkte ein.

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.1). Wie aus der Festkörperstruktur ersichtlich, wurde der Chlor-Ligand von **SiCl** und ein C_5Me_5 -Ligand von $Zn(C_5Me_5)_2$ gegeneinander ausgetauscht. Das so entstandene NHSi {PhC(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si (**C**₅Me₅**Si**) bindet mit dem Siliciumatom an das Zinkatom des [(η^2 -C₅Me₅)ZnCl]-Fragments, welches aus dem Ligandenaustausch hervorgeht. Die Oxidationsstufe des Siliciums in C_5Me_5Si beträgt +II. Somit stellt 1 die erste Verbindung mit einer formalen Si(II)-Zn(II) Bindung dar. Der Austausch des Chloratoms von **SiCl** gegen organische Reste in Metathesereaktionen ist aus der Literatur bekannt, beispielsweise mit ^tBuLi^[135] oder anderen Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen.^[79,98] Freies C_5Me_5Si wurde von *Driess* als ein Produkt der Reaktion von **SiCl** mit Ca(C_5Me_5)² identifiziert, jedoch nicht isoliert.^[98] Die Koordination des gebildeten NHSi an den Reaktionspartner wurde noch nicht beobachtet.



Abbildung 3.1.: Struktur von 1 im Festkörper.^[134] Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.3750(9), Zn-Cl 2.3148(9), Zn-Cl1 2.252(3), Zn-Cl5 2.122(3), Si-N1 1.835(2), Si-N2 1.818(2), Si-Cl 1.917(3); Cl-Zn-Si 102.99(3), Cl-Si-Zn 130.35(9), N1-Si-Cl 112.49(11), N2-Si-Cl 111.31(11), Cl1-Zn-Si 131.67(8), Cl5-Zn-Cl 107.73(8), N1-C21-N2 106.0(2).

Das Zinkatom ist verzerrt trigonal-planar von einem Chloro-Liganden, dem C₅Me₅-Ring und **C₅Me₅Si** koordiniert. Die C₅Me₅-Einheit am Zink weist zwei kurze Zn-C Kontakte von 2.252(3) Å und 2.122(3) Å auf, was einem η^2 -Koordinationsmodus entspricht. Der C₅Me₅-Ring am Siliciumatom hingegen liegt im Kristall η^1 -gebunden vor. Dessen Ringebene ist auf eine *tert*-Butylgruppe des Amidinats gerichtet. Die Zn-Si Bindungslänge beträgt 2.3750(9) Å und ist kürzer als in der von *Driess* berichteten Bis-Silyl-Verbindung (2.439(1) Å und 2.443(1) Å für die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle)^[130] und sogar kürzer als in (^tBu₃Si)₂Zn (2.384(1)Å).^[136] Dagegen ist der Zn-Cl Abstand von 2.3148(9)Å, verglichen beispielsweise mit ZnCl₂ (2.072(4)Å),^[137] länger. Im η^2 -gebundenen Amidinat-Rückgrat von **C**₅**Me**₅**Si** werden keine großen Unterschiede zu der Struktur von **SiCl** festgestellt.^[77] Der Amidinat N1-C21-N2 Winkel beträgt 106.0(2)°. Die Si-C1 Bindungslänge von 1.917(3)Å ist wesentlich kürzer als die Si-C-Bindung in dem einzigen strukturell charakterisierten Alkylsilylen {PhC(N^tBu)₂}(C(SiMe₃)₃)Si (2.0173(11)Å), was vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des Tris(trimethylsilyl)methyl-Restes zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, dass sowohl die Atome Si, Zn, Cl, C1 als auch die Atome C21, Si, Zn, Cl fast in einer Ebene liegen.

Die NMR-Spektren von kristallinem **1** in C_6D_6 sind identisch zu den Spektren die durch Auflösen äquimolarer Mengen von **SiCl** und $Zn(C_5Me_5)_2$ in C_6D_6 erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ist der typische Signalsatz des Amidinats im erwarteten Bereich zu erkennen, bestehend aus einem Singulett bei 0.97 ppm für die *tert*-Butyl-Protonen sowie zwei Multipletts der Phenylprotonen bei 8.08 ppm und 6.81 - 6.98 ppm. Ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.43 ppm kann den Methylprotonen des C_5Me_5 -Liganden am Zink zugeordnet werden. Für die Si- C_5Me_5 -Protonen wird ein breites Signal bei 1.70 ppm detektiert, was eine eingeschränkte Dynamik der üblicherweise schnellen sigmatropen Umlagerungen von Cylopentadienyl-Liganden an Siliciumatomen bedeutet .^[138,139] Eventuell ist der Raum für die zur Umlagerung benötigten Übergangszustände in **1** von den ^tBu-Gruppen und dem [(η^2 - C_5Me_5)ZnCl]-Fragment limitiert. Es wurden Tieftemperatur ¹H-NMR Spektren in Toluol-d₈ aufgenommen, um dieses dynamische Verhalten zu untersuchen (Abbildung 3.2).

Bei Abkühlen der Probe findet sowohl eine Aufspaltung der breiten Methyl-Resonanz von C_5Me_5Si in ein komplizierteres Signalmuster, als auch eine Aufspaltung des Signals der Amidinat-^tBu-Protonen in zwei Signale statt. Das Singulett der Zn(C_5Me_5)-Protonen bleibt bei Absenkung der Temperatur unbeeinflusst. Bei tiefer Temperatur kommt es zu einer Herabsetzung der Symmetrie von C_5Me_5Si in 1. Der Prozess konnte nicht komplett eingefroren werden. Für die eingeschränkte Dynamik sind sterische Gründe am wahrscheinlichsten. R



Abbildung 3.2.: Tieftemperatur ¹H-NMR-Spektren von**1** in Toluol-d₈. Nebenprodukte sind mit Stern gekennzeichnet.

Bei Raumtemperatur lassen sich zwei Resonanzen wesentlich geringerer Intensität bei 1.88 ppm und 1.35 ppm erkennen, die nicht 1 zugeordnet werden können. Da Einkristalle verwendet wurden, lässt sich eine Verunreinigung ausschließen. Die Integrale dieser Signale verhalten sich zueinander wie eine tert-Butyl-Gruppe und ein C₅Me₅-Ligand. Der Wert 1.88 ppm liegt im Bereich von $Zn(C_5Me_5)_2$ und lässt ein Isomer oder Zersetzungsprodukte vermuten. Die Identität dieser Verbindung konnte letztlich nicht ganz geklärt werden. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls die erwarteten Signale des Amidinats mit Resonanzen bei 31.0 und 54.8 ppm für die ^tBu-Kohlenstoffatome und den Resonanzen der Phenylgruppe im aromatischen Bereich. Bei 171.0 ppm wird das Signal des NCN-Kohlenstoffatoms detektiert. Die C-Atome des C₅Me₅-Liganden am Zink ergeben Resonanzen bei 12.7 ppm (Methyl) und 114.8 ppm (Ring), die vergleichbar mit den Verschiebungen von $Zn(C_5Me_5)_2$ (11.1 ppm, 111.6 ppm) sind.^[17] Diese beiden Resonanzen und die für die ^tBu-Gruppen werden von Signalen geringer Intensität begleitet, die von dem bereits im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten Nebenprodukt stammen. Ein ¹H, ¹³C-HMQC-Spektrum zeigt, dass die Si-C₅Me₅-Methyl Resonanz bei 11.1 ppm mit derjenigen der

Zn-C₅Me₅-Methyl-Gruppen zusammenfällt. Für die zugehörigen Ring-C-Atome kann keine Resonanz lokalisiert werden. Das ist vermutlich auf die gehinderte Dynamik des Ringes zurückzuführen. Im ²⁹Si{¹H}-NMR Spektrum findet sich eine einzelne Resonanz bei 60.5 ppm, die im Vergleich zu **SiCl** (14.6 ppm) stark ins Tieffeld verschoben ist.^[77] Die Verschiebung ist vergleichbar mit denen von {PhC(N^tBu)₂}^tBuSi (61.5 ppm) und {PhC(N^tBu)₂}(C(SiMe₃)₃)Si (72.2 ppm). *Driess* berichtet für freies **C**₅**Me**₅**Si** ein hochfeld-verschobenes Signal (52.4 ppm).^[98] Die geringe Differenz könnte bedeuten, dass die elektronische Situation am Silicium in **1** ähnlich der in **C**₅**Me**₅**Si** ist und für ein Siliciumatom in der Oxidationsstufe +II spricht.

Im EI-Massenspektrum wird die höchste Masse bei m/z = 592 registriert, was der Masse von 1 nach Verlust eines Moleküls HCl entspricht. Die Elementaranalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese von 1.

3.1.2. Synthese von $[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_{2}$ (2)

Der Ligandenaustausch in der Reaktion zu **1** ist auf andere Zinkverbindungen übertragbar. Die Umsetzung von **SiCl** mit ZnPh₂ in Toluol ergibt die dimere Verbindung [{PhC(N^tBu)₂}PhSi-ZnPh(μ -Cl)]₂ (**2**, Schema 3.2).^[134]



Schema 3.2.: Synthese von 2.

2 wird als farbloser, mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 65% erhalten. Die Verbindung ist in Toluol und THF löslich, jedoch nicht in Pentan. In einer Toluol-Lösung tritt nach einiger Zeit bei Raumtemperatur Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Feststoffes ein. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten trotz der thermischen Instabilität von **2** aus heißem Toluol erhalten werden.





Abbildung 3.3.: Struktur von 2 im Festkörper.^[134] Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.4171(7), Zn-Cl 2.3826(6), Zn-Cl' 2.4944(8), Zn-C7 1.9962(2), Si-N1 1.8298(14), Si-N2 1.8296(15), Si-Cl 1.888(2); Cl-Zn-Cl' 91.27(2), C7-Zn-Si 124.83(5), Cl-Si-Zn 120.76(6), N1-Cl3-N2 105.82(14).

Auch hier findet wie in der Reaktion zu 1 eine Ligandenaustausch-Reaktion statt, bei der {PhC(N^tBu)₂}PhSi gebildet wird. Dieses koordiniert an das Zinkatom des $[PhZn(\mu-Cl)]_2$ Fragmentes. Bemerkenswert ist, dass die Funktionalisierung dieses Typs Silylen mit einem Phenylrest nicht bekannt ist. Der Versuch das freie Silylen {PhC(N^tBu)₂}PhSi aus **SiCl** und Phenyllithium herzustellen resultiert in einer Mischung nicht identifizierbarer Produkte.^[135] In 2 liegt ebenfalls eine formale Zn(II)-Si(II) Bindung vor. Im Gegensatz zu 1 wird in 2 ein chloro-verbrücktes Dimer gebildet, was vermutlich am geringeren sterischen Anspruch des Phenyl-Liganden gegenüber dem Pentamethylcyclopentdienyl-Liganden am Silicium liegt. 2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen des Dimers in der Elementarzelle (Abbildung 3.3). Die Zinkatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei Chloro-Liganden, dem Phenyl-Liganden und dem NHSi umgeben. Die Zn-Cl-Zn'-Cl' Atome bilden ein Parallelogramm (Cl-Zn-Cl': 91.27(2)°, Zn-Cl-Zn': 88.73(2)°), in dessen Mitte ein kristallographisches Inversionszentrum liegt. Senkrecht zu dieser Ebene sind die Si-Zn (2.4171(7) Å) und Zn-C7 (1.996(2) Å) Bindungen angeordnet. Die Zn-Si Bindung ist länger als in 1, wohingegen die Bindung zwischen Silicium und Phenyl-*ipso*-C (Si-C1) mit 1.888(2) Å etwas kürzer ist als der entsprechende Abstand in 1. Die Zn-C7 Bindungslänge von 1.996(2) Å ist gegenüber der terminalen Zn-Ph Bindung in ebenfalls dimeren ZnPh₂ (Zn-C: 1.941(4), 1.951(5) Å)^[11] verlängert. Die Zink-Chlor-Abstände unterscheiden sich um ca. 0.1 Å voneinander (Zn-Cl: 2.4944(8) Å, Zn-Cl':2.3826(6) Å). Die Kürzere dieser Bindungen ist durchaus mit anderen chloro-verbrückten Zinkverbindungen vergleichbar (z.B. $[(C_5Me_5)Zn(\mu-Cl)(thf)]_2^{[140]}$ 2.3640(4) Å, 2.3630(4) Å; $[(Me_3Si)_3SiZn(\mu Cl)(thf)]_2^{[141]}$ 2.3580(8) Å, 2.3980(8) Å), wohingegen der größere Zn-Cl Abstand sehr lang ist. Dies kann durch den großen sterischen Anspruch von $\{PhC(N^tBu)_2\}PhSi$ erklärt werden. Der Abstand zwischen den beiden Zinkatomen beträgt 3.441 Å und lässt keine Metall-Metall Wechselwirkung zu.

Das ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ lässt neben dem Singulett der ^tBu-Gruppen alle Signale der 15 Phenylprotonen im aromatischen Bereich erkennen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum hingegen können nicht alle erwarteten Signale detektiert werden, vermutlich bedingt durch die geringe Löslichkeit von **2** in C₆D₆. Die Resonanz für das Amidiniat-NCN sowie eine Kohlenstoff-Resonanz, die wahrscheinlich vom Lösungsmittelsignal überlagert wird, werden nicht gefunden. In einem ¹H,²⁹Si-HMBC-Experiment konnte eine Verschiebung von 34.2 ppm für das Siliciumatom detektiert werden. Diese Verschiebung befindet sich verglichen mit der von **1** (60.5 ppm) weiter im Hochfeld. Das ist durch den zu C₅Me₅ unterschiedlichen Charakter des Phenyl-Liganden in {PhC(N^tBu)₂}PhSi zu erklären.

3.1.3. Synthese von [{ $[PhC(N^{t}Bu)_{2}]EtSi$ }₂-ZnCl₂] (3)

Die Umsetzung von **SiCl** und ZnEt₂ in Toluol ergibt den Bis-Silylen Komplex [{[PhC(N^tBu)₂]EtSi}₂-ZnCl₂] (**3**). Der 1 : 1 Komplex konnte nicht isoliert werden, auch wenn äquimolare Mengen der Edukte eingesetzt wurden (Schema 3.3).^[134]





Verbindung **3** wird kristallin in einer Ausbeute von 34% erhalten und ist in Lösung wesentlich instabiler als **2**. Sie zersetzt sich insbesondere unter Licht- und Wärmeeinwirkung schnell. Dabei fällt ein schwarzer Feststoff aus, bei dem es sich wahrscheinlich um elementares Zink handelt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit Pentan erhalten.



Abbildung 3.4.: Struktur von 3 im Festkörper.^[134] Wasserstoffatome nicht gezeigt.

3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen 3 und zwei Molekülen Toluol in der Elementarzelle (Abbildung 3.4). Die Lösungsmittelmoleküle wurden wegen ihrer starken Fehlordnung mit der PLATON SQUEEZE-Routine entfernt.^[142] Der erhaltene Datensatz ist von geringer Qualität und die Bindungslängen und Winkel können nur qualitativ diskutiert werden. Die Konnektivität aller Atome kann dennoch aufgeklärt werden. Im Gegensatz zu 1 und 2 werden beide Ethylreste in ZnEt₂ gegen jeweils ein Chlorid von SiCl ausgetauscht. Die dabei gebildeten {PhC(N^tBu)₂}EtSi Moleküle koordinieren mit dem Siliciumatom an ZnCl₂. Der Austausch beider organischen Reste ist durch den geringen sterischen Anspruch der Ethylgruppe in {PhC(N^tBu)₂}EtSi bedingt. Deren Flexibilität und geringer Platzbedarf erlauben den Angriff eines zweiten SiCl-Moleküls. Das Zinkatom ist von den zwei Chloro-Liganden und den Siliciumatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Ethylreste des NHSi's sind auf den entgegengesetzten Seiten der von den Si1-Zn-Si2 aufgespannten Ebene angeordnet. Die Si-C-Bindungen sind parallel zu den gegenüberliegenden Zn-Cl Bindungen ausgerichtet und ergeben eine verdrehte Ausrichtung der Silylene zueinander. Wie in 2 liegen beide Zink-Silicium Abstände im Bereich

von 2.4 Å. Die Silicium-Kohlenstoffbindungslängen sind ca. 1.9 Å lang und auch mit der entsprechenden Bindung in **2** zu vergleichen.

NMR-Spektren von **3** wurden in C_6D_6 aufgenommen. Bedingt durch die Labilität der Verbindung in Lösung treten Signale von Zersetzungsprodukten auf. Das Protonenspektrum zeigt für die Ethyl-Gruppe in {PhC(N^tBu)₂}EtSi nicht das erwartete Triplett und Quartett, sondern zwei leicht verbreiterte Resonanzen bei 1.13 und 1.19 ppm. Für das Amidinat werden die erwarteten Resonanzen detektiert. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ergeben die Ethyl-Kohlenstoffatome Signale bei 13.9 und 7.1 ppm. Mit einem DEPT135-Experiment kann letztere Resonanz der CH₃-Gruppe zugeordnet werden, die Resonanz bei 13.9 ppm stammt von der Methylengruppe. Das Amidinat-Rückgrat ergibt die charakteristischen Signale der ^tBu-Gruppe und der Phenylkohlenstoffatome. Bei einer chemischen Verschiebung von 168.4 ppm tritt das NCN-Kohlenstoffatom in Resonanz. Für das Silicium(II)-Atom in {PhC(N^tBu)₂}EtSi in **3** wird ein einzelnes Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei 55.4 ppm detektiert.

3.1.4. Synthese von $[{PhC(N^tBu)_2}(C_5Me_5)Si] (C_5Me_5Si)$

Um den Ligandenaustausch zu vermeiden, muss ein NHSi genutzt werden, das keinen Chlor-Ligand enthält. Von den Verbindungen **1** - **3** ist **1** mit dem C_5Me_5Si -Liganden am thermisch stabilsten, weswegen dieses NHSi in freier Form synthetisiert und für die Darstellung weiterer Zink-Silylene genutzt werden sollte. *Driess* beobachtete C_5Me_5Si als ein Produkt der Reaktion von $Ca(C_5Me_5)_2$ mit SiCl,^[98] was nahelegt, dass dieses Molekül über die Salzmetathese von SiCl mit K(C₅Me₅) zugänglich sein sollte.



Schema 3.4.: Synthese von C₅Me₅Si.

Wird **SiCl** mit $K(C_5Me_5)$ in THF gerührt, entsteht nach kurzer Zeit eine gelbe Lösung und es fällt Kaliumchlorid aus (Schema 3.4). Extraktion mit Pentan und Filtration
liefert C_5Me_5Si als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 83%. Es ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in Et₂O, THF, Toluol und Kohlenwasserstoffen gut löslich. Die Festkörperstruktur konnte bereits vorab mit Kristallen aus der Reaktion von **SiCl** mit Ba(C_5Me_5)₂ aufgeklärt werden. Der dabei erhaltene Datensatz ist von geringer Qualität. Die vermutete Struktur kann dennoch bestätigt werden (Abbildung 3.5).



Abbildung 3.5.: Struktur von C5Me5Si im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Die Struktur wurde in der orthorombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit gelöst. Der C_5Me_5 -Rest nimmt wie in 1 einen η^1 -Bindungsmodus an, der Amidinatrest ist wie erwartet η^2 -gebunden. Das Siliciumatom befindet sich dadurch an der Spitze einer trigonal-pyramidalen Umgebung. Die Molekülstruktur erinnert an die des Decamethylsilicocens,^[66] in der ein C_5Me_5 durch ein Amidinat ersetzt ist. Die Eigenschaften von C_5Me_5Si werden jedoch von dem Amidinat dominiert, was z.B. anhand der deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebung der beiden Verbindungen im ²⁹Si{¹H}-NMR Spektrum zu erkennen ist (C_5Me_5Si : 52.5 ppm; Si($C_5Me_5)_2$: -398 ppm).^[143] Die NMR-Spektren wurden in C_6D_6 aufgenommen. Das Protonenspektrum zeigt das Signal für die ^tBu-Protonen wie erwartet als Singulett bei 1.04 ppm. Die C_5Me_5 -Protonen treten als scharfes Singulett bei 2.01 ppm auf, was im Einklang mit einer auf der NMR-Zeitskala symmetrischen Struktur in Lösung ist. Das ist wahrscheinlich durch eine schnelle sigmatrope Umlagerung, ähnlich wie in (C_5Me_5)SiMe₃, bedingt.^[138] Die C_5Me_5 -Methyl-Kohlenstoffatome ergeben im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ein schmales Singulett, wohingegen die Ring-Kohlenstoffatome durch den Umlagerungsprozess ein verbreitertes Signal erzeugen. Bei 159.5 ppm tritt die Resonanz des Amidinat-NCN Kohlenstoffatoms im typischen Bereich auf. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum zeigt eine einzelne Resonanz bei 52.5 ppm, was in Übereinstimmung mit dem von *Driess* berichteten Wert von 52.4 ppm ist.^[98]

Das EI-Massenspektrum zeigt für die höchste Masse ein Signal mit m/z = 394 und einer relativen Intensität von 17% an, was dem Molekülpeak $[C_5Me_5Si]^+$ entspricht. Der intensivste Peak wird bei m/z = 259 detektiert, der von dem Fragmentierungsprodukt $[PhC(N^tBu)_2Si]^+$ stammt.

3.1.5. Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnX(\mu-X)]_2$

Die Reaktion von C_5Me_5Si und ZnX_2 (X = Cl, I) in THF resultiert in dem dimeren Verbindungstyp $[C_5Me_5Si$ -ZnX(μ -X)]₂ (X = Cl: 4, X = I: 5; Schema 3.5).



Schema 3.5.: Synthese von 4 bzw. 5.

Schon kurz nach Zugabe des Lösungsmittels entfärbt sich die anfangs gelbe Reaktionslösung. Die Verbindungen können in 76% (4) bzw. 61% (5) Ausbeute als farblose Feststoffe isoliert werden. Im Gegensatz zu den Verbindungen 1 - 3 sind 4 und 5 thermisch stabil und können in Lösung erhitzt werden. Sie sind in Pentan unlöslich und in Toluol ist die Löslichkeit mäßig bis schlecht, was bei der Iodverbindung ausgeprägter ist. Aus heißen Toluol-Lösungen werden Einkristalle der Verbindungen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Abbildung 3.6.: Struktur von 4 im Festkörper. Wasserstoffatome und Toluolmolekül nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.3862(11), Zn-Cl1 2.3491(9), Zn-Cl1' 2.4082(10), Zn-Cl2 2.2165(12), Si-N1 1.822(2), Si-N2 1.840(2), Si-Cl 1.920(3); Cl1-Zn-Cl1' 91.91(3), Cl2-Zn-Si 115.36(4), C1-Si-Zn 122.26(10), N1-Cl1-N2 107.0(2). 5: Zn-Si 2.4116(10), Zn-II 2.6933(6), Zn-II' 2.7656(6), Zn-I2 2.5724(7), Si-N1 1.835(2), Si-N2 1.816(2), Si-Cl 1.917(3); I1-Zn-II' 93.85(2), I2-Zn-II 109.09(2), C1-Si-Zn 125.36(9), N1-Cl1-N2 106.4(2).

4 und **5** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen des Dimers in der Elementarzelle (Abbildung 3.6). Pro Dimer befinden sich zwei Toluolmoleküle in der Elementarzelle. Die Strukturen zeigen verzerrt tetraedrisch koordinierte, halogenverbrückte Zinkatome ähnlich der Verbindung **2**, deren Koordinationssphären von dem terminalen Halogenid und **C**₅**Me**₅**Si** vervollständigt werden. Der sterische Anspruch von **C**₅**Me**₅**Si** ist zu groß, um wie in Verbindung **3** eine zweifache Silylenkoordination zu realisieren. Die Zn-X1-Zn'-X1' Atome bilden eine Ebene, in deren Mitte ein kristallographisches Inversionszentrum liegt. Leicht von der Senkrechten abweichend dazu steht die Ebene, die von der Zn-Si-X2 Atomgruppe aufgespannt wird. Die Zn-Cl1 bzw. Zn-Cl1'-Bindungen liegen bei 2.3491(9) Å bzw. 2.4082(10) Å und sind wesentlich kürzer als die vergleichbaren Bindungen in **2**. Grund dafür ist das im Vergleich zum Phenyl-Ligand kleinere Halogenid an den Zinkatomen. Der terminale Zn-Cl2-Abstand beträgt 2.2165(12) Å. Die korrespondierenden Zn-I Abstände sind etwa 16% (terminal) bzw. 14% (verbrückend) länger. Interessanterweise unterscheiden sich die Zn-Si Abstände in 4 (2.3862(11) Å) und 5 (2.4116(10) Å) nur um ein Prozent, was bedeutet, dass die Art des Halogens kaum Einfluss auf diese Bindungen hat. Beide Atomabstände sind etwas länger als der Zn-Si Bindungsabstand in 1, sie liegen jedoch in der selben Größenordnung. Die Si-C1 Bindungslänge ist in 4 und 5 fast identisch (4: 1.920(3) Å, 5: 1.917(3) Å). Der Abstand der beiden Zinkatome innerhalb des Dimers ist wie erwartet zu lang für eine Metall-Metall Wechselwirkung.

NMR-Spektren von 4 wurden in C_6D_6 aufgenommen, die von 5 wegen der geringeren Löslichkeit in THF-d₈. Beide Protonenspektren zeigen die typischen Signale des Amidinats. In den Spektren der Chlorverbindung sind noch Signale von Toluol aus den verwendeten Kristallen zu sehen. Die ^tBu-Protonen treten bei 1.20 (4) bzw. 1.12 ppm (5) in Resonanz. Für die C₅Me₅-Protonen wird ein schmales Singulett detektiert, das leicht tieffeldverschoben im Vergleich zum freien Silylen ist (4: 1.91 ppm, 5: 1.85 ppm). Die Dynamik des Cyclopentadienyl-Liganden am Siliciumatom ist demnach nicht wie in 1 eingeschränkt, da in 4 und 5 der sterische Anspruch der Liganden am Zink geringer ist. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen keine unerwarteten Signale, allerdings kann im Spektrum von 4 die typische Amidinat-NCN-Resonanz nicht detektiert werden. Bei 5 wird sie mit einer chemischen Verschiebung von 172.2 ppm beobachtet. Womöglich ist das auf die geringe Löslichkeit von 4 in C₆D₆ zurückzuführen. Dieser für 5 gefundene Wert ist gegenüber dem für freies SiC₅Me₅ signifikant ins Tieffeld verschoben. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum zeigt für beide Verbindungen Signale, die gegenüber dem freien Silylen nur leicht zu kleineren Frequenzen verschoben sind. Man detektiert für 4 eine Resonanz bei 51.6 ppm und für 5 eine bei 50.7 ppm.

3.1.5.1. Reaktivität von 4

Die Reaktivität von **4** gegenüber $LiN(SiMe_3)_2$ und KO^tBu wurde untersucht (Schema 3.6). Dazu wurden die jeweilige Verbindungen mit **4** in THF gelöst. Nach Extraktion und Filtration wurden die erhaltenen Substanzen NMR-spektroskopisch untersucht.

Im Falle der Reaktion mit $LiN(SiMe_3)_2$ wird sofort nach Lösen der Edukte eine gelbe Farbe beobachtet, die an die von freiem **C**₅**Me**₅**Si** erinnert. Das ¹H-NMR Spektrum R



Schema 3.6.: Reaktion von **4** mit LiN(SiMe₃)₂ bzw. KO^tBu.

bestätigt, dass bei der Reaktion das NHSi frei wird und $Zn\{N(SiMe_3\}_2 \text{ entsteht}.$ Allerdings entstehen auch andere nicht identifizierbare Produkte. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum wird neben anderen nicht zugeordneten Signalen ebenfalls die Resonanz von freiem C_5Me_5Si detektiert. Der Grund für die Abspaltung von C_5Me_5Si könnte zumindest teilweise sterisch bedingt sein.



Abbildung 3.7.: Struktur von [Zn{PhC(N^tBu)₂}₂] im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-N1 2.0343(13), Zn-N2 2.0006(14), N2-C4 1.473(3), C1-C1' 1.418(5), C1-C2 1.373(3), C2-C3 1.451(3); N1-Zn-N2 66.05(6), N1-C1-N2 111.56(13).

Das ¹H-NMR Spektrum der Reaktionsprodukte von 4 mit KO^tBu ist wesentlich unübersichtlicher. Es kann kein freies C_5Me_5Si festgestellt werden und eine Interpretation gestaltet sich schwierig. Allerdings können aus dem Pentanextrakt wenige Kristalle erhalten werden, die sich als $[Zn{PhC(N^tBu)_2}_2]$ erweisen (Abbildung 3.7). Möglicherweise wird in einem ersten Schritt eine Zn-O^tBu-Bindung gebildet, die dann im weiteren Verlauf der Reaktion auf das Siliciumatom übertragen wird. Im Gegenzug bindet das Amidinat an das Zink. Die Triebkraft dieser Reaktion könnte die Bildung starker Si-O Bindungen sein.

Auf den beschriebenen Wegen konnten keine NHSi-Zinkkomplexe hergestellt werden, die Zn-N oder Zn-O Bindungen enthalten.

3.1.6. Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6)

Die Reaktion von C_5Me_5Si mit ZnEt₂ in Pentan ergibt [C_5Me_5Si -ZnEt₂] (6, Schema 3.7).



Schema 3.7.: Synthese von 6.

Direkt bei Zugabe von ZnEt₂ zu der C_5Me_5Si -Lösung hellt sich diese auf. 6 kann durch Abkühlen einer gesättigten Pentan-Lösung auf -35 °C als leicht gelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Verbindung ist sowohl in Lösung als auch im Feststoff thermolabil und zersetzt sich mit der Zeit. Auch eine Lichtempfindlichkeit kann in gewissem Maße beobachtet werden. Nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Schwarzfärbung des Feststoffes beobachtet. Bei -38 °C lässt sich 6 über längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, lassen sich aus einer kalten Pentan-Lösung erhalten.

6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.8). Die Festkörperstruktur zeigt ein verzerrt trigonalplanar koordiniertes Zinkatom, umgeben von zwei Ethylgruppen und **C**₅**Me**₅**Si**. Eine Ethylgruppe ist zwischen die ^tBu-Gruppe gerichtet und die andere zeigt auf die Seite des C₅Me₅-Rings am NHSi. Der C26-Zn-C28 Winkel beträgt 128.74(11)° und die zugehörigen Zn-C26 bzw. Zn-C28 Abstände betragen 1.986(2) Å bzw. 2.001(2) Å. Sie sind gegenüber unkoordiniertem Diethylzink (1.948(5) Å) leicht verlängert.^[5]



Abbildung 3.8.: Struktur von 6 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.4939(7), Zn-C26 1.986(2), Zn-C28 2.001(2), Si-N1 1.844(2), Si-N2 1.849(2), Si-C1 1.937(2); C26-Zn-C28 128.74(11), C26-Zn-Si 113.84(8), C28-Zn-Si 117.42(7), Zn-Si-C1 120.58(6), N1-C11-N2 106.37(15).

Der Zn-Si Abstand (2.4939(7) Å) ist der Größte in den bisher diskutierten Komplexen von C_5Me_5Si . Der Grund für diese lange Bindung kann nicht durch die sterische Situation erklärt werden, da diese der in 4 bzw. 5 ähnelt, wo kürzere Bindungslängen gefunden werden. Die Zn-Si Bindung in 1 ist noch kürzer, obwohl das $[(\eta^2-C_5Me_5)ZnCl]$ -Fragment sperriger als $ZnEt_2$ ist. Elektronische Gründe scheinen am wahrscheinlichsten für diese Unterschiede. Der Si-C1 Abstand 1.9372(2) Å ist ebenfalls signifikant länger als in 4 und 5.

Die NMR-Spektren von **6** wurden in C_6D_6 aufgenommen. Wegen des labilen Charakters der Verbindung in Lösung treten Signale von Zersetzungsprodukten auf. Im ¹H-NMR Spektrum erscheint das Singulett der Amidinat-^tBu Protonen bei 0.93 ppm und ist, verglichen mit den vorhergehenden Verbindungen, zu kleineren Frequenzen verschoben. Die Resonanz für die C_5Me_5 -Protonen ist bei 1.85 ppm als schmales Singulett zu erkennen, was einen schnellen dynamischen Prozess des Ringes anzeigt. Die Ethylgruppe ergibt ein gut aufgelöstes Triplett bei 2.02 ppm und ein Quartett bei 0.99 ppm, das teilweise vom Singulett der ^tBu-Protonen überlagert ist. Das ¹³C{¹H}-NMR-

Spektrum zeigt das Signal des Ethyl-CH₃-Kohlenstoff bei 8.9 ppm und das der CH₂-Einheit bei 13.3 ppm. Die Werte sind vergleichbar mit denen von unkoordiniertem Diethylzink (6.8 ppm, 10.4 ppm).^[144] Das C_5Me_5Si -Fragment liefert die typischen Signale im erwarteten Bereich. Es wird ein Signal für die Methyl-Kohlenstoffatome des C_5Me_5 bei 13.3 ppm gefunden. Die Ring-Kohlenstoffatome verursachen eine verbreiterte Resonanz geringer Intensität bei 122 ppm. Das ²⁹Si{¹H}-Spektrum zeigt eine einzige Resonanz bei 55.3 ppm an, die gegenüber denen von C_5Me_5Si , 4 und 5 zu höheren Frequenzen verschoben ist.

Im EI-Massenspektrum wird für die höchste Masse ein Signal bei m/z = 511 mit einer relativen Intensität von 30% detektiert. Es weist das Isotopenmuster von Zink auf. Die Masse passt auf ein Fragment der Zusammensetzung [C_5Me_5Si -Zn(C_4H_5)], dessen Struktur unbekannt ist. Weitere intensive Signale werden bei m/z = 394 (88%, [C_5Me_5Si]⁺) und m/z = 259 (100%, [PhC(N^tBu)₂Si]⁺) registriert.

3.1.7. Synthese von $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7)

Als weiteres Edukt wurde $ZnPh_2$ verwendet. Die Reaktion mit C_5Me_5Si in Toluol resultiert in der Bildung von $[C_5Me_5Si$ - $ZnPh_2]$ (7, Schema 3.8).



Schema 3.8.: Synthese von 7.

Schon kurz nach der Zugabe des Lösungsmittels entfärbt sich die anfangs gelbe Reaktionslösung. 7 ist in Lösung labiler als 6, was sich durch Ausfallen eines schwarzen Feststoffes schon nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur bemerkbar macht. Durch schnelles Abkühlen der Lösung auf -35 °C kann 7 als weißer mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 48% isoliert werden. Die Verbindung ist in Toluol und THF löslich, in Pentan ist die Löslichkeit geringer. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse lassen sich aus einer kalten Toluol-Lösung gewinnen.





Abbildung 3.9.: Struktur von 7 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.4482(9), Zn-C26 1.997(2), Zn-C32 1.993(2), Si-N1 1.841(2), Si-N2 1.846(2), Si-C1 1.930(2); C32-Zn-C26 123.57(10), C26-Zn-Si 113.50(7), C32-Zn-Si 122.77(8), C1-Si-Zn 128.27(8), N1-C11-N2 106.4(2).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und erinnert an die Struktur von 6 (Abbildung 3.9). Das Zinkion ist auch hier verzerrt trigonal-planar von den zwei Phenylresten und C₅Me₅Si koordiniert. Der Winkel zwischen den beiden Phenylresten beträgt 123.57(10)° und die Zn-C26 und Zn-C32 Bindungen sind mit 1.997(2) Å bzw. 1.993(2) Å gleich lang. Gegenüber den terminalen Ph-Gruppen in ZnPh₂ (1.941(4) Å, 1.951(5) Å)^[11] bedeutet das eine Verlängerung, allerdings ist der Vergleich zwischen diesen strukturell recht unterschiedlichen Verbindungen schwierig. Sowohl die Zn-Si (2.4482(9) Å) als auch die Si-C1 (1.930(2) Å) Bindung ist kürzer als die entsprechende Bindung in 6. Sie liegen jedoch im gleichen Bereich. Bei Vergleich mit den korrespondierenden Bindungen in 1, 4 und 5 wird eine Verlängerung des Abstandes festgestellt. Hinsichtlich der Festkörperstruktur ist 7 daher eher mit 6 zu vergleichen.

Wegen der Labilität von 7 in Lösung sind in den in C₆D₆ aufgenommenen Spektren Signale von Zersetzungsprodukten zu erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen von ^tBu- und C₅Me₅-Protonen bei 0.86 ppm bzw. 1.83 ppm als Singuletts. Im aromatischen Bereich werden alle Signale der Phenylgruppen im korrekten Integralverhältnis detektiert. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum lässt im aliphatischen Bereich die charakteristischen Signale für C_5Me_5Si mit einer Resonanz für die C_5Me_5 -Methyl-Kohlenstoffatome bei 13.5 ppm erkennen. Für die Ringkohlenstoffatome kann kein Signal registriert werden. Das liegt wahrscheinlich an dem bereits erwähnten dynamischen Prozess des Ringes. Es können außerdem nicht alle Signale der verschiedenen Phenylreste des Moleküls im Spektrum lokalisiert werden, da sie vom Lösungsmittelsignal überlagert werden. Wegen der voranschreitenden Zersetzung der Probe werden zusätzliche Peaks detektiert, die nicht zugeordnet werden können. Eine einzelne Resonanz bei 58.9 ppm im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum liegt im Bereich der bisher beobachteten Verschiebungen. Signale von Zersetzungsprodukten werden

Das EI-Massenspektrum zeigt wie bei **6** auch ein Signal bei m/z = 511 (19%) an, welches das Isotopenmuster von Zink aufweist und zu dem Fragment [(C_5Me_5)Si-Zn(C_4H_5)]⁺ passt. Neben weiteren organischen Fragmenten stammt das intensivste Signal bei m/z = 259 von dem Fragment [PhC(N^tBu)₂Si]⁺.

3.1.8. Synthese von $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8)

Die hier behandelten Zink-Silylen Komplexe weisen sehr unterschiedliche Zn-Si Bindungslängen auf. Bei Verbindungen in denen das Zinkatom mit Phenyl- bzw. Ethylresten funktionalisiert ist werden die größten Abstände bestimmt. Befindet sich ein Halogen am Zink ist die Bindung kürzer. Da sich die Komplexe hinsichtlich ihrer sterischen Situation ähneln, erscheint eine elektronische Ursache für die strukturellen Unterschiede wahrscheinlicher. Um den Einfluss des induktiven Effekts auf die Eigenschaften der Komplexe zu untersuchen, wurde $Zn(C_6F_5)_2$ mit C_5Me_5Si umgesetzt. Da wie in 7 eine Zink-Kohlenstoffbindung zu einem Arylrest vorliegt, sollten Unterschiede in Struktur und Stabilität allein durch die elektronenziehenden Eigenschaften der C_6F_5 -Gruppe^[145] bedingt sein. Zudem stellt sich die Frage, ob es in diesem Fall überhaupt zu einer Koordination von C_5Me_5Si an das Zink kommt. Eine Konkurrenzreaktion könnte die Insertion des Siliciumatoms in eine Aryl-C-F Bindung sein. Dies ginge mit Oxidation des Siliciumatoms zur Oxidationsstufe +IV einher und wurde bereits mit **SiCl** und anderen NHSi's in der Reaktion mit fluorierten Aryl2

verbindungen beobachtet. ^[88,89] Mithilfe von ¹⁹F- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektroskopie kann die Reaktion äquimolarer Mengen [$Zn(C_6F_5)_2(Et_2O)_2$] und C_5Me_5Si in C_6D_6 verfolgt werden. Es entsteht eine einzelne neue Spezies, die als [C_5Me_5Si - $Zn(C_6F_5)_2$] (8) identifiziert werden kann. Die Bildung einer Zn-Si Bindung wird in diesem Fall der C-F Bindungsspaltung bevorzugt.



Schema 3.9.: Synthese von 8.

Die Reaktion in Toluol ergibt **8** als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 57% (Schema 3.9). Dabei wird erneut die Entfärbung der anfangs gelben Reaktionslösung beobachtet. Die Löslichkeit ist in Toluol und THF gut, in Pentan mäßig bis schlecht. Durch die Verwendung von Perfluorophenylgruppen wird die thermische Stabilität gegenüber dem unfluorierten Analogon **7** maßgeblich erhöht. Die Verbindung kann ohne sichtbare Anzeichen von Zersetzung mehrmals aus refluxierendem Heptan umkristallisiert werden. Auf diese Weise lassen sich Einkristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.10). Die Struktur ist der von **6** und **7** ähnlich und zeigt ein Zinkatom, das verzerrt trigonal planar von den C_6F_5 -Gruppen und C_5Me_5Si koordiniert ist. Im Gegensatz zu den Phenylgruppen in **7** sind die Perfluorophenylgruppen fast senkrecht zur von den Atomen um das Zink aufgespannten Ebene angeordnet. Der C26-Zn-C32 Winkel beträgt 121.5(2)°. Die Zn-Si Bindungslänge von 2.4188(13) Å ist gegenüber denen in **6** und **7** verkürzt und liegt im Bereich der iodhaltigen Verbindung **4**. Der negative induktive Effekt der C_6F_5 -Gruppe hat die vermutete Auswirkung auf die Zn-Si Bindungslänge, die von den elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten am Zink abhängig zu sein scheint. Sterische Effekte können nun ausgeschlossen werden, da die Phenylgruppe in **7** und die Ethylgruppe in **6** weniger Raum beanspruchen als der C_6F_5 -Rest. Dennoch ist die Bindung in **8** kürzer.



Abbildung 3.10.: Struktur von 8 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zn-Si 2.4188(13), Zn-C26 2.010(6), Zn-C32 2.025(6), Si-N1 1.828(4), Si-N2 1.844(4), Si-C1 1.926(5); C26-Zn-C32 121.5(2), C26-Zn-Si 120.3 (2), C32-Zn-Si 117.99(15), C1-Si-Zn 123.11(15), N1-C11-N2 107.2(4).

Auch der Si-C1-Abstand (1.926(5) Å) ist kürzer als in **6** und **7**. Im Gegensatz dazu sind die Zink-Kohlenstoff Abstände (Zn-C26 2.010(6), Zn-C32 2.025(6) Å) gegenüber der Festkörperstruktur von $Zn(C_6F_5)_2$ (1.930(4) Å bzw. 1.926(4) Å) verlängert.^[10]

8 wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Neben den Resonanzen des Amidinat-Phenylrests treten im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singuletts für die ^tBu-Gruppe und den C_5Me_5 -Liganden bei 0.72 ppm bzw. 1.74 ppm auf. Diese Signale erfahren verglichen mit den bisher diskutierten **C**₅**Me**₅**Si**-Verbindungen die größte Hochfeldverschiebung. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können im aliphatischen Bereich alle Signale zugeordnet werden. Die Methyl-Kohlenstoffatome des C₅Me₅-Liganden ergeben eine Resonanz bei 13.1 ppm und die des Ringgerüsts ein breiteres Signal bei 122.0 ppm. Die C-Atome der C₆F₅-Einheiten können aufgrund der Kopplung zum Fluor nur als schwache Signale im Rauschen der Grundlinie erkannt werden. Für den Phenylrest des Amidinats werden Resonanzen bei 131.1 ppm, 130.7 ppm, 129.1 ppm und 128.7 ppm detektiert. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt wie erwartet drei Multipletts bei -116.8, -156.9 und -161.3 ppm, was nur einer leichten Verschiebung gegenüber

37

denjenigen von Zn(C_6F_5)₂ bei -118.1 ppm, 152.9 ppm und 160.7 ppm entspricht.^[146] Für das Siliciumatom wird eine Resonanz bei 59.4 ppm im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum gefunden.

Die EI-massenspektrometrische Untersuchung ergibt Signale für $[C_5Me_5Si]^+$ mit m/z = 394 (56%) und $[Zn(C_6F_5)_2]^+$ bei m/z 397 (23%). Der Molekülpeak wird nicht detektiert. Der intensivste Peak ist $[PhC(N^tBu)_2Si]^+$ zuzuordnen.

3.1.9. Diskussion der Zink-Silicium Bindung

Die in dieser Arbeit synthetisierten Zink-Silylen Komplexe beinhalten alle eine formale Zn(II)-Si(II) Bindung und sind nach bestem Wissen die ersten ihres Typs. Verbindungen mit C_5Me_5Si zeigen abhängig von den Substituenten am Zink unterschiedliche Zink-Silicium, aber auch Silicium-Kohlenstoff Bindungslängen zum η^1 gebundenen C_5Me_5 -Liganden. Auch die thermische Stabilität variiert. In Tabelle 3.1 sind die Bindungslängen, ²⁹Si-NMR-Verschiebungen und die thermische Stabilität in Lösung eingetragen.

Tabelle 3.1.: Stabilität in Lösung bei Raumtemperatur, ²⁹Si-NMR Verschiebung und experimentell bestimmte Zn-Si und Si-C Bindungslängen von [**C**₅**Me**₅**Si**–ZnR¹R²] (1, 4-8).

Verbindung	1	4	5	6	7	8
R^1 , R^2	C_5Me_5 , Cl	Cl	Ι	Et	Ph	C_6F_5
Zn-Si [Å]	2.3750(9)	2.3862(11)	2.4116(10)	2.4939(7)	2.4482(9)	2.4188(13)
Si-C [Å]	1.917(3)	1.920(3)	1.917(3)	1.9372(2)	1.930(2)	1.926(5)
²⁹ Si-NMR [ppm]	60.5	51.6	50.7	55.3	58.9	59.4
Stabilität (RT)	stabil	stabil	stabil	Zers.	Zers.	stabil

Bei Analyse der Daten fällt ein Trend in der Zn-Si Bindungslänge auf. Der kürzeste Abstand wird in **1** gefunden, der längste bei **6**. Ordnet man die Verbindungen nach diesem Parameter, erhält man folgende Reihe:

$$1 < 4 < 5 < 8 < 7 < 6$$

In geringerem Ausmaß macht sich diese Abstufung auch bei der Bindung vom Silicium zum Kohlenstoffatom des C₅Me₅-Liganden bemerkbar. Die thermische Stabilität der

Verbindungen ist bei denen mit dem kürzeren Zn-Si Abständen am höchsten. **6** und 7 besitzen eine lange Zn-Si Bindung und zersetzen sich bei Raumtemperatur in Lösung und über die Zeit sogar im Feststoff. Dagegen können **4**, **5** und **8** aus heißen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Eine Ausnahme bildet Verbindung **1**, die zwar bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist, sich bei erwärmen aber zersetzt. Die Bindungslängen und die Stabilität der Komplexe scheinen also eine Funktion der Substituenten am Zink zu sein. Je besser diese in der Lage sind, Elektronendichte zu kompensieren, desto kürzer ist die Zn-Si Bindung und desto höher ist die thermische Stabilität. Die chemische Verschiebung des Siliciumatoms im ²⁹Si-NMR Spektrum kann hingegen nicht aus der Bindungslänge oder der Stabilität abgeleitet werden.

Um die Bindungssituation genauer zu untersuchen, wurden von *Dr. Ralf Köppe* zu **1**, **4**, **6**, **7** und **8** DFT-Rechnungen mit dem TURBOMOLE Programmpaket durchgeführt.^[147,148] Dabei wurde das RI-BP86 Funktional genutzt.^[149–152] Zur Analyse der Bindungen wurde ebenfalls von *Dr. Ralf Köppe* Raman- und IR-Spektroskopie betrieben. Frequenzen, IR-Intensitäten und die kartesische Kraftkonstantenmatrix wurden mit dem Modul AOFORCE^[153] berechnet. Raman-Intensitäten wurden mit dem EGRAD Modul erhalten.^[154,155] **1** wird exemplarisch für die Verbindungen **1-3** gesondert behandelt. Dies dient der besseren Vergleichbarkeit, da hier im Gegensatz zu **4** - **8** zwei unterschiedliche Liganden am Zink (C₅Me₅, Cl) gebunden sind.

3.1.9.1. Berechnungen zu 1

Die Geometrien werden ohne Einschränkung der Symmetrie mit def-SV(P) Basissätzen für alle Atome erhalten.^[156] Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentell bestimmten Daten überein (Tabelle 3.2). Zunächst wird die totale Energie des hypothetischen Moleküls [**SiCl**-Zn(C_5Me_5)₂], bei dem kein Chlor-Ligand Austausch stattgefunden hat, mit der von **1** verglichen. Für das nicht-umgelagerte Produkt wird nur eine schwache Stabilisierung von -7 kJ·mol⁻¹ gefunden. Der zu **1** führende Ligandenaustausch dagegen resultiert in einem Energiegewinn von -63 kJ·mol⁻¹. Zur Einschätzung der Zn-Si Bindungsdissoziationsenergie wird die Energiedifferenz zwischen **1** und den Fragmenten **C**₅**Me**₅**Si** und Zn(C_5Me_5)Cl bestimmt, was einen Wert von 108 kJ·mol⁻¹ ergibt.

Bindung	experimenteller Wert	berechneter Wert	
Zn-Si [Å]	2.3750(9)	2.414	
Zn-Cl [Å]	2.3148(9)	2.330	
ν (Zn-Si) [cm ⁻¹]	497	485.0	
ν (Zn-Cl) [cm ⁻¹]	247.6	268.8	

 Tabelle 3.2.: Vergleich experimenteller und berechneter Bindungslängen sowie Schwingungsfrequenzen von 1.

Der Zn-Si Abstand (berechnet: 2.414Å, exp.: 2.3750(9)Å) spricht für eine starke Einfachbindung ähnlich der in [(^tBu₃Si)Zn] (2.384Å).^[136] Die Zn-Cl Bindung ist lang verglichen mit der in ZnCl₂ (2.072(4)Å)^[137] oder der in dem berechneten monomeren Fragment [Zn(C₅Me₅)Cl] (2.138Å). Diese Tatsache deutet auf eine Struktur mit einem ionischem Charakter und starker Zn-Si Einfachbindung (Schema 3.10, rechte Struktur) hin. Für eine koordinative Zn-Si Wechselwirkung würde man wie in der berechneten Struktur des hypothetischen [**SiCl**-Zn(C₅Me₅)₂], bei dem kein Ligandenaustausch stattgefunden hat, einen größeren Abstand erwarten (ber.: 2.613Å).



Schema 3.10.: Mögliche Bindungssituationen in 1. Links koordinative Bindung, rechts Einfachbindung.

Die Elektronendichte des Silylens wird über das Zinkatom an das Chloratom weitergegeben, was in einer negativen Partialladung am Chloratom und einer Positiven am Siliciumatom resultiert. Die Zn-Cl Bindung ist dadurch geschwächt und lang, die Zn-Si Bindung gestärkt und kurz. Schwingungsspektren können diese Bindungssituation bestätigen (Tabelle 3.2). Die Streckschwingungen v(Zn-Si) und v(Zn-Cl) werden bei 497 cm⁻¹ bzw. 247.6 cm⁻¹ (berechnet: 485.0 cm⁻¹, 268.8 cm⁻¹) gefunden. Die Schwingungsenergie einer Zn-Cl Einfachbindung in matrixisoliertem, monomeren ZnCl₂ hat einen viel höheren Wert von 483 \pm 20 cm⁻¹.^[157] Der Wert für eine Zn-Si Einfachbindung in dem berechneten Molekül Zn(SiMe₃)₂ wird mit 460 \pm 40 cm⁻¹ eingeschätzt (starke Kopplung der antisymmetrischen ZnSi₂ Streckschwingungen entweder mit den Zn-Si-C Biegeschwingungen oder Si-C Streckschwingungen). Dieser Wert gleicht den experimentellen und berechneten Werten für die Zn-Si Schwingung in **1**.

Auf Basis der experimentellen und theoretischen Daten ist die Zn-Si Bindung in **1** eine polare, starke Einfachbindung. Der Charakter des Silicium-Liganden entspricht eher dem eines Silyl-Kations. Eine schwache koordinative Zink-Silylen Wechselwirkung kann nicht bestätigt werden.^[134]

3.1.9.2. Berechnungen zu 4, 6, 7 und 8

Die Geometrien von **4'** (Monomer), **4**, **6**, **7** und **8** wurden mit def-TZVP Basissätzen für alle Atome berechnet.^[158,159] Mit Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen (Korrektur nach *Grimme*, DFT-D3)^[160] wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten.

Für Aussagen über die Bindungssituation werden die folgenden Parameter berechnet:

- 1. Die Zn-Si Abstände.
- 2. Die Bindungsdissoziationsenergien (Zerfallen der Komplexe in C_5Me_5Si und ZnR_2).
- 3. Die Kraftkonstante der Zn-Si Schwingung f(Zn-Si) als Indikator für die benötigte Kraft eine Bindung zu dehnen(erhalten nach Transformation der theoretischen kartesischen Kraftkonstantenmatrix in ein Basissystem interner Koordinaten).^[161,162] Die Frequenz der Zn-Si-Valenzschwingung wird nicht herangezogen, da sie stark mit den Deformationsmoden der leichten Atome in den unsymmetrischen Molekülen koppelt und nicht identifiziert werden kann.
- Die "shared electron number" (SEN) aus der Ahlrichs-Heinzmann-Roby-Davidson-Populationsanalyse, als Indikator f
 ür die kovalente Bindungsst
 ärke.^[163]
- 5. Die Partialladung Q von Zn und Si als Maß für den ionischen Charakter der Bindung.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Q

Verbindung	4'	4	6	7	8
C ₅ Me ₅ Si-ZnR ₂	ZnCl ₂	$(ZnCl_2)_2$	ZnEt ₂	ZnPh ₂	$Zn(C_6F_5)_2$
Zn-Si[Å]	2.363	2.356	2.505	2.470	2.411
Zn-Cl[Å]	2.194/2.249	2.248/2.381/2.437	-	-	-
Zn-C[Å]	-	-	2.023/2.024	1.987/1.996	2.007/2.018
SEN(Zn-Si)	1.20	1.22	0.91	0.94	1.19
SEN(Zn-Cl)	1.18/1.08	0.95/0.78/0.71	-	-	-
SEN(Zn-C)	-	-	1.39	0.84	1.09
Q(Zn)	-0.37	-0.43	-0.19	-0.73	-0.55
Q(Si)	0.53	0.37	0.43	0.43	0.53
Δ^{a}	0.42	-	0.35	0.36	0.68
f(Zn-Si)	1.307	-	0.758	1.021	1.359
BDE	207.6	466.1 (557.7 ^b)	93.5	136.5	192.9

Tabelle 3.3.: Abstände (Å), Kraftkonstanten (mdyn \cdot Å⁻¹), Bindungsdissoziationsenergien (kJ \cdot mol⁻¹) und Ergebnisse der Populationsanalyse für **4'** (Monomer), **4**, und **6-8**.

^a: $\Delta = Q(Zn)_{ZnR2} - Q(Zn)_{C5Me5Si-ZnR2}$, ^b: 2 (C₅Me₅)Si+ 2 ZnCl₂ = [C₅Me₅Si-Zn(μ -Cl)Cl]₂; 2 ZnCl₂ = (ZnCl₂)₂ Dimensierung -91.7 kJ·mol⁻¹

Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse in 4 wird das entsprechender Monomer [C₅Me₅Si-ZnCl₂] 4' herangezogen. Unter Berücksichtigung der Dimerisierungsenergie von -91.7 kJ · mol⁻¹ wird eine ähnliche Reaktionsenergie und Bindungssituation gefunden, was diese Vereinfachung zulässig macht. Die Einteilung der Komplexe nach Zn-Si Bindungslänge und Stabilität wird bestätigt. Die Verbindungen lassen sich in zwei Kategorien einordnen. 6 und 7 weisen lange Zn-Si Bindungen um 2.49 Å, relative kleine Kraftkonstanten f(Zn-Si) (**6**: 0.758 mdyn \cdot Å⁻¹, **7**: 1.021 mdyn \cdot Å⁻¹) und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) (**6**: $93.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, **7**: $136.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) auf. Die andere Kategorie beinhaltet 4' und 8, deren Zn-Si Abstände bei ca. 2.38 Å liegen und größere Zn-Si Kraftkonstanten besitzen (1.307 mdyn $\cdot \text{\AA}^{-1}$ bzw. 1.359 $mdyn \cdot Å^{-1}$). Auch die BDE von 207.6 kJ · mol⁻¹ (4) und 192.9 kJ · mol⁻¹(8) sind größer. Zum Vergleich der Bindungen wurde HZnSiH₃ als Modell für eine Zn-Si Einfachbindung ausgewählt. Die Struktur, das Schwingungsspektrum und die Kraftkonstante der Zn-Si Valenzschwingung wurden berechnet. Die theoretischen Werte stimmen gut mit dem experimentellen IR-Spektrum aus Argon-Matrix-Isolation überein.^[164] Für die Zn-Si Einfachbindung in HZnSiH₃ wird ein Abstand von 2.377 Å und eine Kraftkonstante f(Zn-Si) von 1.249 mdyn $\cdot \text{\AA}^{-1}$ berechnet. Diese Werte sind gut mit denen von 4' und 8 vergleichbar, sodass man für sie eine ähnliche starke

Einfachbindung annehmen kann. Dagegen sprechen die Parameter von 6 und 7 für eine schwächere Bindung. Die auf Besetzungszahlen basierende Populationsanalyse lässt eine Beurteilung der Kovalenz bzw. des ionischen Charakters der Bindungen zu. Die SEN von 4', 4 und 8 liegen bei ca 1.2, die für 6 und 7 sind kleiner und liegen bei ca. 0.9. Die größere SEN wird von einem erhöhten Ladungstransfer von Si zu Zn begleitet. Dessen Ausmaß lässt sich durch die Differenz der Partialladung Q(Zn) zwischen der koordinierten und unkoordinierten Zinkverbindung abschätzen und beträgt für 4', 4 und 8 ca. eins. Im Referenzmolekül HZnSiH₃ findet man für SEN(Zn-Si) = 1.5 und für die Partialladungen Q(Zn) = 0.12 und Q(Si) = 0.09. Das entspricht einer unpolaren kovalenten Bindung. Anhand dieser Berechnungen wird für die Komplexe mit kurzem Zn-Si Abstand (4, 4', 8) eine polare, starke kovalente Bindung wie in 1 beschrieben und für die mit langem Abstand (6, 7) eine schwächere Bindung mit geringerer Bindungsordnung.



Abbildung 3.11.: Konturliniendiagramme (Zn-Si-C bzw. Zn-Si-Cl Ebene) des HOMO-1 (MO139) von a) **6** und b) **4**'. Die Werte der Konturlinien betragen \pm 0.01, \pm 0.02, ... \pm 0.12.

Als für die Zn-Si Wechselwirkung relevantes Molekülorbital (MO) wird in allen Fällen das HOMO-1 identifiziert. Der Charakter der jeweiligen Bindung hängt direkt mit der Energiedifferenz zwischen HOMO und HOMO-1 zusammen. Diese beträgt für die Verbindungen 4' 0.50 eV und 8 0.52 eV. Für 6 berechnet man eine Differenz von nur 0.02 eV. In 7 besitzt sowohl das HOMO-1 (0.32 eV) als auch das HOMO einen signifikanten Silicium Lone-Pair Charakter. In Abbildung 3.11 sind exemplarisch die Konturdiagramme der HOMO-1 Orbitale von 4' und 6 gezeigt. Bei 6 (Abbildung 3.11 a) sieht man den starken Silicium Lone-Pair Charakter der Bindung. Das ist auch bei 7 der Fall. 4' zeigt wie erwartet die polare Einfachbindung (Abbildung 3.11 b), die auch in 8 vorliegt. Die Konturliniendiagramme und die Isooberflächen-Plots aller Verbindungen sind im Anhang abgebildet.



Schema 3.11.: Bindungssituation nach Art der Substituenten.

Mit den experimentellen und berechneten Daten kann abschließend festgehalten werden, dass die hier vorgestellten NHSi-Zink-Komplexe bzgl. ihrer Struktur und ihrer chemischen Reaktivität in zwei Kategorien einzuordnen sind (Schema 3.11). Diese werden von den Substituenten am Zinkatom bestimmt. Die Verbindungen mit elektronegativen Liganden (Cl, I, C₆F₅) am Zink (Schema 3.11 links) weisen kurze Zn-Si Abstände auf und sind thermisch stabil (1, 4, 5, 8). Sie zeichnen sich durch höhere BDE und Zn-Si Kraftkonstanten aus, da hier eine polare kovalente Einfachbindung vorliegt. In diesen Komplexen kann wie in 1 die Elektronendichte, die vom Siliciumatom an das Zink übertragen wird, von den elektronegativen Liganden kompensiert werden. Dies geht mit einer Verlängerung der Zink-Liganden Bindungen einher. Dagegen liegen in der anderen Kategorie die thermolabilen Verbindungen mit elektropositiven Substituenten am Zink (6, 7, Schema 3.11 rechts). Hier dominieren große Zn-Si Abstände. Sie zeigen geringe BDE und Zn-Si Kraftkonstanten und die HOMO-1/HOMO Differenz ist gering. Die Elektronendichte von C₅Me₅Si kann in diesem Fall schlecht von den Ethyl- bzw. Phenylgruppen am Zink aufgefangen werden. Das zeigt sich auch durch eine geringere Verlängerung der Zn-R Bindung gegenüber dem unkoordinierten ZnR₂ Molekül. Es handelt sich in diesem Fall nicht nur um eine formale, sondern um eine schwache, "echte" Zn(II)-Si(II) Donor-Akzeptor Wechselwirkung.

3.2. Metallkomplexe mehrzähniger Phosphanliganden

Dieses Kapitel behandelt die Synthese des Liganden Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan (**PN4**). Mit diesem Liganden soll versucht werden, mehrkernige Komplexe der Münzmetalle zu synthetisieren. Die erhaltenen Verbindungen sollen auf metallophile Wechselwirkungen und photophysikalische Eigenschaften untersucht werden.

Ferner soll im Rahmen eines Projektes, das zum Ziel hat, Liganden zur selektiven Abtrennung von Americium und Curium aus abgebranntem Kernbrennstoff (SANEX-Prozess)^[165] zu entwickeln, PN4 zum entsprechenden Phosphansulfid umgesetzt werden. In diesem Prozess dient ein Ligand als Extraktionsmittel, um die Actinoide aus einer wässrigen, salpetersauren Phase zu komplexieren und in die organische Phase zu bringen. Dies stellt besondere Anforderungen an die eingesetzten Extraktionsmittel, denn Am(III) und Cm(III) sind den Lanthanoiden, mit denen sie in dem abgebrannten Kernbrennstoff vorkommen, chemisch ähnlich. Weiterhin müssen sie niedrigen pH-Werten, oxidativen Bedingungen und der Strahlenbelastung standhalten. Bisher zeigten sich für diese Aufgabe N-Donorliganden, die Bis(triazinyl)pyridine (BTPs) und -bipyridine (BTBPs), als geeignet.^[166,167] Im Arbeitskreis Roesky konnten ebenfalls stickstoffhaltige Liganden und ihre Lanthanoid-Komplexe synthetisiert sowie ihre Selektivität in der Extraktion untersucht werden.^[168–171] Eine andere Verbindungsklasse, die ebenfalls zu einer selektiven Abtrennung von Am(III) und Cm(III) fähig ist, sind Dithiophoshinsäuren.^[172,173] Deren Selektivität kann durch Zugabe von N-Donoren noch erhöht werden.^[174] Der sulfidierte Ligand kombiniert eine Phosphor-Schwefel-Funktion mit einem N-Donorligand und soll daher synthetisiert und auf seine Eignung als Extraktionsmittel untersucht werden.

3.2.1. Synthese von Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan (PN4)

Der Literatur ist ein Ligand bekannt, der **PN4** ähnlich ist. Dabei handelt es sich um das analoge Phosphanoxid, das in den 6'-Positionen der Bipyridin-Einheiten Methylgruppen trägt.^[175] Die Autoren stellen eine Eintopfsynthese vor, in der 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin an einer Methylgruppe lithiiert und anschließend mit DichloQ

rophenylphosphan umgesetzt wird. Aufarbeitung mit wässriger Natriumperiodat-Lösung liefert das Phosphanoxid. Diese Methode lässt sich nicht auf die Synthese von **PN4** anwenden. Die Reaktion des Lithiumsalzes von 6-Methyl-2,2'-bipyridin mit Cl₂PPh in THF oder Diethylether resultiert immer in komplexen Produktgemischen, die sich nicht auftrennen lassen. Das ist vermutlich auf die Deprotonierung der CH₂-Gruppe in den gebildeten Produkten RCH₂PClPh (R = 2,2'-bipyridin-6yl) und **PN4** durch noch vorhandenes LiCH₂R zurückzuführen. Ähnliches wird bei analogen Picolylphosphanen beobachtet, die mit Lithiumorganylen deprotoniert werden können.^[176–178] Die Synthese gelingt über Chlortrimethylsilan-Eliminierung, die von *Braunstein* zur Darstellung der zur **PN4** analogen Picolylverbindung genutzt wurde.^[179] Die Umsetzung von zwei Äquivalenten 6-(Trimethylsilyl)methylen-2,2'bipyridin mit Cl₂PPh in THF führt zum gewünschten Produkt (Schema 3.12).



Schema 3.12.: Synthese von PN4.

Da die Reinheit der eingesetzten Edukte von außerordentlicher Bedeutung für die Isolierung eines reinen Produktes ist, wurde Cl₂PPh destilliert und 6-(Trimethylsilyl)methylen-2,2'-bipyridin säulenchromatographisch gereinigt. Nach wässriger Aufarbeitung und Filtration über Aluminiumoxid wird **PN4** als weißes Gel erhalten, das sich nach einiger Zeit unter Inertgas verfestigt. Die Ausbeuten betragen bis zu 65%. **PN4** ist gegen Sauerstoff empfindlich und in THF, DCM und Toluol löslich.

PN4 wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im ¹H-NMR Spektrum werden die erwarteten Signale der Bipyridineinheiten und des Phenylrestes in den erwarteten Integralverhältnissen gefunden. Die Methylenprotonen in α-Position zum Phosphor ergeben ein Quartett-ähnliches Multiplett bei 3.52 ppm. Es kommt zu einem (AB)₂X-Spinsystem (A, B = H, X = P) mit geminaler Protonen- sowie Phosphorkopplung, was auch in ähnlichen Verbindungen beobachtet wird.^[175,179] Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum treten die erwarteten 15 Signale auf. Die CH₂-Kohlenstoffatome werden bei 37.2 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante ¹J_{C,P} = 18.9 Hz detektiert. Für das *ipso*-C der Phenylgruppe wird wie erwartet auch ein Dublett bei 137.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{1}J_{C,P} = 18.0$ Hz gefunden. Alle weiteren C-Atome des Phenylrings koppeln ebenfalls mit dem Phosphoratom. Die Resonanzen, die zu den höchsten Frequenzen verschoben sind, stammen von den quartären 2,2'-Kohlenstoffatomen der Bipyridinreste (156.4 ppm, 155.5 ppm) sowie von dem zum Phosphor β-ständigen quartären Kohlenstoffatom (157.8 ppm). Letztere Resonanz ist durch eine Kopplung zum Dublett aufgespalten (${}^{2}J_{C,P} = 5.2$ Hz). Das Phosphoratom wird im ${}^{31}P{}^{1}H{}$ -NMR-Spektrum bei -15.5 ppm registriert. Dies ist in Übereinstimmung mit dem analogen Picolylphosphan (-12.55 ppm). [¹⁷⁹]

Der Molekülpeak $[PN4]^+$ mit m/z = 446 und einer relativen Intensität von 41% wird neben Signalen von Fragmenten im EI-Massenspektrum gefunden.

3.2.2. Synthese von Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid (9)

Durch Erhitzen von **PN4** und elementarem Schwefel in Toluol erhält man das Phosphansulfid **9** (Schema 3.13).



Schema 3.13.: Synthese von 9.

Die Verbindung ist luftstabil und in Toluol, DCM und THF löslich. **9** lässt sich aus heißem Acetonitril umkristallisieren und die Ausbeute beträgt 53%. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.12).

Eine Spiegelebene verläuft durch die S, P und C12 Atome, sodass sich eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit befindet. Das Phosphor(V)atom ist tetraedrisch von zwei Methylengruppen, der Phenylgruppe und dem Schwefel umgeben. Die Bipyridineinheiten sind relativ zum P-Atom in die selbe Richtung wie die Phenylgruppe gerichtet. Wie erwartet ist das Bipyridin-Ringsystem planar mit den jeweiligen Stickstoffatomen auf entgegengesetzten Seiten angeordnet. Die P-C1 Bindung ist





Abbildung 3.12.: Struktur von 9 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: S-P 1.9558(10), P-C1 1.828(2), P-C12 1.820(3); C1-P-S 112.74(7), C12-P-S 115.31(10).

1.828(2) Å lang und der P-S Abstand beträgt 1.9558(10) Å. Er ist vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand in SPPh₃ (1.950(3) Å).^[180]

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von **9** zeigen alle erwarteten Signale in den erwarteten Integralverhältnissen. Wie bei **PN4** und dem ähnlichen Phosphanoxid^[175] spalten die α-CH₂-Protonen bei 4.03 ppm in ein Multiplett auf, bedingt durch ein (AB)₂X-Spinsystem. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können alle erwarteten Resonanzen beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppe treten bei 43.4 ppm als Dublett (¹J_{C,P} = 47.0 Hz) mit einer größeren Kopplungskonstante als in **PN4** auf. Für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe wird ein Dublett mit einer großen ¹J_{C,P} Kopplungskonstante von 77.4 Hz gefunden, die sehr ähnlich zu der in SPPhEt₂ (74.1 Hz) ist.^[181] Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird ein einzelnes Singulett bei 44.0 ppm detektiert, was wie erwartet im Vergleich zu **PN4** ins Tieffeld verschoben ist.

Dithiophosphinsäuren enthalten Phosphor-Schwefel-Bindungen und sind bewährte Extraktionsmittel im SANEX-Prozess,^[172,173] deren Selektivität gegenüber Am und Cm unter Zugabe von N-Donoren signifikant erhöht werden kann.^[174] In **9** sind N-Donoren mit einer Phosphansulfid-Funktion verbunden und der Ligand wurde daher auf die Fähigkeiten zur Komplexbildung mit Lanthanoiden und Actinoiden und damit auf die Eignung als Extraktionsmittel untersucht.

Es konnten keine Lanthanoidkomplexe von **9** synthetisiert bzw. isoliert werden. In unterschiedlichen Lösungsmitteln wird mit Eu(NO₃)₃ · 6H₂O keine Komplexierung beobachtet und nur der Ligand zurückerhalten. Dies wurde mithilfe von IR-Spektroskopie und Zellkonstantenbestimmmung von Einkristallen überprüft. Des Weiteren wurden am Institut für Nukleare Entsorgung (KIT) von *Dr. Björn Beele* orientierende TRLFS-Eyperimente in Acetonitril durchgeführt. Hierbei konnte für Eu(III) nur bei sehr hohen Ligandkonzentrationen ein 1 : 2 Komplex mit einer Stabilitätskonstante von log β_2 = 5.8 festgestellt werden. Auch mit Cm wurden TRLFS-Messungen durchgeführt, allerdings sind die erhaltenen Spektren von geringer Qualität. Es deutet jedoch ebenfalls auf ein 1 : 2 Komplex mit vergleichsweise geringer Stabilitätskonstante hin. Aufgrund dieser Ergebnisse stellt sich **9** als ungeeignetes Extraktionsmittel für Actinoide dar.

3.2.3. Synthese von [(PN4)AuCl] (10)

Da mit **9** keine Komplexe der Seltenen Erden isoliert werden konnten, wurde der Fokus auf die Synthese von Goldkomplexen mit **PN4** gelegt. Durch die verschiedenen Donoratome hat der mehrzähnige Ligand ein hohes Potential für die Darstellung mehrkerniger Münzmetallkomplexe mit metallophilen Wechselwirkungen. Die Reaktion von **PN4** mit [Au(tht)Cl] in Dichlormethan führt zu [**PN4**(AuCl)] (**10**, Schema 3.14), was sich schon nach kurzem Rühren am intensiven Geruch von freiwerdendem THT bemerkbar macht.



Schema 3.14.: Synthese von 10.

Die Verbindung wird mikrokristallin aus Acetonitril in einer Ausbeute von 59% und in guter Reinheit erhalten. **10** ist gut in Dichlormethan und THF löslich, mäßig bis schlecht in Diethylether, und unlöslich in Pentan. Durch langsames Abdampfen einer Acetonitril-Lösung lassen sich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewinnen (Abbildung 3.13).



Abbildung 3.13.: Struktur von 10 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Au-P 2.2394(10), Au-Cl 2.3127(11); P-Au-Cl 176.72(5).

10 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. Innerhalb eines Moleküls kann keine Symmetrie festgestellt werden. Wie erwartet ist das Goldatom linear (P-Au-Cl: 176.72(5)°) vom Phosphoratom und dem Chloratom koordiniert. Die beiden Bipyridyl-Einheiten sind auf die Seite der Au-Cl Einheit orientiert und das N3 und N1 Atom zeigen ungefähr in die Richtung des Goldatoms. Für eine Wechselwirkung mit dem Metall ist der Abstand zu groß (größer als 3.3 Å). Der Au-P (2.2394(10) Å) und Au-Cl Abstand (2.3127(11) Å) liegen beide im Bereich von bekannten Verbindungen des gleichen Typs (vgl. [Ph₃PAuCl]: Au-P 2.235(3) Å, Au-Cl 2.279(3) Å).^[182]

Von **10** wurden NMR-Spektren in $CDCl_3$ aufgenommen. Im Protonenspektrum werden alle erwarteten Signale mit korrektem Integralverhältnis gefunden. Es ist dem Spektrum des freien Liganden **PN4** ähnlich, jedoch erfahren die Resonanzen eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Für die Protonen der CH_2 -Gruppe wird ein teilweise verbreitertes Multiplett bei 4.12 - 3.76 ppm registriert. Das Signal weist auf eine leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen für die beiden Wasserstoffatome innerhalb einer Methylengruppe hin. Relativ zu der Zeitskala des NMR-Experiments scheint die Rotation um die P-C Bindung langsam zu sein. Es kommt daher zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Protonen, je nachdem auf welcher Seite der C-CH₂-P Ebene das Proton orientiert ist. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt den charakteristischen Signalsatz von **PN4**. Die zum Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppen treten als Dublett bei 37.3 ppm in Resonanz (¹J_{C,P} = 32.8 Hz), ebenso das Phenyl-*ipso*-C bei 128 ppm (¹J_{C,P} = 57.5 Hz). Das Signal bei 29.8 ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist gegenüber dem von **PN4** um 45.3 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.

Im EI-Massenspektrum ist als größte Masse der Molekülpeak von **PN4** bei m/z = 446 (14%) zu erkennen. Der Molekülpeak von **10** wird nicht detektiert. Das intensivste Signal (100%) wird bei m/z = 277 registriert und kann dem Fragment [6-bipy- CH_2PPh]⁺ zugeordnet werden.

3.2.4. Synthese von $[(PN4)_2Au][ClO_4]$ (11)

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **PN4** mit $[Au(tht)_2][ClO_4]$ in Dichlormethan ergibt den ionischen Komplex $[(PN4)_2Au][ClO_4]$ (**11**, Schema 3.15).



Schema 3.15.: Synthese von 11.

Der farblose, luftstabile Komplex lässt sich aus heißem Acetonitril umkristallisieren und kann in Ausbeuten von 65% und guter Reinheit isoliert werden. **11** ist nicht lichtempfindlich und in DCM oder DMSO gut löslich. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus Acetonitril erhalten werden.





Abbildung 3.14.: Struktur des Kations von 11 im Festkörper. Wasserstoffatome und Perchlorat-Anion nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Au-P 2.2994(12); P-Au-P' 180.0.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einem stark fehlgeordneten Perchloratanion und einem Molekülkation in der Elementarzelle (Abbildung 3.14). Ein kristallographisches Inversionszentrum liegt auf dem Goldatom, das wie erwartet linear von den beiden **PN4**-Phosphoratomen koordiniert wird. Der Gold-Phosphor Abstand liegt bei 2.2994(12) Å (vgl. [Au(PPh₃)₂][NO₃] mit Au-P: 2.312(4) Å).^[183] Die Bipyridyl-Einheiten sind ungefähr entlang der Au-P Bindung orientiert und umgeben das Zentralmetall. Sonstige Strukturparameter liegen im erwarteten Bereich.

NMR-Spektren von **11** wurden in DMSO-d₆ aufgenommen. Das Protonenspektrum zeigt die erwarteten, teilweise überlagerten Signale für die Phenyl- und Bipyridinreste mit den korrekten Integralverhältnissen. Die Resonanzen der Bipyridin-Protonen treten wie erwartet am weitesten ins Tieffeld verschoben auf. Die schon in **10** beobachtete Symmetrieerniedrigung ist in **11** ausgeprägter und resultiert in zwei gut separierten Dubletts von Tripletts bei 4.12 ppm und 3.88 ppm für die CH₂-Protonen. Durch selektive ³¹P-Entkopplung kann die Dublettaufspaltung als eine geminale ${}^{2}J_{H,H}$ -Kopplung identifiziert werden. Die Kopplungskonstante beträgt 15.0 Hz und ist größer als die Kopplungskonstante der H-P-Kopplung (${}^{2}J_{H,P} = 4.3$ Hz). Im 13 C{ 1 H}-

NMR-Spektrum können die erwarteten 15 Resonanzen detektiert werden, die dem Signalmuster der beschriebenen PN4-Verbindungen entsprechen. Die Resonanzen der quartären Bipyridin-Kohlenstoffatome werden am weitesten ins Tieffeld verschoben gefunden und das Phenyl-ipso-Kohlenstoffatom tritt als Dublett bei 128.3 ppm $({}^{1}J_{C,P} = 27.5 \text{ Hz})$ in Resonanz. Interessanterweise zeigt das CH₂-Kohlenstoffatom keine Aufspaltung zum Dublett. Stattdessen wird ein Singulett bei 35.7 ppm detektiert, welches durch ein ¹H, ¹³C-HMQC- Experiment den beiden CH₂-Protonenresonanzen zugeordnet wird. Um die Metallkoordination durch die Bipyridineinheiten in möglichen heterobimetallischen Goldkomplexen NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wird als Referenz ein ¹H, ¹⁵N-NMR-Spektrum von **11** aufgenommen. Dieses zeigt ein Kreuzsignal zwischen der Protonenresonanz bei 8.58 ppm (Protonen in 6'-Position der Bipyridineinheiten) und einer ¹⁵N-Verschiebung von 307 ppm, sowie zwischen den Signalen der beiden Methylenprotonen und 305 ppm. Berücksichtigt man die unterschiedlichen internen NMR-Standards, so stimmen die gefundenen ¹⁵N-Verschiebungen gut mit denen von 2,2'-Bipyridin überein (-75.1 ppm gegen CH₃NO₂,^[184] entspricht ca. 305 ppm mit NH₃ als Standard).^[185]

Ein ESI-Massenspektrum in DMF zeigt das Signal der höchsten Masse bei m/z = 1089 (100%) an. Das entspricht der Masse des Komplexkations $[(PN4)_2Au]^+$. Eine Elementaranalyse bestätigt die Reinheit der Verbindung.

Die Emissionsspektren des Feststoffes von **11** wurden von *Dr. Sergei Lebedkin* aufgenommen (Abbildung 3.15).Dabei wird eine Bestrahlungswellenlänge von λ_{exc} = 330 nm verwendet. Der Komplex zeigt eine grüne Emission bei 525 nm, deren Intensität bei höheren Temperaturen abnimmt. Die Quantenausbeute bei Raumtemperatur kann wegen des schwachen Signals nicht bestimmt werden. Diese sollte jedoch unter einem Prozent liegen. Für den vergleichbaren ionischen Bis-Phosphan Goldkomplex [Au(PPh₃)₂][PF₆] wird bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum bei 493 nm gemessen(λ_{exc} = 330 nm).^[186] a



Abbildung 3.15.: Emissionsspektren von 11 bei Temperaturen von 20-295 K.

3.2.5. Synthese von $[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3$ (12)

Die Synthese eines heterobimetallischen **PN4**-Gold Komplexes, dessen Bipyridineinheiten an Silberatome koordinieren, gelingt durch Umsetzung von *in situ* dargestelltem $[(\mathbf{PN4})_2\mathrm{Au}][\mathrm{OTf}]$ mit zwei Äquivalenten Silbertriflat (Schema 3.16).



Schema 3.16.: Synthese von 12.

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung kann der Komplex [(PN4)₂AuAg₂][OTf]₃ (12) kristallin in einer Ausbeute von 59% erhalten werden. 12 ist in Methanol, Acetonitril, DMSO und DMF löslich. Die aus Acetonitril isolierten Kristalle eignen sich zur Röntgenstrukturanalyse. 12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen des trimetallischen Komplexes (Abbildung 3.16). Die drei Metallatome bilden eine lineare Kette (Ag1-Au-Ag2 179.578(13)°), in der sich das Goldatom in der Mitte und die Silberatome außen befinden. Das Goldatom ist linear von den Phosphoratomen zweier **PN4**-Liganden koordiniert. Die Silberatome sind tetraedrisch von den Stickstoffatomen zweier bipy-Einheiten gebunden, die jeweils von einem der beiden **PN4**-Liganden in **12** stammen. Diese sind entlang der P1-Au-P2 Achse um 180° gegeneinander verdreht und verbrücken die drei Metallkationen.



Abbildung 3.16.: Struktur des Kations von 12 im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Triflat-Anionen nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Au-Ag1 2.9893(7), Au-Ag2 3.0060(7), Au-P1 2.3044(10), Au-P2 2.3015(10), Ag1-N1 2.418(3), Ag1-N2 2.287(3), Ag1-N5 2.439(3), Ag1-N6 2.271(3), Ag2-N3 2.398(3), Ag2-N4 2.284(3), Ag2-N7 2.362(3), Ag2-N8 2.303(3); Ag1-Au-Ag2 179.578(13), P1-Au-P2 178.17(4), N1-Ag1-N2 70.96(10), N5-Ag1-N6 71.19(10), N3-Ag2-N4 71.45(11), N7-Ag2-N8 71.34(11).

Der P1-Au bzw. P2-Au (2.3044(10), 2.3015(10) Å) Abstand ist gegenüber dem entsprechenden Abstand in **11** leicht verlängert. Die Ag-N Bindungslängen variieren stark in einem Bereich von 2.271(3) Å (Ag1-N6) bis 2.439(3) Å (Ag1-N5). Die Abstände in [(bipy)₂Ag][OTf] schwanken weniger stark von 2.298(12) - 2.343(11) Å^[187] und sind deutlich kürzer als die längsten Ag-N Abstände in **12**. Diese befinden sich interessanterweise alle bei den inneren Pyridyl-Stickstoffatomen (N1, N3, N5, N7), d.h. denjenigen Pyridin-Ringen, die direkt an die CH₂-Gruppe am Phosphor gebunden sind. Das zeigt zum einen, dass das $[(PN4)_2Au]$ -Gerüst in **12** relativ starr ist und zum anderen, dass die Silberatome zugunsten einer metallophilen Wechselwirkung mit dem Gold von der bevorzugten tetraedrischen Koordinationsgeometrie abweichen. Diese Wechselwirkung äußert sich in den Au-Ag1 und Au-Ag2 Abständen von 2.9893(7) bzw. 3.0060(7) Å, die unter der Summe der van-der-Waals Radien von Gold und Silber (3.38 Å) liegen.^[188] In dem Komplex $[(Ph_2PCH_2PPhCH_2PPh_2)_2AuAg_2][PF_6]_3$ mit ebenfalls linearer Ag-Au-Ag Anordnung liegen vergleichbare Au-Ag Abstände vor (3.0138(4) Å).^[126] Ein interessanter Aspekt der Struktur ist die Anordnung der Komplexkationen im Festkörper. Die Moleküle ordnen sich mit den Bipyridin-Silber-Einheiten leicht versetzt zueinander an (Abbildung 3.17). Es entstehen so Ketten aus Silber- und Goldatomen. Der Abstand zwischen den Silberatomen zweier Moleküle ist zu groß für argentophile Kontakte (Ag-Ag 4.261 Å).



Abbildung 3.17.: Anordnung der Kationen in 12 im Festkörper. Wasserstoffatome und Triflatanionen nicht gezeigt.

¹H-NMR-Spektren von **12** in DMSO-d₆ oder Methanol-d₄ sind komplexer als zunächst angenommen. Nach der Festkörperstruktur würde man den Signalsatz eines **PN4** Liganden erwarten, ähnlich dem Spektrum von **11**. Es werden jedoch wesentlich mehr Signale beobachtet, die für zwei chemisch nicht äquivalente Liganden in Lösung sprechen. In Methanol-d₄ findet man ein sehr ähnliches Signalmuster wie in DMSO-d₆. Die Koordination von DMSO kann daher als Ursache der zwei Signalsätze ausgeschlossen werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird das Signal des freien Triflatanions bei -77.7 ppm detektiert. Eine Absenkung der Symmetrie durch eine unerwartete Koordination des Triflats ist ausgeschlossen. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind sowohl in DMSO-d₆ als auch in Methanol-d₄ zwei Signale bei 46.8 und 42.9 ppm zu sehen. Daher muss von zwei Signalsätzen ausgegangen werden, die entweder von einer unsymmetrischen Koordination zweier **PN4**-Liganden innerhalb eines Komplexes oder von zwei unterschiedlichen Spezies in Lösung verursacht werden. Eine Diastereomerenbildung kann anhand der Festkörperstruktur ausgeschlossen werden. Für die zum Phosphoratom α -ständigen CH₂-Protonen werden in DMSO-d₆ vier verbreiterte Multipletts bei 5.02, 4.80, 3.42 und 3.15 ppm detektiert. Durch ein ¹H, ³¹P-HMBC-Experiment können die Resonanzen bei 5.02 und 3.15 ppm der ³¹P-Resonanz bei 42.9 ppm zugeordnet werden, sowie ein Signal bei 6.55 ppm, das von den *ortho*-Protonen der Phenylgruppe rührt (Abbildung 3.18). Die Multipletts bei 4.80 und 3.42 ppm sind der zweiten ³¹P-Resonanz bei 46.8 ppm zuzuordnen, wobei letzteres Multiplett von der Überlagerung zweier Dubletts zu stammen scheint. Auffällig ist die große Differenz der chemischen Verschiebung der Protonen einer CH₂-Gruppe in beiden Signalsätzen.



Abbildung 3.18.: ¹H, ³¹P-HMBC-Spektrum von 12.

Durch die Koordination des Silbers ist die Beweglichkeit des Ligandengerüsts stark eingeschränkt und der Unterschied in der chemischen Umgebung dieser Protonen ist viel größer als in **11**. Obwohl weitere Kreuzsignale detektiert werden, ist die Zuordnung aufgrund der vielen überlagerten Multipletts im aromatischen Bereich schwierig. Mit einem ¹H, ¹H-COSY Experiment können mehrere Protonengruppen anhand von Kreuzsignalen erkannt werden. Allerdings muss wegen der Signalüberlagerung von eindeutigen Zuordnungen abgesehen werden. Das Integralverhältnis der CH₂-Signale bei 4.80 ppm und 5.02 ppm beträgt 1 : 0.7, wie auch das der beiden ³¹P-Resonanzen. Dieser Befund spricht dafür, dass die Signalsätze von zwei unterschiedliche Verbindungen in Lösung stammen. Für zwei chemisch nicht-äquivalenten Liganden in einem Komplex würde man stattdessen ein Verhältnis von 1:1 erwarten. In Methanol-d₄ beträgt das Verhältnis ca. 1:0.25 und es liegt somit eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel vor. Die chemischen Verschiebungen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum unterscheiden sich nur um ca. 4 ppm voneinander, was auf ähnliche Verbindungen schließen lässt. Die Werte liegen klar im Bereich des monometallischen Komplexes 11, sodass es sich wahrscheinlich um isomere Goldkomplexe handelt, in dem ein Goldatom linear von zwei Phosphoratomen koordiniert wird. Eine ³¹P{¹H}-NMR Hochtemperaturreihe in DMSO-d₆ zeigt eine Koaleszenz der beiden Signale bei ca. 373 K an (Abbildung 3.19). Das Protonenspektrum ist bei 393 K deutlich vereinfacht und die CH₂-Protonen ergeben ein einzelnes breites Multiplett.



Abbildung 3.19.: Hochtemperatur ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von**12** in DMSO-d₆.

Die beiden Verbindungen wandeln sich bei hoher Temperatur ineinander um, was die Vermutung einer Isomerie stützt. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren in DMSO-d₆ sind komplex, da viele Resonanzen im Bereich von 153 - 113 ppm vorkommen, die teilweise überlappen. Eine Zuordnung mittels ¹H, ¹³C-HMQC-Messungen gelingt nicht und C-P Kopplungskonstanten können nicht bestimmt werden. Lediglich für die Methylen-Kohlenstoffatome können zwei verbreiterte Signale bei 38.8 ppm und 36.5 ppm lokalisiert werden. Ersteres wird vom Lösungsmittelsignal überdeckt und kann durch das ¹H, ¹³C-HMQC-Experiment den Methylenprotonen bei 5.02 ppm und 3.15 ppm zugeordnet werden. Eine ¹H, ¹⁵N-Inversmessung (Abbildung 3.20) zeigt ein intensives Kreuzsignal bei 8.5/269 ppm, was der Wechselwirkung zwischen dem Proton in 6'-Position der Bipyridineinheiten und dem äußeren N'-Atom entspricht. Zwei weitere Kreuzsignale werden zwischen einer ¹⁵N-Verschiebung von 282 ppm und den CH₂-Signalen bei 5.0 ppm und 4.9 ppm registriert. Die ¹⁵N-Verschiebungen sind in den beiden Isomeren fast gleich und gegenüber denen von 11 ins Tieffeld verschoben. In Lösung scheint das Silber daher in beiden Verbindungen von den Bipyridinen koordiniert zu sein. Zudem besitzt kationisches [(bipy)₂Ag]⁺ eine sehr ähnliche Verschiebung (280 ppm).^[189]



Abbildung 3.20.: ¹H, ¹⁵N-Inversmessung von 12.

Das ¹H,¹⁰⁹Ag-Spektrum kann diese Vermutung stützen (Abbildung 3.21). Es wird ein einzelnes intensives Kreuzsignal zwischen der ¹H-Resonanz bei 8.5 ppm (Protonen in Bipyridin-6'-Position) und einer breiten Silberresonanz bei 631 ppm detektiert. Mit weiteren ¹H-Resonanzen werden weniger intensive Kreuzsignale beobachtet. Da nur eine Silberresonanz gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich die direkten Koordinationsumgebungen des Silbers in den beiden Isomeren sehr ähnlich sind. In dem schon erwähnten [(bipy)₂Ag]⁺ ist die Silberresonanz weiter ins Hochfeld verschoben (ca. 490 ppm),^[189] was möglicherweise durch die längeren Ag-N Bindungen oder Lösungsmitteleffekte bedingt ist.



Abbildung 3.21.: ¹H, ¹⁰⁹Ag-Spektrum von 12.

Auf Basis der gesammelten Daten lässt sich zusammenfassen, dass es bei Auflösen von **12** in DMSO-d₆ zur Bildung zweier Verbindungen, aller Wahrscheinlichkeit nach Isomere, kommt. Da zur NMR-Untersuchung ausschließlich kristalline Substanz verwendet wurde, deren Reinheit durch Elementaranalyse und wiederholte Zellkonstantenbestimmung gesichert ist, können Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Die Isomere zeichnen sich durch unterschiedliche ³¹P-Resonanzen und Protonensignalsätze aus, deren Verhältnis zueinander vom Lösungsmittel abhängig ist.

In beiden Fällen sind die zwei CH₂-Protonen anisochron. Das deutet auf ein starres Ligandsystem hin, bedingt durch Koordination des Silbers. Die ³¹P-Verschiebungen der Isomere liegen im Bereich der Verbindung **11**. Daher kann von zwei Komplexen ausgegangen werden, in denen das Goldatom linear von zwei **PN4**-Phosphoratomen koordiniert ist. Bei hohen Temperaturen findet eine Koaleszenz der ³¹P-Resonanzen und eine Vereinfachung des Protonenspektrums statt, was die Hypothese von Isomeren stützt. ¹⁰⁹Ag- und ¹⁵N-NMR-Untersuchungen zeigen eine tetraedrische Koordination des Silbers von den bipy-Stickstoffatomen an, die in beiden Isomeren ähnlich oder gleich ist.

Der Unterschied zwischen diesen Isomeren muss durch die Art, wie die Bipyridineinheiten der **PN4**-Liganden die Koordinationsumgebung für die Silberatome erzeugen, bedingt sein. Der bereits erwähnte zu **PN4** ähnliche Phosphanoxid-Ligand bildet einen einkernigen Kupfer(I)komplex, in dem beide bipy-Einheiten eines Liganden das Kupferatom tetraedrisch koordinieren.^[175] Möglicherweise kommt es in Lösung zur Bildung einer ähnlichen Verbindung, in der im Gegensatz zur Festkörperstruktur *beide* Bipyridine *eines* **PN4**-Liganden ein Silberatom koordinieren. Die Phosphoratome würden wie in der Kristallstruktur linear an das Goldatom binden. Das andere Isomer entspräche der Festkörperstruktur, in der die Silberatome von den Bipyridinen *zweier* **PN4** Liganden gebunden sind (Schema 3.17).



Schema 3.17.: Mögliches Isomerengleichgewicht von 12 in Lösung.

Für diese Isomere werden ähnliche ³¹P-, ¹⁵N- und ¹⁰⁹Ag- Verschiebungen erwartet, was in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt wird. Die Umlagerung muss mechanistisch komplex sein und mit dem Bruch von mehreren Ag-N Bindungen einhergehen. Das äußert sich in der hohen Koaleszenztemperatur von 373 K. Wie diese Umlagerung verläuft und ob es sich tatsächlich um genau diese Isomere handelt, müssen zukünftige, eventuell DFT-gestützte Untersuchungen zeigen.
ESI-Massenspektren zeigen ein Signal mit passendem Isotopenmuster für das Kation von **12** mit zwei angelagerten Triflationen bei m/z= 1603 und einer relativen Intensität von 13%. Weitere Signale entsprechen den Fragmenten {[(**PN4**)₂AuAg][OTf]}⁺, [(**PN4**)₂Au]⁺ und {[(**PN4**)AuAg][OTf]}⁺. Der intensivste Peak gehört zu [(**PN4**)Ag]⁺ (m/z = 553).



Abbildung 3.22.: Emissions- und Anregungsspektrum (rechte und linke Achse) von 12 bei Temperaturen von 20 und 295 K.

Die photophysikalischen Eigenschaften von **12** im Festkörper wurden von *Dr. Sergei Lebedkin* untersucht (Abbildung 3.22). Eine Emission wird bei ca. 580 nm beobachtet ($\lambda_{exc} = 350$ nm). Deren Intensität verfünffacht sich bei abkühlen auf Temperaturen unter 100 K. Bei 295 K wurde eine PL-Quantenausbeute von 1.4% bestimmt (Ulbricht-Kugel). Diese Emission wurde als Phosphoreszenz mit einer Lebensdauer von ca. 5 µs bei 20 K identifiziert. Ein Komplex mit vergleichbarer Ag-Au-Ag Anordnung aber unterschiedlichem Ligandentyp (drei Phosphordonoren, alle Metalle linear koordiniert) zeigt eine Emission bei 450 nm.^[126] Dieser Unterschied muss auf den anderen Ligandentyp und die dadurch implizierten Strukturunterschiede zu **12** zurückzuführen sein.

3.2.6. Synthese von $[(PN4)_2AuCu_2][OTf]_3$ (13)

In einer der Reaktion zu **12** analogen Synthese lässt sich der heterotrimetallische Komplex **13** herstellen (Schema 3.18).



Schema 3.18.: Synthese von 13.

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Methanol-Lösung des Komplexes erhält man **13** als dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 58%. Eine Luftoder Lichtempfindlichkeit wird nicht festgestellt. **13** ist in DMSO, Methanol und Acetonitril löslich. Die erhaltenen Kristalle ließen eine Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse zu (Abbildung 3.23). Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und ist der Struktur von **12** analog, allerdings ist anstelle des Acetonitrilmoleküls ein Methanolmolekül pro Komplexkation enthalten.

Die M-Au-M Anordnung weicht geringfügig von der Linearität ab (Cu1-Au-Cu2 177.63(2)°). Wie in **12** binden beide Bipyridinreste eines Liganden jeweils eins der beiden Kupferatome und erzeugen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie. Das Goldatom ist linear von den Phosphoratomen der beiden **PN4**-Liganden koordiniert. Aufgrund des kleineren Cu⁺-Radius sind die Cu-N Abstände kürzer als die entsprechenden Bindungen in **12** und variieren im Bereich von 2.033(4) Å bis 2.153(5) Å. Die längsten Abstände sind wie in **12** diejenigen zu den Stickstoffatomen der inneren PCH₂-gebundenen Pyridin-Ringe. Für das [(bipy)₂Cu]⁺-Kation werden kleinere Cu-N-Bindungslängen von 2.021(11) Å bzw. 2.020(9) Å berichtet.^[190] Durch die kürzen Bindungen zu den Kupferatomen sind auch die Au-P1 (2.2895(13) Å) und Au-P2 (2.2881(12) Å) Abstände gegenüber denen in **12** verkürzt. Dahingegen sind die Au-Cu Distanzen den Au-Ag Abständen interessanterweise ähnlich (Au-Cu1 2.9940(11) Å, Au-Cu2 3.0230(11) Å) und liegen nur knapp unterhalb der Summe





Abbildung 3.23.: Struktur des Kations von 13 im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Triflat-Anionen nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Au-Cu1 2.9940(11), Au-Cu2 3.0230(11), Au-P1 2.2895(13), Au-P2 2.2881(12), Cu1-N1 2.127(4),Cu1-N2 2.038(4), Cu1-N5 2.153(5), Cu1-N6 2.017(4), Cu2-N3 2.085(4), Cu2-N4 2.041(4), Cu2-N7 2.085(4), Cu2-N8 2.033(4); Cu1-Au-Cu2 177.63(2), P1-Au-P2 178.14(5), N1-Cu1-N2 79.8(2), N5-Cu1-N6 80.3 (2), N3-Cu2-N4 81.0(2), N7-Cu2-N8 80.5(2).

der van-der-Waals Radien der beiden Kationen (3.06 Å).^[188] Trotz des größeren Ag⁺-Ionenradius sind die Abstände sogar minimal länger. Mit dem bereits erwähnten Triphosphanliganden^[126] werden in einem Komplex mit ebenfalls linearer Cu-Au-Cu Anordnung kürzere Abstände erreicht. Das PPP-Gerüst ist flexibler, während das starre [(**PN4**)₂Au]-Gerüst eine weitere Annäherung nicht zulässt. Zudem scheint das Bestreben von Cu⁺, die tetraedrische Koordinationsumgebung zugunsten einer metallophilen Wechselwirkung zu verzerren, geringer zu sein. Eine Kettenstruktur der Komplexkationen im Festkörper wie in **12** wird nicht beobachtet.

Die NMR-Spektren von **13** in DMSO-d₆ sind denen von **12** ähnlich. Das Protonenspektrum zeigt zwei Signalsätze und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die zugehörigen Resonanzen bei 47.2 ppm und 42 ppm. Diese unterscheiden sich in ihrer Verschiebung kaum von denen bei **12** und man kann daher von der gleichen mutmaßlichen Isomerie ausgehen. Die CH₂-Protonen werde mit einem ¹H, ³¹P-HMBC Experiment den ³¹P-Resonanzen zugeordnet (Abbildung 3.24).



Abbildung 3.24.: ¹H, ³¹P-HMBC-Spektrum von 13.

Die Methylengruppe mit breiten Multipletts bei 4.92 und 2.72 ppm gehört zu dem Isomer mit der ³¹P-Resonanz bei 42 ppm. Für das zweite Isomer findet man ein breites Multiplett bei 4.69 ppm und zwei eng beieinander liegende Multipletts bei 2.91 und 2.81 ppm. Die entsprechenden Signale in 12 sind überlagerte Dubletts. Das könnte durch die kürzeren Cu-N Bindungen bedingt sein, die das Ligandgerüst noch unflexibler als in 12 werden lassen. Dadurch werden sowohl die Protonen innerhalb einer CH₂ Gruppe als auch diese selbst anisochron. Ähnliches wird bei dem bei bereits genannten Phosphanoxid-Kupfer Komplex beobachtet. Dort werden für alle vier Methylenprotonen unterschiedliche Resonanzen detektiert.^[175] Das ist ein Indiz für das vermutete Isomer mit ähnlicher Bindungssituation. Von genauen Zuordnungen der Protonensignale im aromatischen Bereich muss wie bei 12 wegen der Signalüberlagerung abgesehen werden. Bemerkenswert ist, dass die Isomerensignalsätze von 13 in einem anderen Verhältnis zueinander stehen als die in 12. Der Komplex mit der ³¹P-Resonanz bei 47.2 ppm liegt in einem fünffachen Überschuss vor. Eine Hochtemperaturreihe zeigt bei Temperaturen bis 393 K keine Anzeichen einer Koaleszenz wie bei 12. Das legt die Vermutung stärkerer Cu-N Bindungen nahe. Die

65

Umwandlungen der Isomere, welches den Bruch dieser Bindungen voraussetzt, findet oberhalb des untersuchten Temperaturbereichs statt. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist wie das von **12** im aromatischen Bereich von vielen überlagerten Signalen geprägt, weswegen von einer genauen Zuordnung abgesehen werden muss. Die Methylenkohlenstoffatome können nur über ein ¹H,¹³C-HMQC-Experiment bei 35.2 ppm und 37.5 ppm lokalisiert werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein scharfes Singulett für die CF₃-Gruppe des Triflats zu sehen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es in Lösung zur Bildung der gleichen Isomere wie bei **12** kommt. Dabei handelt es sich um Gold-Kupfer-Komplexe, die sich in der Art unterscheiden, wie die Koordination der Kupferatome mit den **PN4**-Bipyridinresten erreicht wird. Das Goldatom ist in beiden Fällen linear von den **PN4**-P-Atomen koordiniert. Zukünftige Untersuchungen müssen klären, ob es sich um die postulierte Isomerie handelt und welcher Signalsatz zu welchem Isomer gehört.

Das IR-Spektrum zeigt das gleiche Signalmuster wie das von **12** und bestätigt die identischen Strukturmotive der Komplexkationen von **12** und **13** im Festkörper. ESI-Massenspektren in Methanol zeigen ein Signal für die höchste Masse bei m/z = 1515 mit einer relativen Intensität von 26%. Das entspricht der Masse des Komplexkations von **13** mit zwei angelagerten Triflationen {[(**PN4**)₂AuCu₂][OTf]₂}⁺. Das intensivste Signal stammt von dem Fragment {[(**PN4**)AuCu][OTf]}⁺ bei m/z = 855.

Auch von **13** wurden die photophysikalischen Eigenschaften im Feststoff von *Dr*. *Sergei Lebedkin* untersucht. Es konnte auch bei sehr niedrigen Temperaturen keine Emission detektiert werden. Offenbar findet im Falle der Kupferverbindung eine schnelle strahlungslose Relaxation von angeregten elektronischen Zuständen statt.

3.2.7. Synthese von [(PN4)₂Ag₃][OTf]₃ (14)

Der zu **12** und **13** analoge dreikernige Silberkomplex wird durch die Umsetzung von Silbertriflat mit **PN4** in DCM synthetisiert (Schema 3.19). Alle möglichen Bindungsstellen sind in dieser Verbindung mit Silberatomen besetzt.

 $[(\mathbf{PN4})_2 \mathrm{Ag}_3][\mathrm{OTf}]_3$ (14) wird kristallin in einer Ausbeute von 67% durch Diffusion von Diethylether in eine Methanol-Lösung erhalten. Die farblose Verbindung zeigt keine Anzeichen von Luft- oder Lichtempfindlichkeit und ist zum Beispiel in Methanol,



67



Schema 3.19.: Synthese von 14.

Acetonitril oder DMSO löslich. Die erhaltenen Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit drei Molekülen Methanol pro Komplexkation. Im Gegensatz zu **12** und **13** befinden sich zwei Komplexkationen in der asymmetrischen Einheit, die sich mit den äußeren Silberatomen in den Bipyridineinheiten zueinander orientieren (Abbildung 3.25).

Die Struktur entspricht der von 12, lediglich das Goldatom ist durch ein Silberatom ersetzt. Die Silberatome innerhalb eines Komplexkations bilden eine fast lineare Kette (Ag1-Ag2-Ag3 178.77(3)°, Ag4-Ag5-Ag6 178.43(3)°). Die mittleren Silberatome sind linear von zwei PN4-Phosphoratomen koordiniert, die Äußeren verzerrt tetraedrisch von den Stickstoffatomen zweier Biypridineinheiten, die jeweils von einem der beiden **PN4** Liganden stammen. Durch den im Vergleich zu Au⁺ größeren Ionenradius von Ag^{+ [191]} sind alle Ag-P Abstände länger als die entsprechenden in **12**. Sie bewegen sich von 2.3666(15) Å (Ag5-P4) bis 2.387(2) Å (Ag2-P1) und sind kürzer als diejenigen in [(PPh₃)₂Ag][BF₄] (2.4177(12) Å, 2.4219(13) Å)^[192] oder [(PMes₃)₂Ag][BF₄] (2.4409(9) Å).^[191] Das ist womöglich durch die starre Komplexarchitektur begründet, die eine Annäherung der Phosphordonoren an das Silberatom erzwingt. Bei den Silber-Stickstoffbindungslängen findet eine Variation innerhalb eines größeren Bereichs als in 12 statt. Dieser umspannt 2.205(7) Å (Ag4-N12) bis 2.478(5) Å (Ag1-N5), was in einer erheblichen Abweichung von der Koordinationsgeometrie in [(bipy)₂Ag][OTf] (2.298(12) Å - 2.343(11) Å)^[187] resultiert. Das könnte durch die längeren Metall-Phosphorbindungen in **14** und die dadurch implementierten Strukturänderungen in der von den PN4-Liganden erzeugten Koordinationssphäre



Abbildung 3.25.: Struktur der Kationen von 14 im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Triflat-Anionen nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Ag1-Ag2 3.0904(9), Ag2-Ag3 3.0124(9), Ag4-Ag5 3.1035(9), Ag5-Ag6 3.0583(9), Ag2-P1 2.387(2), Ag2-P2 2.3801(15), Ag5-P3 2.3683(15), Ag5-P4 2.3666(15), Ag1-N1 2.353(6), Ag1-N2 2.306(6), Ag1-N5 2.478(5), Ag1-N6 2.229(6), Ag3-N3 2.521(5), Ag3-N4 2.232(7), Ag3-N7 2.422(6), Ag3-N8 2.271(6), Ag4-N11 2.453(6), Ag4-N12 2.205(7), Ag4-N13 2.378(6), Ag4-N14 2.232(6), Ag6-N9 2.373(6), Ag6-N10 2.265(5), Ag6-N15 2.468(5), Ag6-N16 2.221(7); Ag1-Ag2-Ag3 178.77(3), Ag4-Ag5-Ag6 178.43(3), P1-Ag2-P2 178.44(7), P3-Ag5-P4 179.38(8), N1-Ag1-N2 72.3(2), N5-Ag1-N6 71.5(2), N3-Ag3-N4 71.0(2), N7-Ag3-N8 71.4(2), N11-Ag4-N12 73.1(2), N13-Ag4-N14 72.4(2), N9-Ag6-N10 72.3(2), N16-Ag6-N15 72.4(2).

begründet sein. Zudem könnte die Ausbildung argentophiler Kontakte ein Grund für die Verzerrung sein. Die Ag-Ag Abstände reichen von 3.0583(9) Å (Ag5-Ag6) bis 3.1035(9) Å (Ag4-Ag5). Sie liegen deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Ag⁺-Kationen $(3.44 Å)^{[188]}$ und im gleichen Bereich wie die in **12** und **13**. Daher kann angenommen werden, dass die vorgegebene [**PN4**₂M]-Geometrie die Metall-Metall Abstände in größerem Maß beeinflusst als metallophile Wechselwirkungen. Ein Diphenylphosphanyl-funktionalisierter NHC-Ligand (1,3-Bis(di-*tert*butylphosphanyl)-imidazol-2-yliden) weist in dem Ag₃-Komplex [(NHC)₂Ag₃][OTf]₃ kürzere Ag-Ag Abstände auf (2.7599(3) Å),^[127] was auf die näher beieinander liegenden Donorstellen zurückzuführen ist. Der Ligand hat dort auch einen maßgeblichen Effekt auf die metallophilen Kontakte.

Die beiden Komplexkationen der asymmetrischen Einheit richten sich leicht verkippt entlang der Silberatome mit den Bipyridinresten zueinander aus. So entsteht wie in **12** eine Kettenstruktur im Festkörper (Abbildung 3.26).



Abbildung 3.26.: Anordnung der Kationen in 14 im Festkörper. Wasserstoffatome und Triflatanionen nicht gezeigt.

Die intermolekularen Ag-Ag Abstände von 3.723 Å und 3.836 Å sind kürzer als diejenigen in **12** und oberhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Interessanterweise lagern sich die [(bipy)₂Ag]-Kationen von [(bipy)₂Ag][OTf] in ähnlicher Weise zu Ketten an. Die Abstände zwischen den Silberatomen sind hier zum Teil kürzer (3.613 Å).^[187] Obwohl die intermolekularen Ag-Ag Abstände in **12**, **14** und [(bipy)₂Ag][OTf] größer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist, lässt die wiederholt beobachtete Ausbildung von Kettenstrukturen spekulieren, dass attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ag⁺-Ionen beim Kristallisationsprozess eine Rolle spielen könnten.

Die NMR-Spektren von 14 wurden in DMSO-d₆ aufgenommen. Anders als bei 12 und 13 ist das Protonenspektrum geprägt von wenigen sehr breiten Signalen. Es erinnert an das Protonenspektrum von 12 bei 393 K. Die Protonen der CH_2 -Gruppe ergeben eine sehr breite Resonanz ohne Aufspaltung bei 3.97 ppm. In einem Bereich von 6.89 - 8.94 ppm treten die Biypridin- und Phenylprotonen als breite Multipletts auf und die Integration aller Signalflächen ergibt die erwartete Protonenzahl. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird nur eine einzige breite Resonanz bei 16.5 ppm gefunden, was beispielsweise mit der Verschiebung von $[(PPh_3)_2Ag][BF_4]$ (14 ppm)^[192] vergleichbar ist. Eine Aufspaltung durch Kopplung mit Silberatomen wird nicht beobachtet. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind nur verbreiterte Resonanzen geringer Intensität zu erkennen. Für die Methylenkohlenstoffatome kann kein Signal lokalisiert werden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei -77.7 ppm für das nicht-koordinierende Triflation. 14 zeigt bei Raumtemperatur ein anderes Verhalten in Lösung als 12 und 13. NMRspektroskopische Untersuchungen sprechen für eine dynamische Verbindung. Möglicherweise liegen die gleichen Isomere wie bei 12 und 13 vor, deren Umwandlung aber bei niedrigerer Temperatur stattfindet. Das könnte durch die schwächere Phosphor-Silber-Bindung, als auch durch das größere Bestreben von Silber höhere Koordinationszahlen auszubilden,^[193] begründet sein. Letzteres ist vor allem in Lösungsmitteln mit Donorfunktion zu berücksichtigen, da ein Umlagerungsmechanismus eventuell über einen Solvatkomplex verläuft. Der Austausch von Silberatomen innerhalb eines Komplexkations ist ebenfalls vorstellbar.

Im ESI-Masssenspektrum einer Methanol-Lösung von 14 wird für die höchste Masse ein Signal bei m/z = 1257 mit geringer Intensität detektiert. Das entspricht dem Fragment { $[PN4)_2Ag_2][OTf]$ }⁺, welches nur zwei Silberionen enthält. Der intensivste Peak wird bei m/z = 553 registriert und kann [(PN4)Ag]⁺ zugeordnet werden. Ein IR-Spektrum des Feststoffes von 14 zeigt ein zu 12 und 13 identisches Signalmuster und bestätigt das gleiche Strukturmotiv im Festkörper.



Abbildung 3.27.: Emissions- und Anregungsspektrum (rechte und linke Achse) von 14 bei Temperaturen von 20 und 295 K.

Die photophysikalischen Eigenschaften von **14** im Festkörper wurden von *Dr. Sergei Lebedkin* untersucht (Abbildung 3.27). Der Komplex zeigt eine moderate, breite Photolumineszenz mit einem Maximum von 560 - 570 nm. Die Intensität verdreifacht sich ungefähr bei Abkühlen der Probe auf 20 K, was einer relativ schwachen Temperaturabhängigkeit entspricht. Die Photoluminsezenz klingt innerhalb weniger µs bei 20 K ab. Der Lumineszenz-Abklang kann zufriedenstellend mit monoexponentiellen Kurven angeglichen werden, wobei die Zeitkonstante eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge aufweist.

3.2.8. Synthese von [(PN4)(py)₂Ag₃(μ -Cl)(μ_3 -Cl)][ClO₄] (15)

Die Reaktion von Silberchlorid, Silberperchlorat und **PN4** in Pyridin im geeigneten Verhältnis führt zu dem dreikernigen Komplex **15** (Schema 3.20), in dem die Bipyridinreste zwei Äquivalente Silberchlorid binden.



Schema 3.20.: Synthese von 15.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Silberchlorid wurde Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Durch Diffusion von Diethylether in eine Pyridin Lösung von **15** kann der Komplex einkristallin in 51% Ausbeute isoliert werden. Lösungen von **15** in Pyridin sind lichtempfindlich und zeigen mit der Zeit einen grauen Niederschlag, was den Verlust von Silberchlorid bedeutet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.28). Des Weiteren befinden sich pro Molekül noch zwei ungebundene Pyridinmoleküle und ein Diethylethermolekül in der Elementarzelle. Das Perchloratanion ist wie eines der Pyridinmoleküle stark fehlgeordnet und können nicht komplett verfeinert werden.

Die Struktur lässt einen trimetallischen Silberkomplex erkennen. Die drei Ag⁺-Ionen sind in einem Dreieck angeordnet. Eine Spiegelebene verläuft durch die Winkelhalbierenden des Ag2-Ag1-A2' Winkels. Zwei Silberatome werden von den Stickstoffatomen der beiden **PN4**-Bipyridineinheiten koordiniert. Zwei Chloride verbrücken diese und erzeugen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie an den Silberatomen. Eines davon verbrückt zusätzlich noch das dritte Silberatom und überkappt

71



Abbildung 3.28.: Struktur des Kations von 15 im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Perchlorat-anion nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Ag1-Ag2 3.0541(8), Ag2-Ag2' 3.1138(11), Ag1-Cl1 2.626(2), Ag2-Cl1 2.712(2), Ag2-Cl2 2.488(2), Ag1-P 2.399(2), Ag1-N3 2.383(4), Ag2-N1 2.361(4), Ag2-N2 2.296(5); Ag2-Ag1-Ag2' 61.30(2), Ag1-Ag2-Ag2' 59.352(12), Ag1-Cl1-Ag2 69.78(5), Ag2-Cl1-Ag2' 70.06(5), Ag2-Cl2-Ag2' 77.47(6), P-Ag1-Cl1 132.01(7), N3-Ag1-N3' 101.6(2), N1-Ag2-N2 71.17(15).

die Ag₃-Fläche. Das dritte Silberatom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch von dem überkappenden Chlorid, dem **PN4**-P und zwei Pyridinmolekülen koordiniert, die aus dem verwendeten Lösungsmittel stammen. Die Bindungen zwischen den Silberatomen und dem überkappendem Chloro-Liganden (Ag1-Cl1 2.625(2) Å, Ag2-Cl1 2.712(2) Å) sind wie erwartet etwas länger als die des Verbrückenden (Ag2-Cl2 2.488(2) Å). In der Literatur sind einige dreikernige Silberkomplexe mit dreifach verbrückenden Chloro-Liganden bekannt.^[194–198] Die beste Vergleichbarkeit ist bei $[(\mu-dppa)_3Ag_3(\mu-Cl)(\mu_3-Cl)]^+$ (dppa: Bis(diphenylphosphanyl)amid) gegeben, in dem wie in **15** ein μ_3 -Cl und ein μ -Cl vorliegt.^[196] Die Ag- μ_3 -Cl Bindungen sind in dieser Verbindung ungleich lang (2.620(1) Å, 2.749(1) Å, 2.779(1) Å) und liegen im gleichen Bereich wie die in **15**. Dahingegen sind die Bindungen der μ -Cl-Brücke länger als in **15** (2.641(1) Å, 2.644(1) Å) und der zugehörige Ag- μ -Cl-Ag-Winkel von 70.6(1)° ist spitzer (Ag2-Cl2-Ag2' 77.47(6)°). **15** zeigt Ag-Ag-Abstände die unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Silberatome liegen^[188] (Ag1-Ag2/Ag2' 3.0541(8) Å, Ag2-Ag2' 3.1138(11) Å). Die trigonale Anordnung entspricht der eines gleichseitigen Dreiecks (Ag2-Ag1-Ag2' 61.30(2)°, Ag1-Ag2-Ag2' 59.352(12)°). In dem bereits zum Vergleich herangezogenen $[(\mu-dppa)_3Ag_3(\mu-Cl)(\mu_3-Cl)]^+$ sind die Silber-Silber Abstände etwas länger (3.337(1) Å, 3.075(1) Å, 3.196(1) Å). Die Literatur berichtet von einer Vielzahl von Verbindungen mit trigonaler Ag₃-Anordnung mit unterschiedlichsten Liganden und einer großen Spanne der Ag-Ag Abstände^[119] in die auch die in **15** fallen. Ein Beispiel für die kürzeren Silber-Silber Wechselwirkungen ist in einem Komplex mit pyridyl-funktionlisiertem Carbenliganden [Ag₃(NHC)₃]³⁺ (2.7725(1) Å – 2.772(1) Å) zu finden.^[199] Solche kurzen Abstände sind in **15** eventuell aufgrund der verbrückenden Chloro-Liganden nicht möglich.

NMR-Spektren wurden zunächst in DMSO-d₆ aufgenommen. In diesem Lösungsmittel beobachtet man das Ausfallen eines Feststoffes, sodass nicht sicher ist, ob sich noch Silberchlorid in den Bipyridinresten befindet. Das Protonenspektrum zeigt breite Signale. Lediglich für die Pyridinmoleküle werden gut aufgelöste Multipletts bei erwarteter Verschiebung gefunden (8.56 ppm, 7.78 ppm, 7.37 ppm). Die CH₂-Protonen werden als breites Signal ohne Aufspaltung bei 3.97 ppm registriert und die Arylprotonen ergeben überlagerte Multipletts im Bereich von 8.20 ppm - 7.05 ppm, was für eine gehinderte Dynamik in Lösung spricht. Das Kohlenstoffspektrum lässt neben den erwarteten intensiven Pyridinresonanzen verbreiterte Signale im Bereich von 154.2 ppm² 98.2 ppm erkennen in dem nicht alle erwarteten Signale detektiert werden. Ein ¹H, ¹³C-HMQC-Spektrum zeigt, dass die ¹³C-Resonanzen der CH₂-Kohlenstoffatome unter dem Lösungsmittelsignal liegen. Die Resonanzen, die am weitesten im Tieffeld liegen (154.8 ppm, 149.2 ppm) stammen von den quartären Bipyridinkohlenstoffatomen. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ist ein sehr breites Multiplett bei 15.4 ppm zu sehen. Die chemische Verschiebung ist der von 14 ähnlich und die Aufspaltung wahrscheinlich durch Kopplung zu den Silberatomen bedingt. Die Verbreiterung könnte eventuell durch einen dynamischen Prozess verursacht sein. Um das Ausfallen von Silberchlorid zu vermeiden, wurden NMR-Spektren in Pyridin-d₅ aufgenommen. Das ¹H-NMR Spektrum zeigt im Gegensatz zu dem in DMSO-d₆ gut aufgelöste Signale, die im aromatischen Bereich zum Teil von Lösungsmittelsignalen überdeckt werden. Für die zum Phosphor α -ständigen Protonen werden wie bei den bisher diskutierten PN4-Komplexen zwei Signale beobachtet, da durch Silberchlorid-Koordination die beiden CH₂-Protonen nicht mehr chemisch

äquivalent sind. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können die Resonanzen der drei quartären Bipyridin-Kohlenstoffatome bei 156.5 ppm, 155.4 ppm und 155.0 ppm aufgelöst werden. Ersteres stammt von den Kohlenstoffatomen, die den Methylengruppen benachbart sind. Des Weiteren können die Phenylkohlenstoffatome anhand der Phosphorkopplung zugeordnet werden. Für die Methylenkohlenstoffatome wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 39.0 ppm und einer ¹J_{C,P} Kopplungskonstante von 10 Hz detektiert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum tritt ein einziges Singulett bei 7.5 ppm auf. Dieser Wert unterscheidet sich von dem aus dem DMSOd₆-Spektrum und es wird keine Silberkopplung beobachtet. Daher muss angezweifelt werden, ob sich in Pyridin noch ein Silberatom am Phosphor befindet oder ob es eventuell zu einem schnellen Austausch in Lösung kommt. Die ³¹P-Verschiebung für den freien Liganden **P4** liegt bei -15.5 ppm, was gegen ein freies Phosphoratom in Lösung spricht.

3.2.9. Synthese von (6-(2,2'-Bipyridyl)methylen)diphenylphosphan (PN2)

Im Zusammenarbeit mit *Niklas Reinfandt* sollte im Rahmen seiner Bachelorarbeit der zu **PN4** ähnliche Ligand (6-(2,2'-bipyridyl)methylen)diphenylphosphan (**PN2**) hergestellt werden.^[200] Die bekannte Synthese^[201–203] verläuft über Salzmetathese zwischen KPPh₂ und 6-Chloromethyl-2,2'-bipyridin.^[201] Es kann gezeigt werden, dass **PN2** analog zu **PN4** über Chlortrimethylsilaneliminierung zugänglich ist (Schema 3.21). Da das in der bekannten Methode verwendete Chlorderivat über das hier verwendete Trimethysilylmethylenbipyridin hergestellt wird,^[204,205] bedeutet das eine Zeit- und Kostenersparnis.



Schema 3.21.: Synthese von PN2.

Die Umsetzung erfolgt analog zu der von **PN4** (Schema 3.12). Dazu wird 6-Trimethylsilylbipyridin mit ClPPh₂ bei Raumtemperatur in THF umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung kann **PN2** in 90% Ausbeute und zufriedenstellender Reinheit erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. Durch diese Synthese wird die Literaturprozedur deutlich verkürzt. Zum einen wird der Umweg über das entsprechende Chlorbipyridin-Derivat vermieden, zum anderen wird kein KPPh₂ benötigt, welches in der Anschaffung teurer als ClPPh₂ ist.

3.2.10. Synthese von [(PN2)AuCl] (16)

Wird **PN2** mit einem Äquivalent [Au(tht)Cl] in Dichlormethan umgesetzt, erhält man den erwarteten Goldkomplex **16** (Schema 3.22).^[200]



Schema 3.22.: Synthese von 16.

Der farblose Goldkomplex wird in einer Ausbeute von 54% erhalten und ist in Dichlormethan und THF löslich. **16** kann aus heißem Acetonitril umkristallisiert werden, wobei Einkristalle erhalten werden. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der erhaltene Datensatz ist von geringer Qualität, weswegen Bindungswinkel und Abstände nicht diskutiert werden können. Die Konnektivität der Atome kann dennoch bestätigt werden (Abbildung 3.29).

Wie erwartet zeigt sich ein Komplex, in dem das Goldatom linear von dem **PN2**-Phosphoratom und dem Chloratom koordiniert wird. Die Bipyridinstickstoffatome sind auf entgegengesetzten Seiten des Ringsystems angeordnet. Eine Wechselwirkung dieser mit dem Goldatom ist ausgeschlossen.

Die NMR-Spektren von 16 wurden in $CDCl_3$ aufgenommen. Das Protonenspektrum zeigt die erwarteten Signale des **PN2**-Liganden im korrekten Integralverhältnis.



Abbildung 3.29.: Struktur von 16 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Die Resonanz der Methylenprotonen wird als Dublett bei 4.09 ppm mit einer ${}^{2}J_{H,P}$ Kopplungskonstante von 12.2 Hz detektiert. Im ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR-Spektrum können alle erwarteten Signale gefunden werden. Das Dublett der Methylenkohlenstoffatome tritt bei 38.1 ppm auf (${}^{1}J_{C,P}$ = 35.7 Hz). Eine einzelne Resonanz bei 31.1 ppm wird für das Phosphoratom im ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR-Spektrum gefunden. Durch Koordination des Goldatoms erfährt die Phosphorresonanz von **PN2** wie erwartet eine Verschiebung um 42.4 ppm ins Tieffeld und liegt im selben Bereich wie die Verschiebung des analogen **PN4** Komplexes **10**.

3.2.11. Synthese von $[(PN2)_2AuAg][OTf]_2$ (17)

In einer der zu **12** analogen Synthese ist der heterobimetallische Komplex **17** aus **PN2**, [Au(tht)Cl] und AgOTf in DCM zugänglich (Schema 3.23).^[200] Die Verbindung wurde als farbloser kristalliner Feststoff durch Diffusion von Pentan in eine Acetonlösung von **17** erhalten. Die Ausbeute beträgt 42%. Die Verbindung zeigt keine Empfindlichkeit gegen Licht oder Luft und ist in Methanol, Dichlormethan, DMSO und DMF löslich. Bis jetzt konnten keine Einkristalle erhalten werden, die eine Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse zuließen.

Au(tht)Cl

2 PN2



77

Schema 3.23.: Synthese von 17.

- AgCI

Der Komplex wurde NMR-spektroskopisch in DMSO-d₆ untersucht. Die Phenyl- und Bipyridinprotonen werden wie erwartet im Bereich von 9 ppm - 7.07 ppm gefunden. Die bipy-Protonen ergeben scharfe Signale während die Phenylprotonen eine sehr breite Resonanz verursachen. Auch die Methylenprotonen erzeugen sehr breite Resonanzen bei 5.10 ppm und 3.75 ppm, was auf einen gehinderten dynamischen Prozess innerhalb des Moleküls hinweist. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können alle erwarteten Resonanzen registriert werden. Die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen ergeben überlagerte Signale bei 129.7 ppm für die keine C-P-Kopplungskonstanten bestimmt werden können. Für die Methylenkohlenstoffatome wird ein Signal bei 30.7 ppm gefunden, welches nicht wie erwartet zum Dublett aufgespalten ist, sondern als Singulett in Resonanz tritt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes, scharfes Singulett bei 45.2 ppm an. Diese Verschiebung liegt im Bereich kationischer Bis-Phosphan Goldkomplexe wie beispielsweise 11 oder 12. Bei 17 kommt es nicht zur Bildung zweier Isomere wie bei **12**, wohl aber zu einem auf der ¹H-NMR-Zeitskala beobachtbaren dynamischen Prozess. Die Tatsache, dass nur die CH₂-Protonen und die Phenylprotonen verbreiterte Resonanzen verursachen, legt die Vermutung nahe, dass nur diese an einer Molekülbewegung beteiligt sind. Vorstellbar ist ein Prozess, in dem die Biypridinreste fixiert sind und dadurch keine freie Rotation der Diphenylphosphanylgruppen um die Phosphor-Gold Bindung möglich ist. Es kommt zu einer Wipp-Bewegung (Schema 3.24), die im NMR Spektrum sichtbar ist. Künftige Untersuchungen müssen diesen Prozess beispielsweise mit Tieftemperatur-NMR Spektroskopie aufklären.



Schema 3.24.: Mögliche Moleküldynamik von 17.

Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Peak des Molekülkations mit angelagertem Triflatanion mit passendem Isotopenmuster bei m/z = 1163. Die relative Intensität beträgt 5.6 %. Der intensivste Peak wird für das Fragment $[(PN2)_2Au]^+$ gefunden.

3.2.12. Synthese von [(PN2)(AuCl)(CuCl)] (18)

Wird CuCl und [Au(tht)Cl] mit **PN2** in DCM umgesetzt, erhält man einen roten, schwer löslichen Niederschlag, der sich nur in Pyridin mit gelber Farbe löst. Aus der Lösung ließen sich dunkelrote Kristalle von [**(PN2)**(AuCl)(CuCl)] (**18**, Schema 3.25) in einer Ausbeute von 55% isolieren.



Schema 3.25.: Synthese von 18.

Pyridin-Lösungen von **18** zeigen Oxidationsempfindlichkeit und färben sich an Luft grün. Im Feststoff kann über einen längeren Zeitraum keine Farbänderung festgestellt werden. Die Einkristalle eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse. **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.30).

Die Struktur zeigt einen heterobimetallischen Komplex, in dem das Goldatom linear von dem Phosphoratom des **PN2**-Liganden und einem Chloratom koordiniert wird. Die Au-P Bindungslänge beträgt 2.2379(14) Å und die Au-Cl1 Bindung ist 2.2981(14) Å lang. Das Kupferatom ist verzerrt trigonal planar von den beiden Stickstoffatomen des Bipyridins und dem Chlor umgeben. Die Cu-N Abstände betragen 2.121(4) Å (Cu-N1) und 1.992(5) Å (Cu-N2). Die Cu-Cl2-Bindung ist 2.138(2) Å lang. Diese Bindung ist kurz verglichen mit monomeren Bis(phosphan)-CuCl Komplexen, die Abstände von 2.20 Å- 2.25 Å aufweisen.^[206] Der Vergleich mit Bipyridinverbindungen fällt aufgrund fehlender Literaturdaten schwer. Auffallend ist, dass die Cu-Cl2-Einheit aus der Ebene des Bipyridins herausragt. Das könnte vielleicht an der metallophilen Wechselwirkung mit dem Goldatom liegen. Der Au-Cu Abstand beträgt 2.9460(9) Å (Summe van-der-Waals-Radien Au-Cu: 3.06).^[188]



Abbildung 3.30.: Struktur von 18 im Festkörper. Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Au-Cu 2.9460(9), Au-Cl1 2.2981(14), Au-P 2.2379(14), Cu-Cl2 2.138(2), Cu-N1 2.121(4), Cu-N2 1.992(5); Au-Cu-Cl2 99.24(5), Cu-Au-Cl1 88.74(5), Cu-Au-P 91.59(4), P-Au-Cl1 178.39(5), N1-Cu-N2 80.1(2).

Vergleichbare Verbindungen mit sowohl Gold- als auch Kupfer-Chlorid Einheiten konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Die Au-Cu Abstände in einem dreikernigen Au₂Cu-Komplex (trigonale Anordnung) betragen 2.9827(11) Å und 3.0485(11) Å.^[207] In einem AuCu₂-Komplex (lineare Anordnung) werden wesentlich kürzere Distanzen von 2.7030(5) Å bestimmt.^[208] Das erste Beispiel enthält AuCl-Fragmente, letzteres CuCl-Fragmente. Der Au-Cu Abstand in **18** liegt zwischen den genannten Beispielen.



Eine Elementaranalyse bestätigt die Reinheit des isolierten Produktes.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Bemerkungen

4.1.1. Inertgastechnik

Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschlus gehandhabt. Die dafür benötigten Glasgeräte wurden mehrere Stunden im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Glas-Schlenkgeräte wurden an einer Vakuumapparatur drei Mal evakuiert (Drehschieberpumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle, Endvakuum ca. 1·10⁻³ mbar) und mit Stickstoff oder Argon geflutet. Die Lagerung und Einwaage dieser Substanzen, sowie der Aufbau der Reaktionsapparaturen erfolgte in mit Argon gefüllten Gloveboxen der der Firma *Mbraun*.

4.1.2. Verwendete Lösungsmittel

Kohlenwasserstoffe (Toluol, *n*-Pentan, *n*-Heptan) und etherische Lösungsmittel (Diethylether, THF) wurden mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (SPS-800) der Firma *MBraun* getrocknet, entnommen und bis auf THF direkt zur Reaktionsführung eingesetzt. THF wurde mehrere Stunden unter Inertgas über Kalium refluxiert und anschließend destilliert. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid getrocknet und vor Verwendung unter Inertgas destilliert. Die Lagerung der Lösungsmittel erfolgte in Glasgefäßen entweder unter Schutzgas oder unter Vakuum über Lithiumaluminiumhydrid, von wo aus sie über ein Glasrohrsystem direkt auf die Reaktionsansätze bei ca. -88 °C (Kältebad aus Isopropanol/ flüssigem Stickstoff) kondensiert wurden. Die deuterierten Lösungsmittel C₆D₆ und THF-d₈ wurden unter Vakuum über Natrium/Kalium Legierung gelagert und von dort aus auf die NMR-Proben kondensiert. CDCl₃ wurde über Molsieb/Silberfolie gelagert.

4.1.3. Analyse der Verbindungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden auf einem Avance 300 MHz, einem Avance 400 MHz und einem Ascend 400 MHz FT-NMR-Spektrometer der Firma *Bruker*

durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Als externer Standard dient Tetramethylsilan (¹H, ¹³C, ²⁹Si), CCl₃F (¹⁹F), 85% H₃PO₄ (³¹P) und NH₃ (¹⁵N). Für die Multiplizitäten werden die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett) und br (verbreitert) verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem Tensor 37-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Signale wurden hinsichtlich ihrer Intensität in die Kategorien vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach eingeteilt.

EI-Massenspektren wurden auf einem MAT 8200 der Firma *Finnigan* und einem DFS der Firma *Thermo Fisher Scientific* gemessen. ESI-Massenspektren wurden entweder auf einem IonSpec FTMS der Firma *IonSpec* oder auf einem Q Exactive der Firma *Thermo Fisher Scientific* aufgenommen.

Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL oder Micro Cube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

4.2. Synthesevorschriften und Analytik

4.2.1. Darstellung bekannter Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

 $[PhC(N^{t}Bu)_{2}]SiCl (SiCl), ^{[78]} KC_{5}Me_{5}, ^{[209]} Zn(C_{5}Me_{5})_{2}, ^{[22]} [Zn(C_{6}F_{5})_{2}(Et_{2}O)_{2}], ^{[10]} ZnPh_{2}, ^{[210]} [Au(tht)Cl], ^{[211]} [Au(tht)_{2}][ClO_{4}], ^{[212]} 6-trimethylsilyl-methylen-2, 2'-bi-pyridin. ^{[204]}$

4.2.2. Zink-Silylen Komplexe

4.2.2.1. [{PhC(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si-Zn(η^2 -C₅Me₅)Cl] (1)

Auf eine Mischung aus festem **SiCl** (87.8 mg, 0.30 mmol) und $Zn(C_5Me_5)_2$ (100.0 mg, 0.30 mmol) werden bei -88 °C 10 mL Toluol kondensiert. Die farblose Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Das Volumen wird im Vakuum auf etwas weniger als die Hälfte reduziert und die Lösung auf -30 °C abgekühlt. Nach drei Tagen werden farblose Kristalle von **1** erhalten (61.2 mg, 0.10 mmol, 33%), die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 8.08 (m, 1 H, Ph), 6.98 - 6.81 (m, 4 H, Ph), 2.43 (s, 15 H, ZnC₅Me₅-CH₃), 1.88 (s, Isomer/unbekannte Verbindung), 1.70 (br, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 1.35 (s, Isomer/unbekannte Verbindung), 0.97 (s, 18 H, ¹Bu). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 171.0 (NCN), 131.3 (Ph-*C*), 130.7 (Ph-*C*), 130.2 (Ph-*C*), 127.6 (Ph-*C*), 114.8 (ZnC₅Me₅, Ring-*C*), 54.8 (*C*(CH₃)₃), 31.0 (*C*(CH₃)₃), 12.7 (ZnC₅Me₅-CH₃). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 60.5. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 592 ([M - HCl]⁺, 8), 457 ([M - HCl - C₅Me₅]⁺, 24), 394 ([C₅Me₅Si]⁺, 45), 334 ([Zn(C₅Me₅)₂]⁺, 100), 323 ([PhC(N¹Bu)₂]SiZn]⁺, 48). - EA: berechnet (%) für C₃₅H₅₃ClN₂SiZn (630.75 g/mol): C 66.65, H 8.47, N 4.44; gefunden: C 66.80, H 8.86, N 4.28.

4.2.2.2. $[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_{2}$ (2)

10 mL Toluol werden bei -88 °C auf eine Mischung aus ZnPh_2 (64.0 mg, 0.29 mmol) und **SiCl** (85.9 mg, 0.29 mmol) kondensiert. Das Kältebad wird im Anschluss entfernt und die farblose Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit 10 mL Pentan überschichtet. Nach einem Tag fällt **2** als mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wird (97.7 mg, 0.19 mmol, 65%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 8.49 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 2 H, Ph), 8.17 (m, 2 H, Ph), 7.54 (t, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2 H, Ph), 7.38 (m, 1 H, Ph), 7.29 - 7.20 (m, 4 H, Ph), 6.98 - 6.89 (m, 4 H, Ph), 1.02 (s, 18 H, ${}^{t}Bu$ -CH₃). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 139.5 (Ph-*C*), 137.6 (Ph-*C*), 135.7 (Ph-*C*), 131.8 (Ph-*C*), 131.1 (Ph-*C*), 130.3 (Ph-*C*), 129.9 (Ph-*C*), 128.8 (Ph-*C*), 128.6 (Ph-*C*), 127.1 (Ph-*C*), 125.4 (Ph-*C*), 54.4 (*C*(CH₃)₃), 31.1 (C(*C*H₃)₃), zwei Resonanzen nicht lokalisiert. - ${}^{1}H, {}^{29}Si$ -HMBC-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 34.4. - EA: berechnet (%) für C₅₄H₆₆Cl₂N₄Si₂Zn₂ (1029.03 g/mol): C 63.03, H 6.46, N 5.44; gefunden: C 62.59, H 6.38, N 5.27.

4.2.2.3. $[{[PhC(N^{t}Bu)_{2}]EtSi}_{2}-ZnCl_{2}]$ (3)

Die Synthese wird unter Lichtausschluss durchgeführt. Zu einer Lösung von **SiCl** (80 mg, 0.27 mmol) in 10 mL Toluol wird mit einer Spritze eine Hexanlösung von ZnEt₂ (1 M, 0.15 mL, 0.15 mmol) in einer Portion zugegeben. Die gelbliche Lösung

a

wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf ca. 3 mL reduziert und mit 10 mL Pentan überschichtet. Nach wenigen Tagen in der Dunkelheit bilden sich farblose Kristalle, die durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet werden (33.1 mg, 0.05 mmol, 34%). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 8.21 (m, 1 H, Ph), 6.99 - 6.85 (m, 4H, Ph), 1.30 (s, 18 H, ¹Bu-CH₃), 1.19 (br, Si-CH₂CH₃), 1.13 (br, Si-CH₂CH₃). - ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 168.4 (NCN), 132.2 (Ph-*C*), 131.3 (Ph-*C*), 130.2 (Ph-*C*), 128.9 (Ph-*C*), 128.5 (Ph-*C*), 127.3 (Ph-*C*, eine Resonanz mehr als erwartet), 54.4 (*C*(CH₃)₃), 31.2 (C(CH₃)₃), 13.9 (CH₂CH₃), 7.1 (CH₂CH₃). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 55.4. - EA: berechnet (%) für C₃₄H₅₆Cl₂N₄Si₂Zn (713.13 g/mol): C 57.25, H 7.91, N 7.85; gefunden: C 56.36, H 7.58, N 7.23.

4.2.2.4. [{ $PhC(N^{t}Bu)_{2}$ }($C_{5}Me_{5}$)Si] ($C_{5}Me_{5}$ Si)

Bei -88 °C werden 15 mL THF auf KC_5Me_5 (362 mg, 2.07 mmol) und **SiCl** (600 mg, 2.03 mmol) kondensiert. Die Reaktionsmischung verfärbt sich gelb und wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert. Die Extrakte werden filtriert und das Pentan unter vermindertem Druck entfernt. Dabei bleibt **C**₅**Me**₅**Si** als gelber Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wird (670 mg, 1.70 mmol, 83%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.31 - 7.27 (m, 1 H, Ph), 7.04 - 7.00 (m, 1 H, Ph), 6.98 - 6.95 (m, 1 H, Ph), 6.90 - 6.83 (m, 1 H, Ph), 2.01 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 1.04 (s, 18 H,^tBu-CH₃). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 159.5 (NCN), 134.6 (Ph-*C*), 131.0 (Ph-*C*), 129.5 (zwei dicht beieinander liegende Resonanzen, Ph-*C*), 127.9 (Ph-*C*), 127.4 (Ph-*C*), 121.9 (SiC₅Me₅, Ring-*C*), 53.2 (*C*(CH₃)₃), 31.9 (C(CH₃)₃), 13.6 (SiC₅Me₅-CH₃). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 52.5. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 394 ([M]⁺, 17), 259 ([PhC(N^tBu)₂Si]⁺, 100), 203 ([PhC(N^tBu)(NH)Si]⁺, 20), 147 ([PhC(NH)₂Si]⁺, 65).

4.2.2.5. $[C_5Me_5Si-ZnX(\mu-X)]_2$ (X = Cl: 4; X = I: 5)

Auf eine Mischung aus festem ZnCl_2 (70 mg, 0.51 mmol) und $C_5\text{Me}_5\text{Si}$ (205 mg, 0.52 mmol) werden bei -88 °C 10 mL THF kondensiert. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen lassen, wobei sie sich

entfärbt. Die Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Rückstand zwei Mal mit 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (205 mg, 0.19 mmol, 76%).

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 7.87 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, Ph), 6.94 – 6.81 (m, 2 H, Ph), 6.81 - 6.71 (m, 1 H, Ph), 1.91 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 1.20 (s, 18 H, ^tBu-CH₃). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 131.4 (Ph-*C*), 131.0 (Ph-*C*), 130.6 (Ph-*C*), 127.4 (Ph-*C*), 121.9 (br, SiC₅Me₅, Ring-*C*), 55.0 (*C*(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₃), 13.5 (SiC₅Me₅-CH₃). Die NCN-Resonanz wurde nicht detektiert. - ${}^{29}Si{}^{1}H$ -NMR (59 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 51.6. - EA: berechnet (%) für $C_{50}H_{76}N_4Cl_4Si_2Zn_2$ (1061.97 g/mol): C 56.55, H 7.21, N 5.28; gefunden: C 57.23, H 7.20, N 5.30.

5 wird in analoger Weise aus ZnI_2 (71.5 mg, 0.22 mmol) und C_5Me_5Si (90 mg, 0.23 mmol) synthetisiert. **5** wird als farbloser Feststoff erhalten (95 mg, 0.07 mmol 61%).

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 298 K): δ (ppm) = 8.01 (m, 1 H, Ph), 7.60 -7.44 (m, 3 H, Ph), 7.43 - 736 (m, 1 H, Ph), 1.85 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 1.12 (s, 18 H,^tBu-CH₃). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-d₈, 298 K): δ (ppm) = 172.2 (NCN), 132.1 (Ph-*C*), 131.9 (Ph-*C*), 129.8 (Ph-*C*), 129.1 (zwei dicht beieinander liegende Resonanzen, Ph-*C*), 122.7 (br, SiC₅Me₅, Ring-*C*), 55.6 (*C*(CH₃)₃), 32.2 (C(*C*H₃)₃), 13.9 (SiC₅Me₅-CH₃). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, THF-d₈, 298 K): δ (ppm) = 50.7. - EA: berechnet (%) für C₅₀H₇₆N₄Cl₄Si₂Zn₂ · 1.5 C₇H₈ (1477.77 g/mol): C 46.40, H 5.66, N 3.58; gefunden: C 46.58, H 5.33, N 3.38.

4.2.2.6. $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6)

Zu einer Lösung von C_5Me_5Si (100 mg, 0.25 mmol) in 5 mL Pentan wird unter Kühlung (-88 °C) mit einer Spritze eine Hexanlösung von ZnEt₂ (1.0 M, 0.26 mL, 0.26 mmol) gegeben. Daraufhin hellt sich die Lösung auf und das Kältebad wird entfernt. Nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hat wird das Volumen im Vakuum auf die Hälfte reduziert und die Lösung auf -35 °C abgekühlt. Im Laufe von drei Tagen fallen gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden (53 mg, 0.10 mmol, 41%).

85

Q

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.15 - 7.00 (m, 2 H, Ph), 6.98 - 6.76 (m, 3 H, Ph), 2.02 (t, ${}^{3}J_{H,H} = 9.0$ Hz, 6 H, Et-CH₃), 1.85 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 0.99 (q, ${}^{3}J_{H,H} = 9.0$ Hz, 4 H, Et-CH₂), 0.93 (s, 18 H, ^tBu-CH₃). - ${}^{13}C{}^{1}H$ }-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 166.1 (NCN), 132.5 (Ph-*C*), 130.3 (Ph-*C*), 129.7 (Ph-*C*), 129.5 (Ph-*C*), 127.9 (zwei dicht beieinander liegende Resonanzen, Ph-*C*), 122.0 (br, SiC₅Me₅, Ring-*C*), 53.8 (*C*(CH₃)₃), 31.4 (*C*(*C*H₃)₃), 14.7 (CH₂*C*H₃), 13.3 (SiC₅Me₅-CH₃), 8.9 (*C*H₂CH₃). - ${}^{29}Si{}^{1}H$ }-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 55.3. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 511 ([**C**₅Me₅SiZnC₄H₅]⁺, 30), 394 ([**C**₅Me₅Si]⁺, 88), 259 ([PhC(N^tBu)₂Si]⁺, 100), 203 ([PhC(N^tBu)(NH)Si]⁺, 88), 147 ([PhC(NH)₂Si]⁺, 98). - EA: berechnet (%) für C₂₉H₄₈N₂SiZn (518.19 g/mol): C 67.22, H 9.34, N 5.42; gefunden: C 66.82, H 8.73, N 5.53.

4.2.2.7. $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7)

7 mL Toluol werden bei -88 °C auf ZnPh_2 (50 mg, 0.23 mmol) und $C_5 Me_5 Si$ (90 mg, 0.23 mmo) kondensiert. Die Lösung entfärbt sich und wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsvolumen wird auf ca. 3 mL reduziert und auf -35 °C abgekühlt. Nach einem Tag bildet sich ein mikrokristalliner Niederschlag. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff von 7 im Vakuum getrocknet (68 mg, 0.11 mmol, 48%).

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 8.25 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4 H, ZnPh-oH), 7.53 (t, ${}^{3}J_{H,H} = 7.4$ Hz, 4 H, ZnPh-mH), 7.37 (tt, ${}^{3}J_{H,H} = 7.4$ Hz, ${}^{4}J_{H,H} = 1.5$ Hz, 2 H, ZnPh-pH), 7.03 – 6.79 (m, 5 H, Ph), 1.83 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 0.86 (s, 18 H, ^tBu-CH₃). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 168.2 (NCN), 144.1 (Ph-C), 139.7 (Ph-C), 135.6 (Ph-C), 131.9 (Ph-C), 130.5 (Ph-C), 130.1 (Ph-C), 129.4 (Ph-C), 128.6 (Ph-C), 127.3 (Ph-C), 126.0 (Ph-C), 108.8 (Ph-C, zwei Resonanzen nicht lokalisiert), 54.2 ($C(CH_3)_3$), 31.3 ($C(CH_3)_3$), 13.5 (SiC₅Me₅-CH₃). Die breite SiC₅Me₅-Ring Resonanz konnte nicht aufgelöst werden. - ${}^{29}Si{}^{1}H$ -NMR (59 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 58.9. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 511 ([$C_5Me_5SiZnC_4H_5$]⁺, 19), 413 (56), 394 ([C_5Me_5Si]⁺, 34), 317(85), 259 ([PhC(N^tBu)₂Si]⁺, 100). - EA: berechnet (%) für $C_{37}H_{48}N_2SiZn$ (614.28 g/mol): C 72.34, H 7.88, N 4.56; gefunden: C 70.42, H 7.44, N 4.49. Die Elementaranalyse ergab reproduzierbar zu niedrige Kohlenstoffwerte.

4.2.2.8. $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8)

Auf eine Mischung aus $[Zn(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]$ (124.9 mg, 0.23 mmol) und C_5Me_5Si (90 mg, 0.23 mmol) werden 10 mL Toluol kondensiert und das Kältebad anschließend entfernt. Die Mischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei in manchen Ansätzen geringe Mengen eines grauen Feststoffes ausfallen. Das Lösungsmittel der farblosen, leicht trüben Suspension wird entfernt und der Rückstand mit ca. 12 mL heißem Heptan extrahiert. Der Extrakt wird filtriert und ruhig stehen gelassen, wobei sich innerhalb von zwei bis drei Tagen farblose Kristalle von **8** bilden, die isoliert und im Vakuum getrocknet werden (104.7 mg, 0.13 mmol, 57%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 7.28 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, Ph), 6.99 -6.74 (m, 4 H, Ph), 1.74 (s, 15 H, SiC₅Me₅-CH₃), 0.78 (s, 18 H, ^tBu-CH₃). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 172.0 (NCN), 131.1 (Ph-C), 130.7 (Ph-C), 129.1 (Ph-C), 128.7 (Ph-C), 122.0 (br, SiC₅Me₅, Ring-C), 54.5 (*C*(CH₃)₃), 30.7 (C(CH₃)₃), 13.1 (SiC₅Me₅-CH₃). Die Resonanzen der an Fluor gebundenen Kohlenstoffe sind nur als schwache Signale in der Grundlinie zu erkennen. - ¹⁹F-NMR (282 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = -116.8 (m, 4F, ZnC₆F₅-oF), -156.9 (m, 2F, ZnC₆F₅-pF), -161.3 (m, 4F, ZnC₆F₅-mF). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 59.4. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 397 ([Zn(C₆F₅)₂]⁺, 23), 394 ([C₅Me₅Si]⁺, 56), 259 ([PhC(N^tBu)₂Si]⁺, 100). - EA: berechnet (%) für C₃₇H₃₈N₂F₁₀SiZn (794.19 g/mol): C 55.96, H 4.82, N 3.53; gefunden: C 55.88, H 4.75, N 3.47.

4.2.2.9. Reaktion von 4 mit LiN(SiMe₃)₂ und KO^tBu

10 mL THF werden auf eine Mischung aus 4 (90 mg, 0.085 mmol) und LiN(SiMe₃)₂ (57.7 mg, 0.34 mmol) kondensiert. Nachdem die Reaktion Raumtemperatur erreicht hat wird für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit 10 mL Toluol extrahiert. Der Extrakt wird filtriert und das Lösungsmittel erneut entfernt und der gelbe Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei werden neben vielen nicht zugeordneten Signalen eindeutig die charakteristischen Signale von C_5Me_5Si im ¹H- und im ²⁹Si-Spektrum identifiziert.

Die Reaktion wurde mit **4** (90 mg, 0.085 mmol) und KO^tBu (38 mg, 0.34 mmol) analog durchgeführt. Aufnehmen des Rückstands in 1 - 3 mL Pentan und abkühlen dieser Lösung auf -35 °C ergibt wenige Kristalle von [$\{PhC(N^tBu)_2\}_2Zn$].

Q

4.2.3. Metallkomplexe mehrzähniger Phosphanliganden

4.2.3.1. Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan (PN4)

Säulenchromatographisch gereinigtes 6-Trimethylsilyl-methylen-2,2'-bipyridin (3.99 g, 16.46 mmol) wird unter einer Stickstoffatmosphäre in 40 mL THF gelöst. Dazu wird bei -30 °C PCl₂Ph (1.47 g, 1.12 mL, 8.23 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Anschließend wird das Kältebad entfernt und die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird zusammen mit entstandenem ClSiMe₃ im Vakuum entfernt und der leicht gelbliche Rückstand in 20 mL DCM aufgenommen. Die Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und mit 10 mL entgastem, destilliertem Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die DCM-Phase über Na₂SO₄ gefiltert. Das Filterbett wird mit 10 mL DCM gespült und die erhaltene Lösung über eine Schicht Aluminiumoxid (ca. 2 cm \cdot 1.0 cm) filtriert. Die Filterschicht wird zwei Mal mit 15 mL DCM gespült. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der farblose, ölige Rückstand in 15 mL Pentan gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene gel-artige Produkt wird für 18 h unter Vakuum getrocknet und verfestigt sich bei längerer Lagerung unter Inertgas zu einem farblosen Pulver (2.38g, 5.33 mmol, 65%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.64 (m, 2 H, bipy-H), 8.26 (td, ${}^{3}J_{H,H} =$ 8.0 Hz, ${}^{4}J_{H,H} =$ 1.1 Hz, 2 H, bipy-H), 8.17 (d, ${}^{3}J_{H,H} =$ 7.9 Hz, 2 H, bipy-H), 7.72 (m, 2 H, bipy-H), 7.61 (t, ${}^{3}J_{H,H} =$ 7.8 Hz, 2 H, bipy-H), 7.57 - 7.48 (m, 2 H, Ph-H), 7.32 (m, 3 H, Ph-H), 7.29 - 7.23 (m, 2 H, bipy-H), 7.05 (d, ${}^{3}J_{H,H} =$ 7.1 Hz, 2 H, bipy-H), 3.52 (m, 4 H, PCH₂). - 13 C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 157.8 (d, ${}^{2}J_{C,P} =$ 5.2 Hz, bipy-NC-CH₂P), 156.4 (bipy-C-C), 155.5 (bipy-C-C), 149.1 (bipy-CH), 137.3 (d, ${}^{1}J_{C,P} =$ 18.0 Hz, Ph-CP), 137.1 (bipy-CH), 136.9 (bipy-CH), 133.0 (d, ${}^{2}J_{C,P} =$ 19.8 Hz, Ph-oCH), 129.0 (Ph-*p*CH), 128.3 (d, ${}^{3}J_{C,P} =$ 6.9 Hz, Ph-*m*CH), 123.8 (d, ${}^{3}J_{C,P} =$ 4.6 Hz, bipy-CH), 123.6 (bipy-CH), 121.5 (bipy-CH), 118.2 (d, ${}^{3}J_{C,P} =$ 1.6 Hz, bipy-CH), 37.2 (d, ${}^{1}J_{C,P} =$ 18.9 Hz, PCH₂). - 31 P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = -15.5. - IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3051 (vw) 3014 (vw), 1581 (m), 1559 (m), 1473 (w), 1455 (w), 1428 (s), 1265 (w), 1080 (w), 992 (w), 826 (w), 788 (s), 756 (m), 750 (m), 743 (m), 696 (m), 492 (m). - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 446 ([M]⁺, 41), 277 ([PPh(CH₂-bipy]]⁺, 100), 199 ([P(CH-bipy)]⁺, 87), 170 ([CH₃- bipy]⁺, 98). - EA: berechnet (%) für C₂₈H₂₃N₄P (446.48 g/mol): C 75.32, H 5.19, N 12.99; gefunden: C 74.28, H 5.09, N 12.23.

4.2.3.2. Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid (9)

Zu einer Lösung von säulenchromatographisch gereinigtem 6-Trimethylsilyl-methylen-2,2'-bipyridin (1.47 g, 6.07 mmol) wird bei -30 °C PCl₂Ph (0.54 g, 0.41 mL, 3.03 mmol) gegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbliche Rückstand zusammen mit Schwefel (98 mg, 3.06 mmol) in 25 mL Toluol aufgenommen. Die Mischung wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL DCM gelöst und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus 60 mL heißem Acetonitril umkristallisiert, wobei **9** als farbloser, kristalliner Feststoff anfällt. Durch Einengen der Mutterlösung kann weiteres Produkt gewonnen werden (0.77 g, 1.61 mmol, 53%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.66 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2 H, bipy-H), 8.30 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 7.9$ Hz, 2 H, bipy-H), 8.07 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 7.9$ Hz, 2 H, bipy-H), 7.89 (m, 2H, bipy-H), 7.74 (m, 4H, bipy-H), 7.50 - 7.26 (m, 7H, bipy-H/ Ph-H), 4.03 (m, 4 H, ${}^{2}J_{HA,P} = {}^{2}J_{HB,P} = {}^{2}J_{HA,HB} = 13.8$ Hz, PCH₂). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 155.8 (bipy-C-C), 155.3 (bipy-C-C), 152.3 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 8.1$ Hz, bipy-NC-CH₂P), 148.9 (bipy-CH), 137.4 (d, J_{C.P} = 2.5 Hz, bipy-CH), 137.2 (bipy-CH), 132.1 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 9.9$ Hz, Ph-oCH), 131.5 (d, ${}^{4}J_{C,P} = 2.9$ Hz, Ph-pCH), 130.5 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 77.4$ Hz, Ph-*C*P), 128.2 (d, ${}^{3}J_{C,P} = 12.1$ Hz, Ph-*mC*H), 125.8 (d, $J_{C,P} = 4.4$ Hz, bipy-*C*H), 123.9 (bipy-*C*H), 121.6 (bipy-*C*H), 119.6 (d, *J*_{C,P} = 3.0 Hz, bipy-*C*H), 43.4 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 47.1 \text{ Hz}, \text{ PCH}_2$). - ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR (121 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 44.4. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 478 ([M]⁺, 38), 309 ([PSPh(CH₂-bipy)]⁺, 100). -IR (ATR): v (cm⁻¹) = 3053 (vw), 3024 (vw), 2959 (vw), 2914 (vw), 1581 (s), 1561 (m), 1456 (w), 1429 (s), 1270 (w), 1152 (w), 1104 (w), 1077 (w), 992 (w), 857 (s), 800 (m), 780 (m), 772 (w), 735 (m), 698 (w), 687 (w), 649 (w), 635 (m), 620(w), 599(w), 492(m). - EA: berechnet (%) für C₂₈H₂₃N₄PS (478.54 g/mol): C 70.28, H 4.84, N 11.71, S 6.70; gefunden: C 69.76, H 4.74, N 11.74, S 7.00.

Q

4.2.3.3. [(PN4)AuCl] (10)

[Au(tht)Cl](48.1 mg, 0.15 mmol) und **PN4** (67.0 mg, 0.15 mmol) werden in 5 mL DCM gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand in 2 mL Acetonitril aufgenommen. **10** fällt als weißer mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird (60 mg, 0.09 mmol, 59%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.68 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 4.3 Hz, 2 H, bipy-H), 8.40 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2 H, bipy-H), 8.29 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H, bipy-H), 7.92 – 7.72 (m, 4 H, bipy-H), 7.67 (t, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 2 H), 7.53 – 7.29 (m, 5H, Ph-H), 7.19 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 2 H, bipy-H), 4.12 – 3.76 (m, 4 H, PCH₂). - ${}^{13}C{}^{1}H$ }-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 155.8 (bipy-*C*-C), 155.2 (bipy-*C*-C), 153.0 (d, ${}^{2}J_{C,P}$ = 5.3 Hz, bipy-NC-CH₂P), 148.8 (bipy-*C*H), 138.0 (bipy-*C*H), 137.6 (bipy-*C*H), 133.8 (d, ${}^{2}J_{C,P}$ = 13.5 Hz, Ph-*o*CH), 132.3 (Ph-*p*CH), 129.0 (d, ${}^{3}J_{C,P}$ = 11.4 Hz, Ph*m*CH), 128.0 (d, ${}^{1}J_{C,P}$ = 57.5 Hz, Ph-*C*P), 124.8 (d, ${}^{3}J_{C,P}$ = 4.8 Hz, bipy-CH), 124.2 (bipy-CH), 122.0 (bipy-CH), 119.8 (bipy-CH), 37.3 (d, ${}^{1}J_{C,P}$ = 32.8 Hz, PCH₂). -³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 29.8. - IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3056 (w), 3017 (w), 2989 (w), 2945 (w), 2906 (w), 2871 (w), 1582 (m), 1559 (s), 1488 (m), 1455(m), 1429 (s), 1267 (w), 1261 (w), 1165 (w), 1141 (w), 1108 (w), 1085 (w), 1044 (m), 871 (w), 831 (w), 800 (m), 784 (m), 763 (s), 740 (m), 690 (w), 625 (w), 573 (w) 468 w 453 (w). - EA: berechnet (%) für C₂₈H₂₃N₄PClAu (678.90 g/mol): C 49.54, H 3.41, N 8.25; gefunden: C 48.80, H 3.38, N 8.19.

4.2.3.4. [(PN4)₂Au][ClO₄] (11)

[Au(tht)₂][ClO₄] (79.6 mg, 0.17 mmol) und **PN4** (150 mg, 0.34 mmol) werden in 10 mL DCM gelöst. Die farblose Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss entfernt. Zu dem Rückstand werden 3 mL Acetonitril gegeben und die Suspension solange erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird langsam auf -20 °C abgekühlt. Nach drei Tagen werden die entstandenen Kristalle isoliert und mit Acetonitril und Diethylether gewaschen (133 mg, 0.11 mmol, 65%). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 8.58 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 4 H, bipy-H), 8.08 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 4 H, bipy-H), 7.91 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 4 H, bipy-H), 7.68 - 7.56 (m, 8 H, bipy-H), 7.52 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2 H, Ph-H), 7.40 – 7.18 (m,

12H, Ph-H/bipy-H), 6.99 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 7.6$ Hz, 4H, bipy-H), 4.12 (dt, ${}^{2}J_{H,H} = 15.0$ Hz, ${}^{2}J_{H,P} = 4.3$ Hz, PCH₂), 3.88 (dt, ${}^{2}J_{H,H} = 15.0$ Hz, ${}^{2}J_{H,P} = 4.3$ Hz, PCH₂). - ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 154.6 (bipy-C-C), 154.4 (bipy-C-C), 153.7 (bipy-NC-CH₂P), 149.2 (bipy-CH), 137.9 (bipy-CH), 136.6 (Ph-CH), 133.6 (bipy-CH), 132.0 (Ph-CH), 128.8 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 5.9$ Hz, Ph-oCH), 128.3 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 27.5$ Hz, Ph-CP), 124.3 (bipy-CH), 124.1 (bipy-CH), 120.2 (bipy-CH), 118.7 (bipy-CH), 35.7 (PCH₂, keine Aufspaltung beobachtet). - ${}^{1}H, {}^{15}N$ -NMR (300/30 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 307, 305. ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR (121 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 42.6. - IR (ATR): v (cm⁻¹) = 3062 (vw), 3018 (vw), 1581 (m), 1562 (m), 1456 (m), 1431 (w), 1081 (s), 1072 (s), 1027 (w), 991 (m), 895 (w), 846 (w), 828 (w), 791 (w), 779(s), 743 (m), 722 (w), 691 (m), 645 (w), 620 (s), 569 (w), 494 (m), 475 (w), 457 (w), 435 (w), 403 (w). - ESI-MS : m/z (%) = 1089 ([(**PN4**₂Au]⁺, 100). - EA: berechnet (%) für C₅₆H₄₆N₈O₄PCIAu (1189.38 g/mol): C 56.55, H 3.90, N 9.42; gefunden: C 55.70, H 3.84, N 9.67.

4.2.3.5. [(PN4)₂AuAg₂][OTf]₃ (12)

Bei Raumtemperatur wird **PN4** (84 mg, 0.19 mmol) und [Au(tht)Cl] (30 mg, 0.09 mmol) in 10 mL DCM gelöst und für eine Stunde gerührt. Der Lösung wird im Anschluss AgOTf (72 mg, 0.28 mmol) hinzugefügt und die resultierende Suspension für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der gelbliche Rückstand mit Diethylether gewaschen und mit 10 mL Methanol extrahiert. Der Extrakt wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 7 mL Acetonitril aufgenommen. Falls eine Trübung beobachtet wird muss erneut über Celite filtriert werden. Durch Diffusion von 25 mL Diethylether in die Lösung bilden sich Kristalle von **12**, die isoliert und im Vakuum getrocknet werden (94 mg, 0.054 mmol, 59%, berechnet ohne Lösungsmittelmoleküle).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 8.63 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz, bipy-H), 8.51 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 4.8 Hz, bipy-H), 8.45 (d, ${}^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz, bipy-H), 8.36 (m), 8.27 (m), 8.16 (m), 8.01 – 7.90 (m), 7.88 – 7.73 (m), 7.68 (t, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.8 Hz), 7.48 (m), 7.39 (m), 7.32 – 7.15 (m), 6.99 (t, ${}^{3}J_{H,H}$ = 7.7 Hz), 6.56 (m), 5.14 – 4.97 (m, ${}^{A}PCH_{2}$), 4.97 – 4.77 (m, ${}^{B}PCH_{2}$), 3.45 (m, ${}^{B}PCH_{2}$), 3.15 (m, ${}^{A}PCH_{2}$). Eine genaue Zuordnung ist wegen der Überlagerung der Signale der beiden Isomere nicht möglich. - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 153.0, 152.4, 152.2, Q

151.9, 151.2, 150.9, 150.7, 150.7, 150.5, 150.2, 149.7, 140.4, 140.3, 140.2, 139.7, 133.3, 132.4, 131.0, 129.7, 129.3, 128.7, 128.0, 127.3, 127.1, 126.9, 126.3, 126.2, 125.9, 124.5, 124.0, 123.7, 123.4, 122.8, 122.2, 122.0, 121.7, 118.6, 114.3, 39.5 (br, PCH₂), 36.9 (br, PCH₂). Durch die hohe Anzahl überlagerter Signale ist eine genaue Zuordnung sowie eine akkurate Bestimmung von C,P-Kopplungskonstanten nicht möglich. - ¹H, ¹⁵N-NMR (300/30 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 282, 268. - ¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = -77.7 (s, OTf-CF₃). - ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 46.8 (s), 42.9 (s). - ¹H, ¹⁰⁹Ag-NMR $(300/14 \text{ MHz}, \text{DMSO-d}_6, 298 \text{ K}): \delta (\text{ppm}) = 630. - \text{ IR (ATR)}: v (\text{cm}^{-1}) = 3074 (\text{vw}),$ 2966 (vw), 1591 (m), 1576 (m), 1484 (w), 1447 (m), 1252 (s), 1221 (s), 1160 (s), 1109 (w), 1025 (s), 1012 (m), 999 (w), 831 (w), 799 (w), 788 (m), 767 (w), 738 (w), 689 (w), 636 (m), 572 (w), 517 (w). - ESI-MS : m/z (%) = 1603 $([(PN4)_2AuAg_2(OTf)_2]^+, 12), 1347 ([(PN4)_2AuAg(OTf)]^+, 9), 1089 ([(PN4)_2Au]^+, 108))$ 13), 900 ([(**PN4**)AuAg(OTf)]⁺, 57), 727 ([(**PN4**)AgNa(OTf)]⁺, 58), 599 (39), 553 ([Ag(**PN4**)(OTf)]⁺, 100), 435 ([(**PN4**)-CH]⁺, 53). - EA: berechnet (%) für C₅₀H₅₆AuAg₂F₀N₈O₉P₂S₃ (1752.88 g/mol): C 40.43, H 2.65, N 6.39, S 5.49; gefunden: C 39.49, H 2.65, N 6.29, S 5.42.

4.2.3.6. [(PN4)₂AuCu₂][OTf]₃ (13)

Eine Lösung aus **PN4** (81 mg, 0.18 mmol), [Au(tht)Cl] (29 mg, 0.09 mmol) in 10 mL DCM wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden im Gegenstrom AgOTf (23 mg, 0.09 mmol) und [Cu(MeCN)₄][OTf] (67.8 mg, 0.18 mmol) als Feststoffe zugegeben und die resultierende dunkelrote Suspension 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 7 mL Methanol aufgenommen und über Celite filtriert. Durch langsames Eindiffundieren von 25 mL Diethylether in die Lösung fallen rote Kristalle von **13** an, die im Vakuum getrocknet werden (88 mg, 0.052 mmol, 59%, berechnet ohne Lösungsmittelmoleküle).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 8.72 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, bipy-H), 8.58 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, bipy-H), 8.50 – 8.36 (m), 8.30 (d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, bipy-H), 8.23 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 8.15 (m), 8.12 – 7.90 (m), 7.83 (m), 7.74 (m), 7.58 (m), 7.52 – 7.20 (m), 7.14 (t, ³J_{H,H} = 7.7 Hz), 6.36 (m), 4.92 (m, ^APCH₂), 4.70 (m, ^BPCH₂), 2.91 (m, ^BPCH₂), 2.86 – 2.68(m, ^APCH₂). Eine genaue Zuordnung ist wegen der Überlagerung der Signale der beiden Isomere nicht möglich. - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 152.4, 152.1, 151.8, 151.6, 151.5, 150.8, 150.6, 148.3, 147.6, 139.9, 139.6, 139.3, 139.0, 134.7, 133.4, 132.8, 132.7, 132.6, 129.8, 129.3, 128.0, 127.4, 127.1, 126.9, 126.6, 125.0, 124.7, 123.7, 123.1, 122.8, 122.2, 122.1, 118.6, 38.2 (br, PCH₂), 35.7 (br, PCH₂). Eine genaue Zuordnung ist wegen der Überlagerung der Signale der beiden Isomere nicht möglich. Die Methylenkohlenstoffatome wurden über ein HMQC-Experiment detektiert. - ¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = -77.7 (s, OTf-CF₃). - ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 47.2 (s), 42.1(s). - IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3077 (vw), 2975 (vw) 1595 (m), 1570 (m), 1447 (m), 1252 (s), 1224 (s) 1154 (s), 1111 (w), 1028 (s), 827 (w), 782 (m), 766 (w), 744 (w), 712 (w), 690 (w), 634 (w), 572 (m), 516 (m), 457 (w). - ESI-MS : m/z (%) = 1515 ([(PN4)₂AuCu₂(OTf)₂]⁺, 26), 855 ([(PN4)AuCu(OTf)]⁺, 100), 509 ([(PN4)Cu]⁺, 21).

4.2.3.7. [(PN4)₂Ag₃][OTf]₃ (14)

AgOTf (69.1 mg, 0.27 mmol) und **PN4** (80 mg, 0.18 mmol) werden in 10 mL DCM aufgenommen und die farblose Lösung für 18 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden danach im Vakuum entfernt und der Rückstand in 7 mL Methanol gelöst. Durch Diffusion von 25 mL Diethylether fallen farblose Kristalle von **14** aus, die isoliert und im Vakuum getrocknet werden (99 mg, 0.06 mmol 67%, berechnet ohne Lösungsmittelmoleküle).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 8.83 - 7.60 (m, 14 H, Ar-H), 7.58 - 6.80 (m, 14 H, Ar-H), 3.98 (br, 8 H, PCH₂). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 149.5 (br, bipy-*C*), 139.7 (br), 129.2 (br), 122.9 (s), 122.3 (br), 120.9 (br), 118.6 (br, bipy-*C*). Durch die Dynamik des Moleküls können nicht alle Signale detektiert oder zugeordnet werden. - ¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = -77.7 (s, OTf-CF₃). - ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 16.5 (br). - IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3074 (vw), 2964 (vw), 1591 (m), 1574 (m), 1564 (m), 1484 (m), 1446 (s), 1416 (m), 1251 (s), 1156 (s), 1084 (w), 1025 (s), 1013 (s), 998 (w), 830(w), 787 (m), 766 (w), 756 (w), 690(w), 635 (s), 572 (w), 516 (w), 448 (w). - ESI-MS : m/z (%) = 1257 ([(**PN4**)₂Ag₂(OTf)]⁺, 3), 553 ([(**PN4**)Ag]⁺, 100).

4.2.3.8. $[(PN4)(py)_2Ag_3(\mu-Cl)(\mu_3-Cl)][ClO_4]$ (15)

Eine Mischung aus AgCl (38.5 mg, 0.27 mmol), AgClO₄ (27.9 mg, 0.13 mmol) und **PN4** (60 mg, 0.13 mmol) wird in 7 mL Pyridin gelöst. Die leicht gelbliche Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion von 25 mL Diethylether in die Lösung werden farblose Nadeln von **15** erhalten, die unter vermindertem Druck getrocknet werden (73 mg, 0.066 mmol, 51%, berechnet ohne im Kristallgitter vorhandene Lösungsmittelmoleküle).

¹H-NMR (300 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 8.70 (Pyridin-H, überlagert mit Lösungsmittelsignal), 8.26 (d, ${}^{3}J_{HH} = 7.9$ Hz, bipy-H), 8.19 (d, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$ Hz, bipy-H), 7.68 (m, Pyridin-H, 2H), 7.64 - 7.55 (m, Pyridin-H/bipy-H/Ph-H, überlagert von Lösungsmittelsignal), 7.55 - 7.46 (m, bipy-H/Ph-H, überlagert von Lösungsmittelsignal), 7.32 - 7.16 (m, Pyridin-H/ bipy-H/Ph-H, überlagert von Lösungsmittelsignal), 4.17 (m, 4 H, PCH₂). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 156.5 (bipy-NC-CH₂P), 155.4 (bipy-C-C), 155.0 (bipy-C-C), 138.8 (bipy-CH), 134.7 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 18.1$ Hz, Ph-oCH), 132.1 (Ph-pCH), 129.9 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 27.5$ Hz, Ph-CP), 125.6 (d, ${}^{3}J_{C,P}$ = 4.4 Hz, Ph-*mC*H), 125.0 (bipy-CH), 124.5 (bipy-CH), 122.3 (bipy-CH), 120.2 (d, ${}^{3}J_{C,P} = 2.8$ Hz, bipy-CH), 39.0 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 10.0$ Hz, PCH₂). Resonanzen des gebundenen Pyridins sowie zwei PN4 Resonanzen nicht detektiert, da von Lösungsmittelsignalen verdeckt. - ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR (121 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 7.5. - IR (ATR): v (cm⁻¹) = 3066 (vw), 2896 (vw), 1590 (m), 1576 (w), 1559 (w), 1451 (w), 1439 (m), 1417 (w), 1405 (m), 1031 (w), 1082 (s), 1033 (m), 1002 (m), 851 (m), 787 (m), 767 (w), 750 (m), 701 (s), 621 (s), 414 (w), 409 (w). - EA: berechnet (%) für C₃₈H₃₃Ag₃Cl₃N₆O₄P (1098.64 g/mol)-0.5 C₅H₅N: C 40.26, H 2.90, N 7.27; gefunden: C 40.28, H 2.86, N 7.40.

4.2.3.9. (6-(2,2'-Bipyridyl)methylen)diphenylphosphan (PN2)

Eine Lösung aus säulenchromatographisch gereinigtem 6-Trimethylsilyl-methylen-2,2'-bipyridin (0.68 g, 2.8 mmol) in 40 mL THF wird unter Schutzgas auf -70 °C abgekühlt. Unter Rühren wird Ph_2PCl (0.73 g ,0.6 mL, 3.3 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird im Anschluss im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL DCM aufgenommen. Die Lösung wird zwei Mal mit 5 mL Wasser gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zwei Mal mit je 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **PN2** wird als farbloser Feststoff erhalten (0.9 g, 2.5 mmol 90%). Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[201]

4.2.3.10. [(PN2)AuCl] (16)

Eine Lösung aus PN2 (60.3 mg, 0.17 mmol) und [Au(tht)Cl] (54.5 mg, 0.17 mmol) in 10 mL DCM wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss entfernt. Der farblose Feststoff wird in 5 mL Acetonitril aufgenommen, woraus **16** als mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Dieser wird mit je 5 mL Acetonitril und Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet (54 mg, 0.092 mmol, 54%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.61 (m, 1 H, bipy-H), 8.25 (m, 1 H, bipy-H), 8.19 (dt, ${}^{3}J_{H,H} = 8$ Hz, ${}^{4}J_{H,H} = 1$ Hz, 1 H, bipy-H) 7.82 -7.62 (m, 6 H, bipy-H/ Ph-H), 7.56 – 7.37 (m, 6H, bipy-H/Ph-H), 7.32 – 7.25 (m, 1H, bipy-H), 7.17 (m, 1 H, bipy-H), 4.09 (d, ${}^{2}J_{HP} = 12.2$ Hz, 2 H, PCH₂). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 156.1 (bipy-C-C), 155.3 (bipy-C-C), 152.5 (d, ${}^{2}J_{C,P}$ = 5.0 Hz, bipy-NC-CH₂P), 149.0 (bipy-CH), 138.0 (d, ${}^{5}J_{CP} = 1.6$ Hz, bipy-CH), 137.3 (bipy-CH), 133.6 (d, ${}^{2}J_{CP} = 13.4$ Hz, oPh-CH), 132.1 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.6$ Hz, pPh-CH), 129.3 (d, ${}^{3}J_{CP} = 11.7$ Hz, mPh-CH), 129.2 (d, ${}^{1}J_{CP} = 59.3$ Hz, Ph-CP), 124.7 (d, ${}^{3}J_{CP} = 5.5$ Hz, bipy-CH), 124.1 (bipy-CH), 122.0 (bipy-CH), 119.7 (d, ⁴J_{C,P} = 2.9 Hz, bipy-CH), 38.1 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 35.7 \text{ Hz}, \text{ PCH}_{2}$). - ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR (121 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 31.1. - IR (ATR): $v (cm^{-1}) = 3049 (vw), 2985 (vw) 2915 (vw), 1581 (m), 1455 (m), 1431$ (s), 1268 (m), 1101 (m), 992 (m), 855 (m), 785 (vs), 756 (s), 689 (s), 520 (vs), 491 (s), 468 (s).

4.2.3.11. [(PN2)₂AuAg][OTf]₂ (17)

[Au(tht)Cl] (30 mg, 0.09 mmol) und **PN2** (66.6 mg, 0.188 mmol) werden in 8 mL DCM gelöst und für eine Stunde gerührt. Zu der Lösung wird AgOTf (24.15 mg, 0.094 mmol) gegeben. Nach 18 h wird ein weiteres Äquivalent AgOTf zugegeben (24.2 mg, 0.094 mmol) und noch zwei weitere Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene weiß-gelbliche Feststoff zwei Mal mit jeweils 5 mL Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird in 10 mL Methanol R

aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Durch Lösen in 10 mL Aceton und langsames eindiffundieren von 20 mL Pentan werden farblose Kristalle von 16 erhalten (47.3 mg, 0.04 mmol, 42%). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 8.92 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 2 H, bipy-H), 8.45 (d, ${}^{3}\!J_{\rm H,H} =$ 7.9 Hz, 2H, bipy-H), 8.33 (d, ${}^{3}\!J_{\rm H,H} =$ 8.2 Hz, 2H, bipy-H), 8.13 (t, ${}^{3}\!J_{\rm H,H} =$ 7.9 Hz, 2 H, bipy-H), 8.06 (m, 2 H, bipy-H), 7.99 - 7.02 (sehr breite, überlagerte Signale, 20 H, Ph-H, 1 H, bipy-H), 7.32 (d, ${}^{3}J_{HH} = 7.5$ Hz, 1 H, bipy-H), 5.57 - 3.48 (sehr breite Signale, 4H, PCH₂). - ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (ppm) = 153.5 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 1.9 Hz, bipy-NC-CH₂P), 151.7 (bipy-C-C), 151.1 (bipy-C-C), 150.7 (bipy-CH), 140.5 (bipy-CH), 139.9 (bipy-CH), 132.8 (br, Ph-CH), 129.7 (mehrere überlagerte Resonanzen, CH), 127.2 (bipy-CH), 126.5 (bipy-CH), 123.5 (bipy-CH), 121.9 (bipy-CH), 30.7 (PCH₂, keine Aufspaltung beobachtet). -³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 45.2. - IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2974 (vw), 1592 (w), 1576 (w), 1559 (w), 1447 (w), 1255 (s), 1225 (m), 1149 (s), 1101 (m), 998 (w), 845 (w), 826 (w), 785 (m), 756 (m), 694 (m), 636 (s), 572 (w), 527 (m), 482 (w), 424 (w). - ESI-MS : m/z (%) = 1163 ([(**PN2**)₂AuAg(OTf)]⁺, 6), 957 ([(**PN2**)₂Ag₂Cl]⁺, 30), 905 ([(**PN2**)₂Au]⁺, 100).

4.2.3.12. [(PN2)(AuCl)(CuCl)] (18)

CuCl (13 mg, 0.13 mmol) und [Au(tht)Cl] (40 mg, 0.124 mmol) werden mit **PN2** (44.2 mg, 0.124 mmol) in 7 mL DCM suspendiert, worauf nach kurzer Zeit ein roter Feststoff entsteht. Es wird für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rötliche Feststoff in 7 mL Pyridin aufgenommen. Diffusion von 25 mL Diethylether in die gelbe Lösung resultiert in dunkelroten Kristallen von **18**, die mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Einengen der Mutterlösung und erneute Diffusion von Diethylether erhöht die Ausbeute (47 mg, 0.068 mmol, 55%).

¹H-NMR (300 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 8.47 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 7.9$, 1 H, bipy-H), 8.02 - 7.78 (m, 5 H, bipy-H/Ph-H), 7.67 - 7.54 (m, 1 H), 7.51 – 7.30 (m, 6 H), 7.29 – 7.14 (m, 8 H), 7.19 (m, 1 H), 4.47 (d, ${}^{2}J_{H,P} = 12.6$ Hz, 2 H, PCH₂). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (75 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 156.6 (bipy-*C*-C), 156.0 (bipy-*C*-C), 154.0 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 4.5$ Hz, bipy-NC-CH₂P), 149.8 (bipy-CH), 138.4 (bipy-CH), 137.6 (bipy-CH), 134.2 (d, ${}^{2}J_{C,P} = 13.5$ Hz, Ph-oCH), 132.4 (bipy-CH), 130.5 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 58.6$ Hz, Ph-*C*P), 129.9 (d, ${}^{3}J_{C,P} = 11.6$ Hz, Ph-*mC*H), 125.6 (d, ${}^{4}J_{C,P} = 5.8$ Hz, Ph-*pC*H), 124.8 (bipy-CH), 122.5 (bipy-CH), 119.9 (bipy-CH), 37.6 (d, ${}^{1}J_{C,P} = 36.2$ Hz, PCH₂). - ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR (121 MHz, Pyridin-d₅, 298 K): δ (ppm) = 32.6. IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3067 (vw), 2961 (w), 2903 (w), 1592 (m), 1571 (w), 1484 (m), 1444 (s), 1432 (s), 1411 (m), 1301 (w), 1174 (w), 1159 (w), 1103 (m), 1071 (w), 857 (m), 824 (m), 780 (m), 763 (m), 747 (m), 738 (m), 695 (m), 627 (m), 522 (s), 493 (m), 481 (m), 449 (m). EA: berechnet (%) für C₅₉H₅₆Ag₃F₉N₈O₉P₂S₃ (1663.78 g/mol): C 40.28, H 2.79, N 4.08; gefunden: C 39.60, H 2.58, N 3.90. Q
4.3. Kristallographische Untersuchungen

4.3.1. Allgemeine Überlegungen

Zur Bestimmung der Reflexlagen und Reflexintensitäten wurden IPDS-2 und Stadivari Diffraktometer der Firma STOE verwendet. Die Strahlungsquelle besteht aus einer Mo-Anode (Mo-K_{α}-Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å) mit Graphitmonochromator. Kristalle wurden mit Mineralöl bedeckt und die Auswahl mit einem Polarisationsmikroskop getroffen. Die zu untersuchenden Kristalle wurden mit Öl auf einen Glasfaden befördert und in einem kalten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf aufgebracht.

Die Kristallstrukturanalyse umfasst folgende Schritte:

- 1. Die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstanten werden mithilfe der Orientierungsparameter von 500 - 1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen identifiziert.
- 2. Die Reflexintensitäten werden durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen ermittelt.
- 3. Datenreduktion und Korrekturen nach Umrechnung der Reflexintensitäten durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
- 4. Die Strukturbestimmung wurde mit den Programmen SHELXS, SHELXL^[213] und Olex2^[214] auf einem Intel Core i5 PC durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mittels direkter Methoden, Patterson-Methoden oder Superflip^[215] und anschließenden Differenzfouriersynthesen, sowie einer Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.
- 5. Zur Erstellung von Molekülbildern wurde das Programm Diamond 3.2k^[216] verwendet.

4.3.2. $[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}(C_{5}Me_{5})Si-Zn(\eta^{2}-C_{5}Me_{5})Cl]$ (1)

Summenformel	C ₃₅ H ₅₃ ClN ₂ SiZn
Molare Masse [\$/mol]	630.70
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	11.089(2)
<i>b</i> [Å]	17.537(4)
c [Å]	17.947(4)
β [°]	98.91(3)
Zellvolumen [Å ³]	3448.0(12)
Messtemperatur [K]	150.15
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.850
Gemessene Reflexe	15445
Unabhängige Reflexe	6404
R _{int}	0.0620
<i>R</i> 1	0.0428
wR2	0.0955
GooF	0.924



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3.3. $[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_{2}$ (2)

Summenformel	$C_{54}H_{66}Cl_2N_4Si_2Zn_2$
Molare Masse [\$/mol]	1028.92
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	12.479(3)
<i>b</i> [Å]	14.937(3)
<i>c</i> [Å]	14.850(3)
β [°]	104.21(3)
Zellvolumen [Å ³]	2683.5(10)
Messtemperatur [K]	200.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Ζ	2
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	1.076
Gemessene Reflexe	20474
Unabhängige Reflexe	4991
R _{int}	0.0388
<i>R</i> 1	0.0265
wR2	0.0628
GooF	0.920





4.3.4. [{ $[PhC(N^{t}Bu)_{2}]EtSi$ }₂-ZnCl₂] (3)

Summenformel	$C_{34}H_{56}Cl_2N_4Si_2Zn$
Molare Masse [\$/mol]	713.27
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	11.432(2)
<i>b</i> [Å]	23.618(5)
c [Å]	16.420(3)
β [°]	105.97(3)
Zellvolumen [Å ³]	4262(2)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.79
Gemessene Reflexe	36794
Unabhängige Reflexe	7732
R _{int}	0.1577
<i>R</i> 1	0.0485
wR2	0.0850
GooF	0.669



4.3.5. $[{PhC(N^{t}Bu)_{2}}(C_{5}Me_{5})Si] (C_{5}Me_{5}Si)$

Summenformel	$C_{25}H_{38}N_2Si$
Molare Masse [8/mol]	394.66
Kristallsystem	Orthorombisch
a [Å]	8.586(2)
<i>b</i> [Å]	16.307(3)
c [Å]	34.936(7)
Zellvolumen [Å ³]	4892(2)
Messtemperatur [K]	200.15
Raumgruppe	$P2_{1}2_{1}2_{1}$
Ζ	8
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.108
Gemessene Reflexe	37634
Unabhängige Reflexe	9627
R _{int}	0.1868
<i>R</i> 1	0.0625
wR2	0.1088
GooF	0.753



4.3.6. $[C_5Me_5Si-ZnCl(\mu-Cl)]_2$ (4)

Summenformel	$C_{50}H_{76}Cl_4N_4Si_2Zn_2$,
	$(C_7 H_8)_2$
Molare Masse [\$/mol]	1246.13
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	11.8143(7)
<i>b</i> [Å]	17.4393(12)
<i>c</i> [Å]	17.1973(13)
β [°]	103.993(5)
Zellvolumen [Å ³]	3438.1(4)
Messtemperatur [K]	250.15
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Ζ	2
Absorptionskoeffizient μ [¹ /mm]	0.926
Gemessene Reflexe	14182
Unabhängige Reflexe	6732
R _{int}	0.0404
<i>R</i> 1	0.0406
wR2	0.0961
GooF	0.807



103

4.3.7. $[C_5Me_5Si-ZnI(\mu-I)]_2$ (5)

Summenformel	$C_{50}H_{76}I_4N_4Si_2Zn, (C_7H_8)_2$
Molare Masse [g/mol]	1611.93
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	11.734(2)
<i>b</i> [Å]	10.781(2)
<i>c</i> [Å]	26.545(5)
β[°]	91.19(3)
Zellvolumen [Å ³]	3357.2(12)
Messtemperatur [K]	150.15
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Ζ	2
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	2.63
Gemessene Reflexe	46707
Unabhängige Reflexe	6553
R _{int}	0.0749
<i>R</i> 1	0.0278
wR2	0.0626
GooF	0.963



4.3.8. $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6)

Summenformel	C ₂₉ H ₄₈ N ₂ SiZn
Molare Masse [\$/mol]	518.15
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	9.903(2)
<i>b</i> [Å]	22.720(5)
c [Å]	13.815(3)
β [°]	109.23(3)
Zellvolumen [Å ³]	2935.2(11)
Messtemperatur [K]	150.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.896
Gemessene Reflexe	18851
Unabhängige Reflexe	5174
R _{int}	0.0354
<i>R</i> 1	0.0289
wR2	0.0674
GooF	0.891





R

4.3.9. $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7)

Summenformel	C ₃₇ H ₄₈ N ₂ SiZn
Molare Masse [g/mol]	614.23
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	13.9783(22)
<i>b</i> [Å]	17.131(3)
<i>c</i> [Å]	14.2035(20)
β [°]	99.699(12)
Zellvolumen [Å ³]	3352.5(9)
Messtemperatur [K]	150.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.795
Gemessene Reflexe	42583
Unabhängige Reflexe	6597
R _{int}	0.0918
<i>R</i> 1	0.0407
wR2	0.0665
GooF	0.925



4.3.10. $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8)

Summenformel	$C_{37}H_{38}F_{10}N_2SiZn$
Molare Masse [8/mol]	794.15
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	10.522(2)
<i>b</i> [Å]	17.100(3)
<i>c</i> [Å]	11.056(2)
β [°]	113.34(3)
Zellvolumen [Å ³]	1826.4(7)
Messtemperatur [K]	120.15
Raumgruppe	$P2_1$
Ζ	2
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.786
Gemessene Reflexe	12457
Unabhängige Reflexe	6858
R _{int}	0.0585
R1	0.0471
wR2	0.1091
GooF	0.994



107

 \bigtriangledown

4.3.11. [{PhC(N^tBu)₂}₂Zn]

Summenformel	$C_{30}H_{46}N_4Zn$
Molare Masse [\$/mol]	528.08
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	18.263(4)
<i>b</i> [Å]	8.540(2)
<i>c</i> [Å]	19.455(4)
β [°]	97.88(3)
Zellvolumen [Å ³]	3005.7(11)
Messtemperatur [K]	100.15
Raumgruppe	I2/a
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.845
Gemessene Reflexe	11999
Unabhängige Reflexe	2939
R _{int}	0.0509
<i>R</i> 1	0.0276
wR2	0.0646
GooF	0.934



4.3.12. Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid (9)

Summenformel	$C_{28}H_{23}N_4PS$
Molare Masse [\$/mol]	478.53
Kristallsystem	Orthorombisch
a [Å]	15.2299(10)
<i>b</i> [Å]	15.8636(9)
c [Å]	10.0528(7)
Zellvolumen [Å ³]	2428.8(8)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	Pnma
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	0.223
Gemessene Reflexe	18794
Unabhängige Reflexe	2480
R _{int}	0.0634
R1	0.0367
wR2	0.0776
GooF	0.935



Ś

4.3.13. [(PN4)AuCl] (10)

Summenformel	C ₂₈ H ₂₃ AuClN ₄ P
Molare Masse [8/mol]	678.8
Kristallsystem	Triklin
a [Å]	8.918(2)
<i>b</i> [Å]	11.157(2)
<i>c</i> [Å]	12.719(3)
α [°]	95.71(3)
β[°]	92.49(3)
γ [°]	99.30(3)
Zellvolumen [Å ³]	1240.4(4)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Ζ	2
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	6.128
Gemessene Reflexe	9062
Unabhängige Reflexe	4573
R _{int}	0.0367
<i>R</i> 1	0.0234
wR2	0.0494
GooF	0.898



4.3.14. [(PN4)₂Au][ClO₄] (11)

Summenformel	$C_{56}H_{46}AuN_8P_2$, ClO_4
Molare Masse [\$/mol]	1189.36
Kristallsystem	Triklin
a [Å]	10.590(2)
<i>b</i> [Å]	11.490(2)
<i>c</i> [Å]	11.960(2)
α [°]	107.80(3)
β [°]	94.40(3)
γ [°]	111.90(3)
Zellvolumen [Å ³]	1255.3(5)
Messtemperatur [K]	100.15
Raumgruppe	$P\overline{1}$
Ζ	1
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	3.103
Gemessene Reflexe	10654
Unabhängige Reflexe	4898
R _{int}	0.0490
<i>R</i> 1	0.0336
wR2	0.0785
GooF	1.018



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3.15. [(PN4)₂AuAg₂][OTf]₃ (12)

Summenformel	$C_{56}H_{46}Ag_2AuN_8P_2,$
	$(CF_{3}O_{3}S)_{3}, C_{2}H_{3}N$
Molare Masse [\$/mol]	1793.92
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	17.297(4)
<i>b</i> [Å]	19.109(4)
c [Å]	20.279(4)
β [°]	108.57(3)
Zellvolumen [Å ³]	6354(2)
Messtemperatur [K]	200.15
Raumgruppe	$P2_{1}/c$
Ζ	4
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	3.154
Gemessene Reflexe	37566
Unabhängige Reflexe	12477
R _{int}	0.0376
<i>R</i> 1	0.0264
wR2	0.0463
GooF	0.829



4.3.16. [(PN4)₂AuCu₂][OTf]₃ (13)

Summenformel	$C_{56}H_{46}Cu_2AuN_8P_2$,
	$(CF_3O_3S)_3, CH_4O$
Molare Masse [\$/mol]	1696.24
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	11.900(2)
<i>b</i> [Å]	22.400(5)
<i>c</i> [Å]	23.930(5)
β [°]	102.70(3)
Zellvolumen [Å ³]	6223(2)
Messtemperatur [K]	150.15
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Ζ	4
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	3.275
Gemessene Reflexe	26335
Unabhängige Reflexe	12172
R _{int}	0.0598
<i>R</i> 1	0.0372
wR2	0.0684
GooF	0.817



113

4.3.17. [(PN4)₂Ag₃][OTf]₃ (14)

Summenformel	$C_{56}H_{46}Ag_3N_8P_2$
	$(CF_{3}O_{3}S)_{3}, (CH_{4}O)_{3}$
Molare Masse [\$/mol]	1759.89
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	15.9108(3)
<i>b</i> [Å]	41.9701(9)
<i>c</i> [Å]	19.7374(4)
β[°]	94.612(2)
Zellvolumen [Å ³]	13137.5(5)
Messtemperatur [K]	100.15
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Ζ	8
Absorptionskoeffizient μ [¹ /mm]	1.124
Gemessene Reflexe	90106
Unabhängige Reflexe	25533
R _{int}	0.0774
R1	0.0634
wR2	0.1489
GooF	0.873



4.3.18. [(PN4)(py)₂Ag₃(μ -Cl)(μ_3 -Cl)][ClO₄] (15)

Summenformel	$C_{38}H_{33}Ag_3Cl_2N_6P_3$
	ClO_4, C_6, C_6H_4O
Molare Masse [8/mol]	1308.79
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	12.082(2)
<i>b</i> [Å]	16.875(3)
<i>c</i> [Å]	13.594(3)
β[°]	104.88(3)
Zellvolumen [Å ³]	2678.7(10)
Messtemperatur [K]	200.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Ζ	2
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	1.318
Gemessene Reflexe	21841
Unabhängige Reflexe	5458
R _{int}	0.0541
<i>R</i> 1	0.0500
wR2	0.1377
GooF	1.051



115

R

4.3.19. [(PN2)AuCl] (16)

Summenformel	$C_{23}H_{18}AuClN_2P$
Molare Masse [g/mol]	585.78
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	9.701(2)
<i>b</i> [Å]	22.224(4)
c [Å]	10.410(2)
β [°]	112.22(3)
Zellvolumen [Å ³]	2077.7(8)
Messtemperatur [K]	100.15
Raumgruppe	$P2_{1}/c$
Ζ	2
Absorptionskoeffizient µ [1/mm]	7.297
Gemessene Reflexe	9875
Unabhängige Reflexe	4052
R _{int}	0.1503
<i>R</i> 1	0.0699
wR2	0.1766
GooF	0.908



4.3.20. [(PN2)(AuCl)(CuCl)] (18)

Summenformel	C ₂₃ H ₁₉ AuCl ₂ CuN ₂ P
Molare Masse [8/mol]	685.78
Kristallsystem	Monoklin
a [Å]	8.661(2)
<i>b</i> [Å]	16.518(3)
c [Å]	15.820(3)
β [°]	100.29(3)
Zellvolumen [Å ³]	2226.8(8)
Messtemperatur [K]	100.15
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Ζ	4
Absorptionskoeffizient μ [½mm]	7.861
Gemessene Reflexe	10610
Unabhängige Reflexe	4372
R _{int}	0.0458
<i>R</i> 1	0.0279
wR2	0.0541
GooF	0.839



117

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5. Zusammenfassung

5.1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile, wobei der Erste die Synthese und Charakterisierung der ersten Zink-Silylen Komplexe behandelt. Die Reaktionen von { $PhC(N^{t}Bu)_{2}$ }ClSi (**SiCl**) mit $Zn(C_{5}Me_{5})_{2}$ bzw. $ZnPh_{2}$ resultierten in den Verbindungen [{ $PhC(N^{t}Bu)_{2}$ }($C_{5}Me_{5}$)Si- $Zn(\eta^{2}-C_{5}Me_{5}$)Cl] (**1**) bzw. [{ $PhC(N^{t}Bu)_{2}$ }PhSi- $ZnPh(\mu$ -Cl)]₂ (**2**), in denen ein organischer Rest der Zinkverbindung und das Chloratom des Silylens gegeneinander ausgetauscht wurden. Das neu gebildete N-heterozyklische Silylen (NHSi) koordiniert an das Zinkatom der entstandenen [RZnCl]-Einheit. Mit ZnEt₂ als Edukt wurde [{[$PhC(N^{t}Bu)_{2}$]EtSi}₂-ZnCl₂] (**3**) erhalten, in dem beide organischen Gruppen der Zinkverbindungen gegen Chloratome von **SiCl** ausgetauscht wurden (Schema 5.1).



Schema 5.1.: Reaktionen von SiCl mit verschiedenen metallorganischen Zinkverbindungen.

Um die Bindungssituation zu untersuchen wurde 1 exemplarisch mit DFT-Methoden, IR- und Raman-Spektroskopie analysiert. Die Zink-Silicium Bindung lässt sich mit den gewonnenen Erkenntnissen als starke, polare Einfachbindung beschreiben. Das Siliciumatom trägt eine positive Partialladung und hat Silylkation-Charakter. Das Chloratom hingegen nimmt Elektronendichte auf und hat anionischen Charakter, was sich in einer langen Zn-Cl Bindung äußert. Um Zink-Silylen Komplexe ohne Ligandenaustausch darzustellen wurde das NHSi {Ph(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si (C₅Me₅Si) über Salzmetathese aus KC₅Me₅ und SiCl hergestellt und charakterisiert. Die Umsetzung von diesem mit ZnCl₂ bzw. ZnI₂ resultiert in den dimeren Verbindungen [C₅Me₅Si-ZnX(μ -X)]₂ (X = Cl: 4, X = I: 5). Mit den Alkyl- und Arylverbindungen ZnEt₂, ZnPh₂ und [Zn(C₆F₅)₂(Et₂O)₂] wurden die monomeren Verbindungen [C₅Me₅Si-ZnEt₂] (6), [C₅Me₅Si-ZnPh₂] (7) und [C₅Me₅Si-Zn(C₆F₅)₂] (8) erhalten (Schema 5.2).



Schema 5.2.: Reaktionen von C₅Me₅Si mit verschiedenen Zinkverbindungen.

Die Zn-Si Bindungsabstände und die thermische Stabilität der C₅Me₅Si-Komplexe hängen von den induktiven Effekten der Liganden am Zink ab. Elektronenziehende Liganden resultieren in thermisch stabilen Verbindungen mit kürzeren Bindungen, wohingegen elektronenschiebende Liganden thermisch instabile Komplexe mit längeren Zn-Si Bindungen ergeben. Die Komplexe wurden mit DFT-Methoden und Schwingungsspektroskopie auf die Bindungssituation untersucht. In den thermisch stabilen Komplexen 4, 5 und 8 liegt eine starke, polarisierte Einfachbindung wie in 1 vor. Das Siliciumatom trägt eine positive Partialladung, da die Elektronendichte auf das Zinkfragment mit den elektronegativen Liganden übertragen und kompensiert wird. Die lange Zn-Si Bindung in den instabilen Verbindungen (6 und 7) ist eine schwächere Donor-Akzeptor Wechselwirkung, deren Bindungsordnung kleiner eins ist. Des Weiteren wurde die Reaktivität von 4 gegenüber LiN(SiMe₃)₂ und KO^tBu untersucht. Mit LiN(SiMe₃)₂ wurde NMR-spektroskopisch die Bildung von $[Zn{N(SiMe_3)_2}_2]$ und freiem **C**₅**Me**₅**Si** beobachtet. Die Reaktion mit KO^tBu ergab komplexe NMR-Spektren und es konnte nur einkristallines $[{PhC(N^tBu)_2}_2Zn]$ als Nebenprodukt isoliert wurden.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von der Synthese bipyridyl-funktionalisierter Phosphanliganden sowie deren Komplexe mit Münzmetallen. Die Liganden Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphan (**PN4**) und (6-(2,2'-Bipyridyl)methylen)diphenylphosphan (**PN2**)^[200] sind über ClSiMe₃-Eliminierung aus 6-(Trimethylensilyl)methyl-2,2'-bipyridin und den entsprechenden Phenylphosphorchloriden zugänglich. Die Reaktionen von **PN4** sind in Schema 5.3 zusammengefasst.



Schema 5.3.: Reaktionen von PN4 die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Durch Umsetzung mit Schwefel wurde Bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylen)phenylphosphansulfid (9) erhalten. 9 wurde mit TRLFS-Titrationen auf die Fähigkeiten zur Komplexierung von Lanthanoiden und Actinoiden untersucht. Dabei wurde ein geringes Bestreben zur Komplexbildung festgestellt. Weiterhin wurden die einkernigen PN4-Goldkomplexe [(PN4)AuCl] (10) und [(PN4)₂Au][ClO₄] (11) synthetisiert, charakterisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. 11 zeigt eine Photolumineszenz bei 525 nm. Neben der Synthese einkerniger Goldkomplexe lag der Fokus auf der Synthese mehrkerniger Komplexe von PN4. Aus den entsprechenden Metalltriflaten wurden daher $[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3$ (12) und $[(PN4)_2AuCu_2][OTf]_3$ (13) synthetisiert und charakterisiert. Auf analogem Weg war der dreikernige Silberkomplex [(PN4)₂Ag₃][OTf]₃ (14) zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für 12 -14 strukturell identische Komplexkationen mit linearer Anordnung der Metallatome, zwischen denen metallophile Wechselwirkungen auftreten. Die NMR-Spektren von 12 und 13 zeigen jeweils zwei PN4-Signalsätze. Durch verschiedene NMR-Experimente konnte Isomerenbildung als wahrscheinlichste Ursache dafür identifiziert werden. Des Weiteren wurden die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. 12 zeigt eine Emission bei ca. 580 nm und 14 eine breite Emission bei 560 - 570 nm. 13 luminesziert nicht. Durch Umsetzung von Silberchlorid und Silberperchlorat mit PN4 in Pyridin wurde $[(PN4)(py)_2Ag_3(\mu-Cl)(\mu_3-Cl)][ClO_4]$ (15) erhalten. Der Komplex wurde charakterisiert und mit Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Silberatome sind trigonal angeordnet und weisen argentophile Kontakte auf.

Die Reaktionen von **PN2** sind in Schema 5.4 zusammengefasst. Der einkernige Goldkomplex [(**PN2**)AuCl] (**16**) konnte dargestellt und charakterisiert werden. ^[200] Neben diesem einkernigen Komplex wurden auch bimetallische Verbindungen hergestellt. Der Komplex [(**PN2**)₂AuAg][OTf]₂ (**17**) ist in zu **12** analoger Weise zugänglich. ^[200] Es konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen legen eine durch die Bipyridin-Silber Koordination gehinderte Drehung um die Au-P-Bindung nahe. Der heterobimetallische Komplex [(**PN2**)(AuCl)(CuCl)] (**18**) wurde ebenfalls dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse offenbart eine metallophile Wechselwirkung zwischen dem Kupferund dem Goldatom, deren Abstand im erwarteten Bereich liegt.



Schema 5.4.: Reaktionen von PN2 die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

5.2. Summary

The present work consists of two parts. The first part deals with the synthesis and characterisation of the first zinc-silylene complexes. The reaction of $\{PhC(N^tBu)_2\}ClSi$ (SiCl) with $Zn(C_5Me_5)_2$ and $ZnPh_2$ yielded the silylene complexes $[\{PhC(N^tBu)_2\}-(C_5Me_5)Si-Zn(\eta^2-C_5Me_5)Cl]$ (1) and $[\{PhC(N^tBu)_2\}PhSi-ZnPh(\mu-Cl)]_2$ (2), respectively. In both compounds the chlorine atom and one organic group of the zinc reactant were exchanged. The newly formed N-heterocyclic silylene (NHSi) coordinates to the [RZnCl] moiety. Using $ZnEt_2$ in the reaction with SiCl led to the exchange of both ethylgroups and the bis-silylene complex $[\{PhC(N^tBu)_2\}EtSi\}_2-ZnCl_2]$ (3) was obtained. All complexes were characterised with X-ray crystallography and NMR-spectroscopy (Scheme 5.1).

The Zn(II)-Si(II) bond in **1** was investigated with DFT calculations and vibrational spectroscopy. It can be described as strong polar single bond. The silicon atom carries a partial positive charge and resembles a silyl cation. In contrast the chlorine atom has anionic character because it receives electron density from the silylene, resulting in a rather long Zn-Cl bond. To prepare zinc-silylene complexes without ligand exchange, the NHSi {Ph(N^tBu)₂}(C₅Me₅)Si (**C**₅Me₅Si) was synthesized from a salt metathesis reaction of **SiCl** and KC₅Me₅ and **C**₅Me₅Si was fully characterised. The



Scheme 5.1.: Reactions of SiCl with different zinc organyls.

reaction of C_5Me_5Si with ZnX_2 (X = Cl, I) yielded the dimeric compounds $[C_5Me_5Si-ZnX(\mu-X)]_2$ (X = Cl: 4, X = I: 5). By using $ZnEt_2$, $ZnPh_2$ and $[Zn(C_6F_5)_2(Et_2O)_2]$ the monomeric compounds $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6), $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7) and $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8) were obtained (Scheme 5.2). All complexes were investigated with NMR spectroscopy and their solid state structures were determined with X-ray crystallography.



Scheme 5.2.: Reactions of C₅Me₅Si with different zinc compounds.

The Zn-Si distances and the thermal stability of these complexes depend on the inductive effects of the substituents at the zinc atom. Electron withdrawing ligands result in stable compounds with short Zn-Si bonds while electron donating groups yield complexes with long Zn-Si bonds that are unstable in solution at room temperature. To investigate the nature of the Zn-Si bond the complexes were also studied with DFT-methods and vibrational spectroscopy. The thermally stable compounds (**4**, **5**, **8**) contain a strong polar Zn-Si single bond like the corresponding bond in **1**. The silicon atom has a positive net atomic charge because electron density is transferred to the zinc atom with its electronegative ligands. The unstable complexes **6** and **7** have a weaker donor-acceptor Zn-Si bond with a bond order below one. Furthermore, the reactivity of **4** towards LiN(SiMe₃)₂ and KO^tBu was investigated. With LiN(SiMe₃)₂ the formation of [Zn{N(SiMe₃)₂}] with concomitant release of **C**₅**Me**₅**Si** was observed as a main reaction with NMR spectroscopy . The reaction mixture with KO^tBu is more complex. Single crystals of the side product [{Ph(N^tBu)₂}₂Zn] could be isolated.

The second part of this thesis deals with the synthesis of polydentate phosphine ligands and their coinage metal complexes. The ligands bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylene)phenylphosphine (PN4) and (6-(2,2'-bipyridyl)methylene)diphenylphosphine (**PN2**)^[200] were prepared via the eliminaton of ClSiMe₃ from 6-(trimethylsilyl)methyl-2,2'-bipyridine and the respective phenylphosphine chlorides. The reactions carried out with PN4 are summarized in Scheme 5.3. PN4 can be converted to bis-(6-(2,2'-bipyridyl)methylene)phenylphosphine sulfide (9) by heating it with elemental sulfur. The ability of 9 to form complexes with lanthanides and actinides was investigated by using TRLFS titrations, showing only minor complexation abilities of the ligand towards these metals. Also the mononuclear gold complexes [(PN4)AuCl] (10) and [(PN4)₂Au][ClO₄] (11) were obtained and characterised with X-ray crystallography and standard analytical procedures. 11 exhibits a photoluminescence with an emission maximum at 525 nm. Besides the synthesis of mononuclear gold complexes the preparation of compounds containing multiple different metal atoms was a central aim of this work. Thus, the complexes $[(PN4)_2AuAg_2][OTf]_3$ (12) and [(**PN4**)₂AuCu₂][OTf]₃ (**13**) were prepared from their corresponding metal triflates. The silver complex $[(PN4)_2Ag_3][OTf]_3$ (14) was accessible in an analogous way. The solid state structures of all compounds were established with X-ray crystallography

and revealed identical structural motifs for the complex cations in **12** - **14**. The metal atoms are arranged linearly and display metallophilic interactions. NMR spectra of compounds **12** and **13** show two different signal sets for the **PN4** ligand. Multinuclear NMR experiments showed that this is most likely caused by the formation of isomers in solution. Furthermore the photophysical properties of **12** - **14** were investigated, showing emission maxima at 580 nm and 560 - 570 nm, respectively. **13** did not exhibit any emission. The reaction of **PN4** with silver chloride and silver perchlorate yielded the trinuclear complex [(**PN4**)(py)₂Ag₃(μ -Cl)(μ_3 -Cl)][ClO₄] (**15**). The silver atoms show a triangular arrangement and feature argentophilic contacts.



Scheme 5.3.: Reactions of PN4 carried out in this work.

The products obtained from reactions with **PN2** are shown in Scheme 5.4. The mononuclear gold complex [(**PN2**)AuCl] (**16**) was synthesised and characterised.^[200] Bimetallic complexes with **PN2** were also accessible. The complex [(**PN2**)₂AuAg][OTf]₂ (17) was prepared like its **PN4** analogue **12**.^[200] Single crystals suitable for X-ray crystallography could not be obtained. NMR spectra of **17** suggest a hindered rotation around the Au-P bond probably caused by silver coordination. The heterobimetallic complex [(**PN2**)(AuCl)(CuCl)] (**18**) was prepared and structurally characterised. The solid state structure revealed an Au-Cu interaction which is in the expected range.



Scheme 5.4.: Reactions of PN2 carried out in this work.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, Organometallchemie, Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [2] D. Seyferth, Organometallics 2001, 20, 2940.
- [3] E. von Frankland, Justus Liebigs Ann. 1849, 71, 171.
- [4] E. von Frankland, Justus Liebigs Ann. 1849, 71, 213.
- [5] J. Bacsa, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11685.

Z

- [6] A. Haaland, J. C. Green, G. S. McGrady, A. J. Downs, E. Gullo, M. J. Lyall, J. Timberlake, A. V. Tutukin, H. V. Volden, K.-A. Ostby, *Dalton Trans.* 2003, 4356.
- [7] A. D. Pajerski, G. L. Bergstresser, M. Parvez, H. G. Richey, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 4844.
- [8] S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, Dalton Trans. 2003, 3663.
- [9] S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 192.
- [10] Y. Sun, W. E. Piers, M. Parvez, Can. J. Chem. 1998, 76, 513.
- [11] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Organometallics 1990, 9, 2243.
- [12] D. T. Hurd, J. Org. Chem. 1948, 13, 711.
- [13] E. Weiss, Angew. Chem. Int. Ed. 1993, 32, 1501.
- [14] D. J. Linton, P. Schooler, A. E. H. Wheatley, Coord. Chem. Rev. 2001, 223, 53.
- [15] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, J. Organomet. Chem. 1985, 281, 123.
- [16] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, J. Organomet. Chem. 1978, 146, C29.
- [17] B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, J. Organomet. Chem. 1989, 376, 223.
- [18] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136.
- [19] J. W. Kress, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 7757.
- [20] Y. Xie, H. F. Schaefer, R. B. King, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2818.
- [21] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.

 \sim

- [22] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, J. Am. Chem. Soc. 2006, 129, 693.
- [23] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 807.
- [24] S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5748.
- [25] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, Organometallics 2009, 28, 1590.
- [26] H. P. Nayek, A. Lühl, S. Schulz, R. Köppe, P. W. Roesky, Chem. Eur. J. 2011, 17, 1773.
- [27] T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 3759.
- [28] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 10847.
- [29] K. Freitag, C. Gemel, P. Jerabek, I. M. Oppel, R. W. Seidel, G. Frenking, H. Banh, K. Dilchert, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4370.
- [30] J. Hicks, E. J. Underhill, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10000.
- [31] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, J. Organomet. Chem. 1993, 462, 13.
- [32] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, Organometallics 1998, 17, 3375.
- [33] T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5881.
- [34] P. Jochmann, D. W. Stephan, Organometallics 2013, 32, 7503.
- [35] P. Jochmann, D. W. Stephan, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 9831.
- [36] A. Rit, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 4664.
- [37] A. Rit, A. Zanardi, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 13273.
- [38] P. Jochmann, D. W. Stephan, Chem. Eur. J. 2014, 20, 8370.
- [39] K. Naktode, S. Anga, R. K. Kottalanka, H. P. Nayek, T. K. Panda, J. Coord. Chem. 2014, 67, 236.
- [40] A. Freund, Justus Liebigs Ann. 1861, 118, 1.
- [41] S. Reformatsky, Chem. Ber. 1887, 20, 1210.
- [42] J. W. Frankenfeld, J. J. Werner, J. Org. Chem. 1969, 34, 3689.
- [43] K. Schwetlick, Organikum, Wiley, 2004.
- [44] P. Knochel, R. D. Singer, Chem. Rev. 1993, 93, 2117.

- [45] P. Knochel, F. Langer, A. Longeau, M. Rottländer, T. Stüdemann, *Chem. Ber.* 1997, 130, 1021.
- [46] E. Negishi, Acc. Chem. Res. 1982, 15, 340.
- [47] H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5323.
- [48] H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 4256.
- [49] E. P. Blanchard, H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1337.
- [50] H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1347.
- [51] X.-F. Wu, H. Neumann, Adv. Synth. Catal. 2012, 354, 3141.
- [52] S. Enthaler, ACS Catal. 2013, 3, 150.
- [53] A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 7794.
- [54] N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 3730.
- [55] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6654.
- [56] M. Biyikal, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, S. Blechert, Synlett 2008, 2008, 3106.
- [57] M. Dochnahl, K. Lohnwitz, J.-W. Pissarek, P. W. Roesky, S. Blechert, Dalton Trans. 2008, 2844.
- [58] K. Löhnwitz, M. J. Molski, A. Lühl, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2009, 1369.
- [59] J.-W. Pissarek, D. Schlesiger, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2081.
- [60] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, A. Lühl, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, P. W. Roesky, S. Blechert, Organometallics 2010, 29, 2637.
- [61] M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1070.
- [62] J. Jenter, A. Lühl, P. W. Roesky, S. Blechert, J. Organomet. Chem. 2011, 696, 406.
- [63] A. Luhl, H. Pada Nayek, S. Blechert, P. W. Roesky, Chem. Commun. 2011, 47, 8280.
- [64] A. Lühl, L. Hartenstein, S. Blechert, P. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7109.
- [65] M. A. Chilleck, L. Hartenstein, T. Braun, P. W. Roesky, B. Braun, Chem. Eur. J. 2015, 21, 2594.
- [66] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, Angew. Chem. Int. Ed. 1986, 25, 164.
- [67] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 2692.

Q

Q

- [68] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 361.
- [69] C. Zybill, G. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. 1987, 26, 669.
- [70] D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5872.
- [71] C. Boehme, G. Frenking, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2039.
- [72] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, Acc. Chem. Res. 2000, 33, 704.
- [73] R. West, M. Denk, Pure Appl. Chem. 1996, 68, 785.
- [74] M. Asay, C. Jones, M. Driess, Chem. Rev. 2011, 111, 354.
- [75] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9722.
- [76] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9628.
- [77] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3948.
- [78] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, J. Am. Chem. Soc. 2009, 132, 1123.
- [79] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics* 2012, 31, 4588.
- [80] W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3691.
- [81] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 6167.
- [82] K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 7020.
- [83] N. J. Hill, R. West, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 4165.
- [84] S. K. Mandal, H. W. Roesky, Chem. Commun. 2010, 46, 6016.
- [85] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, Chem. Eur. J. 2013, 19, 40.
- [86] L. Álvarez Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, Coord. Chem. Rev. 2015, 300, 1.
- [87] S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3250.
- [88] A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10164.
- [89] K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca-Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319.
- [90] Y. Xiong, S. Yao, E. Bill, M. Driess, Inorg. Chem. 2009, 48, 7522.
- [91] S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322.
- [92] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 33.

- [93] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 2423.
- [94] A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3170.
- [95] M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom, M. Driess, Aust. J. Chem. 2013, 66, 1163.
- [96] X. Cai, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Can. J. Chem. 2000, 78, 1484.
- [97] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, D. F. Moser, R. West, Organometallics 2003, 22, 1160.
- [98] B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tan, M. Driess, *Dalton Trans.* 2015, 44, 639.
- [99] R. Zitz, H. Arp, J. Hlina, M. Walewska, C. Marschner, T. Szilvási, B. Blom, J. Baumgartner, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 3306.
- [100] B. Blom, A. Said, T. Szilvási, P. W. Menezes, G. Tan, J. Baumgartner, M. Driess, Inorg. Chem. 2015, 54, 8840.
- [101] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250.
- [102] M. C. Gimeno, The Chemistry of Gold, Wiley-VCH Verlag GmbH I& Co. KGaA, 2009, 1–63.
- [103] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2008**.
- [104] M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 351.
- [105] A. Sommer, Nature 1943, 152, 215.
- [106] A. Laguna, M. Laguna, Coord. Chem. Rev. 1999, 193–195, 837.
- [107] S. Seidel, K. Seppelt, Science 2000, 290, 117.
- [108] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 8964.
- [109] P. H. Kasai, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6704.
- [110] P. Pyykko, J. P. Desclaux, Acc. Chem. Res. 1979, 12, 276.
- [111] R. G. Boyd, A. C. Larson, J. T. Waber, *Physical Rev.* 1963, 129, 1629.
- [112] K. E. Saeger, J. Rodies, Gold Bull. 1977, 10, 10.
- [113] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, Angew. Chem. Int. Ed. 1988, 27, 1544.
- [114] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 1985, 24, 749.
- [115] P. Pyykkö, Y. Zhao, Angew. Chem. Int. Ed. **1991**, 30, 604.
- [116] P. Pyykkö, F. Mendizabal, Chem. Eur. J. 1997, 3, 1458.
- [117] P. Pyykkö, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 4412.

Q
R

- [118] H. Schmidbaur, A. Schier, Organometallics 2015, 34, 2048.
- [119] H. Schmidbaur, A. Schier, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 746.
- [120] H. Schmidbaur, A. Schier, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1931.
- [121] L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schutz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006.
- [122] E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 680.
- [123] H. Schmidbaur, A. Schier, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 370.
- [124] R. J. Puddephatt, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 2012.
- [125] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1304–1306.
- [126] M. T. Dau, J. R. Shakirova, A. J. Karttunen, E. V. Grachova, S. P. Tunik, A. S. Melnikov, T. A. Pakkanen, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* 2014, *53*, 4705.
- [127] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, K. Y. Monakhov, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 103.
- [128] V. Wing-Wah Yam, K. Kam-Wing Lo, Chem. Soc. Rev. 1999, 28, 323.
- [129] E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-de Luzuriaga, *Dalton Trans.* 2007, 1969.
- [130] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, Chem. Eur. J. 2012, 18, 3316.
- [131] C. Sarcher, S. Lebedkin, M. M. Kappes, O. Fuhr, P. W. Roesky, J. Organomet. *Chem.* **2014**, *751*, 343.
- [132] C. Kaub, T. Augenstein, T. O. Bauer, E. Rothe, L. Esmezjan, V. Schünemann, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 2014, *53*, 4491.
- [133] S. Bestgen, M. T. Gamer, S. Lebedkin, M. M. Kappes, P. W. Roesky, Chem. Eur. J. 2015, 21, 601.
- [134] S. Schäfer, R. Köppe, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11401.
- [135] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561.
- [136] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1861.
- [137] M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, Inorg. Chem. 1986, 25, 3163.
- [138] P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, J. Organomet. Chem. 1983, 252, 29.
- [139] P. Jutzi, Chem. Rev. **1986**, 86, 983.
- [140] M. A. Chilleck, T. Braun, R. Herrmann, B. Braun, *Organometallics* **2013**, *32*, 1067.
- [141] M. Nanjo, T. Oda, K. Mochida, J. Organomet. Chem. 2003, 672, 100.
- [142] A. Spek, Acta Cryst. D 2009, 65, 148.

- [143] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.
- [144] H. Müller, L. Rösch, W. Erb, R. Zeisberg, J. Organomet. Chem. 1977, 140, C17.
- [145] W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 5419.
- [146] M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, S. Pohl, W. Saak, J. Organomet. *Chem.* **1989**, *361*, 139.
- [147] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Chem. Phys. Lett. 1989, 162, 165.
- [148] O. Treutler, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 1995, 102, 346.
- [149] A. D. Becke, Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [150] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [151] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 34, 7406.
- [152] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 2003, 118, 9136.
- [153] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 2002, 362, 511.
- [154] F. Furche, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 2002, 117, 7433.
- [155] F. Furche, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 2004, 121, 12772.
- [156] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571.
- [157] A. Givan, A. Loewenschuss, J. Chem. Phys. 1978, 68, 2228.
- [158] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297.
- [159] F. Weigend, Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8, 1057.
- [160] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- [161] R. Köppe, H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1095.
- [162] R. Köppe, H. Schnöckel, Chem. Sci. 2015, 6, 1199.
- [163] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta 1976, 42, 33.
- [164] V. A. Macrae, T. M. Greene, A. J. Downs, J. Phys. Chem. A 2004, 108, 1393.
- [165] K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis, Nachr. Chem. 2010, 58, 1015.
- [166] Z. Kolarik, Chem. Rev. 2008, 108, 4208.
- [167] P. J. Panak, A. Geist, Chem. Rev. 2013, 113, 1199.
- [168] D. Girnt, P. W. Roesky, A. Geist, C. M. Ruff, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9627.
- [169] A. Bremer, C. M. Ruff, D. Girnt, U. Müllich, J. Rothe, P. W. Roesky, P. J. Panak, A. Karpov, T. J. J. Müller, M. A. Denecke, A. Geist, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199.
- [170] J. Kratsch, B. B. Beele, C. Koke, M. A. Denecke, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 8949.

R I

- [171] C. Kiefer, A. T. Wagner, B. B. Beele, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 7301.
- [172] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, Solv. Extract. Ion Exch. 1996, 14, 61.
- [173] G. Modolo, R. Odoj, Solv. Extract. Ion Exch. 1999, 17, 33.
- [174] A. Bhattacharyya, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Solv. Extract. Ion Exch.* **2006**, *24*, 1.
- [175] L. Douce, L. Charbonniere, M. Cesario, R. Ziessel, New J. Chem. 2001, 25, 1024.
- [176] M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 1983, 22, 2644.
- [177] M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 2755.
- [178] I. Objartel, D. Leusser, F. Engelhardt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, Z. Anorg. Allg. Chem. 2013, 639, 2005.
- [179] A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, Dalton Trans. 2008, 2945.
- [180] P. W. Codding, K. A. Kerr, Acta Cryst. B 1978, 34, 3785.
- [181] S. R. Postle, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 1977, 3, 269–275.
- [182] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soborofe, Acta Cryst. B 1976, 32, 962.
- [183] R. J. Staples, C. King, M. N. I. Khan, R. E. P. Winpenny, J. Fackler, J. P., Acta Cryst. C 1993, 49, 472.
- [184] W. Holzer, W. Von Philipsborn, Magn. Reson. Chem. 1989, 27, 511.
- [185] A. Abbotto, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, J. Org. Chem. **1999**, 64, 6756.
- [186] C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236.
- [187] G. A. Bowmaker, Effendy, S. Marfuah, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* 2005, 358, 4371.
- [188] A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441.
- [189] D. Zopes, C. Hegemann, J. Schläfer, W. Tyrra, S. Mathur, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 3781.
- [190] M. Munakata, S. Kitagawa, A. Asahara, H. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1927.
- [191] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 7006.
- [192] R. E. Bachman, D. F. Andretta, Inorg. Chem. 1998, 37, 5657.
- [193] P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1334.
- [194] V. Rosa, C. Fliedel, A. Ghisolfi, R. Pattacini, T. Aviles, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12109.

- [195] H. Krishna, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, Polyhedron 2006, 25, 3189.
- [196] H.-T. Shi, T. Duan, C. Xu, Q.-F. Zhang, Z. Naturforsch. B 2009, 64, 204.
- [197] A. Zavras, G. N. Khairallah, T. U. Connell, J. M. White, A. J. Edwards, P. S. Donnelly, R. A. J. O'Hair, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 8391.
- [198] C. Topf, S. Leitner, U. Monkowius, Acta Cryst. C 2012, 68, m272.
- [199] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, Inorg. Chem. 2003, 42, 5483.
- [200] N. Reinfandt, *Münzmetallkomplexe eines tridentaten Phosphanliganden*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2015**.
- [201] T. Zell, R. Langer, M. A. Iron, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 9636.
- [202] D. Srimani, E. Balaraman, P. Hu, Y. Ben-David, D. Milstein, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2525.
- [203] T. Zell, P. Milko, K. L. Fillman, Y. Diskin-Posner, T. Bendikov, M. A. Iron, G. Leitus, Y. Ben-David, M. L. Neidig, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 4403.
- [204] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, J. Org. Chem. 1998, 63, 10048.
- [205] A. P. Smith, J. J. S. Lamba, C. L. Fraser, Org. Synth. 2002, 78, 82.
- [206] G. A. Bowmaker, S. E. Boyd, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 2722.
- [207] M. J. Calhorda, C. Ceamanos, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, C. Larraz, P. D. Vaz, M. D. Villacampa, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 8255.
- [208] C. E. Strasser, V. J. Catalano, Inorg. Chem. 2011, 50, 11228.
- [209] O. T. Beachley, R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346.
- [210] S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, Organometallics 1996, 15, 1023.
- [211] S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, k. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281.
- [212] R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorg. Chim. Acta* 1986, 112, 205.
- [213] G. Sheldrick, Acta Cryst. A 2008, 64, 112.
- [214] O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schroder, J. Appl. Crystallogr. 2003, 36, 1283.
- [215] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 786.
- [216] K. Brandenburg, H. Putz, *DIAMOND3.2g, Visual Crystal Structure Information* System, Crystal Impact GbR, Bonn **2011**.

Anhang

A. Abkürzungen

ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total refelction)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
bipy	2,2'-bipyridyl
br	verbreitert (broad)
bzw.	beziehungsweise
COSY	correlated spectroscopy
Ср	Cyclopentadienyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppa	Bis(diphenylphosphanyl)amid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
h	Stunden (hours)
HF	Hartree-Fock
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
К	Kelvin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i> -	meta-
m (IR)	mittel (medium)
m (NMR)	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl

Q/

MHz	Megahertz
min	Minuten
МО	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NHC	N-heterozyklisches Carben
NHSi	N-heterozyklisches Silylen
nm	Nanometer
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
0-	ortho-
oTf	Triflat (CF ₃ SO ₃)
р-	para-
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ру	Pyridin, Pyridyl
ppm	parts per million
Q	Partialladung
q	quartett
RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark (strong)
s (NMR)	Singulett
SEN	Shared Electron Number
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TRLFS	Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
u.a.	unter anderem
VS	sehr stark (very strong)
W	schwach
z.B.	zum Beispiel
Х	Halogenatom

B. Isooberflächen und Konturliniendiagramme

B.1. $[C_5Me_5Si-ZnCl_2]$ (4')



Abbildung B.1.: Konturliniendiagram von 4'. Die Werte der Konturlinien betragen ± 0.01 , ± 0.02 , ... ± 0.12 .



Abbildung B.2.: Iso
oberfläche von 4'. Wert der gezeigten Oberfläche beträgt ± 0.04 .

B.2. $[C_5Me_5Si-ZnEt_2]$ (6)



Abbildung B.3.: Konturliniendiagram von 6. Die Werte der Konturlinien betragen ± 0.01 , ± 0.02 , ... ± 0.12 .



Abbildung B.4.: Isooberfläche von 6. Wert der gezeigten Oberfläche beträgt ± 0.04 .

B.3. $[C_5Me_5Si-ZnPh_2]$ (7)



Abbildung B.5.: Konturliniendiagram von 7. Die Werte der Konturlinien betragen ± 0.01 , ± 0.02 , ... ± 0.12 .



Abbildung B.6.: Isooberfläche von 7. Wert der gezeigten Oberfläche beträgt ± 0.04 .

B.4. $[C_5Me_5Si-Zn(C_6F_5)_2]$ (8)



Abbildung B.7.: Konturliniendiagram von 8. Die Werte der Konturlinien betragen ± 0.01 , ± 0.02 , ... ± 0.12 .



Abbildung B.8.: Isooberfläche von 8. Wert der gezeigten Oberfläche beträgt ± 0.045 .

C. Lebenslauf

Name:	Sebastian Schäfer
Geburtsdatum:	30.05.1987
Geburtstort:	Mosbach
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	
1993 - 1997	Grundschule Birkenheide
1997 - 2006	Werner-Heisenberg-Gymnasium Bad Dürkheim

Studium:

10/2006 - 04/2007	Biophysik-Studium, Technische Universität Kaiserslautern
04/2007 - 10/2012	Chemiestudium, Technische Universität Kaiserslautern
03/2009	Vordiplom
2012	Diplomarbeit, Anorganische Chemie
	Arbeitskreis Prof. Dr. Helmut Sitzmann
	Thema: "Neue Alkylcyclopentadienyl-Zirconiumkomplexe
	in verschiedenen Oxidationsstufen"
10/2012	Abschluss: Diplom Chemiker
seit 12/2012	Promotion am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
	Arbeitskreis Prof. Dr. P. W. Roesky

Auslandsaufenthalte:

04/2011 - 07/2011	Anorganische Chemie, Arbeitskreis "GMMF" Guillem Aromí,
	Universitat de Barcelona

145

R

D. Poster

6-(Tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridine: Solid state structures and TRLFS-studies with Cm(III) and Eu(III)

Jochen Kratsch, Björn B. Beele, Carsten Koke, Sebastian Schäfer, Olaf Fuhr, Melissa A. Denecke, Petra J. Panak, Peter W. Roesky

First Joint Student Workshop on f-Element Chemistry, Manchester, 2014.

6-(Tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridine: Solid state structures and TRLFS-studies with Cm(III) and Eu(III)

Jochen Kratsch, Björn B. Beele, Carsten Koke, Sebastian Schäfer, Olaf Fuhr, Melissa A. Denecke, Petra J. Panak, Peter W. Roesky

16. Tage der Seltenen Erden "Terrae Rarae", Köln, 2014.

6-(Tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridine: Solid state structures and TRLFS-studies with Cm(III) and Eu(III)

Jochen Kratsch, Björn B. Beele, Carsten Koke, Sebastian Schäfer, Olaf Fuhr, Melissa A. Denecke, Petra J. Panak, Peter W. Roesky

ICCC 2014 : 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapur, **2014**.

Zinc-Silylene Complexes

Sebastian Schäfer, Ralf Köppe, Michael T. Gamer, Peter W. Roesky Koordinationschemie-Tagung 2015, Paderborn, **2015**. Complexation study of 2,6-bis(1-(p-tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4- yl)pyridine using single crystal X-ray diffraction and TRLFS

Sebastian Schäfer, Anna T. Wagner, Claude Kiefer, Björn B. Beele, Andreas Geist, Petra J. Panak, Peter W. Roesky

Second Joint Student Workshop on f-Element Chemistry, Karlsruhe, 2015.

Q

E. Publikationen

S. Schäfer, H. Bauer, J. Becker, Y. Sun, H. Sitzmann,

"Cyclononatetraenyl-indenyl transformation and a zirconium(III) trimer from bulky alkylcyclopentadienylzirconium chlorides",

Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 2013, 5694.

H. Bauer, A. Glöckner, A. C. Tagne Kuate, S. Schäfer, Y. Sun, M. Freytag, M. Tamm,M. D. Walter, H. Sitzmann,

"How big is a Cp? Novel cycloheptatrienyl zirconium complexes with tri-, tetra- and pentasubstituted cyclopentadienyl ligands",

Dalton Trans. 2014, 43, 15818.

S. Schäfer, R. Köppe, M. T. Gamer, P. W. Roesky, "Zinc-Silylene Complexes", *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11401.

S. Schäfer, R. Köppe, P. W. Roesky, "Investigations of the Nature of Zn^{II}-Si^{II} Bonds", *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201505001.

Dank

Wenn ich auf die letzten drei Jahre im AK Roesky zurückblicke fallen mir etliche Leute ein, denen ich zu Dank verpflichtet bin und ohne die diese Arbeit niemals zustande gekommen wäre. Ich hoffe ich vergesse niemanden.

Ich danke ...

- ... wie üblich zuerst dem Boss, Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky. Ich bin sehr dankbar, dass ich mit offenen Armen im Arbeitskreis aufgenommen wurde und eine Chance bekommen habe, obwohl ich ja so was wie eine "kaiserslauterer Katze im Sack" war. Danke für die interessante Themenstellung (auch wenn das ursprüngliche Thema nicht so wollte), für die immerwährende Unterstützung und das Interesse, auch wenn ich bezüglich des Themas auf Abwege geraten bin. Letzteres geht Hand in Hand mit der Freiheit im Labor das zu verfolgen, was man selbst spannend findet, wofür ich ebenfalls sehr dankbar bin. Gut finde ich auch seine Fähigkeit, nicht alles so furchtbar ernst zu nehmen und immer mal wieder 'nen Spruch 'rauszuhauen. Das resultiert in einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre die ich sehr schätze. Vielen Dank für Alles.
- ... Dr. Michael Gamer, dem sprudelnden Quell ewiger Weisheit. Vielen Dank für die Hilfe zu allen Fragen rund um Labor und Chemie, d.h. Glasgeräte, deuterierte Lösungsmittel und natürlich Kristallstrukturen. Ich bin auch dankbar dafür dass es immer ein freies Plätzchen im Büro gab, auf das ich mich an manchen Abenden setzten konnte.
- ... Dr. Ralf Köppe, dessen großes Interesse und quantenchemisches Verständnis für die Zink-Silylene essentiell für diese Arbeit waren. Vielen Dank für die DFT-Rechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sowie die Erklärungen dazu. Ebenso ein Dankeschön für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Quanti-Praktikums.
- ... Prof. Dr. Frank Breher für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- ... meinem Laborkollegen und -kumpel Tobias Brunner. Besser hätte ich es nicht treffen können, nicht nur weil wir die gleiche Vorliebe für harte Gitarrenmusik und gutes Bier teilen. Vielen Dank für eine lockere Laboratmosphäre die man

sich besser nicht wünschen kann, die ständige Hilfsbereitschaft, die Nachsicht bezüglich meiner Unordnung (ich bin sehr unordentlich) und die mühsame Korrektur dieser Arbeit. Vielen Dank auch für das
^{IME}_EX-Template, ohne das diese Arbeit sicher einige Zeit mehr in Anspruch genommen hätte.

- Sebastian Bestgen, f
 ür sein enormes chemisches Wissen mit dem er mir oft geholfen hat, viele hochwissenschaftliche Unterhaltungen auf dem Balkon nach 18 Uhr und einen unvergesslichen Konferenz-Trip nach Paderboring.
- ... Katha Fanselau für ihre freundliche Art, Hilfsbereitschaft und beeindruckendes Engagement beim letzten Wagenbau.
- ... Christoph Kaub als einzigem konstanten Mensagänger für bipy-Diskussionen und gefühlt 150 g verschiedener Goldedukte.
- ... Neda Kazeminejad dafür, dass sie mich nicht ein einziges Mal vergessen hat zu fragen, ob ich denn jetzt nicht mal auf den Balkon zum Trinken komme.
- ... Christoph Schoo, für seine nordisch-ruhige Art, Balkon- und Seminarraum-Abende sowie seine Hilfe bei kristallografischen und chemischen Problemen.
- ... David Schrader, für ein allzeit volles SPS und dafür, dass er eben der Schredder ist.
- ... Franziska Völcker für die gute Labornachbarschaft und Hilfe bei der Kaffee-Versorgung.
- ... Tessa Wagner, Silvia Hohnstein und Alexander Feyrer für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des BMBF Projektes.
- ... den Youngsters Tim Seifert, Nico Knöfel, Thomas Feuerstein und Benjamin Basler.
- ... Angie Pendl und Monika Kayas für die stets humorvolle und gute Zusammenarbeit, stete Hilfsbereitschaft sowie Hilfe in allen administrativen Angelegenheiten.
- ... Frau Helga Berberich, die ich mit zahlreichen schwierigen NMR-Messungen beauftragen musste, die sie stets hervorragend erledigt hat.
- ... Sibylle Schneider, für die vielen (oft frustrierenden) Kristallstrukturanalysen, Absorptionskorrekturen und generell ihre tolle und unersetzliche Arbeit im Arbeitskreis.
- ... Larissa Hartenstein, für die gute Zusammenarbeit im Labor, ihre ständige Hilfsbereitschaft und natürlich die Kristallstrukturanalysen.
- ... Petra Smie für die Massenspektren.

- ... Niklas Reinfandt für das tolle Engagement im Rahmen der Bachelorarbeit.
- ... Sebastian Kaufmann dafür, dass er trotz einem sehr gestresstem und nicht gerade hilfreichen Betreuer sehr gute Arbeit in seinem Vertiefer-Praktikum geleistet hat.
- ... Dr. Sergei Lebedkin für die Lumineszenzmessungen.
- ... allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ein super Arbeitsklima.
- ... allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, in welcher Form auch immer.
- ... meiner gesamten Familie.
- ... insbesondere meinen Eltern Gabriele und Joachim Schäfer, die mich immer bedingungslos mit aller Kraft unterstützt und mir alles mitgegeben haben, was man braucht um sich durch ein Studium und eine Promotion zu beißen. Ich kann mir gut vorstellen, dass das nicht immer einfach war. Ohne euch wäre ich niemals dahin gekommen, wo ich heute bin. Vielen, vielen Dank.
- ... meiner lieben Freundin Nadine Engel, die nicht nur diese Arbeit Korrektur gelesen hat (und das war anstrengend, da ich scheinbar eine unentdeckte Grammatik- und Rechtschreibschwäche habe). Während der letzten drei Jahre hatte sie großes Verständnis für mich und die Promotion, der viel gemeinsame Zeit zum Opfer gefallen ist (vor Allem abends). Vielen Dank dafür und dafür, dass wir uns so gut verstehen und mit dir einfach alles besser ist.