

Thorsten Werner

Untersuchungen zur Reaktivität an Komplexen später Übergangsmetalle

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Oktober 2011

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Januar 2006 und Oktober 2011 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. H. Prosenc durchgeführt.

Gutachter:

Prof. Dr. M. H. Prosenc

Prof. Dr. J. Heck

Tag der Disputation: 18. November 2011

*„ If more of us valued food and cheer and song
above hoarded gold,
it would be a merrier world. “*

THORIN II „OAKENSHIELD“, THE HOBBIT

by J. R. R. TOLKIEN

British scholar & fantasy novelist (1892 - 1973)

Danksagung

Zu allererst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Marc Heinrich Prosenc für die Überlassung dieses vielseitigen und interessanten Themas. Die Möglichkeit mich in so viele verschiedene Methoden einarbeiten zu dürfen, hat nicht nur meine Arbeit sehr bereichert. Ohne Deine fortwährende Betreuung, Diskussionsbereitschaft und Motivation wäre diese Arbeit in dieser Form sicherlich nicht entstanden.

Der ganzen Arbeitsgruppe PROSENC gilt ein besonderer Dank! Die unzähligen Doppelkopfrunden bei einem oder zwei Bier (auch ohne Doppelkopf!) haben mir eine unvergessliche Zeit in der „AC“ bereitet. Ohne euch, Annika, Bernhard, Hendrik, Henning, Jin, Jan-Peter, Maike und Timo, hätte ich es nicht bisher hierher geschafft.

Ich bedanke mich auch bei meinen Praktikanten, die erfolgreich oder weniger erfolgreich an den Ergebnissen dieser Arbeit mitgewirkt haben. Ich hoffe ein guter Lehrmeister gewesen zu sein. Besonders hervorheben möchte ich Ivo Sarac, der gleich zwei Praktika bei mir absolviert hat und bei meinen Nickel(I)-Schülerinnen, Tabea Buban und Yvonne Cwielong, die sich über drei Jahre lang mit mir herumgeplagt haben: Jetzt kommt der Teil C!

Der Röntgenabteilung, insbesondere Isabelle Nevoigt, danke ich für die Bereitschaft schnell und unkompliziert mir Messzeit bereitzustellen. Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich für die Hilfen beim Lösen einiger Kristallstrukturen. Jan-Peter Klöckner danke ich für die großzügige Hilfe bei der Messung der hochaufgelösten Weitwinkeldatensätze und der Erstellung der daraus erhaltenen Analysen. Thomas Schuld danke ich bei der Hilfe mit der CV. Der NMR-Abteilung danke ich für die Diskussionsbereitschaft und freundliche Erstellung der „gewünschten“ NMR-Spektren. Der zentralen Elementanalytik und der MS-Abteilung danke ich ebenfalls.

Jan-Philipp Werner danke ich für die umfangreiche Hilfe beim Aufbau und Betrieb des „HPC-Kellers“.

Für die Durchsicht der Manuskripte, auch in letzter Sekunde, bedanke ich mich bei Annika Frank, Marie-Noëlle Biemer, meiner Mutter und Maraike Tonzel.

Für die Unterstützung während all' meiner Studienabschnitte bis zum Ende dieser Arbeit sowohl finanziell als auch ideell danke ich meiner Familie und meiner Mutter ganz besonders.

Und ich danke vor allem meinem Kuschel!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	H
1. Einleitung	1
1.1. Erneuerbare Energien und Ressourcen	1
1.2. Nickel	2
1.3. Phosphane	3
1.4. Aufgabenstellung	4
2. Untersuchungen zur Darstellung von Methanol	5
2.1. Methanol als Treib- und Rohstoff	5
2.1.1. Produktion und Verwendung von Methanol	5
2.1.2. Entwicklung der Methanol-Katalysatoren	6
2.1.3. Homogene Methanol-Katalysatoren	7
2.2. Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid	11
2.2.1. Umsetzung von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)] mit Kohlenstoffmonoxid	11
2.2.2. Umsetzungen von [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]	15
2.2.3. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin als alternativer Ligand	16
2.2.4. Umsetzung der Nickelkomplexe mit Synthesegas	18
2.2.5. Untersuchungen an <i>tert</i> -Butylisonitril-Komplexen	19
2.3. Zusammenfassung und Ausblick	31
3. Berechnungen zur Methanolkatalyse	35
3.1. Grundlagen zu den Rechenverfahren	35
3.1.1. Wellenfunktionstheorie	35
3.1.2. HARTREE-FOCK-Verfahren	35
3.1.3. MØLLER-PLESSET-Verfahren zweiter Ordnung	36
3.1.4. Dichtefunktionaltheorie	37
3.1.5. Ermittlung von Übergangszuständen	39
3.1.6. Verwendete Software	40
3.1.7. Anwendung der quantenchemischen Verfahren	40
3.2. Untersuchungen zur Hydrierung von CO an Tetracarbonylhydridorhodium(I) .	41
3.2.1. Untersuchtes System	41
3.2.2. Vergleich mit DFT-Rechnungen	42
3.2.3. Ergebnisse	44
3.2.4. Zusammenfassung	49
3.3. Untersuchungen zur Hydrierung von CO an Tetrakistriphenylphosphaniridium(I)	50
3.3.1. Untersuchtes System	50
3.3.2. Verwendete Kombination aus DFT-Funktional und Basissatz	51
3.3.3. Ergebnisse	53
3.3.4. Zusammenfassung	64

3.4. Aufbau und Betrieb eines HPC-Clusters	65
3.4.1. Hintergrund	65
3.4.2. Aktueller Ausbau	67
3.4.3. Verwendete Software	68
3.4.4. GauSub-Skript	70
4. Ameisensäure als Wasserstoffspeicher	73
4.1. Grundlagen der Wasserstoffspeicherung	73
4.1.1. Wasserstoff als Energieträger	73
4.1.2. Stand der Technik	74
4.2. Ameisensäure als Speichermedium	76
4.2.1. Bekannte Systeme	76
4.2.2. Das PP ₃ -System	78
4.2.3. Ameisensäurezersetzung	79
4.3. Zusammenfassung	100
5. Elektronendichte von Nickel-Komplexen	103
5.1. Grundlagen zur Elektronendichte	103
5.1.1. Konzepte zur chemischen Reaktivität	103
5.1.2. Nicht-unschuldige Liganden	103
5.1.3. Statische Elektronendichte	105
5.1.4. BADERS Quantentheorie von Atomen in Molekülen	107
5.1.5. Fukui-Funktion	109
5.2. Kristallstrukturen	111
5.2.1. Darstellung der Nickel(II)-Komplexe	112
5.2.2. Reduktion der Nickel(II)-Komplexe	127
5.2.3. Oxidation der Nickel(II)-Komplexe	132
5.3. Vergleich der Nickel(II)-Strukturen	141
5.3.1. Vergleich der Bindungslängen und -winkel der NP ₃ -Nickel(II)-Komplexe	141
5.3.2. Vergleich der Bindungslängen und -winkel der PP ₃ -Nickel(II)-Komplexe	143
5.3.3. Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen NP ₃ - und PP ₃ - Komplexen	145
5.3.4. Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit literaturbekannten NP ₃ - und PP ₃ -Komplexen	148
5.4. Vergleich der unterschiedlichen Oxidationsstufen	152
5.4.1. Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen Nickel(I), Ni- ckel(II) und Nickel(III)	153
5.4.2. Ladungsanalysen nach R. S. MULLIKEN und J. CIOSLOWSKI	157
5.4.3. Multipolverfeinerung	158
5.4.4. Reduzierte und kondensierte Fukui-Funktion	160
5.4.5. Analyse der Elektronendichte nach der QTAIM	162
5.4.6. Cyclovoltammetrie	163
5.5. Zusammenfassung und Ausblick	165
6. Zusammenfassung	169
7. Summary	173

8. Experimenteller Teil	177
8.1. Verwendete Geräte und Chemikalien	177
8.1.1. Schlenktechnik	177
8.1.2. Verwendete Chemikalien	177
8.1.3. Trocknung der verwendeten Lösungsmittel	178
8.1.4. Trocknung der verwendeten NMR-Lösungsmittel	179
8.1.5. Verwendete Geräte	181
8.2. Darstellung der Liganden	184
8.2.1. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin	184
8.2.2. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan	185
8.3. Darstellung der NP ₃ -Komplexe	187
8.3.1. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (Verbindung 10)	187
8.3.2. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 23)	188
8.3.3. [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido-nitroso-nickel(II)] (Verbindung 20)	189
8.3.4. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] (Verbindung 17)	190
8.3.5. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid (Verbindung 24)	191
8.3.6. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 11)	192
8.3.7. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 12)	193
8.3.8. [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (Verbindung 25)	194
8.3.9. [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid (Verbindung 26)	195
8.3.10. [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 1)	195
8.3.11. Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)][tetranitrosonickelat(II)] (Verbindung 19)	197
8.3.12. [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishaftafluorophosphat (Verbindung 21)	198
8.3.13. [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishaftafluorophosphat (Verbindung 3)	199
8.4. Darstellung der PP ₃ -Komplexe	200
8.4.1. [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishaftafluorophosphat (Verbindung 6)	200
8.4.2. [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat (Verbindung 9)	202
8.4.3. Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] (Verbindung 18)	203
8.4.4. [Bis(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat (Verbindung 22)	204
8.4.5. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid (Verbindung 27)	205
8.4.6. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 13)	206

8.4.7.	[Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 28)	207
8.4.8.	[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid (Verbindung 29)	208
8.4.9.	[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 14)	210
8.4.10.	[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 15)	211
8.4.11.	[Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 8)	212
8.4.12.	[Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid (Verbindung 4)	214
8.4.13.	[Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 7)	215
8.4.14.	[Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (Verbindung 5)	216
8.4.15.	[Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (Verbindung 16)	217
8.4.16.	[Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 30)	219
8.4.17.	[<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat (Verbindung 2)	220
8.5.	Untersuchungen zur Reaktivität verschiedener Komplexe gegenüber kleinen Molekülen	221
8.5.1.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Kohlenstoffmonoxid	221
8.5.2.	Untersuchung zur Reaktivität von [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumtetrahydridoborat	222
8.5.3.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Synthesegas	223
8.5.4.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)] gegenüber Kohlenstoffmonoxid	224
8.5.5.	Untersuchung zur Reaktivität von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumtetrahydridoborat	225
8.5.6.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] und [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Ameisensäure in Schlenkkolben	226
8.5.7.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] und [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Ameisensäure im NMR-Röhrchen	227
8.5.8.	Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid	228
8.5.9.	Untersuchung zur Reaktivität von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumformiat	228
8.5.10.	Untersuchung zum Zerfall von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]	228

Literaturverzeichnis	229
Abbildungsverzeichnis	239
Tabellenverzeichnis	243
Anhang	I
A. NMR-Spektren	III
A.1. NMR-Spektren der Liganden	III
A.1.1. NMR-Spektren von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin	III
A.1.2. NMR-Spektren von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan	V
A.2. NMR-Spektren der NP ₃ -Komplexe	VII
A.2.1. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bromid	VII
A.2.2. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	VIII
A.2.3. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]chlorid	IX
A.2.4. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	X
A.2.5. NMR-Spektren von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	XI
A.2.6. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]nitrat	XII
A.2.7. NMR-Spektren von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishexafluorophosphat	XIII
A.3. NMR-Spektren der PP ₃ -Komplexe	XIV
A.3.1. NMR-Spektren von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat	XIV
A.3.2. NMR-Spektren von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat	XV
A.3.3. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bromid	XVI
A.3.4. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XVII
A.3.5. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]chlorid	XIX
A.3.6. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XX
A.3.7. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat	XXI
A.3.8. NMR-Spektren von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bromid	XXII
A.3.9. NMR-Spektren von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat	XXIII
A.3.10. NMR-Spektren von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XXIV

A.3.11. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat	XXV
A.3.12. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat	XXVII
A.3.13. NMR-Spektren von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XXVIII
A.3.14. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XXX
A.3.15. NMR-Spektren von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat	XXXI

B. IR-Spektren **XXXIII**

B.1. IR-Spektren der Liganden	XXXIII
B.1.1. IR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin	XXXIII
B.2. IR-Spektren der NP ₃ -Komplexe	XXXIV
B.2.1. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bromid	XXXIV
B.2.2. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	XXXV
B.2.3. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(I)]	XXXVI
B.2.4. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]chlorid	XXXVII
B.2.5. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	XXXVIII
B.2.6. IR-Spektrum von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat	XXXIX
B.2.7. IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]nitrat	XL
B.2.8. IR-Spektrum von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishexafluorophosphat	XLI
B.3. IR-Spektren der PP ₃ -Komplexe	XLII
B.3.1. IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat	XLII
B.3.2. IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat	XLIII
B.3.3. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bromid	XLIV
B.3.4. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat	XLV
B.3.5. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XLVI
B.3.6. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]chlorid	XLVII
B.3.7. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	XLVIII
B.3.8. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat	XLIX

B.3.9. IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bromid	L
B.3.10. IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat	LI
B.3.11. IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	LII
B.3.12. IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat	LIII
B.3.13. IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	LIV
B.3.14. IR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat	LV
B.3.15. IR-Spektrum von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat	LVI
C. Daten der Kristallstrukturen	LVII
C.1. Kristallographische Daten der NP ₃ -Komplexe	LVII
C.1.1. Kristallographische Daten von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (10)	LVII
C.1.2. Kristallographische Daten von [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)chlorido-nitroso-nickel(II)] (20)	LIX
C.1.3. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] (17)	LXI
C.1.4. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat (12)	LXII
C.1.5. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (11)	LXVII
C.1.6. Kristallographische Daten von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (1)	LXIX
C.1.7. Kristallographische Daten von Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)][tetranitrosonickelat(II)] (19)	LXX
C.1.8. Kristallographische Daten von [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat (21)	LXXII
C.1.9. Kristallographische Daten von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishexafluorophosphat (3)	LXXXVI
C.2. Kristallographische Daten der PP ₃ -Komplexe	LXXXVII
C.2.1. Kristallographische Daten von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat (9)	LXXXVII
C.2.2. Kristallographische Daten von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (13)	LXXXII
C.2.3. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (14)	LXXXIV
C.2.4. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (15)	LXXXVI
C.2.5. Kristallographische Daten von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (8)	LXXXIX
C.2.6. Kristallographische Daten von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (7)	XCI

C.2.7. Kristallographische Daten von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (16)	XCIII
C.2.8. Kristallographische Daten von [<i>tert</i> -Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat (2)	XCIV
C.2.9. Kristallographische Daten von Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] (18)	XCVII
C.2.10. Kristallographische Daten von [Bis(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat (22)	XCIX
D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte	CIII
D.1. Berechnete Geometrien des Systems [HRh(CO) ₄]	CIII
D.2. Berechnete Geometrien des Systems [Ir(PMe ₃) ₄] ⁺	CV
D.3. Quellcode vom Skript „gauSub“	CXIV
E. Übersicht der Verbindungen	CXXIII
F. Gefahrenmerkmale relevanter Gefahrstoffe	CXXVII
G. Persönliches	CXXXIII

Abkürzungsverzeichnis

3-21G	Basissatz mit zwei ζ -Funktionen (engl. split-valence double ζ basisset)	CO/H₂	Synthesegas aus $\frac{1}{3}$ CO und $\frac{2}{3}$ H ₂
6-311G(d,p)	Basissatz mit drei ζ - und Polarisations-Funktionen (engl. split-valence triple ζ polarised basisset)	CV	Cyclovoltammetrie
Ac-d₆	Hexadeutero-Aceton	δ	chemische Verschiebung (δ -Skala) gegenüber einem Standard
Äq	Äquivalente	DCM	Dichlormethan
aug-cc-pVQZ	korrelationskonsistenter Basissatz mit vier ζ -, Polarisations- und diffusen Funktionen für die Valenzelektronen	DFT	Dichtefunktionaltheorie
Alox	Aluminiumoxid	DMF	N,N-Dimethylformamid
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)	DMFC	Methanol-Brennstoffzelle (engl. direct methanol fuel cell)
B3LYP	B3LYP-Funktional, ein Hybrid-DFT-Funktional mit HF-Verfahren-Austausch	DMSO	Dimethylsulfoxid
BP86	BP86-Funktional, ein DFT-Funktional	CHN-Analyse	Verbrennungsanalyse der Elemente Kohlen-, Wasser- und Stickstoff (auch Elementaranalyse)
BSE	Basissatz-Webseiten am EMSL (engl. basisset exchange)	χ	Elektronegativität
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (engl. basisset superposition error)	ESI	MS-Elektronenspray-Ionisierungsverfahren (engl. electro spray ionisation)
^tBu	<i>tert</i> -Butyl	Et₂O	Diethylether
C₁-Chemie	Chemie auf Basis von C ₁ -Molekülen wie CO, CO ₂ , CH ₄ und MeOH	EtOH	Ethanol
cc-pVTZ	korrelationskonsistenter Basissatz mit drei ζ - und Polarisations-Funktionen für die Valenzelektronen	FAB	MS-Ionisierungsverfahren mit schnellen Atomen (engl. fast atom bombardment)
cc-pVQZ	korrelationskonsistenter Basissatz mit vier ζ - und Polarisations-Funktionen für die Valenzelektronen	FCI	vollständige Konfigurationswechselwirkung (engl. full configuration interchange)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	FTIR	Infrarotspektroskopie mittels Michelson-Interferometer
CH₄	Methan	E_h	Hartree ($2,625\,501 \cdot 10^6$ J · mol ⁻¹)
		ⁿHex	<i>n</i> -Hexan
		HF-Verfahren	HARTREE-FOCK-Verfahren
		HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
		HPC	Hochleistungsrechnen (engl. high performance computing)

HSAB	Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (engl. Hard and Soft Acids and Bases)	MTO	Methanol-zu-Olefin-Verfahren (engl. methanol-to-olefins)
IAM	Independent Atom Model	μ	chemisches Potential
IR	Infrarot-Spektroskopie	NEt₃	Triethylamin
IRC	intrinsische Reaktionskoordinate (engl. intrinsic reaction coordinate)	NMR	magnetische Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
IUCr	INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY	¹H-NMR	Proton-NMR
J	Kopplungskonstante	²H-NMR	Deuterium-NMR
KS-Orbitale	KOHN-SHAM-Orbitale	¹³C-NMR	¹³ Kohlenstoff-NMR
LANL2	Effektive Kernpseudopotentiale am LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY entwickelt (Version 2)	³¹P-NMR	³¹ Phosphor-NMR
LANL2DZ	Basissatz mit zwei ζ -Funktionen für die Valenzelektronen und den LANL2-Potentialen	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
LANL2TZ	Basissatz mit drei ζ -Funktionen für die Valenzelektronen und den LANL2-Potentialen	NN₃	Tris(2-(diphenylamino)ethyl)-amin
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (engl. linear combination of atomic orbitals)	NP₃	Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl. lowest unoccupied molecular orbital)	pa	<i>pro analysi</i>
LSD	lokale Spindichte (engl. local spin density)	PBEPBE	PBEPBE-Funktional, auch PBE1PBE, ein DFT-Funktional
Me	Methyl	Ph	Phenyl
MOF	Metall-organische Gerüstverbindung (engl. metal-organic framework)	ϕ	Atomorbital bzw. Spinorbital
MO	Molekülorbital	Ψ	Gesamtwellenfunktion
M	molare Masse	PP₃	Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan
Molsieb (3 Å)	Molekularsieb mit einer Porengröße von 3 Å	PP_{3E}	Tris(2-(diethylphosphano)ethyl)-phosphan
MP2-Verfahren	MØLLER-PLESSET-Verfahren zweiter Ordnung	PES	Potentialhyperfläche (engl. potential energy surface)
MP4-Verfahren	MØLLER-PLESSET-Verfahren vierter Ordnung	ppm	parts per million (10 ⁻⁶)
MS	Massenspektrometrie	Py	Pyridin
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether	QST2-Verfahren	Verfahren zur Ermittlung eines TS aus Edukt und Produkt
MTG	Methanol-zu-Kraftstoff-Verfahren (engl. methanol-to-gasoline)	QST3-Verfahren	Verfahren zur Ermittlung eines TS aus Edukt, geratetem TS und Produkt
		QTAIM	Quantentheorie von Atomen in Molekülen (engl. quantum-theory of atoms in molecules)
		ρ	Elektronendichte, genauer Ladungsdichte
		RDS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (engl. rate determining step)

RS	Ruhezustand (engl. resting state)	TON	Umsatzzahl (engl. turnover number)
RT	Raumtemperatur (298 K)	TS	Übergangszustand (engl. transition state)
SCF	selbstkonsistentes Feld (engl. self-consistent field)	UV/Vis	UV/Vis-Spektroskopie im Bereich ultravioletter und sichtbaren Lichts
SGE	Warteschlangensystem (engl. Sun Grid Engine)	VE	Valenzelektronen
SPE	Einzelpunktenergie (engl. single point energy)	WFT	Wellenfunktionstheorie
STQN	Methode zum Finden eines TS (engl. stationary quasi Newton)	\vec{x}	Ortsvektor Elektron; einschließlich Spinkoordinaten
S	Summenformel	XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffractometry)
TFA	Trifluoressigsäure	ZPE	Nullpunktschwingungsenergie (engl. zero-point energy)
THF	Tetrahydrofuran		
TOF	Umsatzrate oder Wechselzahl (engl. turnover frequency)		

1. Einleitung

1.1. Erneuerbare Energien und Ressourcen

Die zur Neige gehenden fossilen Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle stellen ein wichtiges Problem der Menschheit im 21. Jahrhundert dar. Auch wenn das Ende der fossilen Rohstoffe nicht klar zu definieren ist, so ist in Zukunft mit steigenden Rohstoffpreisen zu rechnen. Gerade Erdöl wird nicht nur als Energieträger z. B. in Form von Benzin genutzt, sondern stellt einen wichtigen Rohstoff für die chemische Industrie dar.^[1,2] Im Rahmen der UN-Klimakonferenzen hat sich die Staatengemeinschaft außerdem auf das sogenannte Zwei-Grad-Ziel geeinigt. Dafür sollen die Emissionen an Treibhausgasen so stark verringert werden, dass die anthropogene Erwärmung der Erde maximal 2 °C beträgt.^[3] Das Verbrennungsprodukt fossiler Rohstoffe, Kohlenstoffdioxid (CO₂), gilt als wichtiger Beitrag zu den Treibhausgasen.^[4]

Ein viel diskutierter Ansatz bei der Bewältigung dieser Probleme ist die Wasserstoffwirtschaft. Diwasserstoff (H₂) ist ein (nahezu) überall verfügbarer Rohstoff, da Diwasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser (H₂O) gewonnen werden kann. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht ausschließlich Wasser. Durch Einsatz von H₂ in Brennstoffzellen steht ein sauberer Energieträger zur Verfügung, der sich direkt in Strom umwandeln lässt.

Ein großes Problem der Wasserstoffwirtschaft ist die Speicherung des Energieträgers. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften lässt sich Diwasserstoff weder leicht verflüssigen noch gut komprimieren, so dass die Speicherung von H₂ ein wichtiges Problem darstellt. Die Frage des besten Speichersystems von H₂ ist bislang noch nicht geklärt und ist Gegenstand intensiver Forschung.^[5]

Diwasserstoff stellt außerdem kein Rohstoff für die chemische Industrie dar, da sich aus ihm keine Kohlenstoffprodukte gewinnen lassen. H₂ wird ausschließlich zur Hydrierung von Mehrfachbindungen verwendet.

Eine mögliche Alternative zur Wasserstoffwirtschaft ist die Methanolwirtschaft. Methanol (MeOH) gehört zur Gruppe der C₁-Bausteine und lässt sich somit nicht nur als Treibstoff und Energieträger sondern auch als Rohstoff einsetzen.^[6] In der US-amerikanischen Motorsportserie INDYCAR wurde seit den 1960er Jahren Methanol als Treibstoff verwendet und erst im Jahre 2007 durch Ethanol ersetzt. Auch ein Einsatz in derzeitigen OTTO-Motoren im Rahmen einer Übergangslösung scheint möglich.^[7]

Die Entwicklung von Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) wurde in den letzten Jahren voran getrieben, dadurch lässt sich die Bildung von Stickoxiden vermeiden, die bei normalen Verbrennungsprozessen entstehen.^[8] So stellte TOSHIBA Notebook-Prototypen mit einer DMFC vor, um die Nutzungsdauer der Notebooks ohne Stromzufuhr verlängern zu können.^[9]

Schon jetzt stellt Methanol eines der wichtigsten Produkte der chemischen Industrie dar mit einer Weltjahresproduktion von etwa 45 Mt.^[10] Methanol wird dabei in ganz verschiedenen Bereichen der chemischen Industrie eingesetzt, z. B. in der Kunststoffchemie, Düngemittelchemie oder Treibstoffchemie.

Die Synthese von Methanol birgt jedoch ein großes Potential an Verbesserungen. So werden hohe Temperaturen ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Drücke ($> 50\text{ bar}$) benötigt, so dass eine dezentrale Produktion unwirtschaftlich ist.^[11,12] Daher ist die Produktion von Methanol derzeit auf großtechnische Anlagen beschränkt und das nötige Synthesegas wird aus fossilen Rohstoffen wie Kohle gewonnen.

Bei der Umstellung auf erneuerbare Energien und Ressourcen ist Dezentralisierung ein wichtiges Thema. Biogasanlagen können neben Methan auch Synthesegas herstellen, so dass Biogas ein möglicher Ersatz für fossiles Synthesegas ist. Sowohl ökonomisch als auch ökologisch ist der Transport der Rohstoffe von Biogasanlagen wie z. B. Dung oder Pflanzenreste zu zentralen Anlagen nicht sinnvoll. Biogasanlagen können nur konkurrenzfähig sein, wenn diese dezentral „in jedem Dorf“ installiert werden können.^[13]

Somit stellt die Optimierung der Methanolsynthese hinsichtlich kleiner, effizienter Anlagen einen wesentlichen Beitrag dar. Eine Möglichkeit zur Optimierung stellen homogene Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen dar.

1.2. Nickel

Reaktionen verlaufen über einen Übergangszustand (TS). Dieser TS kann dabei „symmetrieverboten“ sein, so dass dieser Zustand durch thermische Anregung nicht erreichbar ist. Die Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators ermöglicht die Umgehung eines solchen verbotenen TS. Der Katalysator kann unter Einbeziehung seiner d -Orbitale die Symmetrie des Übergangszustands ändern und diesen somit einer thermischen Anregung zugänglich machen. Bei der Entwicklung eines Katalysators sollten daher eben diese Symmetrieeigenschaften genutzt werden. Die Koordination der Edukte an einen Übergangsmetallkatalysatoren kann außerdem Eigenschaften der Edukte ändern und diese so einer Reaktion zugänglich machen.^[14]

Wichtige Eigenschaften des zu wählenden Metallzentrums für einen Katalysator sind die Oxophilie und Carbophilie des Metallzentrums sowie seine Elektronegativität (χ). Frühe Übergangsmetalle wie Titan sind besonders oxophil. Die Bildung einer Metall-Sauerstoff-Bindung ist bevorzugt. Dagegen sind späte Übergangsmetalle wie die Platinmetalle eher carbophil und

bevorzugen eine Metall-Kohlenstoff-Bindung.^[15] Für Reaktionen an Kohlenstoffatomen sind daher späte Übergangsmetalle gegenüber frühen bevorzugt.

Die Platinmetalle werden in der chemischen Industrie häufig als Katalysatoren eingesetzt.^[16-19] Ihre hohen Preise begrenzen aber den Einsatz solcher Katalysatoren auf Spezialanwendungen oder auf Katalysatoren mit sehr hoher Aktivität. So kostet Platin derzeit etwa 3000 mal so viel wie Nickel und Palladium immerhin 1000 mal so viel (Stand August 2011).^[20] Für großtechnische Anwendungen wird als Ersatz der Platinmetalle häufig auf die günstigeren Metalle der ersten Übergangsmetallreihe ausgewichen. Nickel ist außerdem ein besonders elektronegatives Metall: In der PAULING-Skala der χ gehört Nickel ($\chi = 1,91$) zu den elektronegativeren Metallen (Sc 1,1, Au 2,4), während es in der ALLRED-ROCHOW-Skala mit $\chi = 1,75$ das elektronegativste Übergangsmetall neben Kupfer ist.^[21] Der geringe Elektronegativitätsunterschied zwischen Nickel und Kohlenstoff sollte daher für eine Bindungssituation mit vornehmlich kovalentem Charakter sorgen.

1.3. Phosphane

Die Eigenschaften eines Metallkomplexes werden nicht nur durch das Metallzentrum bestimmt sondern auch durch die Liganden. Durch Einsatz vielfältiger organischer Gruppen am Phosphoratom lassen sich sehr variable Phosphanliganden darstellen. Auch die Verknüpfung zweier Phosphanliganden zu einem Chelatliganden über eine Alkyl- oder Arylbrücke ist möglich. Für Phosphanliganden führte C. A. TOLMAN den Bisswinkel ein, der die Größe des koordinierenden Liganden beschreibt. Er konnte zeigen, dass die Eigenschaften der Phosphanliganden vom Bisswinkel abhängig sind.^[22] Einzählige Phosphanliganden wie PMe_3 oder PPh_3 werden gerne modellhaft für Phosphanliganden in Reaktionsstudien eingesetzt.^[19,23-25] Zwei

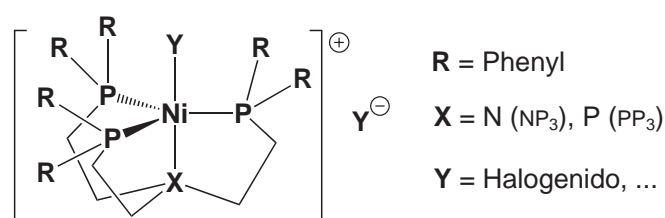


Abbildung 1.1.: Gewünschte bzw. erzwungene Geometrie der NP_3 - und PP_3 -Nickel-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden.

mehrzählige Phosphanliganden, Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3) und Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP_3) wurden seit 1968 von L. SACCONI et al. verwendet, um die Bildung eines Acylkomplexes ausgehend von einem Methylkomplex und Kohlenstoffmonoxid (CO) als strukturanaloges Modell einer *CO-Dehydrogenase* zu untersuchen.^[25,26] Mit dem Analogon NS_3 als Nickelligand wurde die Aktivität einer *Acetyl-Coenzym A Synthase* im

Hinblick auf eine *CO-Dehydrogenase* nachvollzogen.^[25,27] N. A. ECKERT et al. nutzten Methyl-PP₃-Komplexe ebenso für ein Modell einer *Acetyl Coenzym A Synthase*.^[28] D. L. DuBois et al. verwendeten PP₃-Komplexe für die elektrochemische Reduktion von CO und CO₂.^[29,30] Durch die Kombination von vier Phosphoratomen, im Falle des PP₃, mit einem zentralen Phosphoratom an dem die drei weiteren Phosphoratome durch Ethylenbrücken gebunden sind, kann der Ligand eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Zentralatom erzwingen, siehe Abbildung 1.1. Für das NP₃ gilt Analoges, wobei das Stickstoffatom die Rolle des zentralen Phosphoratoms einnimmt. Mit beiden Liganden wird eine (fünfte) Koordinationsstelle am Zentralmetall dabei nicht vom Chelatliganden abgedeckt und ist variabel und (Ligandenaustausch-) Reaktionen zugänglich.

1.4. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Nickel(II)-NP₃-Komplexe und Nickel(II)-PP₃-Komplexe auf ihre Eignung als Katalysatoren in unterschiedlichen Anwendungen untersucht werden. Auch sollte ein möglicher Einfluss der Oxidationsstufe des Metallzentrums auf die Reaktivität der Komplexe betrachtet werden. Die experimentellen Betrachtungen sollten durch quantenchemische Rechnungen begleitet werden.

2. Untersuchungen zur Darstellung von Methanol

2.1. Methanol als Treib- und Rohstoff

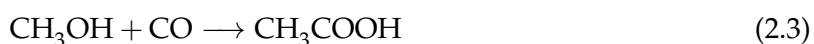
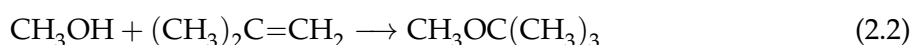
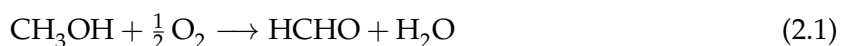
2.1.1. Produktion und Verwendung von Methanol

In den letzten Jahren ist der Ölpreis stark angestiegen. Der Gesamtbedarf an Öl wächst derzeit rasant weiter, da Schwellenländer, wie China oder Indien, ein hohes Wirtschaftswachstum haben und der Individualverkehr dort zunimmt.^[1] Die mit der Verbrennung von fossilen Energieträgern einhergehende Freisetzung von Kohlenstoffdioxid führt zum Treibhauseffekt. Die daraus resultierende globale Erwärmung soll begrenzt werden und damit auch die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid.^[3]

G. A. OLAH schlug die Etablierung einer Methanolwirtschaft statt einer Wasserstoffwirtschaft vor, da seiner Meinung nach Methanol ein besserer Energieträger und Rohstoff als Wasserstoff ist.^[6] Dieser viel diskutierte und viel versprechende Ansatz für eine erdölfreie Rohstoff- und Energieversorgung sieht die Verwendung von Methanol als Erdölersatzstoff vor.^[31,32]

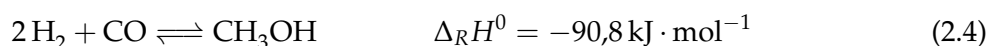
Methanol lässt sich sowohl als Energieträger als auch als Rohstoff in der chemischen Industrie einsetzen. Als Energieträger kann Methanol direkt in derzeitigen OTTO-Motoren eingesetzt werden und so eine Übergangslösung zu einer erdölfreien Energieversorgung darstellen.^[7] Andererseits werden Brennstoffzellen entwickelt, die Methanol direkt einsetzen können: die Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Der Einsatz von DMFC führt zur Vermeidung unerwünschter Verbrennungsprodukte (z. B. Stickoxide). Als Reaktionsprodukte entstehen ausschließlich Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Ein weiterer Vorteil der DMFC ist die direkte Gewinnung von Strom als Energieträger.^[8]

Die sogenannte C₁-Chemie basiert u. a. auf Methanol als Rohstoff. Methanol kann für die Synthese von Estern, Ethern, Olefinen etc. eingesetzt werden.^[10]



Der Hauptteil (ca. ein Drittel) des produzierten Methanols wird zu Formaldehyd oxidiert (s. Gl. 2.1). Die säurekatalysierte Veretherung zum MTBE stellt den zweitwichtigsten Abnahmeprozess von Methanol dar (s. Gl. 2.2). Dieser Ether wird z. B. als Antiklopfmittel eingesetzt.

Des Weiteren wird Essigsäure im MONSANTO-Verfahren aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid gewonnen (s. Gl. 2.3). Für die in der Kunststoffindustrie wichtigen Produkte Methylmethacrylat und Dimethylterephthalat wird auf Methanol als Rohstoff zurückgegriffen. Weitere wichtige Prozesse sind die Umwandlung von Methanol in diverse Methanderivate wie Methanthiol oder Methylamine. Als Kraftstoff wird etwa ein Zehntel des produzierten Methanol verwendet. Dabei wird das Methanol direkt eingesetzt, mittels MTG-Verfahren umgewandelt oder zur Methylierung von Biodiesel verwendet. Inzwischen wird auch das MTO-Verfahren wieder eingesetzt, um aus Methanol Olefine und Aromaten zu gewinnen.^[10]



Der größte Anteil der weltweiten Produktion an Methanol wird aus Synthesegas (CO/H_2), einem Gasgemisch aus einem Drittel CO und zwei Dritteln H_2 , produziert (s. Gl. 2.4). Bei dieser Reaktion werden große Mengen Energie frei ($-90,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), jedoch müssen die Edukte unter hohen Temperaturen ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) und bei hohen Drücken (50 bar) zur Reaktion gebracht werden.^[33] In den vergangenen Jahren wurden weltweit neue Reaktoren für Methanol installiert, so dass in den letzten Jahren die Auslastung kontinuierlich gesunken ist (von 80 % auf 63 %). Die Produktion ist jedoch von etwa 32 Mt im Jahre 2004 auf etwa 45 Mt im Jahre 2010 gestiegen. Getrieben wird diese gestiegene Produktion von dem ansteigenden Bedarf an Methanol als Kraftstoff.^[10]

Die Produktion von Methanol ist derzeit stark abhängig von der Nutzung fossiler Quellen, daher ist auch Methanol nicht per se ein „grüner“ Roh- oder Treibstoff, wie dies auch für Diwasserstoff (H_2) in Kapitel 4.1.1 diskutiert wird. Das Synthesegas wird dabei derzeit überwiegend aus fossilen Rohstoffen insbesondere Erdgas und Kohle gewonnen.^[10] Jedoch werden regenerative Quellen von CO/H_2 , u. a. Biogasreaktoren, entwickelt und der Einsatz von CO_2 (z. B. aus der Luft) und H_2 als Edukte für Synthesegas diskutiert (s. Gl. 2.6).^[6]

2.1.2. Entwicklung der Methanol-Katalysatoren

Ausgehend von L. MONDS Entdeckung des Tetracarbonylnickels ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) im Jahre 1890 stellte P. SABATIER fest, dass feinstverteiltes Nickel ein hochreaktiver Katalysator für die Hydrierung organischer Verbindungen darstellt.^[19] In den 1920er Jahren wurde von F. FISCHER und H. TROPSCH in Deutschland die *Fischer-Tropsch-Synthese* entwickelt, mit welcher sich die sogenannte Kohleverflüssigung durchführen lässt. In die gleiche Zeit fällt auch die Entwicklung eines Katalysators für die Methanolsynthese von A. MITTASCH im Jahre 1923 bei der BASF. Erstmals konnte Methanol in einem großtechnischen Prozess unter Verwendung von ZnO und Cr_2O_3 als heterogenen Katalysator dargestellt werden.^[34]

Die Entwicklung der Methanolsynthese ist seit dem vorangeschritten: Heutzutage wird meist der LURGI-Methanolsyntheseprozess verwendet, welcher von ICI und LURGI entwickelt wurde. Beim LURGI-Prozess wird ein Kupfer-Zink-Aluminiumoxid-Gemisch als heterogener Ba-

siskatalysator eingesetzt, an dem das Synthesegas im Reaktor reagiert. Dadurch konnten die Temperatur und der Druck von ca. 380 °C und 300 bar (1. Katalysatorgeneration) auf 200 °C und 50 bar (aktuelle Technik) reduziert werden.

A. Y. ROSOVSKY et al. und G. C. CHINCHEN et al. konnten durch ihre Studien nachweisen, dass während der Reaktion CO₂ und H₂O als Cokatalysator eine wichtige Rolle spielen.^[11,12,35–40] Ausgehend von dieser Beobachtung soll die Wassergasverschiebungsreaktion (s. Gl. 2.5) für die Methanolsynthese entscheidend sein, so dass an den heterogenen Katalysatoren gar nicht CO mit H₂ hydriert wird, sondern Kohlenstoffdioxid hydriert wird (s. Gl. 2.6).

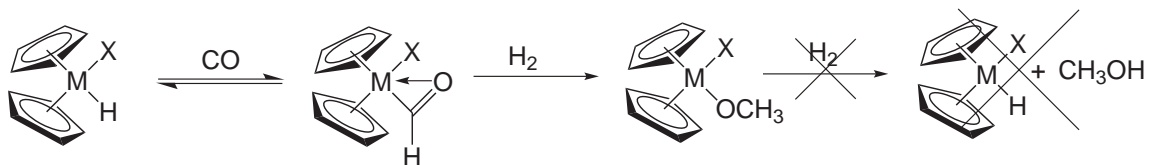


Während die erste Reaktion, die Wassergasverschiebungsreaktion, jedoch sehr langsam abläuft, ist die Hydrierung von CO₂ ein schneller Prozess. Die Beteiligung von CO₂ und Wasser konnte somit nur aus Reaktionsparametern abgeleitet werden.

2.1.3. Homogene Methanol-Katalysatoren

Während heterogene Katalysatoren für großtechnische Prozesse seit Jahrzehnten entwickelt und eingesetzt werden, ist die Entwicklung von homogenen Katalysatoren noch nicht weit fortgeschritten. Homogen katalysierte Reaktionen als großtechnische Prozesse sind erst im Jahre 1938 durch O. ROELEN entwickelt worden, während viele bekannte, großtechnische Verfahren schon deutlich früher mit heterogenen Katalysatoren etabliert wurden.^[19,41]

Entscheidende Vorteile von homogenen Katalysatoren sind deren meist deutlich höhere Selektivitäten. Außerdem lassen sich die Katalysezyklen an homogenen Katalysatoren meist deutlich einfacher beobachten, da die homogenen Katalysatoren eine definierte Zusammensetzung haben. Durch Struktur-Eigenschaft-Beziehungen lassen sich aus den ermittelten Katalysezyklen die Katalysatoren optimieren. Der Transport der Reaktionswärme, insbesondere exothermer Reaktionen, ist bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren über das Reaktionsmedium deutlich einfacher als die Kühlung der Oberflächen heterogener Katalysatoren.^[19]



M = Zr, X = Cl Floriani, Bercaw 1978
M = Th, X = OR Marks 1981

Abbildung 2.1.: Reaktionspfad früher Übergangsmetallkomplexe.

Für die homogenkatalysierte Methanol-Synthese wurden verschiedene Modellsysteme untersucht. Neben vielversprechenden Ansätzen von A. E. SHILOV et al. und R. A. PERIANA et al. Methan selektiv zu Methanol zu oxidieren,^[18,42] welche in Kapitel 5 diskutiert werden, konnten J. E. BERCAW, C. FLORIANI, T. J. MARKS et al. mehrere Hydrido-Metallocen-Komplexe mit Kohlenstoffmonoxid umsetzen. Sie erhielten dabei den entsprechenden Formylkomplex in einer schnellen Reaktion, siehe Abbildung 2.1. Auf Grund der schwachen Wechselwirkung zwischen Carbonylliganden und d⁰-Metallen (Fehlen einer π -Rückbindung) kann sich vermutlich kein starker Hydrido-Carbonyl-Komplex bilden. Dies begünstigt die Bildung des Formylkomplexes da der Bruch der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung im Carbonylligand den größten Energiebeitrag bei der Bildung eines Formylkomplexes darstellt, siehe Abbildung 2.4. Jedoch können diese Komplexe nicht weiter mit Wasserstoff zum Hydridokomplex und Methanol hydriert werden. Die hohe Oxophilie der frühen Übergangsmetallzentren führten zu sehr stabilen Methoxidokomplexen.^[15,43–47]

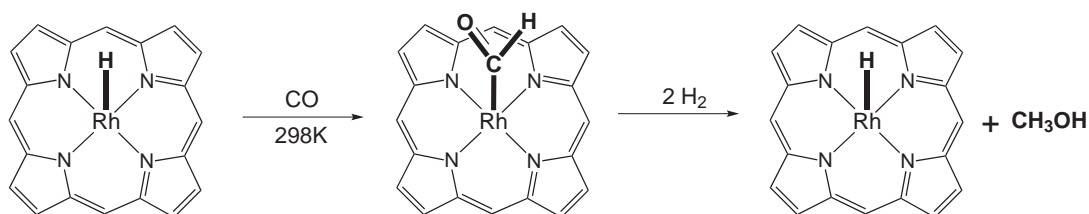


Abbildung 2.2.: Gleichgewicht des Hydrido-Porphyrino-Rhodium-Systems.

Anknüpfend an die genannten Arbeiten konnten B. B. WAYLAND et al. die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid zu einem Formylkomplex an Hydrido-Porphyrino-Rhodium-Systemen beobachten, siehe Abbildung 2.2.^[48] Auf Grund des Fehlens einer freien Koordinationsstelle kann der Carbonylligand nur schwach an das Metallzentrum gebunden werden, so dass die Bildung des Formylkomplexes thermodynamisch begünstigt wird. Im Gegensatz zu den Metallocenkomplexen lässt sich der Formyl-Porphyrino-Rhodium-Komplex weiter hydrieren und als Produkt Methanol erhalten, siehe Abbildung 2.2.^[49–51]

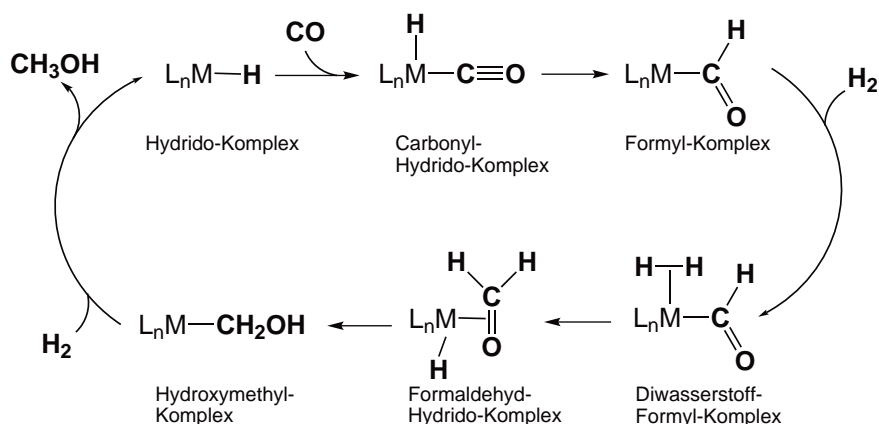


Abbildung 2.3.: Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid.

Aus Studien zu Mechanismen der *Fischer-Tropsch-Synthese* konnte auch ein Mechanismus für die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid abgeleitet werden, siehe Abbildung 2.3.^[52] D. L. THORN untersuchte Iridium- PMe_3 -Komplexe als Modellsystem und konnte alle Zwischenprodukte, die aus diesem Katalysezyklus folgen, aus verschiedenen Edukten darstellen, dies bekräftigte den postulierten Zyklus. Jedoch gelang es ihm nicht, die Insertion von Kohlenstoffmonoxid in eine Wasserstoff-Iridium-Bindung zu beobachten. Aus den experimentellen Beobachtungen ergibt sich, dass die Bildung eines Metall-Formyl-Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) sein sollte.

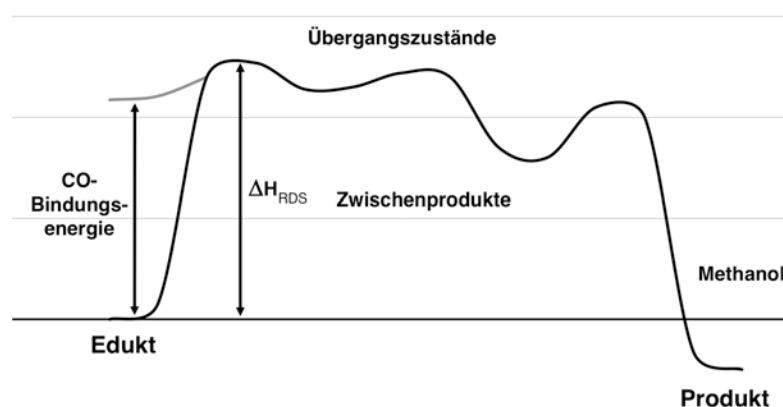


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des Energieverlaufs bei der Methanolsynthese. Energie der CO-Bindung in grau.

Im Jahre 1998 berechneten U. PIDUN und G. FRENKING die Bildungsenthalpie eines Formylkomplexes am Modellsystem Tetracarbonylhydridorhodium(I) ($[\text{HRh}(\text{CO})_4]$) mit $+138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für das Modellsystem stellte sich dieser Schritt als geschwindigkeitsbestimmend heraus, der TS ähnelt stark dem Formylkomplex, siehe Abbildung 2.4.^[53] In späteren Kapiteln wird mittels quantenchemischer Rechenverfahren genauer auf das Modellsystem $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ (Kapitel 3.2) und das Modellsystem $[\text{HIr}(\text{PMe}_3)_3]^+$ (Kapitel 3.3) eingegangen.

Durch den Einsatz von Spin-frustrierten Systemen konnte eine heterolytische Bindungsspaltung von H_2 beobachtet werden.^[54] Diese Beobachtung machte sich J. E. BERCAW et al. im Jahre 2010 zu nutze, um verschiedene Übergangsmetallformylkomplexe unter Beteiligung einer Lewisäure bei milden Bedingungen zu synthetisieren.^[55] Eine Hydrierung der erhaltenen Formylkomplexe gelang jedoch nicht.

Aus diesen literaturbekannten Beispielen der Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid lässt sich gut ableiten, dass für eine erfolgreiche Synthese von Methanol späte, meist carbophile Übergangsmetallkomplexe bevorzugt sind. Die Hydrierung eines Methoxidokomplexes zur Bildung von Methanol kann auf Grund einer starken Sauerstoff-Metall-Bindung energetisch benachteiligt sein. Bei Komplexen später Übergangsmetalle ist die Bildung eines Hydroxymethylkomplexes gegenüber der Bildung eines Methoxidokomplexes bevorzugt oder zumindest nicht wesentlich benachteiligt.

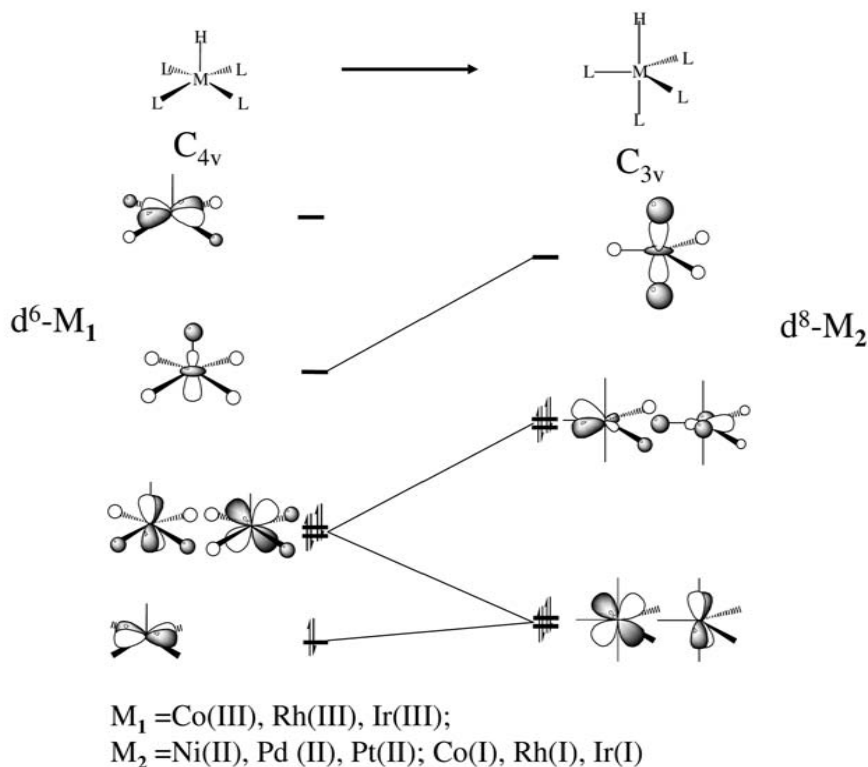


Abbildung 2.5.: WALSH-Diagramm von quadratisch-pyramidalen d^6 -Metall- und trigonal-bipyramidalen d^8 -Metall-Komplexen.

Das von B. B. WAYLAND et al. untersuchte System zeigt hinsichtlich der Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid mit Diwasserstoff nur geringe Umsatzraten, so dass hier ein erhebliches Potential steckt die homogene Katalyse von Methanol zu verbessern. Aus der Betrachtung der Grenzorbitale eines quadratisch-pyramidalen Hydrido-Porphorin-Rhodium-Fragments ergibt sich eine Orbitalreihenfolge bei der das LUMO eines ML_4H -Fragments antibindend bezüglich der Wasserstoff-Metall-Bindung ist, siehe Abbildung 2.5. Die Grenzorbitale quadratisch-pyramidaler Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration haben eine hohe Ähnlichkeit in ihrer Symmetrie und energetischen Lage mit trigonal-bipyramidalen Komplexen mit d^8 -Elektronenkonfiguration. Entsprechend gilt für trigonal-bipyramidale Nickel(II)-Komplexe, dass das LUMO antibindend bezüglich der Metall-Wasserstoff-Bindung ist. Solche Metallzentren bieten sich daher als mögliche Katalysatorsysteme an.

D. MAHAJAN et al. berichteten in Patenten von dem erfolgreichen Einsatz von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und einem Alkoxid als Katalysatorsystem für die Methanolsynthese in verschiedenen Lösungsmitteln (u. a. Methanol) bei niedrigen Drücken und Temperaturen.^[56-58] Durch den zusätzlichen Einsatz von N-Donor- bzw. P-Donor-Liganden konnte die Aktivität noch gesteigert werden.^[59]

Die beiden Phosphanliganden NP_3 und PP_3 wurden sowohl als strukturanaloges Modell einer Kohlenmonoxid-Dehydrogenase betrachtet als auch für die elektrochemische Reduktion von

Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid eingesetzt.^[26,30] Auch von der Darstellung von Hydridokomplexen wurde berichtet.^[60,61] Daher scheint die Untersuchung solcher Komplexe für die homogenkatalysierte Darstellung von Methanol aus Synthesegas interessant.

2.2. Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid

2.2.1. Umsetzung von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)] mit Kohlenstoffmonoxid

L. SACCONI et al. berichtete im Jahre 1975 erstmals von der erfolgreichen Synthese eines $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ -Komplexes.^[60] Jedoch war bislang die Ausbeute bei der Synthese nur gering (ca. 10 %).^[61]

Ein Problem bei der Darstellung ist die Bildung eines Nickel(0)-Komplexes unter Abgabe von H_2 als Nebenprodukt. Das $\text{Di}[(\text{tris}\{2\text{-(diphenylphosphan)ethyl}\}\text{phosphan})\text{nickel}(0)]$ ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)]_2$) wurde schon im Jahre 1986 von D. L. DuBois et al. aus einem Nickel(0)-Precursor-Komplex dargestellt.^[62] Eine mögliche Reduktion zu $\text{Di}[(\text{tris}\{2\text{-(diphenylphosphan)ethyl}\}\text{phosphan})\text{nickel}(0)]$ wurde von G. A. WILLIAMS beschrieben.^[63] Durch Reduktion des Nickel(II)-Komplexes mit Natriumtetrahydridoborat konnte das $\text{Di}[(\text{tris}\{2\text{-(diphenylphosphan)ethyl}\}\text{phosphan})\text{nickel}(0)]$ kristallin erhalten werden. Die Kristallstruktur wird in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben.

Ein weiteres Problem bei der Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ ist die Bildung der Nebenprodukte. Die Synthese kann mittels verschiedener Hydridtransferreagenzien durchgeführt werden. In den meisten Fällen sind dies verschiedene Hydridoboratderivate, wie $\text{Na}[\text{BH}_4]$ oder $\text{Li}[(\text{Et})_3\text{BH}]$. Aus diesen entstehen während der Reaktion Lewisäuren wie BH_3 oder BEt_3 . Borane und deren Derivate neigen zur Polymerisation, auch die Bildung von Borsäureestern ist möglich. Diese können wiederum auch als Liganden an das Nickelzentrum koordinieren und so in Konkurrenz zum gewünschten Hydridoliganden treten.^[64,65]

Ein Einfluss des Lösungsmittels auf den Hydridtransfer kann entscheidend für die Synthese des $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ sein. So konnten E. S. SHUBINA et al. zeigen, dass die Übertragung von Hydridoliganden auf Übergangsmetallkomplexe von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt.^[66,67]

Die bisher vorgeschlagene Synthese von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ verläuft über einen Nickel(II)- PP_3 -Komplex, der mittels Natriumtetrahydridoborat in Ethanol oder Methanol hydriert wird.^[60,61] Die Synthese in protischen Lösungsmitteln, wie Wasser, Methanol oder Ethanol, führte zu geringen Ausbeuten, wie oben beschrieben.^[60,61] Bei der Synthese des Hydridokomplexes aus dem Nitratokomplex bildet sich bei der Zugabe chlorierter Lösungsmittel, Dichlormethan, Chloroform, Dichlorbenzol, ein Chloridokomplex. Der Farbumschlag zu einem tiefblauen Komplex ist sofort erkennbar. In den NMR-Spektren wird die Bildung des Chloridokomplexes

bestätigt. J. He beschrieb in seiner Diplomarbeit den Austausch eines Nitratoliganden gegen einen Chloridoliganden in chlorierten Lösungsmitteln.^[61] Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel für die Synthese des Hydridokomplexes wird durch die Anforderungen an die Polarität des Lösungsmittels weiter eingeschränkt. Das meist als Edukt verwendete [Nitrato-(tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan)nickel(II)]nitrat ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$) (Verbindung 16) ist in unpolaren Kohlenwasserstoffen (z. B. *n*-Hexan) nicht löslich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzol) nur sehr gering löslich.

Die genannten Einschränkungen der Lösungsmittelwahl begrenzt die Möglichkeiten, die Synthese zu verbessern. Zunächst wurde versucht die Bildung möglicher Nebenreaktionen durch Mischung mehrerer protischer Lösungsmittel (H_2O , MeOH und EtOH) zu begrenzen. Eine Umkristallisation des Produkts gelang aus siedendem Methanol gut, die Ausbeute ließ sich jedoch nicht signifikant steigern. Die verschiedenen Reaktionslösungen enthielten braune Niederschläge, die sich nur schlecht bis gar nicht filtrieren ließen. Der leicht gelbe Hydridokomplex konnte daraus nur verunreinigt und in geringen Ausbeuten erhalten werden. Durch den Wechsel auf Acetonitril als Lösungsmittel, welches als gutes Lösungsmittel für Hydridtransferreaktionen beschrieben ist,^[66] konnte die Ausbeute signifikant gesteigert werden (von 10 % auf 49 %). Im Gegensatz zur Reaktion in protischen Lösungsmitteln wird nach der ersten Filtration eine gelbe Lösung erhalten. Aus dieser Lösung lässt sich das Produkt durch Einengen und anschließende Kristallisation rein erhalten.

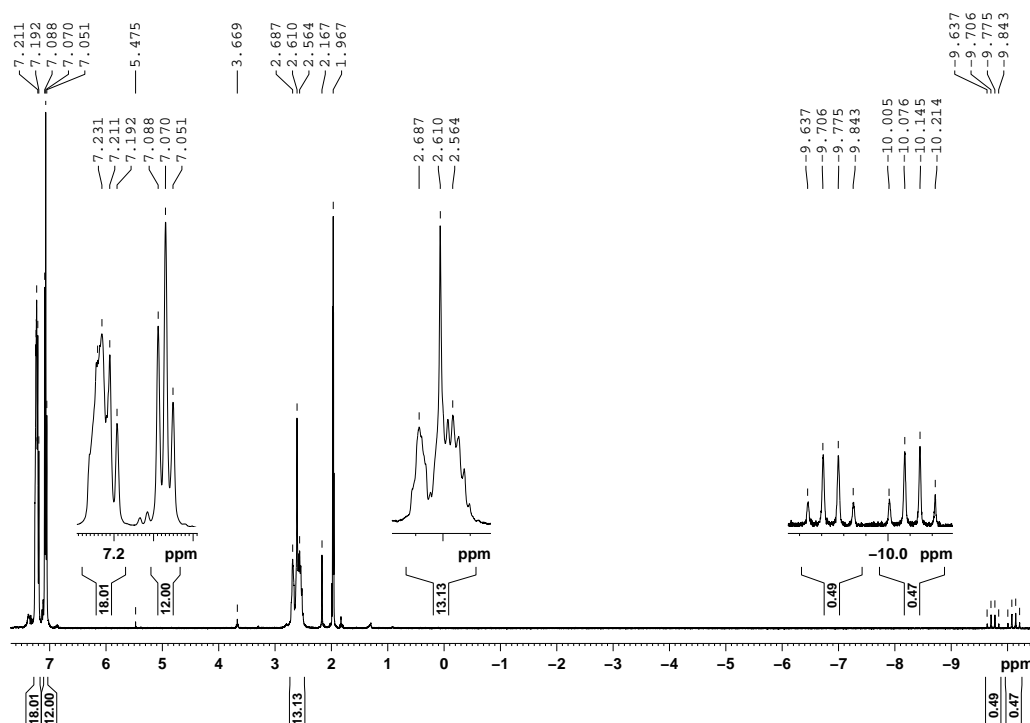


Abbildung 2.6.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$.

Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.

Aus den in Abbildung 2.6 und 2.7 dargestellten NMR-Spektren lässt sich die gemittelte Struktur von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ ableiten. Das Signal des Hydridoliganden (siehe Abbildung 2.6) bei $-9,92$ ppm zeigt deutlich die Struktur eines Dubletts von Quartetts (dq). Die Aufspaltung des Protons erfolgt dabei auf Grund der Kopplung mit zwei Arten von Phosphoratomen. Die große Kopplung (148,0 Hz) in Form eines Dubletts erfolgt am axialen Phosphoratom des PP_3 -Liganden. Die kleinere Kopplung (27,8 Hz) in Form eines Quartetts erfolgt an den äquatorialen Phosphoratomen des PP_3 -Liganden. Dieses Muster lässt sich nur durch eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie erklären. Im ^{31}P -NMR (siehe Abbildung 2.7) lässt sich

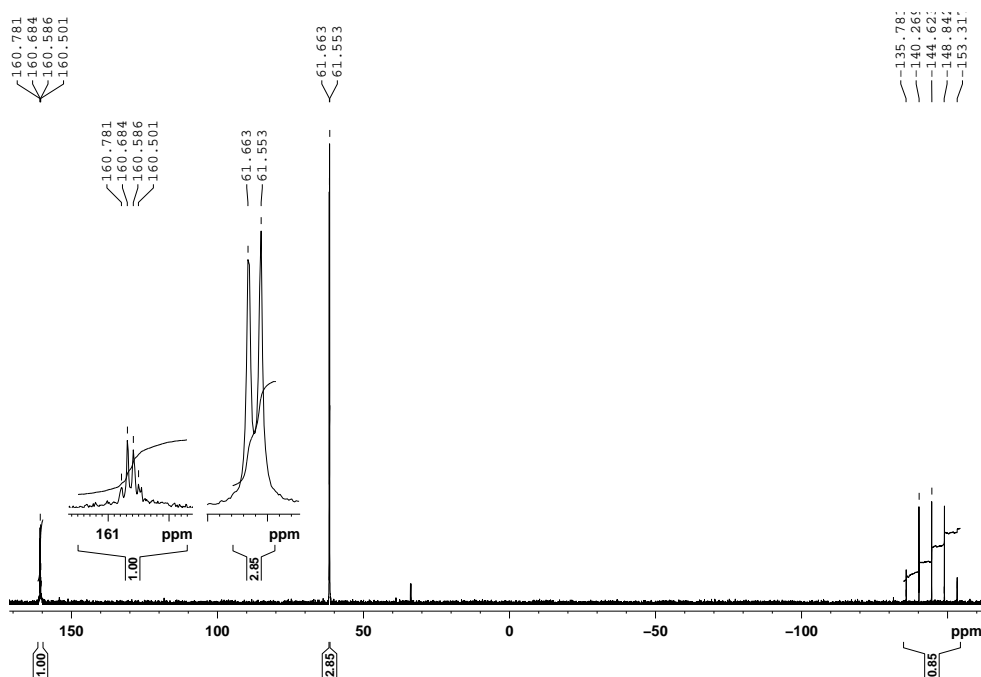


Abbildung 2.7.: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$.

Die Abbildung stellt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche dar.

ein ähnliches Muster erkennen. Die Protonenkopplung des $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum unterdrückt die Kopplung zwischen dem Hydridoliganden und den Phosphoratomen. Aus der Kopplung der Phosphoratome ergibt sich für das axiale Phosphoratom ein Quartett und ein Duplett für die äquatorialen Phosphoratome. Neben den Signalen des Hexafluorophosphat-Anions ist auch noch eine leichte Verunreinigung (1 %) durch [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] zu beobachten.

Der fünfte Ligand übt einen starken *trans*-Einfluss auf das axiale Phosphoratom aus. Der *trans*-Einfluss variiert stark zwischen den unterschiedlichen Liganden. Im Gegensatz zu ungebundenen PP_3 beträgt die chemische Verschiebung des axialen Liganden im $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ etwa 100 ppm mehr als die chemische Verschiebung des äquatorialen Liganden. Die Verschiebung des axialen Phosphorsignals im $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ ist mit 160,6 ppm sehr stark ausgeprägt,

so beträgt die Verschiebung bei Halogenidoliganden nur ca. 140 ppm. Auch die Verschiebung des äquatorialen Liganden weicht von den Halogenidoliganden stark ab (61,6 ppm bzw. ca. 33 ppm).

Ein weiterer Indikator für die Bindungsverhältnisse am Nickelzentrum in PP_3 -Komplexen ist die Kopplungskonstante zwischen den Phosphoratomen. Diese beträgt bei Halogenidokomplexen etwa 27 Hz, während sie beim Hydridokomplex nur 16 Hz beträgt, siehe Abbildung 2.7.

Durch Umkristallisation von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$ aus Acetonitril konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse genügend waren. Die Struktur wird in Kapitel 4.2.3.2 detailliert beschrieben.

Das so erhaltene Kation $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ (Verbindung 7) war rein genug, um weitere Untersuchungen durchzuführen. Zunächst wurde versucht eine Insertion von Kohlenstoffmonoxid unter geringem Überdruck in normalen Schlenkkolben zu beobachten. Die Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxid in den verwendeten Lösungsmitteln ist jedoch gering. Durch Austauschen des Gasraumes oberhalb der Lösung kann nur eine kleine Menge Kohlenstoffmonoxid mit dem Kation $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ reagieren. Die gewählten Reaktionsbedingungen ließen keinerlei Nachweise einer Bildung eines Formylkomplexes zu. Da die Bildung des Formylkomplexes als Gleichgewicht postuliert wird (siehe Abbildung 2.2), spielt der Druck (von Kohlenstoffmonoxid) eine entscheidende Rolle.

Da die Bildung des Formylkomplexes unter Normaldruck bzw. leichtem Überdruck (< 3 bar) nicht zu beobachten war, wurde sukzessive der Druck erhöht. In einem Laborautoklaven wurde dazu das Kation $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ (bzw. Verbindung 7) in einem Lösungsmittel (MeCN, MeOH) vorgelegt. Der Autoklav wurde anschließend mit Kohlenstoffmonoxid befüllt bis der gewünschte Druck (10 bar – 50 bar) erreicht wurde. Eine Reaktion bei höherer Temperatur war durch ein externes Heizbad möglich. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wurde der Autoklav ggf. auf RT abgekühlt und anschließend der Überdruck langsam abgelassen. Jedoch konnte selbst bei einem Druck von 50 bar, einer Temperatur von 80 °C und einer Reaktionszeit von 168 h nach Abkühlen und Ablassen des Überdrucks kein Formylkomplex nachgewiesen werden.

Sollte ein Formylkomplex vorher entstanden sein, so kann dieser aufgrund einer schnellen Rückreaktion während der Probenpräparation wieder zerfallen. Nach der Abkühlung erfolgt zunächst das Ablassen des Überdrucks und anschließend die Entnahme der NMR- oder IR-Probe. In dieser Zeit ist natürlich aufgrund obigen Gleichgewichts eine Rückreaktion des Formylkomplexes zu Verbindung 7 und Kohlenstoffmonoxid möglich. Ein geringer Anteil ($< 1\%$) des Produkts wäre in NMR-Spektren nicht detektierbar. Auf Grund der geringen Intensität der Edukte im IR-Spektrum war die Verwendung eines Laborautoklaven mit ATR-IR-Fenster nicht möglich.

Nicht in jedem Falle konnte das $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ zurück erhalten werden (insbesondere nach langen Reaktionszeiten). So reagiert der Komplex einerseits mit Acetonitril, wenn auch sehr langsam, andererseits ist eine Oxidation durch Luftsauerstoff des Komplexes möglich. Die Befüllung des Laborautoklaven erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre direkt an der Luft. Durch das nötige Anschließen der Gasflasche an den Druckminderer und den Laborautoklaven konnte auch in den Zuleitungen Disauerstoff (O_2) nicht ausgeschlossen werden, so dass bei den verwendeten Reaktionsbedingungen eine Reaktion mit Disauerstoff nicht ausgeschlossen ist. Ein Reaktionsprodukt einer möglichen Oxidation wird in Kapitel 5.2.3 beschrieben und diskutiert.

2.2.2. Umsetzungen von [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]

Da die durchgeführten Umsetzungen von Kohlenstoffmonoxid an [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] nicht erfolgreich waren, wurde versucht das [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{CO}]^{2+}$) zu hydrieren. A. MIEDANER et al. haben einen solchen Komplex mit Bromidoanionen im Jahre 1996 schon umfangreich charakterisiert.^[29] Im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ mit einem stark koordinierenden Hydridoliganden liegt der Carbonylkomplex mit dem Lösungsmittelkomplex und/oder dem Eduktkomplex im Gleichgewicht vor. Auf eine gesonderte Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{CO}]^{2+}$ wurde daher verzichtet und dieser in situ aus $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (Verbindung 16) dargestellt. Dazu wurde die Verbindung 16 in einem schwach koordinierenden Lösungsmittel (Methanol) im Laborautoklaven vorgelegt und mit Kohlenstoffmonoxid versetzt. Nach kurzer Reaktionszeit (0,5 h – 2 h) wurde der Überdruck abgelassen, die Reaktionslösung mit dem Hydrierungsreagenz und anschließend erneut mit Kohlenstoffmonoxid versetzt. Diese Prozedur sollte verhindern, dass sich der Carbonylkomplex zersetzt oder gar der Hydridokomplex bildet. Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit (3 h – 72 h) wurde der Überdruck abgelassen und die Probe mittels NMR vermessen.

Auch diese Prozedur führte nicht zu nachweisbaren Konzentrationen eines Formylkomplexes. So konnte bei kürzerer Reaktionszeit das $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ in der Reaktionslösung gefunden werden, bei längerer Reaktionszeit wurden analog zur Kohlenstoffmonoxid-Insertion (siehe Kapitel 2.2.1) mehrere PP_3 -Komplex-Spezies in der Reaktionslösung beobachtet, darunter befand sich jedoch kein Formylkomplex. Die Verwendung des Laborautoklaven mit ATR-IR-Fenster war aus oben genannten Gründen nicht möglich.

Das von A. MIEDANER et al. gefundene Gleichgewicht wurde bestätigt. Hinzu kommt die in Kapitel 2.2.1 beschriebene Stabilität des Hydridokomplexes 7: Einerseits ist der Hydridokomplex (Verbindung 7) deutlich stabiler als mögliche Carbonylkomplexe, so dass sich Verbindung 7 selbst in Gegenwart eines deutlichen Überschusses an Kohlenstoffmonoxid bilden kann und andererseits kann der Hydridokomplex mit dem Lösungsmittel oder Disauerstoff abreagieren. Auf Grund der Konkurrenz um die Koordinationstelle ist der Carbonylkomplex

ein schlechter Ausgangspunkt um die Insertion eines Wasserstoffatoms zur Bildung eines Formylkomplexes an Nickel-PP₃-Komplexen zu beobachten.

2.2.3. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin als alternativer Ligand

Wie in der Einleitung in Kapitel 1.3 beschrieben, steht mit Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP₃) ein Analogon von PP₃ zur Verfügung. Verschiedene weitere Analoga mit Stickstoff-, Schwefel- oder Arsenatomen statt der Phosphoratome in PP₃ sind literaturbekannt.^[27,68–70]

Da eine Oxidation der Phosphoratome ein Problem bei der Darstellung des Formylkomplexes war, ist der Austausch gegen Schwefel oder Arsen aufgrund höherer Oxidationsempfindlichkeit nicht sinnvoll. Der Austausch des zentralen Phosphoratoms durch Stickstoff führt zu dem Liganden NP₃. Dieser bildet im Gegensatz zum denkbaren NN₃ auch trigonal-bipyramidale, diamagnetische Nickelkomplexe.^[69]

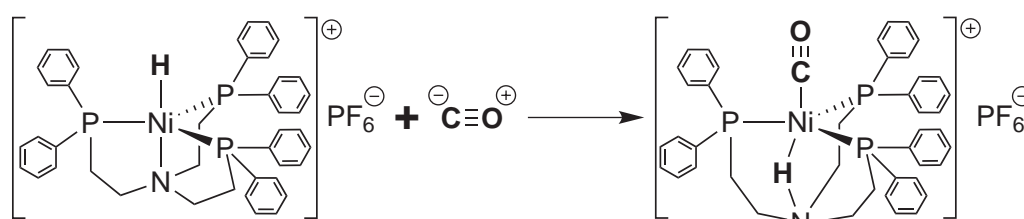


Abbildung 2.8.: Schema zur Wasserstoffwanderung bei der Addition von CO an [Ni(NP₃)H]⁺.

Ein Nachteil des NP₃-Liganden bei der gewünschten Insertionsreaktion ist die mögliche Bildung eines Ammoniumderivats. So berichteten F. CECCONI et al. im Jahre 1984, dass bei der Zugabe von Kohlenstoffmonoxid zu [Ni(NP₃)H]⁺ der Hydridoligand auf das Stickstoffatom übertragen wird. Dies ist in Abbildung 2.8 dargestellt. In diesem Komplex soll sich das Wasserstoffatom zwischen dem Stickstoffatom des NP₃-Liganden und dem Nickelatom befinden.^[71]

Die Bildung eines Formylkomplexes gelang nicht, statt dessen wurde ein hellgelb-grünlicher Niederschlag erhalten, der auf einen Hydridokomplex deutet. Der Einsatz höherer Reaktionstemperaturen und der Ausgang von einem in situ dargestellten Carbonylkomplex (analog zu [Ni(PP₃)CO]²⁺) führten nicht zum Nachweis eines Formylkomplexes.

Eine Schwierigkeit bei den Reaktionsstudien an den NP₃-Komplexen war die schlechte Löslichkeit von [Ni(NP₃)H]⁺ in gängigen Lösungsmitteln. So waren die Hydridokomplexe [Ni(NP₃)H]Cl (Verbindung 26) und [Ni(NP₃)H]Br (Verbindung 25) nicht in ⁿHex, C₆H₆, Toluol, MeCN, MeOH, EtOH, DCM, CHCl₃, DMF, Py oder DMSO löslich. Einzig das [Ni(NP₃)H]PF₆ (Verbindung 1) war in DMSO löslich, so dass ein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Verbindung 1 zersetzte sich auf Dauer in DMSO: Das Signal des Hydridoliganden im ¹H-NMR-Spektrum nahm kontinuierlich ab, bis es nach einigen Tagen nicht

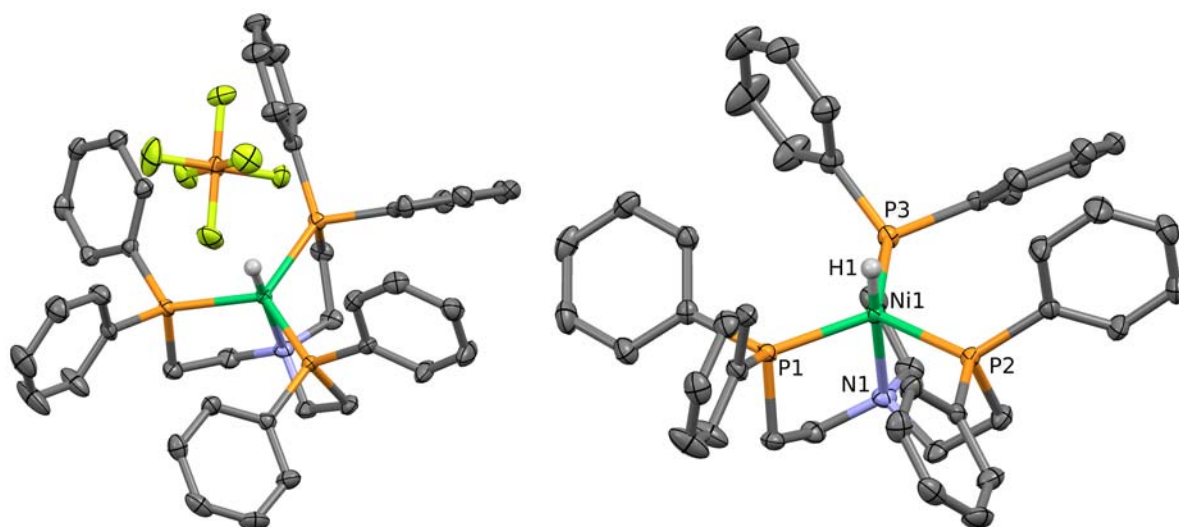
mehr zu beobachten war. Vermutete Reaktionsprodukte, z. B. Hydrierung des Lösungsmittels, konnten jedoch nicht beobachtet werden.

2.2.3.1. Struktur von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (**1**)

Die etwas höhere Löslichkeit von Verbindung **1** im Vergleich zu Verbindungen **26** und **25** sorgte dafür, dass bei einer langsamen Zugabe von Na[BH₄] in EtOH zu [Ni(NP₃)Cl]PF₆ in DCM Kristalle der Verbindung **1** aus der Reaktion ausfielen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (**b9_1**).

Die Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc* mit vier Kationen und vier Anionen pro Elementarzelle.

Wie in Abbildung 2.9a dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Kation mit einem Hexafluorophosphatanion. Das Nickelatom im Kation ist fünffach koordiniert. Vier Koordinations-



(a) Asymmetrische Einheit des Kristalls **b9_1**

(b) Kation **1**
(Aus Übersichtlichkeit ohne PF₆⁻-Anion)

Abbildung 2.9.: Darstellungen der Struktur **b9_1** von Verbindung **1**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

stellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden durch die drei Phosphoratome und das Stickstoffatom des Liganden besetzt, wie es für Nickel-NP₃-Komplexe typisch ist. Die zweite axiale Position ist von einem Hydridoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP₃-Liganden in annähernder C₃-Symmetrie an, siehe Abbildung 2.9b. Die Position des Wasserstoffatoms des Hydridoliganden wurde mittels

Reitermodell als Wasserstoffatom einer Käfigverbindung (HFIX 153) berechnet. Eine restriktionsfreie Verfeinerung des Hydrido-Wasserstoffatoms war nicht möglich.

Tabelle 2.1.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b9_1**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –N ₁	210,0(2)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	120,77(2)
Ni ₁ –P ₁	222,41(6)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	119,50(2)
Ni ₁ –P ₂	222,66(6)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	119,58(2)
Ni ₁ –P ₃	224,05(6)	N ₁ –Ni ₁ –P ₁	88,22(5)
Ni ₁ –H ₁	112,00 ¹	N ₁ –Ni ₁ –P ₂	88,88(5)
P–C _{Alkyl}	183,1(2) – 183,5(2)	N ₁ –Ni ₁ –P ₃	89,04(5)
N–C _{Alkyl}	149,9(3) – 150,3(3)	P ₁ –Ni ₁ –H ₁	91,50 ¹
P–C _{Aryl}	181,5(2) – 183,6(2)	P ₂ –Ni ₁ –H ₁	90,80 ¹
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	152,4(3) – 152,6(3)	P ₃ –Ni ₁ –H ₁	91,60 ¹
C _{Aryl} –C _{Aryl}	137,7(4) – 139,7(4)	N ₁ –Ni ₁ –H ₁	179,30 ¹
P _{Anion} –F _{Anion}	159,5(2) – 160,4(2)	F–P–F	89,58(8) – 90,54(9)

¹ Die Position des Hydridoliganden ist durch das Reitermodell definiert.

In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. Die Abweichung von einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie ist schwach ausgeprägt. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen Liganden 179,3° und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu 0,77(2)° von den idealen 120° ab. Auch die Winkel zwischen einem äquatorialen und einem axialen Liganden weichen nur wenig von den idealen 90° ab. Da die Winkel zwischen dem axialen Stickstoffatom und den äquatorialen Phosphoratomen alle etwas kleiner als 90° sind und die Winkel zwischen dem Wasserstoffatom und den äquatorialen Phosphoratomen alle etwas größer als 90° sind, ist das Nickelatom etwas aus der Ebene der drei Phosphoratome in Richtung des Wasserstoffatoms verschoben. Das Hexafluorophosphatanion zeigt keinerlei Fehlordnung. Die Winkel zwischen zwei *cis*-Fluoratomen weichen nur minimal von den idealen 90° ab.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,59 % (R1) und 7,32 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,022. Weitere Details der Kristallstruktur **b9_1** sind tabellarisch im Anhang C.1.6 hinterlegt.

2.2.4. Umsetzung der Nickelkomplexe mit Synthesegas

Da die Umsetzungen mit Kohlenstoffmonoxid nicht zu einem erfolgreichen Nachweis eines Formylkomplexes führten, sollte das Kation [Ni(PP₃)H]⁺ mit CO/H₂ unter Druck zur Reaktion gebracht werden. An Hand der möglichen Reaktionsprodukte, Formaldehyd oder Methanol, ließe sich auf die Bildung eines Formylkomplexes schließen. Dazu wurde Verbindung 7 ([Ni(PP₃)H]PF₆) in einem Lösungsmittel gelöst im Autoklaven vorgelegt, dann mit ca. 50 bar CO/H₂ bei 50 °C für 72 h – 168 h versetzt. Anschließend wurde der Überdruck vorsichtig abgelassen und die verbliebene Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie vermessen.

Es konnte bei allen Versuchen weder MeOH noch Formaldehyd nachgewiesen werden, die gewünschte Reaktion hat bei den gewählten Bedingungen nicht stattgefunden. Möglicherweise reichte weder für die Umsetzung mit CO/H₂ noch für die untersuchten Insertionsreaktionen die Temperatur aus.

Die geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln in Verbindung mit der geringen Stabilität in DMSO von Verbindung 1 wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt, verhinderte eine mögliche Umsetzung von Verbindung 1 mit CO/H₂ im Autoklaven. Die Reaktionszeiten wären für eine Umsetzung in DMSO zu lang, so dass die NP₃-Komplexe nicht mit CO/H₂ umgesetzt wurden.

2.2.5. Untersuchungen an *tert*-Butylisonitril-Komplexen

Die Versuche mit Kohlenstoffmonoxid (CO) führten nicht zu einem gewünschten Formylkomplex. Isonitrile sind isoelektronisch zu Kohlenstoffmonoxid und werden gerne als Alternative zu diesem verwendet. Je nach verwendetem organischen Rest können Isonitrile bei Raumtemperatur (298 K) als Flüssigkeit vorliegen. Im Unterschied zu Carbonylkomplexen sind Isonitrilkomplexe stabiler. So ist die Darstellung homoleptischer Isonitrilkomplexe aus Nickel(0)-Carbonyl-Komplexen möglich.^[72,73] Außerdem sind Isonitrile für Reaktionen leichter zugänglich auf Grund ihrer größeren Polarität, so dass sich an ihnen modellhaft Reaktionen studieren lassen bei denen CO keine Reaktivität zeigt.^[48,74]

Analog zu den Carbonylkomplexen lassen sich die Eigenschaften der Isonitrilliganden gut mittels IR-Spektroskopie detektieren, da sie eine ähnlich starke, IR-aktive Streckschwingung haben, welche indikativ für die Bindungsverhältnisse ist. Die Schwingung (ν_{NC}) beträgt für das freie *t*BuNC 2140 cm⁻¹.^[75] In Nickel(0)-Komplexen wurden Streckschwingungen (ν_{NC}) im Bereich von 2000 cm⁻¹ – 2250 cm⁻¹ gefunden.^[72] Quadratisch-planare Nickel(II)-Isonitrilkomplexe mit verschiedenen Phosphanliganden zeigen eine Verschiebung der Streck-schwingung (ν_{NC}) zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Isonitril von 12 cm⁻¹ – 69 cm⁻¹. Dies wird auf die Erhöhung der Bindungsordnung zwischen Stickstoffatom und Kohlenstoffatom geführt.^[76,77]

Für die Untersuchungen an Isonitrilkomplexen wurde das *tert*-Butylisonitril (*t*BuNC) verwendet. Dieses ist bei RT flüssig und lässt sich in aprotischen, polaren Lösungsmitteln gut lösen. Um Untersuchungen an den Isonitrilkomplexen durchzuführen, wurden diese zunächst dargestellt und charakterisiert. Die deutliche Änderung der Farbe bei Zugabe von *t*BuNC nach rot deutet auf eine schnelle Reaktion hin. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung (ν_{NC}) des PP₃-Komplexes Verbindung 2 ([Ni(PP₃)(*t*BuNC)](PF₆)₂) beträgt 2183 cm⁻¹ und ist ca. 40 cm⁻¹ größer als in freiem *t*BuNC. Es handelt sich um einen nicht-klassischen Isonitrilkomplex.^[74,76] Während die Stickstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung (ν_{NC}) des NP₃-Komplexes Verbindung 3 ([Ni(NP₃)(*t*BuNC)](PF₆)₂) 2109 cm⁻¹ beträgt und es sich damit um einen klassischen Isonitrilkomplex handelt.^[74,76] Der Wechsel von Phosphor auf Stickstoff im

axialen Atom des Liganden ändert die elektronischen Eigenschaften drastisch, so dass aus einer Stärkung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung durch Koordination in Verbindung 2 eine Schwächung der Bindung bei Verbindung 3 wird. Dies wird in Kapitel 5.3.3.1 detailliert untersucht.

Durch Umkristallisation konnten sowohl der PP_3 -Komplex als auch der NP_3 -Komplex kristallin erhalten werden. Die Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet und werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

2.2.5.1. Struktur von [*tert*-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat (2)

Aus einer Lösung von [*tert*-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat in Aceton konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (**tw001**). Die Verbindung 2 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)({}^t\text{BuNC})](\text{PF}_6)_2$) kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Kationen, acht Anionen und vier Lösungsmittelmolekülen pro Elementarzelle.

Wie in Abbildung 2.10a dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein [*tert*-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Dikation mit jeweils zwei Hexafluorophosphatanionen und einem Acetonmolekül. Das Nickelatom im Kation ist fünffach koordiniert. Vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden durch die vier Phosphoratome des Liganden besetzt, wie es für PP_3 -Nickel-Komplexe typisch ist. Die zweite axiale Position ist vom ${}^t\text{BuNC}$ -Liganden besetzt, dabei zeigt die *tert*-Butylgruppe Anzeichen einer Fehlordnung. Die Liganden spannen um das Metallzentrum einen annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 2.10b.

Sowohl die beiden Hexafluorophosphatanionen als auch die *tert*-Butylgruppe des ${}^t\text{BuNC}$ -Liganden sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe wurde nicht weiter aufgelöst, dies resultiert in recht großen thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome. Auch das Acetonmolekül zeigt große thermische Auslenkungsparameter, jedoch wurde nur die dargestellte Position verfeinert. Es wurde keine nennenswerte Restelektronendichte am Acetonmolekül gefunden. Beide PF_6^- -Anionen zeigen starke Fehlordnungen, die nur durch Festhalten des Phosphor-Fluor-Abstandes (D_{FIX}) und durch Angleichen zweier Phosphor-Fluor-Abstände (S_{ADI}) aufgelöst werden konnten. Die Positionen der Fluoratome beschrieben dabei eher eine kugelförmige Wolke um das zentrale Phosphoratom. Eine definierte Position der Fluoratome, wie in anderen Kristallstrukturen, konnte nicht gefunden werden. Es wurden dabei Fluoratome mit einer Besetzung von 25 % – 100 % verfeinert. Weitere Positionen wurden nicht verfeinert, siehe Abbildung 2.11a.

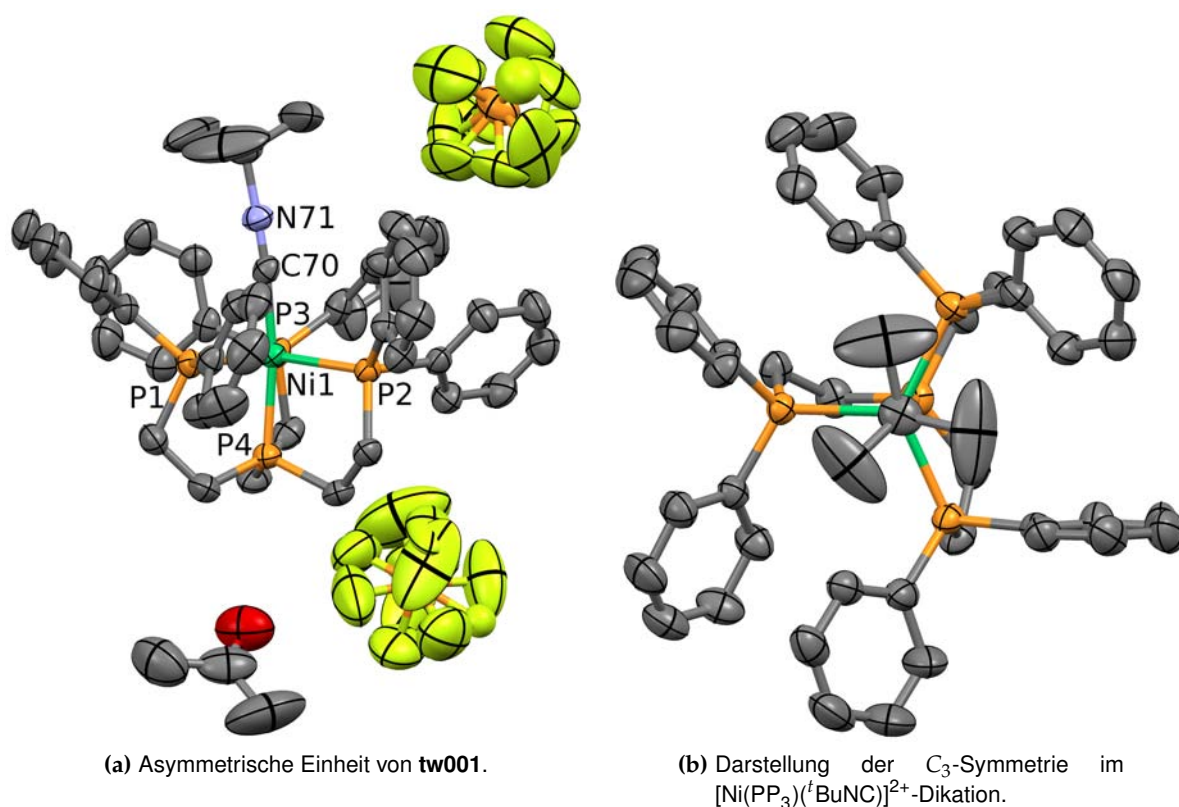
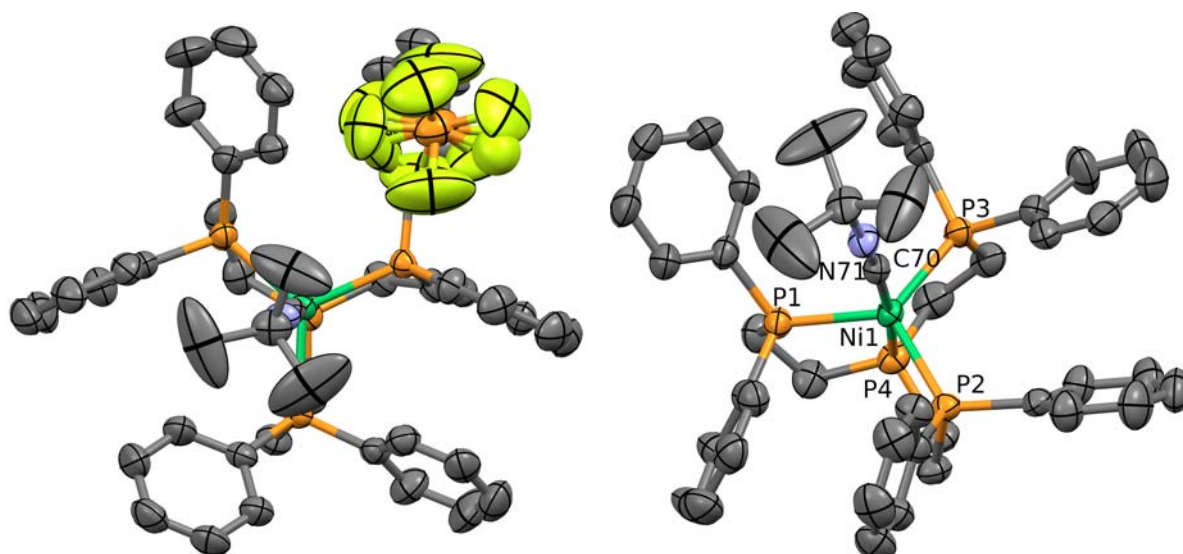


Abbildung 2.10.: Darstellungen der Struktur tw001 von Verbindung 2.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Die Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe kann aus dem ¹H-NMR-Spektrum abgeleitet werden: die Protonen der *tert*-Butylgruppe bilden ein Singulett. Die lineare Anordnung des ^tBuNC-Liganden, siehe Abbildung 2.11b, entspricht der Erwartung aus dem IR-Spektrum der Verbindung 2. Auch die Abweichung einer linearen Anordnung der beiden axialen Liganden um das Nickelzentrum ist gering (172,4°). Der ^tBuNC-Komplex entspricht damit etwa einem Carbonylkomplex, dies wird in Kapitel 2.2.5.3 genauer diskutiert.

In Tabelle 2.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Dikations, eines Anions und eines Lösungsmittelmoleküls (LM), dargestellt. Die Abweichung von der idealen trigonalbipyramidalen Koordinationsgeometrie ist recht gering. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen Liganden nur 172,4° und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu 9,4° von den idealen 120° ab. Die stark lineare Anordnung vom axialen Phosphoratom bis zum quartären Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe (Abweichung von 180° beträgt maximal 7,6°) sorgt dafür, dass der hohe sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe keine stärkere Verzerrung induziert. Der Dreifachbindungscharakter des Isonitrilliganden bleibt trotz Koordination erhalten (114,4 pm) und unterscheidet sich stark von der Einfachbindung zum quartären Kohlenstoffatom (147,3 pm). Die Bindungsabstände des Isonitrilliganden unterscheiden sich nicht stark von den Bindungsabständen eines Nitrilliganden. Dies wird in Kapitel 5.3.3.1 eingehender diskutiert.



(a) Detaillierte Darstellung der Fehlordnung am ^tBuNC-Liganden und einem PF₆⁻-Anion.

(b) Darstellung des ^tBuNC-Liganden.

Abbildung 2.11.: Darstellungen der Struktur **tw001** von Verbindung **2**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Tabelle 2.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw001**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	224,50(9)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	115,70(3)
Ni ₁ –P ₂	225,39(9)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	129,35(4)
Ni ₁ –P ₃	230,19(9)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	113,69(3)
Ni ₁ –P ₄	217,39(9)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	85,49(3)
Ni ₁ –C ₇₀	184,7(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	86,76(3)
C ₇₀ ≡N ₇₁	114,4(4)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	86,75(4)
N ₇₁ –C ₇₂	147,3(4)	P ₁ –Ni ₁ –C ₇₀	88,3(1)
P–C _{Alkyl}	182,3(4) – 184,1(4)	P ₂ –Ni ₁ –C ₇₀	99,9(1)
P–C _{Aryl}	181,6(3) – 184,2(4)	P ₃ –Ni ₁ –C ₇₀	93,9(1)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	152,2(5) – 152,7(5)	P ₄ –Ni ₁ –C ₇₀	172,4(1)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,6(5) – 139,5(7)	Ni ₁ –C ₇₀ ≡N ₇₁	175,1(3)
P _{Anion} –F	150,0(9) – 161,8(5)	C ₇₀ ≡N ₇₁ –C ₇₂	177,7(3)
O _{LM} =C _{LM}	120,6(7)	F _{ax} –P–F _{ax}	159,3(12) – 161,8(5)
C _{LM} –C _a	142(1)	F _{ax} –P–F _{eq}	87,5(4) – 97(1)
C _{LM} –C _b	150(1)	C _a –C–C _b	118,6(8)
		O _{LM} =C _{LM} –C _a	118,4(7)
		O _{LM} =C _{LM} –C _b	123,0(9)

Die starke Fehlordnung der PF₆⁻-Anionen lässt sich auch an der hohen Bandbreite des Phosphor-Fluor-Abstands und der hohen Abweichung von einer idealen oktaedrischen Geometrie (nur 90° und 180° Winkel) ablesen. Auch die Lage des Acetonmoleküls ist nicht besonders scharf definiert.

Die Struktur ließ sich mit der gewählten Anpassung auf R-Werte von R1 4,64 % und wR2 11,46 % verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,020. Weitere Details der Kristallstruktur **tw001** sind tabellarisch im Anhang C.2.8 hinterlegt.

2.2.5.2. Struktur von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bis-hexafluorophosphat (**3**)

Durch Umkristallisation von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bis-hexafluorophosphat in THF konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (**b41_1**). Die Verbindung **3** ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)(^t\text{BuNC})](\text{PF}_6)_2$) kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Kationen und acht Anionen pro Elementarzelle.

Wie in Abbildung 2.12 dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Dikation mit jeweils zwei Hexafluorophosphat-Anionen. Auf den ersten Blick ist die Struktur nahezu identisch

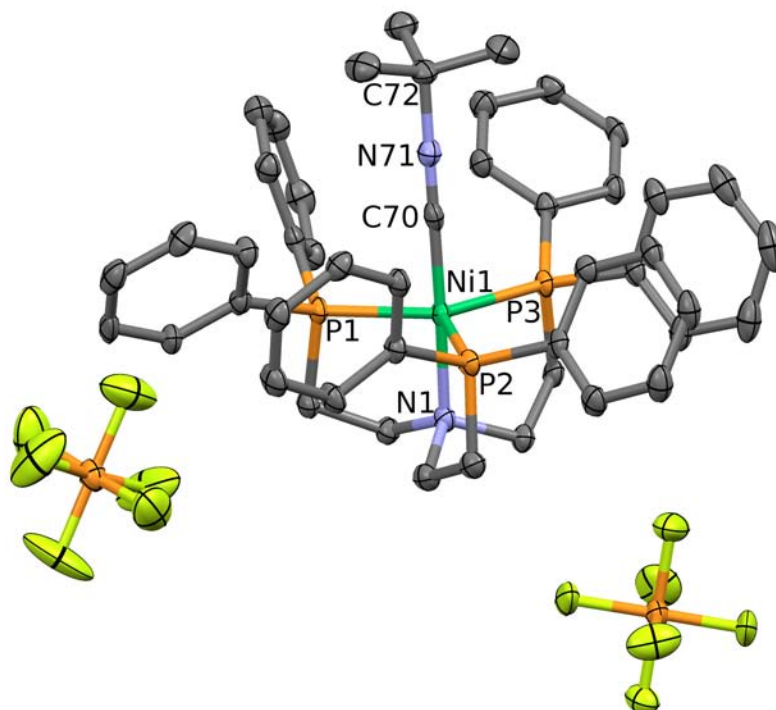


Abbildung 2.12.: Asymmetrische Einheit der Struktur **b41_1** von Verbindung **3**.
Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

mit der Struktur von Verbindung **2**, siehe Abbildung 2.10a: Das Nickelatom im Kation ist fünffach koordiniert und vier Koordinationsstellen werden durch die vier Phosphoratome des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist vom ^tBuNC-Liganden besetzt und alle

Liganden spannen um das Metallzentrum einen annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 2.13a.

Verbindung 3 kristallisiert ohne zusätzliches Lösungsmittelmolekül aus. Die Fluoratome eines PF_6^- -Anion (siehe Abbildung 2.12 links) haben etwas größere thermische Auslenkungsparameter als die Fluoratome des anderen PF_6^- -Anion.

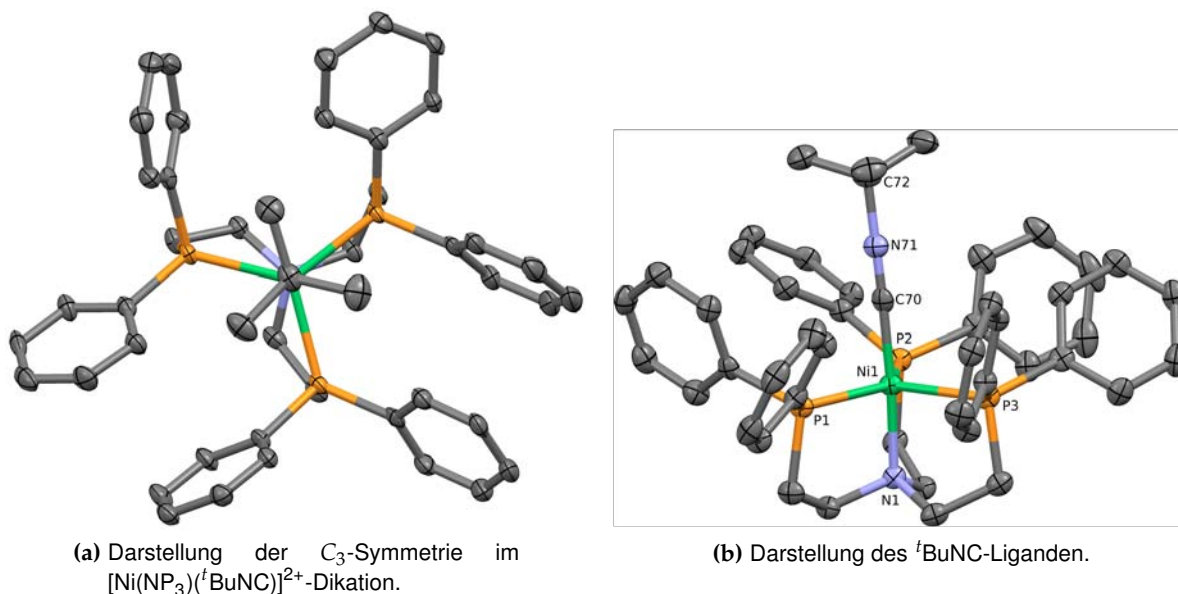


Abbildung 2.13.: Darstellungen der Struktur **b41_1** von Verbindung 3.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Auch in dieser Kristallstruktur zeigt der Isonitrilligand einen annähernd linearen Aufbau, siehe Abbildung 2.13b. Die Abweichung der linearen Anordnung der beiden axialen Liganden um das Nickelzentrum ist gering ($176,4^\circ$) und entspricht damit den Erwartungen. Dies wird in Kapitel 2.2.5.3 genauer diskutiert.

Die Tabelle 2.3 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Dikations und eines Anions. Aus dieser Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Abweichung der Koordinationssphäre um das Nickelzentrum von einer idealen trigonalen Bipyramide eher gering ist. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen Liganden nur $176,4^\circ$ und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu $7,8^\circ$ von den idealen 120° ab. Die stark lineare Anordnung vom axialen Phosphoratom bis zum quartären Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe (Abweichung von 180° beträgt maximal $3,6^\circ$) sorgt dafür, dass der hohe sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe keine stärkere Verzerrung induziert. Insgesamt hat der Komplex eine hohe Ähnlichkeit in der Geometrie des Kations mit seinem PP_3 -Analogon Verbindung 2, welches in Kapitel 2.2.5.1 diskutiert wird. Im Gegensatz zu jener Struktur lassen sich die PF_6^- -Anionen jedoch ohne Fehlordnung verfeinern. Die Abweichung der Geometrie um das zentrale Phos-

Tabelle 2.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b41_1**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	225,1(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	113,36(4)
Ni ₁ –P ₂	227,8(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	127,88(4)
Ni ₁ –P ₃	223,6(1)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	118,46(4)
Ni ₁ –N ₁	198,3(3)	N ₁ –Ni ₁ –P ₁	89,21(4)
Ni ₁ –C ₇₀	179,9(4)	N ₁ –Ni ₁ –P ₂	88,1(1)
C ₇₀ ≡N ₇₁	116,0(5)	N ₁ –Ni ₁ –P ₃	87,27(9)
N ₇₁ –C ₇₂	147,3(5)	P ₁ –Ni ₁ –C ₇₀	90,3(1)
P–C _{Alkyl}	182,9(4) – 183,1(4)	P ₂ –Ni ₁ –C ₇₀	95,3(1)
P–C _{Aryl}	181,0(4) – 182,0(4)	P ₃ –Ni ₁ –C ₇₀	90,2(1)
N–C _{Alkyl}	151,0(5) – 151,7(4)	N ₁ –Ni ₁ –C ₇₀	176,4(1)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	151,8(6) – 152,8(5)	Ni ₁ –C ₇₀ ≡N ₇₁	178,3(4)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,9(6) – 140,2(5)	C ₇₀ ≡N ₇₁ –C ₇₂	179,3(4)
P _{Anion} –F	158,5(3) – 160,3(2)	F _{ax} –P–F _{ax}	179,1(2) – 179,7(2)
		F _{ax} –P–F _{eq}	89,2(2) – 90,5(2)

phoratom (P₁₁) ist nur gering. So betragen die Winkel annähernd 90° bzw. 180°, die Abweichungen betragen maximal 0,9°. Auch die *tert*-Butylgruppe lässt sich „scharf“ verfeinern. Die Schwingungsparameter, zu erkennen an den Thermalellipsoiden, sind nur unwesentlich größer als die anderer Kohlenstoffatome.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 5,59 % (R1) und 12,95 % (wR2) verfeinern. Die Güte der Anpassung beträgt 1,031. Weitere Details der Kristallstruktur **b41_1** sind tabellarisch im Anhang C.1.9 hinterlegt.

2.2.5.3. Vergleich der Strukturen

Da das *tert*-Butylisonitril als reaktiveres Analogon zu Kohlenstoffmonoxid gewählt wurde, um die Reaktivität dieser Nickelkomplexe zu untersuchen, bietet sich ein Vergleich der Kristallstrukturen der *t*BuNC-Komplexe mit Carbonylkomplexen an. Die Struktur des Dikations [Carbonyl-(tris{2-(diethylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] ([Ni(PP_{3E})CO]²⁺) und des Dikations [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)] ([Ni(NP₃)CO]²⁺) sind literaturbekannt.^[26,29] Wobei das [Ni(NP₃)CO]²⁺ fehlgeordnet mit einem Acylkomplex ([Ni(NP₃)COCH₃]²⁺) im Kristall vorliegt.

Diese beiden Strukturen können mit den zwei, oben vorgestellten Strukturen der Dikationen [Ni(PP₃)(*t*BuNC)]²⁺ (aus Verbindung 2) und [Ni(NP₃)(*t*BuNC)]²⁺ (aus Verbindung 3) verglichen werden. Die wichtigen Bindungsabstände aus der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle 2.4 dargestellt. In Tabelle 2.5 sind die zugehörigen Bindungswinkel dargestellt.

Die in Tabelle 2.4 angegebenen Bindungslängen stellen die Ähnlichkeit zwischen den vier Komplexen dar. Eine Ausnahme ist das Kation [Ni(NP₃)CO]²⁺. Die Nickel-Stickstoff-Bindung

Tabelle 2.4.: Vergleich ausgewählte Bindungslängen der Dikationen.

Atome	PP _{3E} /CO ^[29] Länge [pm]	Verbindung 2	NP ₃ /CO ^[26] Länge [pm]	Verbindung 3
		PP ₃ / ^t BuNC Länge [pm]		NP ₃ / ^t BuNC Länge [pm]
Ni ₁ –P ₁	226,0	224,50	228	225,1
Ni ₁ –P ₂	225,3	225,39	229	227,8
Ni ₁ –P ₃	224,5	230,19	230	223,6
Ni ₁ –N/P _{ax}	216,8	217,39	231	198,3
Ni ₁ –C	178,0	184,7	190	179,9
C≡O/N	111,5	114,4	127	116,0

ist mit 231 pm deutlich verlängert, so gar länger als die angegebenen Nickel-Phosphor-Bindungen. Diese Bindungserweichung kann aus der Fehlordnung mit dem Acylkomplex resultieren. Für die Bildung von [Ni(NP₃)COCH₃]²⁺ wird ein Nickel-Stickstoffbindungsbruch postuliert analog zur Hydrierung des Carbonylkomplexes.^[26,71] Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im Kation [Ni(NP₃)CO]²⁺ ist deutlich länger (127 pm) als erwartet, auch dies ist auf die Fehlordnung des Kristalls zurückzuführen. Die anderen drei Dikationen ([Ni(PP_{3E})CO]²⁺, [Ni(PP₃)(^tBuNC)]²⁺ und [Ni(NP₃)(^tBuNC)]²⁺) zeigen sehr ähnliche Bindungsabstände. Die Bindungslänge der Dreifachbindung ist im Falle des Carbonylkomplexes insignifikant geringer als bei den Isonitrilkomplexen.

Tabelle 2.5.: Vergleich ausgewählte Bindungswinkel der Dikationen.

Atome	PP _{3E} /CO ^[29] Winkel [°]	Verbindung 2	NP ₃ /CO ^[26] Winkel [°]	Verbindung 3
		PP ₃ / ^t BuNC Winkel [°]		NP ₃ / ^t BuNC Winkel [°]
P ₁ –Ni ₁ –P ₂	120,8	115,70	122,3	113,36
P ₁ –Ni ₁ –P ₃	118,0	129,35	119,4	127,88
P ₂ –Ni ₁ –P ₃	119,6	113,69	114,4	118,46
N/P _{ax} –Ni ₁ –P ₁	86,0	85,49	83,9	89,21
N/P _{ax} –Ni ₁ –P ₂	85,4	86,76	83,8	88,1
N/P _{ax} –Ni ₁ –P ₃	86,2	86,75	82,2	87,27
P ₁ –Ni ₁ –C	92,7	88,3	93,3	90,3
P ₂ –Ni ₁ –C	94,2	99,9	96,1	95,3
P ₃ –Ni ₁ –C	95,5	93,9	100,9	90,2
N/P _{ax} –Ni ₁ –C	178,2	172,4	176,6	176,4
Ni ₁ –C≡O/N	178,8	175,1	122,2	178,3

Die in Tabelle 2.5 dargestellten Bindungswinkel geben ein ähnliches Bild der vier Komplexe wie die Bindungslängen wieder. So finden sich die deutlichsten Abweichungen beim [Ni(NP₃)CO]²⁺. Im Gegensatz zu den Erwartungen ist der Carbonylligand stark abgewinkelt (122,2°), was vermutlich durch die Fehlordnung hervorgerufen wird. Die trigonalbipyramidale Koordinationsgeometrie ist in allen vier Komplexen enthalten. Die äquatorialen Phosphoratome (P₁, P₂, P₃) haben untereinander einen Winkel von etwa 120° (113,69° –

127,88°) und auch die axialen Liganden (P/N_{ax} und C) haben (annähernd) die erwartete lineare Anordnung (172,4° – 178,2°).

In Kapitel 5.3.3.1 werden außerdem die Bindungsverhältnisse des ^tBuNC-Liganden mit denen von Carbonylkomplexen und Acetonitrilkomplexen verglichen.

Weitere Isonitrilkomplexe wurden mit den PP₃-Analoga MeCP₃ „tripod“^[78], PhBP₃^[79] und PP₂^[80] dargestellt, dabei bekommt das Nickelzentrum die formalen Oxidationsstufen 0, I und II. Bei den zwei Liganden MeCP₃ und PhBP₃ besteht die Brücke zwischen Zentralatom und Phosphoratomen nur aus einem Kohlenstoffatom (Methylenbrücke). Der PP₂-Ligand trägt statt eines weiteren Phosphorarms eine Phenylgruppe am zentralen Phosphoratom. Durch das Fehlen eines vierten koordinierenden Atoms bilden die ersten beiden Liganden eine annähernd trigonal-pyramidale Koordinationssphäre um das Nickelzentrum, während der PP₂-Ligand einen quadratisch-planaren Nickel-Komplex bildet. Vermutlich auf Grund der höheren Ladung des Nickelatoms sind die Nickel-Phosphor-Bindungen ca. 10 pm im Nickel(0)-Komplex kürzer als bei den Nickel(II)-Komplexen. Der Nickel(I) und der Nickel(II)-Komplex zeigen ähnliche Nickel-Phosphor-Bindungslängen von ca. 222 pm und sind damit ähnlich der Bindungslängen der NP₃- und PP₃-Komplexe. Der Nickel-Kohlenstoff-Abstand ändert sich bei den drei Komplexen nur wenig und liegt zwischen den beiden oben genannten Komplexen (179,9 pm – 184,7 pm). Auch der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand des Isonitrilliganden liegt innerhalb der Standardabweichung bei 116(2) pm. Die Nickel-Phosphor-Bindung des axialen (*trans*) Phosphoratoms im PP₂-Komplex ist etwa 10 pm kürzer als die beiden anderen Nickel-Phosphor-Bindungen, dies ist analog zu den PP₃-Komplexen.

Ausgehend von den kovalenten Radien oder auch den VAN-DER-WAALS-Radien von Stickstoff und Phosphor sollte der Unterschied der Bindungslängen zwischen beiden Atomen ca. 30 pm betragen. Beim Wechsel von PP₃ zu NP₃ in den vorgestellten Komplexen beträgt der Unterschied jedoch nur ca. 20 pm. Die Stickstoff-Nickel-Bindung ist somit länger als erwartet.^[21] Dieser Trend zieht sich durch alle NP₃- und PP₃-Strukturen. Die Differenz ist besonders gering zwischen den Hydridokomplexen Verbindung 1 und Verbindung 7.

2.2.5.4. Reaktivität der *tert*-Butylisonitril-Komplexe

Um die Reaktivität der ^tBuNC-Komplexe zu untersuchen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Zum Einen wurden die ^tBuNC-Komplexe mit Hydridtransferreagenzien zur Reaktion gebracht und zum Anderen wurden die Hydridokomplexe mit *tert*-Butylisonitril zur Reaktion gebracht.

Mögliche Reaktionen lassen sich visuell verfolgen: Die ^tBuNC-Komplexe sind stark dunkelrot gefärbt, während die Hydridokomplexe leicht gelb gefärbt sind. Die Zugabe des jeweiligen Reagenz führt sofort zu einer Farbänderung der Lösung, so dass von einer Reaktion ausgegangen werden kann. Die Aufklärung der Reaktionsprodukte stellte sich jedoch als schwierig heraus.

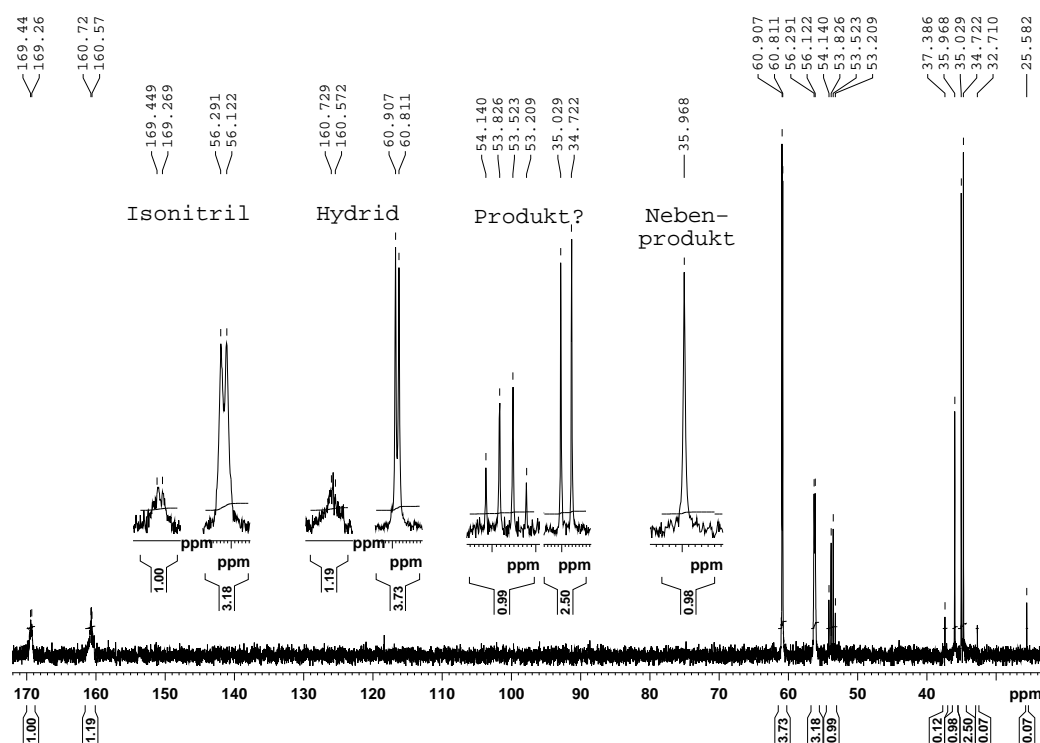


Abbildung 2.14.: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{NO}_3$ mit $^t\text{BuNC}$.

Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.

Das in Abbildung 2.14 dargestellte ^{31}P -NMR-Spektrum stellt die in der Reaktionslösung vorhandenen Phosphorspezies dar. Die charakteristischen Signale des PP_3 -Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum, ein Quartett (q) bei hohem Feld für das axiale Phosphoratome und ein Dublett (d) bei niedrigerem Feld für die äquatorialen Phosphoratome, lassen normalerweise eine direkte Zuordnung verschiedener Spezies zu. So lässt sich aus diesem Spektrum das Vorhandensein von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(^t\text{BuNC})]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ anhand der charakteristischen chemischen Verschiebung und charakteristischen Kopplungskonstanten nachweisen (beide Signalsätze sind hervorgehoben). Außerdem findet sich ein weiterer Signalsatz (bestehend aus Dublett und Quartett) bei 53,7 ppm und 34,9 ppm mit einer Kopplung von 50 Hz, die einem trigonal-bipyramidalen Komplex zugeordnet werden kann. Dieser Komplex enthält noch den vollständig gebundenen PP_3 -Liganden an einem Nickelzentrum, der fünfte Ligand ist jedoch unbekannt. Zusätzlich findet sich ein Singulett (s) bei 36,0 ppm im Spektrum, dessen Integral mit 0,98 recht groß ist und keinem PP_3 -Komplex zugeordnet werden kann. Dieses Singulett lässt sich keinem PP_3 -Komplex zuordnen, da die Kopplung zwischen äquatorialem Phosphoratome und axialen Phosphoratome bei allen bekannten Nickel- PP_3 -Komplexen auftritt. Weitere Signale haben nur geringe Integrale ($< 0,15$), diese konnten auch nicht direkt einer Spezies zugeordnet werden.

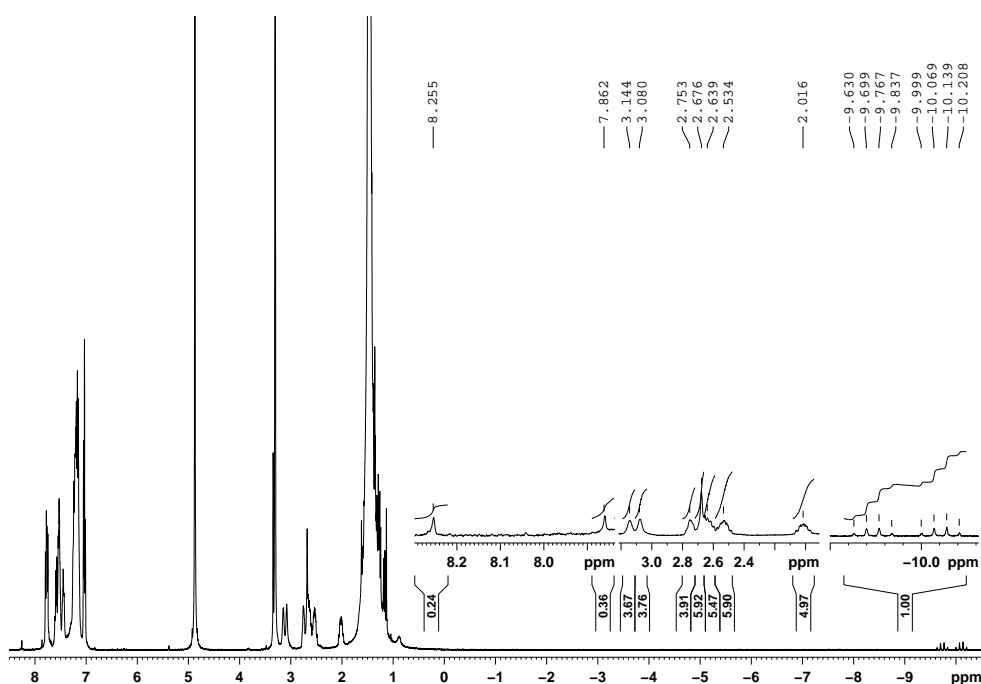


Abbildung 2.15.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{NO}_3$ mit $^t\text{BuNC}$. Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.

Aus dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum lässt sich eine Struktur des gefundenen Produkts nicht ableiten. Auf Grund der geringen Intensität der Kohlenstoffatome in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren konnte aus diesen eine Insertion des *tert*-Butylisonitril in die Nickel-Wasserstoff-Bindung nicht zweifelsfrei geklärt werden. Das in Abbildung 2.15 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt deutliche Veränderungen gegenüber den Edukt-Spektren, diese sind in Abbildung 2.15 hervorgehoben: Zwei mögliche Singulett-Signale, die auch ein Dublett mit ca. 150 Hz bilden können, sind im linken Ausschnitt dargestellt. Im Bereich der Signale der CH_2 -Gruppen (3,20 ppm – 1,90 ppm) des PP_3 -Liganden lassen sich eine ganze Reihe von Signalen finden, die sich drei unterschiedlichen Nickel- PP_3 -Komplexen zuordnen lassen (mittlerer Ausschnitt). Dies bestätigt die Annahme aus dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum. Außerdem lässt sich die charakteristische Signalstruktur des Hydridoliganden im Spektrum bei $-9,8$ ppm finden (rechter Ausschnitt).

L. SACCONI beschrieb für den Alkyl-Liganden von Nickel- PP_3 -Alkyl-Komplexen eine Verschiebung im Bereich von 8,00 ppm – 9,50 ppm.^[81] Davon ausgehend könnte es sich bei dem gezeigten Dublett bei 8,06 ppm um das Proton eines Formimidokomplexes handeln. Die deutliche Änderung der chemischen Verschiebung der dritten Spezies im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum stützt diese Hypothese. Die Reduktion des Isonitril-Kohlenstoffatoms sollte zu einer deutlichen Änderung der elektronischen Situation führen, die sich dementsprechend auch auf die chemische Verschiebung der Phosphoratome des Liganden auswirkt.

Interessanterweise führt die Reaktion des Hydridokomplexes mit *tert*-Butylisonitril zur Bildung eines Isonitrilkomplexes. Da ein „freies“ Hydrid nicht existiert, muss bei dieser Reaktion der Hydridokomplex mit einer Spezies in der Reaktionslösung reagieren. Neben einem Isonitrilkomplex enthält die Reaktionslösung auch noch das Edukt ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$), ein weiteres Hauptprodukt (der mögliche Formimidokomplex) und einige Nebenprodukte, siehe Abbildung 2.15 und Abbildung 2.14. Die drei Hauptprodukte sind jeweils zu etwa gleichem Anteil in der Reaktionslösung vorhanden.

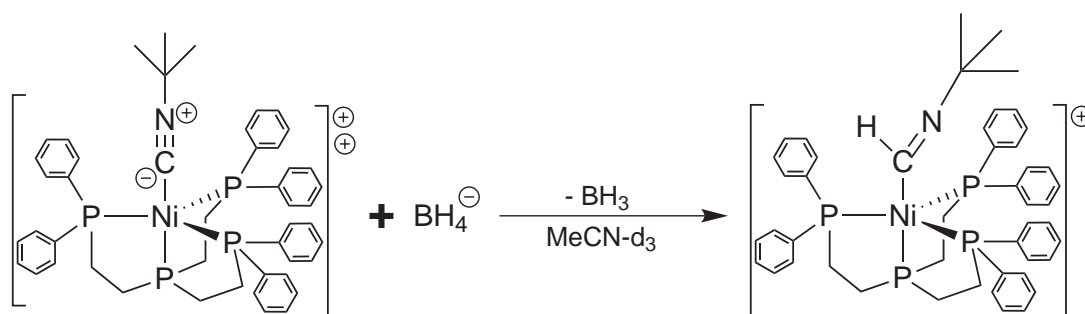


Abbildung 2.16.: Schematisch Darstellung der Umsetzung eines ${}^t\text{BuNC}$ -Komplexes mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$.

Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)({}^t\text{BuNC})]^{2+}$ mit einem Hydridtransferreagenz ergibt ähnliche Spektren wie bei der oben dargestellten Umsetzung des $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ mit ${}^t\text{BuNC}$. Durch Verdrängung des Isonitrilliganden lässt sich der Hydridokomplex erhalten. Wird das Hydridtransferreagenz im deutlichen Überschuss angewendet, lässt sich der Isonitrilkomplex nahezu vollständig zum Hydridokomplex umsetzen. Außerdem entstehen weitere Nebenprodukte. Die Bildung eines einheitlichen Produktes kann auch hier nicht beobachtet werden. Die Signale des als Formimidokomplex postulierten PP_3 -Komplexes lassen sich auch in diesen Reaktionsspektren finden, jedoch ist das Integral kleiner als bei der oben gezeigten Umsetzung des Hydridokomplexes. Während der Hydridokomplex für sich relativ stabil ist, kann der Isonitrilligand analog zum Carbonylligand durch stärkere Liganden verdrängt werden, so dass die Insertion des Hydrids in die Nickel-Kohlenstoff-Bindung in Konkurrenz zu einem Ligandenaustausch steht. Beim Ausgang von einem Hydridokomplex ist dies nicht gegeben, da sich bei einem Austausch des Hydridoliganden „freies“ Hydrid bilden müsste.

Die Umsetzungen mit *tert*-Butylisonitril an NP_3 -Komplexen werden durch die geringe Löslichkeit des Hydridokomplexes erschwert. So lässt sich dieser zwar gut in DMSO lösen, zerfällt darin jedoch innerhalb weniger Stunden. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist zu gering, um die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgen zu können. Um dennoch die Bildung eines Formimidokomplexes untersuchen zu können, wurde der Isonitrilkomplex mit einem Hydridtransferreagenz umgesetzt.

Die Zugabe von Hydridtransferreagenzien zu $[\text{Ni}(\text{NP}_3)({}^t\text{BuNC})]^{2+}$ -Komplexen in Lösung führte zu einem sofortigen Farbumschlag von rot nach hellgelb bis hellgrün. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet sich neben dem Signal von Hexafluorophosphat genau ein Singulett-Signal

bei 22,5 ppm, welches in seiner chemischen Verschiebung weder mit dem Hydridokomplex (31,5 ppm) noch mit dem Isonitrilkomplex (20,7 ppm) übereinstimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich weder Signale einer Formimidospesies noch (breite) Signale einer Ammoniumspezies beobachten.

Nach einigen Tagen bildete sich die rote Farbe der Eduktlösung zurück. Anschließend lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum nur das Signal des Isonitrilkomplexes bei 20,7 ppm beobachten (neben den Signalen von Hexafluorophosphat). Die zwischenzeitlich gebildete Spezies reagiert somit zu einem $[\text{Ni}(\text{NP}_3)(^t\text{BuNC})]^{2+}$ -Komplex zurück. In Konkurrenz zur Insertion eines Wasserstoffatoms in die Nickel-Kohlenstoff-Bindung steht ein mögliche Insertion eines Wasserstoffatoms in die Nickel-Stickstoff-Bindung analog zur Beobachtung bei der Hydrierung des Carbonylkomplexes von F. CECCONI et al. , siehe Abbildung 2.8.^[71] Eine solche Reaktion würde die Änderung der Farbe erklären. Eine solche Ammoniumverbindung könnte innerhalb des beschriebenen Zeitraums mit dem Lösungsmittel reagieren, so dass sich der Isonitrilkomplex zurück bildet.

2.3. Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von Nickel(II)- NP_3 - und Nickel(II)- PP_3 -Komplexen als Modellsystem zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid führte nicht zu dem gewünschten Produkt Methanol oder einem (vermuteten) Zwischenprodukt, wie einem Formylkomplex oder Formaldehyd. Der Carbonylkomplex ist nur im Überschuss von Kohlenstoffmonoxid stabil und kann von anderen, stärkeren Liganden leicht ausgetauscht werden. Bei der Zugabe von Hydridtransferreagenzien bildete sich ein Hydridokomplex, die Bildung eines Formylkomplexes konnte nicht beobachtet werden. Auch bei der Umsetzung eines Hydridokomplexes mit Kohlenstoffmonoxid konnte keine Insertion beobachtet werden. Möglicherweise steht der gebildete Formylkomplex auch im Gleichgewicht mit einem Hydridokomplex und freiem CO. Die geringe Intensität der IR-Banden bei Verwendung einer Hochdruck-ATR-IR-Zelle ließ eine Untersuchung bei hohem Druck nicht zu. Umsetzungen mit Synthesegas an Hydridokomplexen führten nicht zur Beobachtung eines gewünschten Produkts (Formylkomplex, Formaldehyd, Methanol).

Alternativ zu den Nickel(II)- PP_3 -Komplexen wurden Nickel(II)- NP_3 -Komplexe zur modellhaften Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid eingesetzt. Die Löslichkeit der NP_3 -Hydridokomplexe ist in vielen gängigen Lösungsmitteln sehr gering und bei der Umsetzung mit CO kann das Wasserstoffatom in die Nickel-Stickstoff-Bindung insertieren (siehe Abbildung 2.8).^[71] Wie aus den Umsetzungen mit den PP_3 -Komplexen zu erwarten, gelang auch mit den NP_3 -Komplexen die Darstellung gewünschter (Zwischen-) Produkte nicht, stattdessen wurde ein gelb-grünlicher Niederschlag erhalten, der auf einen Hydridokomplex schließen ließ.

Sowohl ein PP_3 -Hydridokomplex als auch ein NP_3 -Hydridokomplex konnten kristallin erhalten werden, und an beiden Verbindungen konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Mittels CONQUEST der CCDC konnten 102 Hydrido-Nickel-Komplexe gefunden werden, davon sind jedoch lediglich 18 Komplexe einkernige Nickel(II)-Komplexe mit nicht verbrückenden Hydridoliganden.^[82] Die Datenbank enthält auch eine Struktur eines NP_3 -Hydridokomplexes.^[83] Diese Struktur wurde jedoch bei RT aufgenommen, der R-Wert ist mit 7% etwa doppelt so hoch wie der R-Wert der neuen Struktur und es wurde Tetrafluoroborat als Anion verwendet an Stelle von Hexafluorophosphat wie in Verbindung 1 ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$). Die bislang unbekannte Struktur (**fs01**) von Verbindung 7 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$) wird in Kapitel 4.2.3.2 diskutiert. Eine weitere Struktur eines analogen Hydridokomplexes ist die Struktur von $[\text{Ni}(\text{NS}_3)\text{H}]\text{B}(\text{Ph})_4$.^[27] Bemerkenswert bei den Strukturen der NP_3 -Hydridokomplexe ist der im Vergleich mit den Phosphorderivaten lange Nickel-Stickstoff-Bindungsabstand von 202,1 pm – 210,0 pm (die Nickel-Phosphor-Bindungslänge beträgt ca. 215 pm). Dies lässt sich auf einen starken *trans*-Einfluss des Hydridoliganden zurückführen, der sich auch in der chemischen Verschiebung des axialen Phosphoratoms der PP_3 -Hydridokomplexe zeigt.

Da die Umsetzungen mit Kohlenstoffmonoxid und Synthesegas keine Anzeichen auf Reaktivität hinsichtlich der gewünschten Produkte zeigte, wurden Umsetzungen mit einem (reaktiveren) CO-Analogen durchgeführt. Als CO-Analogen wurde dabei *tert*-Butylisonitril verwendet. Es konnten Kristalle der jeweiligen Komplexe (Verbindung 3 und 2) erhalten werden. In der CCDC-Datenbank sind 102 Isonitril-Nickel-Komplexe enthalten, von denen lediglich 22 Komplexe nur einen, nicht verbrückenden Isonitrilliganden enthalten und wiederum nur 5 dieser Komplexe sind monokationische Nickel(II)-Komplexe.^[82] Die beiden erhaltenen Strukturen (**b41_1** und **tw001**) sind in der Literatur nicht bekannt, es gibt jeweils nur einen analogen Carbonylkomplex.^[26,29] Zu den Isonitrilkomplexen existieren vergleichbare Isonitril-Nickel-Komplexe mit NP_3 -/ PP_3 -analogen Liganden: $[\text{Ni}^0(\text{MeCP}_3)^t\text{BuNC}]$ ^[78], $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_2)\text{MesNC}](\text{BF}_4)_2$ ^[80] und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PhBP}_3)^t\text{BuNC}]$ ^[79]. Keiner dieser Komplexe bildet eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Nickelzentrum. Die erhaltenen Kristallstrukturen (**b41_1**, **tw001**) sind in ihren Bindungsparametern mit den literaturbekannten Strukturen vergleichbar.

Die Umsetzungen mit $^t\text{BuNC}$ wurden analog zu den Umsetzungen mit CO durchgeführt. Es stellte sich bei Zugabe eines Hydridtransferreagenz zu Verbindung 2 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(^t\text{BuNC})(\text{PF}_6)_2]$) ein schneller Farbumschlag ein, der auf eine Reaktion hindeutete. Aus den erhaltenen NMR-Spektren konnte die Bildung eines Hydridokomplexes, eines unbekanntes Produktkomplexes, eines Nebenproduktes und der Erhalt eines Isonitrilkomplexes bestimmt werden. Die Struktur des fünften Liganden des Produktkomplexes konnte jedoch nicht geklärt werden. Die Bildung des gewünschten Formimidokomplexes kann lediglich vermutet werden. Die Umsetzungen am NP_3 -Analogon führten auch zu einem schnellen Farbwechsel, jedoch konnte aus den erhaltenen NMR-Spektren keine Produktspezies bestimmt werden. Nach einigen Tagen bildete sich die rote Färbung des Isonitrilkomplexes zurück. In NMR-Studien konnte die Rückbildung von Verbindung 3 bestätigt werden.

Die Umsetzungen mit Kohlenstoffmonoxid und *tert*-Butylisonitril führten nicht zur Bildung eines stabilen Formylkomplexes bzw. Formimidokomplexes, dabei wurden Temperaturen bis 70 °C verwendet. Auch die Bildung weiterer Spezies aus dem postulierten Katalysezyklus (siehe Abbildung 2.3) konnte nicht nachgewiesen werden. Bei den Untersuchungen mit Kohlenstoffmonoxid könnte das zwischenzeitliche Ablassen des CO-Drucks zu einer Rückreaktion unter Bildung der Edukte führen. Ein weiteres Problem bei den Untersuchungen war eine Ligandenaustauschreaktion als Konkurrenzreaktion zur Insertion bzw. nukleophilen Addition.

3. Berechnungen zur Methanolkatalyse

3.1. Grundlagen zu den Rechenverfahren

3.1.1. Wellenfunktionstheorie

Klassischer Weise wird zur Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften eines System die Lösung der Schrödingergleichung herangezogen. Die Lösung der Schrödingergleichung ist dabei eine Wellenfunktion, man spricht daher von einer Wellenfunktionstheorie (WFT).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Die Schrödingergleichung setzt den Energieeigenwert (E), die Wellenfunktion (Ψ) und den Hamiltonoperator (\hat{H}) in Bezug zu einander.^[84] Der Hamiltonoperator setzt sich dabei aus der kinetischen Energie (\hat{V}) und der potentiellen Energie (\hat{T}) der Teilchen; also der Kerne (Index_k) und der Elektronen (Index_e), zusammen.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{kk} \quad (3.2)$$

Von Mehrteilchensystemen kann die Schrödingergleichung allerdings nicht mehr exakt bestimmt werden, daher wird eine (möglichst exakte) Näherungslösung der Schrödingergleichung verwendet. Die Schrödingergleichung kann durch die BORN-OPPENHEIMER-Näherung vereinfacht werden. Der deutliche Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernen (Faktor > 1000) erlaubt es in guter Näherung die Bewegung der Elektronen als unabhängig von der Bewegung der Kerne zu betrachten ($\hat{V}_{kk} = \text{konst.}$).^[85] Auch mit der BORN-OPPENHEIMER-Näherung ist die Schrödingergleichung nur für ein Eielektronensystem exakt lösbar. Bei Mehrelektronensystemen ist die Schrödingergleichung aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen nur noch näherungsweise lösbar.

3.1.2. HARTREE-FOCK-Verfahren

Eine Methode zur näherungsweisen Lösung der Schrödingergleichung ist das von D. R. HARTREE und W. A. FOCK entwickelte HARTREE-FOCK-Verfahren (HF-Verfahren) unter Verwendung der Methode des selbstkonsistenten Feldes (SCF).^[86] Das HARTREE-Modell nähert dabei die Elektron-Elektron-Korrelation durch eine effektive Kernladung an. Dabei

wird die korrelierte Bewegung der Elektronen (auf Grund ihrer gegenseitigen Abstoßung von einander) als Potential auf das jeweils zu betrachtende Elektron abgebildet. Um die Bedingungen des PAULI-Prinzips zu erfüllen, erweiterte J. C. SLATER das HF-Verfahren um die SLATER-Determinante.^[87] Diese Erweiterung führt dazu, dass die Gesamtwellenfunktion (Ψ) aus den Atomorbitalen (ϕ) antisymmetrisch bezüglich des Austauschs der Elektronenkoordinaten (\vec{x}) ist:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

Die nächste Vereinfachung lässt sich aus der Überlegung ableiten, dass die Lösung eines Mehrelektronensystems ähnlich zu einem Eielektronensystem sein dürfte. Somit kann die Gesamtwellenfunktion als Summe von Basisfunktionen dargestellt werden:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (3.4)$$

Dies wird als LCAO-Ansatz bezeichnet. Die Gleichungen lassen sich trotzdem nur numerisch lösen, dabei gilt, dass die Energie der genäherten Wellenfunktion immer größer oder gleich der Energie der realen Wellenfunktion sein muss:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad (3.5)$$

Diese Bedingung, die Grundlage der Variationsrechnung, führt zu einem Lösungsansatz der SCF-Methode: Durch Einsetzen von willkürlichen Parametern in das HF-Verfahren werden neue Werte erhalten, die besser sind als die Ausgangsdaten. Dieser Ablauf wird solange wiederholt bis die Eingangparameter und die Ausgangparameter gleich sind (innerhalb einer gesetzten Grenze). An dieser Stelle ist das Feld in sich konsistent, also ein selbstkonsistentes Feld (SCF).^[86]

Auf Grund der Näherungen im HF-Verfahren ist die erhaltene Energie immer größer als die Energie des realen Systems. Selbst bei maximal großen Basissätzen kann das sogenannte HF-Verfahren-Limit nicht unterschritten werden.

3.1.3. MØLLER-PLESSET-Verfahren zweiter Ordnung

Abgesehen vom HF-Limit weichen die mittels HF-Verfahren berechneten Daten, z. B. homolytische Bindungsdissoziationsenergien, aufgrund der Näherungen z. T. deutlich von experimentellen Werten ab. Eine mögliche Erweiterung des HF-Verfahrens ist die vollständige Konfigurationswechselwirkung (FCI), bei der das HF-Limit unter Verwendung

eines vollständigen Basissatzes auf die Energie des realen Systems gesenkt werden kann. Diese Überlegung ist jedoch nur von theoretischem Interesse, da eine FCI die Betrachtung aller möglichen Besetzungszustände eines Systems beinhaltet und von diesen gibt es unendlich viele. Als Alternative zu Modellen mit Konfigurationswechselwirkungen hat sich das von C. MØLLER und M. S. PLESSET entwickelte Verfahren etabliert.^[88]

Die MØLLER-PLESSET-Modelle basieren auf der Erkenntnis, dass die mittels HF-Verfahren ermittelte Energie (E_0) und Wellenfunktion (\hat{H}_0) nur genäherte Lösungen der Schrödinger-Gleichung aber exakte Lösungen eines ähnlichen Problems sind. Somit lässt sich der reale Hamilton-Operator (\hat{H}) auch als Störung des HF-Hamilton-Operators (\hat{H}_0) darstellen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (3.6)$$

Hierbei stellt \hat{V} eine kleine Störung von \hat{H}_0 dar, die mittels eines Faktors (λ) in die Gesamtwellenfunktion (\hat{H}) einberechnet wird.^[89] Die Störung des System kann dabei bis zu einer beliebigen Ordnung berechnet werden, so dass letztendlich der Grenzfall FCI erreicht werden kann. Häufig werden jedoch nur MØLLER-PLESSET-Verfahren zweiter Ordnung (MP2-Verfahren) oder MØLLER-PLESSET-Verfahren vierter Ordnung (MP4-Verfahren) durchgeführt, die die Störung bei zweiter bzw. vierter Ordnung abschneiden. Bei einer MP4-Verfahren-Rechnung sähe die Berechnung der Energie und der Wellenfunktion wie folgt aus:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \lambda^4 E^{(4)} \quad (3.7)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \lambda^4 \Psi^{(4)} \quad (3.8)$$

Die Energie des Grundzustands setzt sich dabei aus der Energie nullter und erster Ordnung zusammen, so dass erst die Erweiterung auf die zweite Ordnung eine Verbesserung zum HF-Verfahren darstellt. Es gibt auch Varianten des MP4-Verfahrens, bei denen nur die Energien nullter, erster, zweiter und vierter Ordnung berücksichtigt werden.

Die MØLLER-PLESSET-Modelle folgen nicht dem Variationsprinzip, so dass auch Energien erhalten werden können, die unterhalb des realen System liegen.

3.1.4. Dichtefunktionaltheorie

Die höheren Methoden verursachen einen deutlich höheren Rechenaufwand. So beträgt der Rechenaufwand für HF-Verfahren $\sim N^4$, für MP2-Verfahren $\sim N^5$, für MP4-Verfahren $\sim N^7$ und für FCI $\sim N^2!$, wobei N die Anzahl der Basisfunktionen ist.^[86] Als Alternative zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und darauf basierenden Methoden hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) etabliert.

P. HOHENBERG und W. KOHN konnten zeigen, dass sich alle Eigenschaften eines Systems im Grundzustand direkt aus der Elektronendichte des Systems ableiten lassen (1. Hohenberg-

Kohn-Theorem).^[90] P. HOHENBERG und W. KOHN konnten außerdem zeigen, dass das Variationsprinzip auch für die Elektronendichte gilt (2. Hohenberg-Kohn-Theorem). Die korrespondierende Energie der Grundzustandselektronendichte muss kleiner sein als jene, die aus einer anderen gültigen Elektronendichte folgt.^[90]

Es gilt also für die Grundzustandsenergie:

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

Das Funktional der Elektronendichte lässt sich allgemein in zwei Teile aufteilen: Der systemunabhängige Teil besteht aus der kinetischen Energie und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, während der systemabhängige Teil aus der Kern-Elektron-Wechselwirkung besteht.

$$E_0[\rho_0] = \int A_{\text{unabh.}} + B_{\text{abh.}} = \int \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{F_{\text{HK}}[\rho_0]} + \rho_0(\vec{r}) V_{ke} d\vec{r} \quad (3.10)$$

Der systemunabhängige Teil kann durch das HOHENBERG-KOHN-Funktional ($F_{\text{HK}}[\rho_0]$) zusammengefasst werden. Der systemabhängige Teil des Funktionals ($V_{ke} d\vec{r}$) und der Coulomb-Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($J[\rho]$) können berechnet werden.

$$F_{\text{HK}} = T[\rho_0] + J[\rho] + E_{\text{nkl}}[\rho] \quad (3.11)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.12)$$

Somit verbleiben der Term für die kinetische Energie ($T[\rho]$) und der Term der nichtklassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($E_{\text{nkl}}[\rho]$), welche sich (bislang) nicht exakt beschreiben lassen (vgl. 3.1.2). W. KOHN und L. J. SHAM nahmen an, dass sich ein wesentlicher Teil dieser beiden Energien in der Energie eines Systems nicht-interagierender Elektronen gleicher Elektronendichte finden lässt.^[91] Die so berechneten KS-Orbitale ergeben in Summe (quadriert) die korrekte Elektronendichte, haben darüber hinaus aber keinerlei physikalische Bedeutung.

Die Gesamtelektronendichte (ρ) wird als Produkt der Atom-KS-Orbitale formuliert. Ein einfaches Produkt der Orbitale erfüllt jedoch nicht das PAULI-Prinzip, so wird analog zum HF-Verfahren eine SLATER-Determinante verwendet, s. Gl. 3.3.

Der durch dieses nicht-interagierende System beschriebene Teil der kinetischen Energie lässt sich aus der Summe aller Orbitale berechnen.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{\text{KS}} | \nabla^2 | \phi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (3.13)$$

Hierbei ergibt sich eine Differenz zu der kinetischen Energie des realen Systems, wobei diese Differenz mit der nichtklassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur Austauschkorrelationsenergie ($E_{\text{XC}}[\rho]$) zusammengefasst wird.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{\text{nkl}}[\rho] = T_C[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (3.14)$$

Für die Näherung der Austauschkorrelation gibt es verschiedene Funktionale, wobei hier zwischen verschiedenen Arten unterschieden werden kann. Es gibt u. a. lokale Funktionale, Hybrid-Funktionale, *meta*-Funktionale und *meta*-Hybrid-Funktionale.^[92]

Da die Funktionale aus mehreren Teilen bestehen, werden diese Teile beispielhaft an Hand des hauptsächlich verwendeten Funktionals, das B3LYP-Funktional, erläutert:^[93]

$$E_{XC}^{B3LYP} = a(E_X^{LSD} - E_X^{HF}) + bE_X^{B88} + c(E_C^{LYP} - E_C^{LSD}) \quad (3.15)$$

Die beiden Terme E_X^{LSD} (Austausch-Funktional) und E_C^{LSD} (Korrelations-Funktional) aus Gleichung 3.15 lassen sich auf die lokale Spindichte (LSD) zurückführen. Die LSD ist eine Näherung der Elektronendichte unter der Annahme, dass die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen auf Basis der Spindichte an einem Ort berechnet werden können analog zu einem homogenen Elektronengas.

Der Term E_X^{HF} beschreibt ein Austausch-Funktional für ein System nicht-interagierender Elektronen. Dieses Austauschfunktional für ein Elektron ist dabei abhängig von den anderen Elektronen und somit nicht mehr direkt berechenbar, aber es lässt sich mithilfe der SCF-Methode berechnen. Diese Rechenmethode ist eines der Hauptbestandteile der HF-Verfahren, daher wird das B3LYP-Funktional auch als DFT-/HF-Verfahren-Hybrid-Funktional bezeichnet.

Das von A. BECKE im Jahr 1988 formulierte Funktional findet sich im Term E_X^{B88} wieder^[93]. Bei dem Term E_C^{LYP} handelt es sich um das von C. LEE, W. YANG und R. PARR beschriebene Korrelationsfunktional.^[94] Die drei Parameter a , b , c des B3LYP-Funktionalen wurden empirisch an den Gaussian-1-Satz (G1) thermochemischer Daten mit den Werten $a = 0.20$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$ angepasst.^[93,95] Dieses Funktional hat sich in vielen Anwendungen, insbesondere bei organischen Fragestellungen, bewährt und ist heute das am häufigsten verwendete Funktional.^[96] Es wurde schon mehrfach erfolgreich bei Übergangsmetallkomplexen angewandt und zeigt gegenüber anderen Funktionalen keine inhärenten Nachteile.^[92,97]

3.1.5. Ermittlung von Übergangszuständen

Ein Übergangszustand (TS) ist dadurch gekennzeichnet, dass genau eine Schwingung imaginär ist. Im Gegensatz dazu müssen bei einem Grundzustand alle Schwingungen real, d. h. positiv, sein. Die imaginäre Schwingung eines TS zeichnet die intrinsische Reaktionskoordinate (IRC) vor, da genau entlang dieser Schwingung, also entlang dieser Koordinate, die Reaktion stattfindet.

Ein Übergangszustand kann über verschiedene STQN-Methoden gewonnen werden. Das QST2-Verfahren ermöglicht eine lineare Annäherung an einen TS aus zwei Grundzuständen (Edukt und Produkt). Auf diese Weise lässt sich ein TS einer konzertierten Reaktion finden. Um einen nicht-linearen TS zu finden, kann das QST3-Verfahren eingesetzt werden. Hierbei wird neben den zwei Grundzuständen auch noch ein übergangsnaher Zustand verwendet.

Mit dieser Methode können auch Vorkomplexe (Präkomplexe) und TS, die über solche verlaufen, gefunden werden.^[98]

Die IRC der gefundenen TS wurden auf ihre Plausibilität überprüft, in dem die Reaktionskoordinate in kleinen Schritten verändert wurde und die Energien dieser Geometrien berechnet wurden. Das erhaltene Energieprofil sollte einem üblichen Energieprofil in Form einer Gaussverteilung (mit unterschiedlich hohen Start- und Endpunkten) entsprechen und keine unerwarteten Sprünge aufweisen.

3.1.6. Verwendete Software

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN03-Programmpaket^[99] und dem GAUSSIAN09-Programmpaket^[100] durchgeführt. Es wurden die dort implementierten Verfahren mit unterschiedlichen Basissätzen verwendet. Sofern die Basissätze nicht in GAUSSIAN implementiert sind, wurden diese von den Basissatz-Webseiten am EMSL (BSE) am PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY geladen und anschließend mit GAUSSIAN verwendet.^[101,102]

3.1.7. Anwendung der quantenchemischen Verfahren

Die Methanolsynthese stellt einen möglichen Baustein einer erdölfreien, regenerativen Treib- und Rohstoffversorgung dar, wie in Kapitel 1.1 dargestellt. Der (derzeit) vorherrschende Syntheseweg von Methanol verläuft über die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid aus Synthesegas. Dieser wird in Kapitel 2.1.1 ausführlich beschrieben.

Die Synthese von Methanol aus Synthesegas ist mit unterschiedlichen Übergangsmetallsystemen untersucht worden, siehe Kapitel 2.1.2. Das Modellsystem Tetracarbonylhydridorhodium(I) ($[\text{HRh}(\text{CO})_4]$) wurde mittels quantenmechanischer Verfahren von U. PIDUN et al. auf die Eignung als möglicher Katalysator für die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid untersucht. Aus ihren Daten postulierten sie dabei einen Katalysezyklus. Jedoch blieben einige mechanistische Details des Katalysatorsystems, z. B. Änderungen von Partialladungen, unbeantwortet.^[103]

Der Vergleich dieser Studien mit einem weiteren System drängt sich nahezu auf. Durch den Fortschritt in der Mikroprozessor-Technologie lassen sich heutzutage auch größere Systeme mit vertretbarem Zeitaufwand berechnen.^[104] In den von D. L. THORN durchgeführten Experimenten ist es nicht gelungen an $[\text{HIr}(\text{PMe}_3)_3]$ die Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die Wasserstoff-Iridium-Bindung zu beobachten, ein möglicher Grund kann eine hohe Aktivierungsbarriere sein (wie für das $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -System gefunden).^[23]

3.2. Untersuchungen zur Hydrierung von CO an Tetracarbonylhydridorhodium(I)

3.2.1. Untersuchtetes System

U. PIDUN und G. FRENKING untersuchten die Energetik der Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid an $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ mit dem MP2-Verfahren.^[53] Ihre Studien und die daraus erhaltenen Energien führten sie zu einer möglichen Reaktionssequenz für die Hydrierung von $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$, die in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Die Bildung des Formylkomplexes ($1 \rightarrow 2\text{a}$) ist in dieser

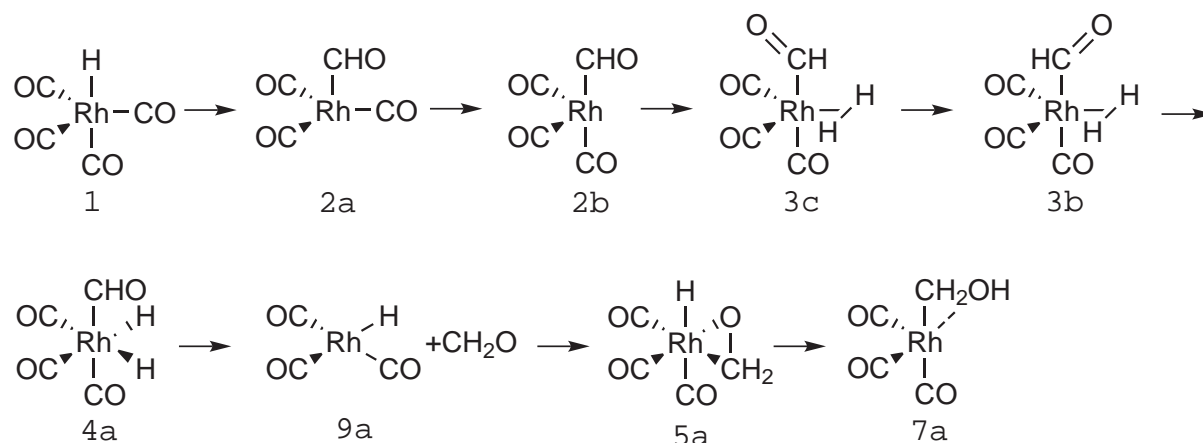


Abbildung 3.1.: Reaktionssequenz der $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -katalysierten Hydrierung von CO. Beschriftung der Komplexe nach U. PIDUN und G. FRENKING unterhalb.

Reaktionssequenz der RDS. Die Aktivierungsbarriere wurde mit $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet.^[53] Die Untersuchung widmete sich dabei besonders mechanistischen Fragestellungen und stellte die gefundenen Geometrien und Energien in diesen Kontext.

Die Untersuchung ließ jedoch sowohl den Einfluss des Lösungsmittels und der Koordination als auch Fragen zur Änderungen von Teilladungen unbeantwortet. So wurde der Einfluss eines Carbonylliganden auf die Energien der Zwischenstufen und Übergänge nicht berücksichtigt und nur die Umwandlung von $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ zu $[\text{HRh}(\text{CO})_3]$ und Methanol berechnet.

In Reaktionsreaktoren sind die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und Diwasserstoff wichtige Parameter, daher ist die Frage der Koordination wichtig. Auch können durch die Änderung der Koordination andere Reaktionswege zugänglich sein. Dies ermöglicht weitergehende Einblicke in einen möglichen Mechanismus der homogenkatalysierten CO-Reduktion.

3.2.2. Vergleich mit DFT-Rechnungen

Seit den Untersuchungen von U. PIDUN und G. FRENKING^[53] wurde die DFT auf Problemstellungen an Übergangsmetallkomplexen erfolgreich eingesetzt, so dass Berechnungen mittels DFT als verlässlich gelten dürfen.^[92,105,106] Der Zeitfaktor für Berechnungen mit dem MP2-Verfahren beträgt N^5 , der Zeitfaktor für Berechnungen mit der DFT beträgt N^3 .^[86] Die Verwendung von DFT ist zeiteffizienter. Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde ein DFT-Funktional gesucht, welches die bekannten Ergebnisse genügend genau reproduziert. Dabei wurden die Funktionale B3LYP, BP86 und PBEPBE verwendet. Diese Funktionale wurden in verschiedenen Studien mit Übergangsmetallkomplexen verwendet.^[92,97,105,106]

Auf Grund der begrenzten Rechenzeit wurden von U. PIDUN und G. FRENKING sehr kleine Basissätze verwendet. Ein weiterer Aspekt neben der Evaluation der Funktionale sollte daher die Evaluation eines günstigen Basissatzes sein, da zu kleine Basissätze eine Ursache systematischer Fehler sein können.

Um die Kombinationen aus Methode und Basissatz zu evaluieren, wurden die Reaktionsenthalpien für die Synthese von Methanol aus Synthesegas für mehrere Funktion-Basissatz-Kombinationen (siehe Tabelle 3.1) berechnet und die Abweichung von experimentellen Daten bestimmt.^[107] In diese Daten wurden die DFT-Energie und die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPE) einberechnet, Korrekturen eines möglichen Basissatz-Superpositionsfehlers (BSSE) wurden nicht vorgenommen. Neben den genannten DFT-Funktionalen wurden zum Vergleich HF- und MP2-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3.1 gezeigt sind.

Tabelle 3.1.: Abweichung der Energien verschiedener Basissatz-Methoden-Kombinationen von experimentellen Daten.

Methode	Basissatz	Abweichung (kJ · mol ⁻¹)
HF-Verfahren	3-21G	-3,62
HF-Verfahren	6-31G(d)	37,05
HF-Verfahren	aug-cc-pVQZ	39,39
B3LYP-DFT-Funktional	3-21G	-15,07
B3LYP-DFT-Funktional	6-31G(d)	3,28
B3LYP-DFT-Funktional	cc-pVTZ	-0,07
B3LYP-DFT-Funktional	LANL2TZ	-0,11
B3LYP-DFT-Funktional	aug-cc-pVQZ	-5,84
BP86-DFT-Funktional	6-31G(d)	-3,00
BP86-DFT-Funktional	aug-cc-pVQZ	-17,71
PBEPBE-DFT-Funktional	6-31G(d)	-19,63
PBEPBE-DFT-Funktional	aug-cc-pVQZ	-34,07
MP2-Verfahren	6-31G(d)	26,24
MP2-Verfahren	aug-cc-pVQZ	28,64

Wie zu erwarten, waren die Abweichungen für die HF-Rechnungen recht groß, jedoch überraschte die hohe Abweichung der MP2-Rechnungen von den experimentellen Daten. Insgesamt waren die Abweichungen mit Basissätzen mit drei ζ -Funktionen und dem B3LYP-Funktional am geringsten, der aug-cc-pVQZ-Basissatz zeigt größere Abweichungen von den experimentellen Daten und vor allem eine deutlich höhere Rechenzeit (Faktor 200). Aus diesen Ergebnissen wurden für die nächsten Rechnungen die Basissätze festgelegt. Für alle Atome, außer Rhodium, wurde der Basissatz cc-pVTZ verwendet und für Rhodium der Basissatz LANL2TZ, um die Vorteile eines Kernpseudopotentials zu nutzen.

Im nächsten Schritt wurden nun sechs Zwischenstufen im postulierten Katalysezyklus exemplarisch herausgesucht (2a, 3c, 3b, 4a, 5a, 7a, siehe Abbildung 3.1)^[103] und diese sowohl mittels MP2-Verfahren als auch mittels B3LYP berechnet und verglichen. Dies sollte die gewählte Methode (B3LYP / cc-pVTZ, LANL2TZ) an Hand der bekannten, berechneten Daten verifizieren und mögliche Abweichungen aufzeigen.

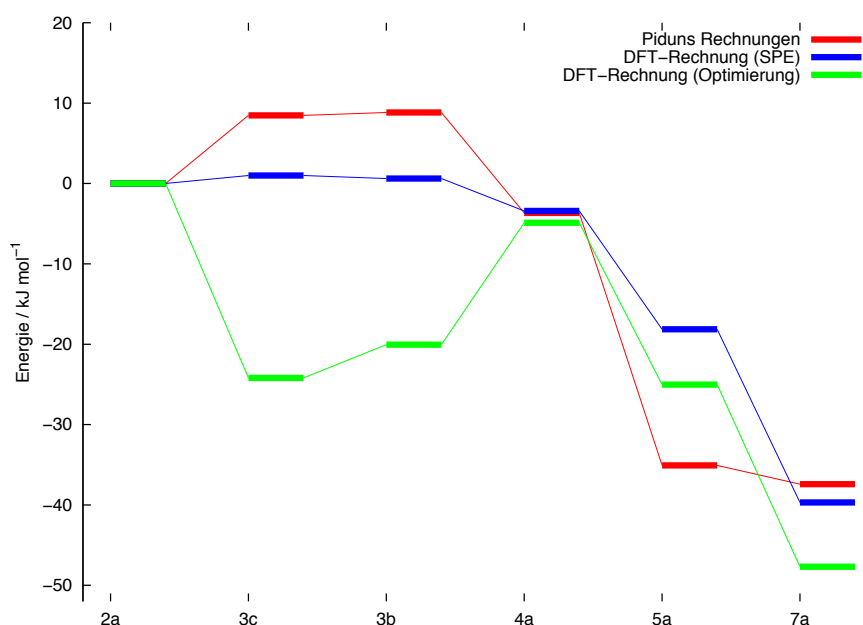


Abbildung 3.2.: Vergleich der Energien aus den Arbeiten von U. PIDUN et al. mit den eigenen Berechnungen (inklusive ZPE-Korrektur). Die Bezeichnungen für die Schritte entsprechen denen aus Abbildung 3.1.

Als Ausgangspunkt für den Vergleich wurde die Energie für Schritt 2a auf $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gesetzt. Die mittels DFT berechneten Werte und die literaturbekannten Werte sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei wurden einmal die Geometrien erneut optimiert und einmal die Geometrien aus der Literatur als Einzelpunktenergie (SPE) berechnet. Die Abweichungen der einzelnen Schritte untereinander sind (bis auf bei Schritt 5a) deutlich unter $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei die zusätzliche Geometrie-Optimierung in der Regel für eine größere Abweichung von den Werten der MP2-Verfahren-Rechnungen sorgt.

Obwohl für die SPE-DFT-Rechnungen die gleichen Geometrien verwendet wurden wie für die MP2-Verfahren-Rechnungen ergeben sich Unterschiede. So liegt die Energie der SPE-DFT-Rechnungen gleich auf mit oder unterhalb der Werte für die MP2-Rechnungen mit Ausnahme von 5a. Bei 5a findet sich in der geometrieoptimierten DFT-Rechnung ein anderer Wasserstoff-Rhodium-Formylkohlenstoff-Wasserstoff-Diederwinkel, der für die DFT-Rechnungen das Minimum darstellt. Die MP2-Rechnung hat an dieser Stelle ein geometrisch anderes Minimum, welches sich energetisch unterhalb der DFT-Rechnungen befindet. Von dieser Ausnahme abgesehen stellen die Energien der geometrieoptimierten DFT-Rechnungen immer das Minimum der jeweils drei Energien dar. Die größten Abweichungen treten bei den Schritten 3b und 3c zu tage; dabei handelt es sich um zwei Diwasserstoff-Komplexe. Die Diwasserstoff-Rhodium-Bindung wird vom MP2-Verfahren geringer berechnet als vom B3LYP-Funktional. Der kleine Basissatz, den PIDUN et al. verwendeten, könnte die polarisierte Bindung in einem Diwasserstoff-Rhodium-Komplex falsch wiedergeben.

Der Vergleich zwischen den MP2-Rechnungen und den SPE-DFT-Rechnungen zeigt, dass die DFT-Rechnungen nur um geringe Werte abweichen und die Tendenz in allen Komplexen korrekt wiedergibt. Bei Vergleichen nur zwischen verschiedenen DFT-Funktionalen an Übergangsmetallkomplexen sind bei früheren Studien Abweichungen von deutlich über $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden worden, so dass die Differenzen bei diesen zwei unterschiedlichen Methoden als eher gering zu bewerten sind.^[92,97]

Um die DFT-Methode an dem gesamten System zu kalibrieren und mögliche systematische Fehler sowohl in der gewählten DFT-Methode als auch in den von U. PIDUN und G. FRENKING durchgeführten Untersuchungen zu entdecken, wurden die Grundzustände des Modellsystems $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ mit unterschiedlicher Anzahl an Carbonylligand unter Verwendung der genannten DFT-Methode berechnet.

3.2.3. Ergebnisse

Die Geometrien wurden der Studie von U. PIDUN et al. entnommen und die Anzahl der Carbonylliganden an diesen Geometrien variiert. So lässt sich der Katalysezyklus mit einer unterschiedlichen Anzahl an Carbonylliganden berechnen. Da Rhodium mit keinem oder nur einem Carbonylliganden koordinativ stark ungesättigt ist, wurde auf die Berechnung dieser Komplexe verzichtet (zehn bzw. zwölf Valenzelektronen (VE)). Fünf Carbonylliganden führen zur Bildung eines 20-VE-Komplexes und damit zu einer Dissoziation von mindestens einem Carbonylliganden. Die Geometrie des Hydrido-Komplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_5]$ ließ sich nicht berechnen ohne die Rhodium-Carbonylligand-Bindungen zu fixieren. Die unterschiedliche Anzahl an Carbonylliganden ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Es wurden Geometrien für die bekannten Zwischenstufen mit zwei, drei und vier Carbonylliganden optimiert. Für die Optimierungen wurde von Geometrien, die von U. PIDUN

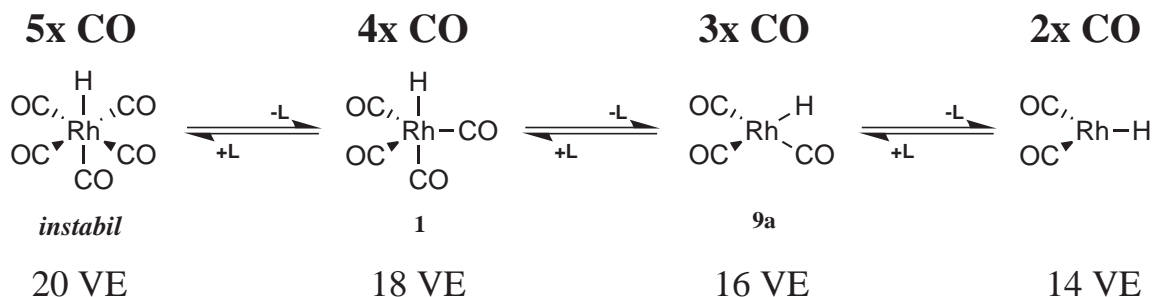


Abbildung 3.3.: Gleichgewicht zwischen den Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an Carbonylliganden.
(Angabe der VE und Bezeichnung von U. PIDUN et al. unterhalb der Moleküle [1, 9a]).

et al. gefunden wurden, ausgegangen und die Anzahl der Carbonylliganden entsprechend angepasst.

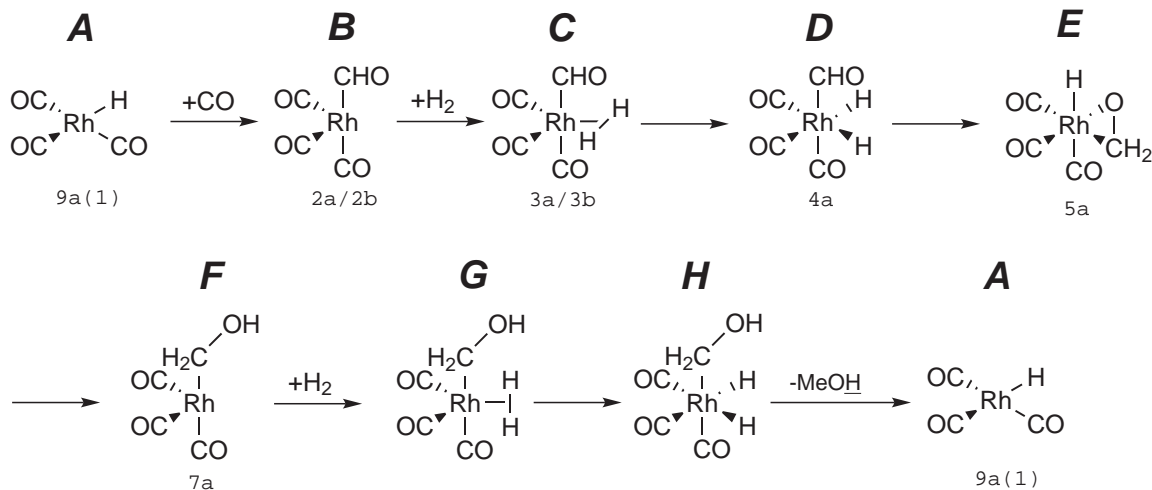


Abbildung 3.4.: Verwendetes Schema zur Berechnung der Zwischenprodukte bei der Methanolkatalyse (exemplarisch mit 3 Carbonylliganden).
Bezeichnung von U. PIDUN unterhalb der Komplexe.

In Abbildung 3.4 ist das Schema für die Berechnung der Zwischenprodukte dargestellt. Die einzelnen Schritte des Schemas werden dabei jeweils mit Großbuchstaben bezeichnet, während die Anzahl der Carbonylliganden mit einer arabischen Ziffer gekennzeichnet wird. Zusätzlich sind die Bezeichnungen für Strukturen aus den Berechnung von U. PIDUN et al. unterhalb der Komplexe dargestellt. In diesem Schema ist der erste Schritt die Insertion eines freien CO-Moleküls in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung (**A3** → **B3**). U. PIDUN et al. beobachteten als ersten Schritt die Insertion eines Carbonylliganden in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung (**A4** → **B3**). So bleibt die Anzahl der Liganden innerhalb des Schemas gleich, die Addition bzw. Dissoziation von Carbonylliganden wurde exemplarisch an zwei Zwischenschritten (**A**, **B**) betrachtet.

Bei der Betrachtung der einzelnen Schritte und des Gesamtreaktionspfades wurde deutlich, dass zwei weitere Reaktionswege, zumindest mit zwei oder drei Carbonylliganden, möglich scheinen. Ausgehend von Schritt **E** ist nicht nur die Bildung des Hydroxymethyl-Komplexes (**F**) möglich, sondern auch eine Reaktion zu einem Methoxidokomplex (**Fm**) und eine Reaktion zu einem Carbenkomplex (**Fc**).

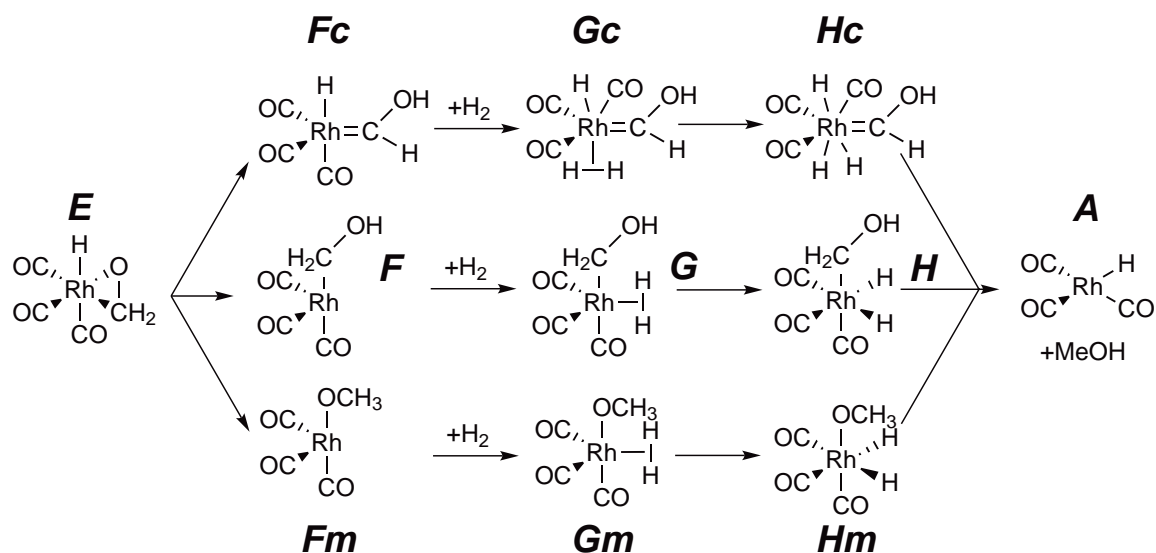


Abbildung 3.5.: Reaktionsweg entlang des normalen, des Methoxido- (**m**) und des Carben-Reaktionspfades (**c**).

Diese zwei alternativen Möglichkeiten ergeben sich auch für die Schritte **G** und **H** analog, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, und wurden jeweils mit allen Varianten an Carbonylliganden berechnet. Dabei zeigte sich jedoch insbesondere der Reaktionspfad über die Carbenkomplexe als elektronisch (>18 VE) und sterisch zu anspruchsvoll, so dass nicht alle Komplexe zu einem Minimum auf der Potentialhyperfläche (PES).

Zum Vergleich der Energien der Grundzustände wurden zunächst alle Komplexe einer Geometrieoptimierung unterzogen, wobei sich die oben gezeigten Abweichungen von den MP2-Verfahren-Rechnungen (siehe Abbildung 3.2) ergeben. Die erhaltenen Geometrien wurde anschließend als lokales Minimum auf der PES über eine Frequenzanalyse identifiziert. Durch die Wahl engerer Konvergenzkriterien wurden die erhaltenen Geometrien falls nötig weiter optimiert bis keine negativen (imaginären) Eigenschwingungen mehr im System identifiziert werden konnten. Zur einheitlichen Darstellung wurden auf die absoluten Energien in Hartree (E_h) aller berechneten Systeme die absoluten Energien von CO und H₂ addiert bis die Anzahl der jeweiligen Atome identisch war. Die so erhaltenen Energien wurden von der Energie des Moleküls **F4** abgezogen (Nullpunkt).

Die erhaltenen Energien für die Optimierungen mit B3LYP / cc-pVTZ, LANL2TZ sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Es handelt sich dabei nur um die Energien der jeweiligen Zwischenprodukte im Grundzustand, damit lässt sich nur der thermodynamische Reaktionsweg

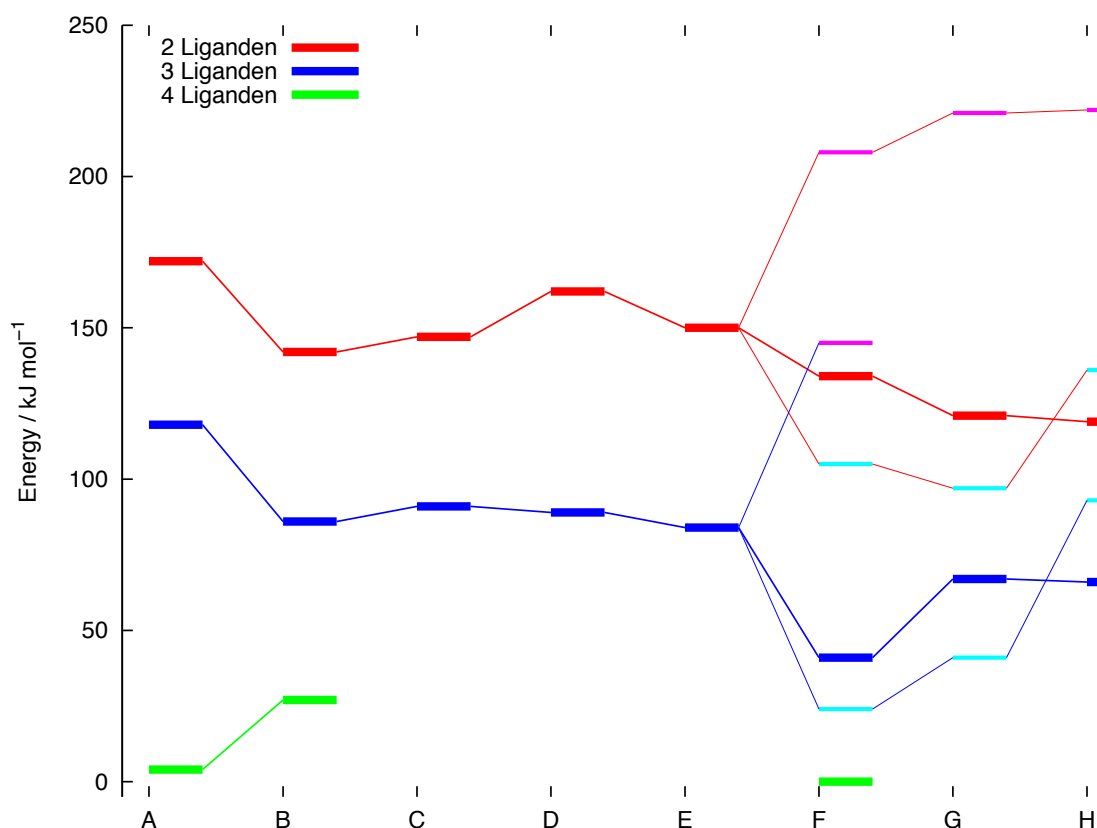


Abbildung 3.6.: Erhaltene Grundzustandsenergien für das $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -System. (Methoxidokomplexe in cyan; Carbenkomplexe in magenta).

verfolgen. Für die Übergangszustände wurden die Arbeiten von U. PIDUN et al. herangezogen und diese als Näherung verwendet.^[53,103] Als Unterscheidungsmerkmal für die unterschiedlichen Reaktionssequenzen wurde die Anzahl der Carbonylliganden verwendet und diese zur Übersichtlichkeit mit einem gleichfarbigen Strich verbunden. Die Linien zeigen kein Reaktionsprofil, da zwischen den Grundzuständen keine TS berechnet wurden. Die Energien der alternativen Reaktionssequenzen sind farblich hervorgehoben: magenta für die Carbenkomplexe (Fc, Gc, Hc) und cyan für die Methoxidokomplexe (Fm, Gm, Hm).

Die Optimierung mit vier Carbonylliganden führte in den meisten Fällen zu keinem Minimum auf der PES. Bei den erfolgreichen Optimierungen handelt es sich um 18-VE-Komplexe, während die anderen Komplexe mehr als 18 VE haben. Bei den drei alternativen Reaktionssequenzen, siehe Abbildung 3.5, ist ein Reaktionspfad über die Carbenkomplexe thermodynamisch deutlich benachteiligt ($\Delta E > 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ein Dihydrido-Methoxidokomplex ist gegenüber einem Dihydrido-Hydroxymethyl-komplex benachteiligt (Hm/H), während es bei den Vorläuferkomplexen (Fm, Gm/F, G) genau andersherum ist.

Die von U. PIDUN et al. gefundene hohe Aktivierungsbarriere ($\text{A4} \rightarrow \text{B3}$) steht in Konkurrenz zu einer Insertion von einem freien Molekül CO in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung ($\text{A4} \rightarrow \text{B4}$). Der Formylkomplex mit vier Carbonylliganden (B4) ist thermodynamisch deut-

lich günstiger als der Formylkomplex mit drei Carbonylliganden (**B3**). Die hohe Aktivierungsbarriere bei der Bildung eines Formylkomplexes dürfte auf den teilweisen Bindungsbruch der eine der stärksten bekannten Bindungen zurückzuführen sein. Dabei sollte es unerheblich sein, ob drei oder vier Carbonylliganden am Rhodiumzentrum gebunden sind.

So kann die Dissoziation eines Carbonylliganden (in der Reaktionssequenz) nach der Bildung des Formylkomplexes erfolgen. Die Addition bzw. Dissoziation eines Carbonylliganden verläuft nur über eine kleine Aktivierungsbarriere, die mit $< 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Da die Addition von Carbonylliganden wichtig zu sein scheint, wurde exemplarisch für die ersten beiden Schritte (**A**, **B**) die Annäherung von einem Kohlenstoffmonoxid-Molekül an den jeweiligen Komplex berechnet. Dabei zeigte sich, dass keine nennenswerte Aktivierungsbarriere gefunden werden kann. Der Übergang zwischen den Molekülen mit unterschiedlicher Anzahl an Carbonylliganden ist somit nur vom energetischen Unterschied zwischen den jeweiligen Molekülen begrenzt. Dies bedeutet aber auch, dass der katalytisch-wirksame Reaktionspfad stark abhängig von der Verfügbarkeit an freien (Carbonylligand-) Liganden ist, deren Bindung in Konkurrenz zur gewünschten Reaktion zum nächsten Zwischenprodukt stehen kann.

Neben den rein thermodynamischen Betrachtungen der Reaktionssequenz wurden auch Ladungsveränderungen an den Atomen und auffällige Geometrieänderungen betrachtet. Die Änderungen der Elektronik des System wirkt sich dabei auch auf die Bindungen, insbesondere auf die erste Ligandensphäre aus. Wenig verwunderlich ändern sich die Atomladungen zwischen einem Eduktkomplex (**A**) und einem Formylkomplex (**B**) besonders stark. So liegt in Komplex **A** das Wasserstoffatom als Hydridoligand vor, während es in Komplex **B** als Formylproton vorliegt. Nicht unerwartet findet die größte Änderung am Carbonylkohlenstoffatom des Formyliganden statt. Seine Ladung nimmt deutlich ab. Durch die Addition eines Moleküls Diwasserstoff ändert sich die Ladung am Rhodiumzentrum, aber die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Formylkomplexes wird stärker polarisiert. Die Spaltung der Diwasserstoff-Bindung wirkt sich kaum aus. Im nächsten Schritt **E** bildet sich ein Formaldehyd-Komplex durch die Addition eines Wasserstoffatoms an das Formyl-Kohlenstoffatom. Entsprechend ändert sich elektronisch am meisten am Kohlenstoff- und am Sauerstoffatom. Der nächste Schritt wird durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Rhodiumzentrum auf das Formaldehyd-Sauerstoffatom erreicht (**F**), dabei ändert sich elektronisch am meisten an den beteiligten Sauerstoff- und Wasserstoffatomen. Ein Vergleich der Bindungsabstände am Rhodiumzentrum zeigt jedoch, dass die Rhodium-Kohlenstoff- und Rhodium-Wasserstoff-Abstände von Zwischenprodukt **D** bis Zwischenprodukt **F** kontinuierlich abnehmen, was auf eine kontinuierliche Verminderung der Elektronendichte am Rhodiumzentrum deutet. Die entsprechenden Abstände nehmen von Zwischenprodukt **A** bis Zwischenprodukt **D** kontinuierlich zu. Die Elektronendichte der beiden alternativen Routen über einen Carbenkomplex (**Fc**) oder einen Methoxidokomplex (**Fm**) verhält sich gegensätzlich. Die Bildung des Carbenkomplexes überträgt Elektronendichte auf das Rhodiumzentrum, während die Bildung des Methoxidokomplexes zu einer Verringerung der Elektronendichte führt. Analog zu den bei den Zwischenprodukten **C** und **D** gemachten Beobachtungen, nimmt die Elektronendichte

am Rhodiumzentrum durch die Koordination von Diwasserstoff zu, und die Bildung eines Dihydrido-Komplexes verstärkt dies noch.

Diese Effekte lassen sich bei allen Komplexen beobachten, unabhängig davon wie viele Carbonylliganden am Rhodiumzentrum gebunden sind. Durch die Addition von Carbonylliganden wird das Rhodiumzentrum mit zusätzlicher Elektronendichte versorgt, so dass die Änderungen durch zusätzliche Liganden, wie H₂, oder Änderung an bestehenden Liganden, wie die Umwandlung von CO zu einem Formylkomplex, geringere Auswirkungen auf das Rhodiumzentrum haben.

Die erhaltenen Geometrien der Grundzustände mit drei und vier Carbonylliganden sind im Anhang D.1 auf Seite CIII aufgelistet.

3.2.4. Zusammenfassung

Die angefertigte Vergleichstudie sollte die von U. PIDUN et al. erhaltenen und publizierten Ergebnisse^[53] evaluieren. Dazu wurden ausschließlich Grundzustände berechnet und exemplarisch die Addition von Kohlenstoffmonoxid an zwei Spezies (**A** und **B**) berechnet. Die Vergleichsstudie sollte den Einfluss der Carbonylliganden betrachten und damit den Einfluss der Kohlenstoffmonoxid-Konzentration abschätzen.

Schon der Vergleich der MP2-Rechnungen mit den DFT-Rechnungen zeigt, dass die Auswahl von Basissatz und Methode von U. PIDUN et al. unzulänglich sein könnte. So lassen sich mit den DFT-Rechnungen andere Grundzustände finden, deren Energien in der Regel deutlich unterhalb der mit MP2-berechneten Geometrien liegt. Die Verwendung eines Dreifach- ζ -Basissatzes mit Polarisationsfunktionen gegenüber einem Zweifach- ζ -Basissatz verbessert die Repräsentation der Orbitale und damit der gesamten Rechnung. Die ist insbesondere bei polaren Atomen bzw. Molekülen wichtig. Bei Kohlenstoffmonoxid handelt es sich um ein solches Molekül, das zudem noch über aktive π^* -Orbitale verfügt (π -Rückbindung), für das eine gute Beschreibung der Valenzelektronen nötig ist.

Die Studien U. PIDUN et al. sagen voraus, dass die Reaktion über die intramolekulare Bildung eines Formylkomplexes verläuft (**A4** \rightarrow **B3**) und dabei eine hohe Aktivierungsbarriere (138 kJ \cdot mol⁻¹) zu erwarten ist. Die eigenen Berechnungen zeigen, dass der Grundzustand des Formylkomplexes mit vier Carbonylliganden (**B4**) energetisch deutlich günstiger ist als der Grundzustand des Formylkomplexes mit drei Carbonylliganden ($\Delta E > 59$ kJ \cdot mol⁻¹). Der Ausschluss einer intermolekularen Bildung des Formylkomplexes unter Addition eines freien Kohlenstoffmonoxidmoleküls war daher eine sehr grobe Vereinfachung. Da in dieser Vergleichsstudie keine Übergänge zwischen den einzelnen Produkten berechnet und somit keine TS erhalten wurden, lässt sich mit der Vergleichsstudie keine Aussage darüber treffen, ob die von U. PIDUN et al. vorgeschlagene Reaktionssequenz (**F3** \rightarrow **G3** \rightarrow **H3**) der drei Alternativsequenzen auch tatsächlich stattfindet. Jedoch scheint die Reaktionssequenz, die über Carbenkomplexe verläuft, (**F3c** \rightarrow **G3c** \rightarrow **H3c**) auf Grund der hohen Grundzustandsenergien nicht

zugänglich. Die Reaktionssequenz über die Methoxidokomplexe (**F3m** → **G3m** → **H3m**) scheint prinzipiell zugänglich zu sein, jedoch liegt der Grundzustand des letzten Komplexes (**H3m**) deutlich über seinem Hydroxymethyl-Analogon (**H3**).

Die Dissoziation eines Carbonylliganden führt zu deutlich höheren Grundzustandsenergien. Verbunden mit der Tatsache, dass die Addition bzw. Dissoziation von CO an diesen Rhodiumkomplexen ohne nennenswerte Aktivierungsbarriere verläuft, lässt sich daraus ableiten, dass die 14-VE-Komplexe mit zwei Carbonylliganden weder thermodynamisch noch kinetisch eine Rolle spielen. Sollte die freie Koordinationsstelle jedoch durch andere Liganden, z. B. Lösungsmittelmoleküle wie MeCN, besetzt werden, so ist eine Reaktion über diese Komplexe nicht ausgeschlossen.

Die verwendete DFT-Methode bestehend aus B3LYP-Funktional und cc-pVTZ- bzw. LANL2TZ-Basisätzen gibt die Geometrien und Energien aus der Studien von U. PIDUN et al. gut wieder. Die Energien der berechneten Grundzustände geben ein in sich geschlossenes Bild. Es treten keine Artefakte in den berechneten Geometrien auf. Die Methode kann somit als validiert angesehen werden.

3.3. Untersuchungen zur Hydrierung von CO an Tetrakistriphenylphosphaniridium(I)

3.3.1. Untersuchtes System

D. L. THORN untersuchte Tetrakistriphenylphosphaniridium(I)-Komplexe als Modellsystem für die Methanolsynthese. Es gelang ihm die für einen Katalysemechanismus vorgeschlagenen Zwischenprodukte, siehe Abbildung 3.7, aus verschiedenen Edukten darzustellen.^[23] Er bestärkte damit den aus Untersuchungen von B. B. WAYLAND et al. postulierten Katalysemechanismus für die Methanolsynthese mit späten Übergangsmetallen. Die Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die Wasserstoff-Iridium-Bindung, welche aus anderen experimentellen Daten als RDS postuliert wurde, gelang ihm nicht.^[48,51,108,109]

D. L. THORN verwendete für seine Studien Iridium-Komplexe mit PMe_3 -Liganden und hat die wichtigen Zwischenprodukte, welche in Abbildung 3.7 gezeigt sind, dargestellt. Er konnte insbesondere einen Formylkomplex und einen Hydroxymethylkomplex erhalten. Es ist ihm jedoch nicht gelungen mit seinem System die homogene Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid zu beobachten.^[23] Weitere Arbeiten an Iridium-Komplexen mit PMe_3 -Liganden folgten: So untersuchten M. A. LILGA et al. die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid an Iridium-Komplexen^[110] und J. R. BLEEKE et al. untersuchten Hydrido-Iridium-Komplexe mit Trimethylphosphan-Liganden.^[111]

Die Zwischenprodukte des Iridium- PMe_3 -Systems sind synthetisch zugänglich, aber ein möglicher Katalysezyklus wurde bislang nicht erfolgreich dokumentiert. Daher wurde dieser mit

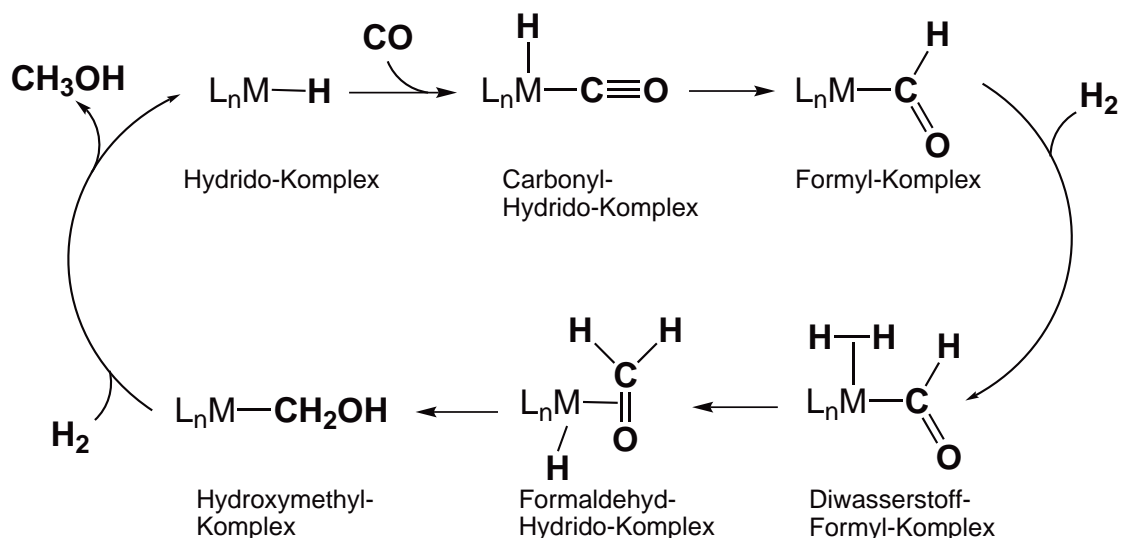


Abbildung 3.7.: Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid nach D. L. THORN.

Hilfe von DFT untersucht, um mögliche, insbesondere hohe, Aktivierungsbarrieren zu identifizieren. Aus den vorhergehenden Untersuchungen an $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ wurde der starke Einfluss der Liganden am Zentralmetall auf die Energie der Spezies beobachtet (siehe Abschnitt 3.2.3). Dies sollte in dieser Untersuchung berücksichtigt werden.

3.3.2. Verwendete Kombination aus DFT-Funktional und Basissatz

Da die Kombination aus B3LYP-Funktional und cc-pVTZ- bzw. LANL2TZ-Basissätzen bei den Untersuchungen an $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ erfolgreich kalibriert wurde, wurde auch diese Kombination für die Berechnungen der Iridium-Komplexe verwendet. Aktuelle Studien zur Kohlenwasserstoff-Aktivierung an Iridiumkomplexen verwendeten ähnliche Kombinationen aus Funktional und Basissätzen.^[112,113]

Die Benennung der Zwischenprodukte erfolgt analog zu der Studie an $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$. Die einzelnen Zwischenschritte werden jeweils mit einem Großbuchstaben benannt (A – J) und die Anzahl an PMe_3 -Liganden wird jeweils in arabischen Ziffern angegeben. Für den Katalysezyklus ergibt sich dabei das in Abbildung 3.8 gezeigte Schema.

Der berechnete Katalysezyklus lehnt sich an den Reaktionspfad von $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ an. Ausgehend von dem kationischen PMe_3 -Iridium-Komplex (A) wird zunächst ein Molekül CO addiert (B) und dann ein Molekül H_2 . Durch migratorische Insertion bildet sich anschließend der Formyl-Hydrido-Komplex (D), welcher entweder direkt weiter zum Formaldehyd-Komplex (E) reagieren kann oder aber ein weiteres Molekül H_2 addieren kann (F). Im nächsten Schritt wird entweder H_2 addiert (G) oder es bildet sich der Formaldehyd-*trans*-dihydrido-Komplex (Ht). Beide Komplexe können in den Formaldehyd-*cis*-dihydrido-Komplex (H) umgewandelt

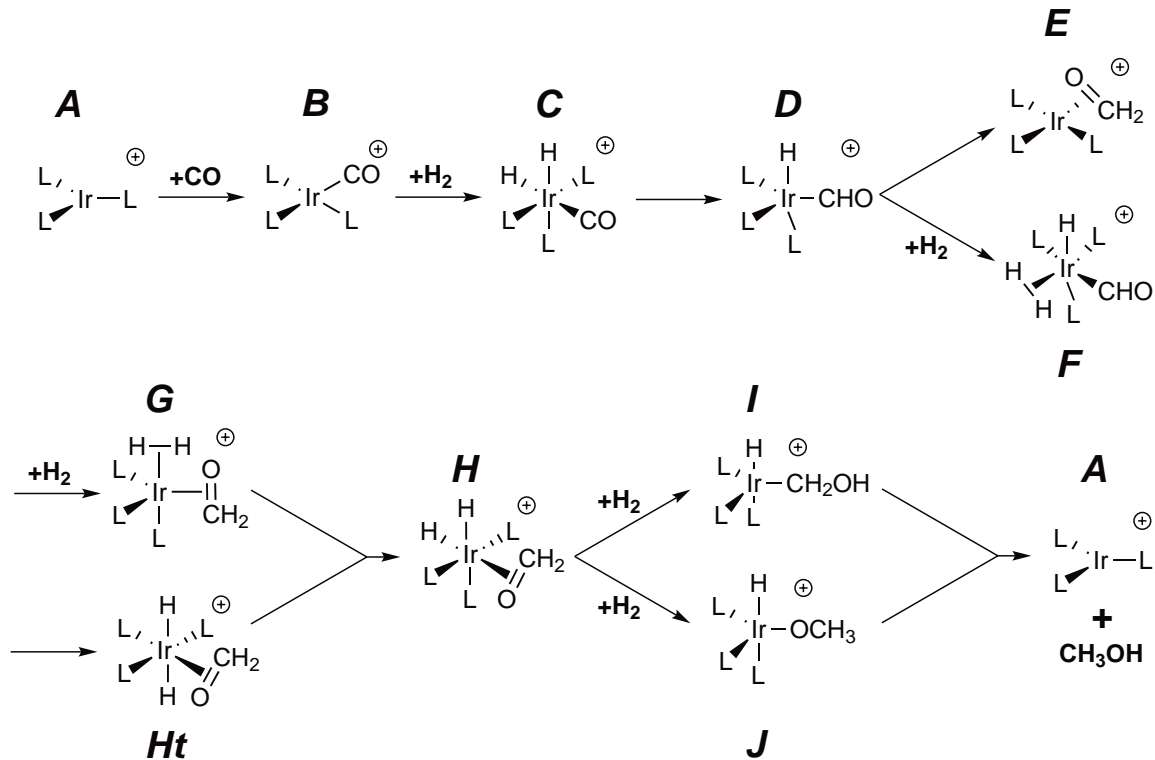


Abbildung 3.8.: Verwendetes Schema zur Berechnung der Zwischenprodukte bei der Methanolkatalyse an $\text{HIr}(\text{PMe}_3)_n$.
(exemplarisch mit 3 PMe_3 -Liganden [L])

werden. Unter H_2 -Addition kann dieser nun zum Hydrido-Hydroxymethyl-Komplex (I) oder zum Hydrido-Methoxido-Komplex (J) reagieren. Im letzten Schritt wird aus diesen Zwischenschritten unter Abgabe von Methanol der PMe_3 -Iridium-Komplex (A) zurückgebildet.

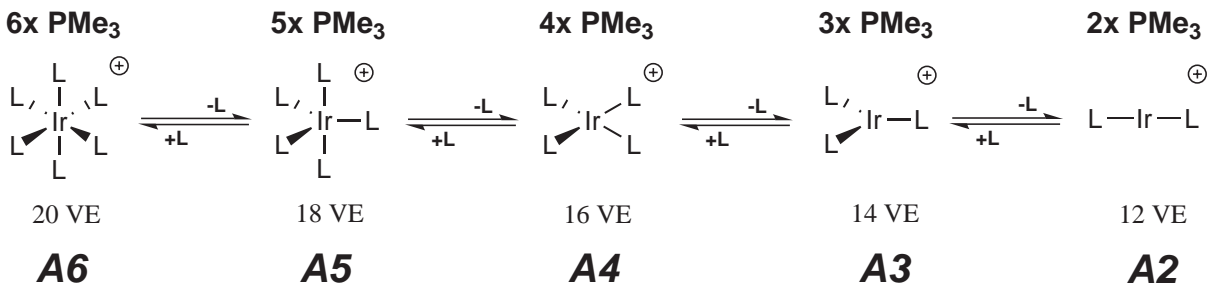


Abbildung 3.9.: Gleichgewicht zwischen den Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an PMe_3 -Liganden.
(Angabe der VE unterhalb der Moleküle)

Analog zu den Berechnungen am Rhodiumsystem lässt sich auch für das Iridiumsystem die Reaktionssequenz mit einer unterschiedlichen Anzahl an PMe_3 -Liganden berechnen. Dies ist in Abbildung 3.3 dargestellt: Die Anzahl der Valenzelektronen (VE) reicht von 12 – 20. Im folgenden ist die Anzahl der PMe_3 -Liganden am Iridiumzentrum jeweils mit einer römischen

schen Ziffer bezeichnet. Durch Addition weiterer Liganden, analog zu den Berechnungen an $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$, ändert sich die Anzahl der VE ohne Änderung der Anzahl an PMe_3 -Liganden.

Sämtliche Zwischenstufen wurden zunächst Geometrie-optimiert und das Vorhandensein eines (lokalen) Minimums auf der PES mittels Frequenzanalyse verifiziert. Da zu dem berechneten Iridium-System noch keine Vergleichsdaten vorlagen, um die Höhe von möglichen Aktivierungsbarrieren abzuschätzen, wurden die Übergänge zwischen sämtlichen Zwischenstufen durch Annäherung der beteiligten Fragmente simuliert. Die angenommene Reaktionskoordinate wurde dabei festgehalten und der Rest des Moleküls wurde optimiert (Koordinatenscan). Anschließend wurde versucht einen möglichen Übergangszustand (TS) mittels QST2-Verfahren- bzw. QST3-Verfahren-Rechnungen zu finden, sofern aus der Simulation eine deutlich erkennbare Aktivierungsbarriere erhalten wurde. Konnte ein solcher TS gefunden werden und die Frequenzanalyse ergab eine Eigenschwingung entlang einer möglichen Reaktionskoordinate, so wurde zusätzlich entlang dieser eine IRC-Rechnung durchgeführt.

3.3.3. Ergebnisse

Um einen ersten Einblick in die Energetik des Systems zu bekommen, wurden zunächst die Grundzustände alle Zwischenprodukte berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die Zwischenprodukte mit sechs PMe_3 -Liganden zu keinen Minima auf der PES führten. Die 20-VE-Komplexe sind daher nicht stabil. So lässt sich mit fünf PMe_3 -Liganden nur der Ausgangskomplex **A5** berechnen, die nachfolgenden Komplexe (**B5** – **J5**) sind alle instabil (> 18 VE). Die erhaltenen Energien sind in Abbildung 3.10 dargestellt, dabei wurde zur Vergleichbarkeit auf fünf PMe_3 -Liganden normiert und der Carbonyl-dihydrido-tris(trimethylphosphan)-Iridium(I)-Komplex ($[\text{CO}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3\text{Ir}(\text{I})]$, **C3**) auf Null gesetzt. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurden die Komplexe mit gleicher Anzahl an PMe_3 -Liganden mit einer dünnen Linie verbunden. Die Komplexe der alternativen Reaktionssequenzen (**F**, **Ht** und **J**) sind in cyan dargestellt. Das Diagramm wurde bei $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschnitten, da energetisch höhere Werte keine Rolle für eine Reaktionssequenz spielen.

Die gefundenen Grundzustandsenergien sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Aus diesem Energieprofil sollten mögliche Reaktionssequenzen abgeleitet werden, die dann eingehender untersucht werden sollten. Dazu wurden einige Grundannahmen gemacht:

- Die Aktivierungsbarrieren zwischen zwei Zwischenprodukten, z. B. zwischen **B** und **C**, sind in ihrer Höhe nahezu unabhängig von der Anzahl der PMe_3 -Liganden.
- Die Aktivierungsbarrieren für die Reaktionen **D2** \rightarrow **E2**, **D3** \rightarrow **E3** und **D4** \rightarrow **E4** sollten also etwa gleich hoch sein.
- Die Aktivierungsbarrieren für die Dissoziation und Addition von Trimethylphosphan sind vernachlässigbar und werden durch den Unterschied der Grundzustandsenergien dominiert.

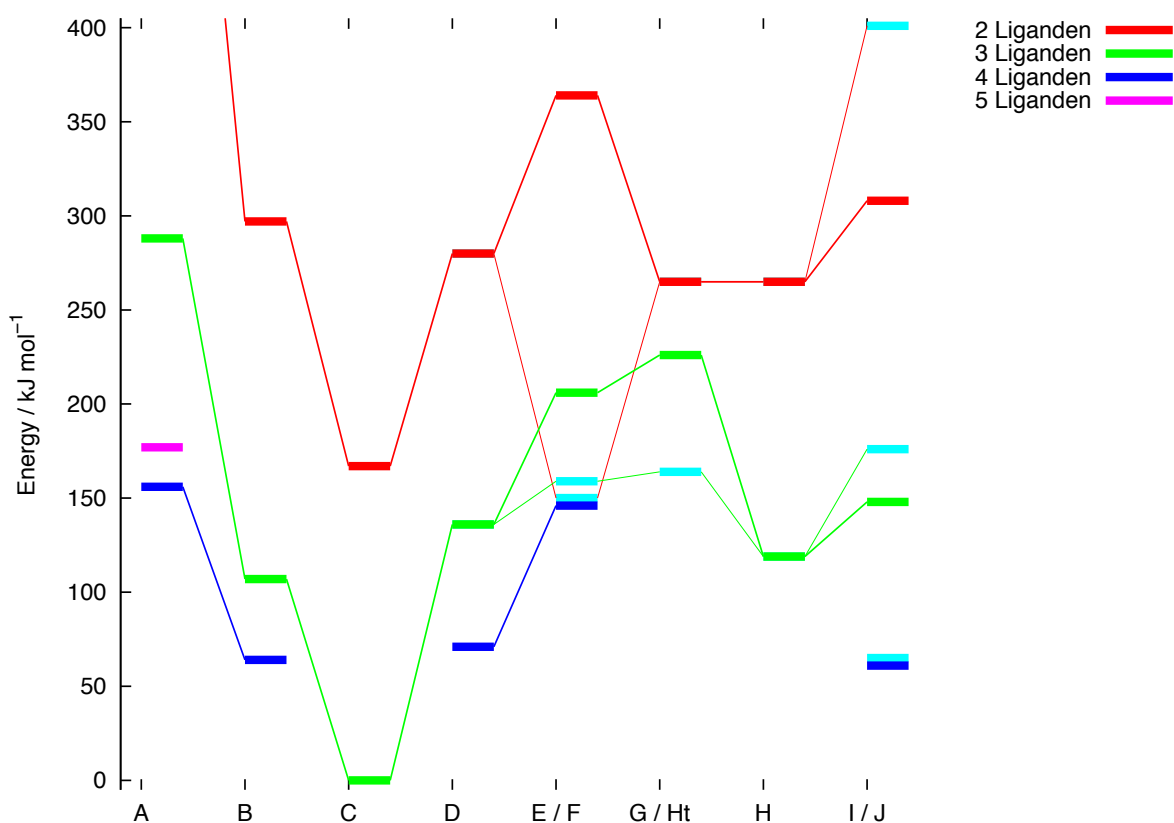


Abbildung 3.10.: Energieprofil der Grundzustände für das Iridium-PMe₃-System.

Die Linien verbinden Zwischenzustände mit gleicher Anzahl an PMe₃-Liganden und geben kein Reaktionsprofil wieder. Die Zwischenstufen **F**, **Ht** und **J** sind in cyan angegeben.

- Die Reaktionssequenz wird nur über Zustände mit niedrigen Energien erfolgen, dabei können auch zwei oder mehr Alternativsequenzen möglich sein.

Aus diesen Annahmen lassen sich eine Reihe alternativer Reaktionssequenzen ableiten. Als Startpunkt lassen sich die Zustände **A4** und **A5** identifizieren. Da allerdings keine weiteren Zustände mit fünf PMe₃-Liganden berechnet werden konnten, kann **A5** nur durch Addition von PMe₃ an **A4** entstehen. Als nächster Schritt in der Reaktionssequenz sind Zustände **B4** und **B3** zugänglich. Die Addition von H₂ im nächsten Schritt lässt sich nur mit drei PMe₃-Liganden realisieren (**C3**). Die Bildung des Formylkomplexes führte zu einem Anstieg der Energie, die Zwischenprodukte **D3** und **D4** sind energetisch zugänglich. Bei den nächsten Schritten sind energetisch mehrere Routen zugänglich. Ausschließen lässt sich der Zustand **F2**, da sein Edukt- und sein Produktkomplex energetisch etwa 40 kJ · mol⁻¹ – 150 kJ · mol⁻¹ oberhalb der Alternativkomplexe liegt. Zugänglich sind die Komplexe **E4**, **E3** und **F3**. Reagieren können davon nur die Komplexe mit drei PMe₃-Liganden zu **G3** und **Ht3**, wobei **G3** energetisch deutlich oberhalb von **Ht3** liegt. Anschließend ist nur der Formaldehydkomplex **H3** zugänglich, dieser kann dann zu **I3** und **J3** reagieren. Thermodynamisch sind auch **I4** und **J4** zugänglich.

Die Reaktionssequenzen verlaufen nicht über Komplexe mit zwei PMe_3 -Liganden, diese Komplexe haben immer weniger als 18 VE (Ausnahme **F2**). Die Komplexe mit vier oder fünf Liganden sind auf solche begrenzt, die nicht mehr als 18 bzw. 20 VE tragen. Energetisch sind solche Komplexe am günstigsten, die möglichst nahe an 18 VE sind. Die koordinative Sättigung der Zwischenstufen stellt demnach auch am Iridium- PMe_3 -System einen wichtigen Beitrag zur Energie des System dar.

Eine weitere Übereinstimmung zwischen dem $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -System und dem Iridium- PMe_3 -System ist hohe Energie bei der Bildung eines Formylkomplexes. Der Grundzustand des Formylkomplexes **D3** ist thermodynamisch um ca. $125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benachteiligt gegenüber dem Dihydrido-Carbonyl-Komplex **C3**.

Im Gegensatz zum Rhodium-System (siehe 3.2.3) ist die Bildung des Hydroxymethyl-Komplexes (**I**) gegenüber der Bildung des Methoxido-Komplexes (**J**) bevorzugt. Dies ist durchaus bedeutsam, da einige synthetische Studien als Produkt des Reaktionspfades zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid, insbesondere bei frühen Übergangsmetallen, einen Methoxidokomplex identifizieren, der sich in der Regel nicht zu Methanol und dem jeweiligen Ausgangskomplex hydrieren lässt.^[44,46,47]

Um die gefundenen Reaktionssequenzen zu evaluieren, wurden die möglichen Reaktionen zwischen den Grundzuständen berechnet. Dazu wurden mögliche Reaktionen entlang der Reaktionssequenz untersucht (**A** \rightarrow ... \rightarrow **I/J**) und die mögliche Dissoziation oder Addition von PMe_3 -Liganden (**#2** \rightarrow ... \rightarrow **#5**) untersucht.

Eine schrittweise Annäherung eines PMe_3 -Liganden an das jeweilige Iridium-Zentrum bzw. eine schrittweise Entfernung vom jeweiligen Iridium-Zentrum führte in keinem der betrachteten Fälle zu einer deutlichen Aktivierungsbarriere. Es wurden dabei alle Zwischenschritte mit vier und drei PMe_3 -Liganden betrachtet. Die Koordination der Liganden an das Zentralmetall steht demnach in einem Gleichgewicht, wie dies in Abbildung 3.9 angedeutet ist. Dies bedeutet aber auch, dass ein möglicher Gesamtreaktionspfad immer über die thermodynamisch günstigste Ligandenanzahl – also in der Regel die höchstmögliche Ligandenanzahl – verläuft. Dies ist in der Betrachtung des Reaktionspfades zu beachten.

Die Berechnungen zum Auffinden von TS zeigen, dass diese vor allem bei den intramolekularen Reaktionsschritten Übergangszustände gefunden werden können. Die Addition von Kohlenstoffmonoxid oder Diwasserstoff führte in keinem der betrachteten Fälle zu einer Aktivierungsbarriere: Ein TS konnte nicht gefunden werden. In einigen Fällen, z. B. Bildung eines Formylkomplexes, handelt es sich um sehr späte TS. Diese ließen sich nicht verfeinern und ihre Energie entspricht etwa dem jeweiligen Produkt der Reaktion, die Abweichungen sind gering ($< 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Geringe Energieunterschiede zwischen optimierten Produktkomplex und Produkt bei diesen Berechnungen lassen sich auf die Verwendung von redundanten Koordinaten zurückführen. Die erhaltenen Energien für die gefundenen Zwischenprodukte (**rot**) und die Übergangszustände (**cyan**) sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

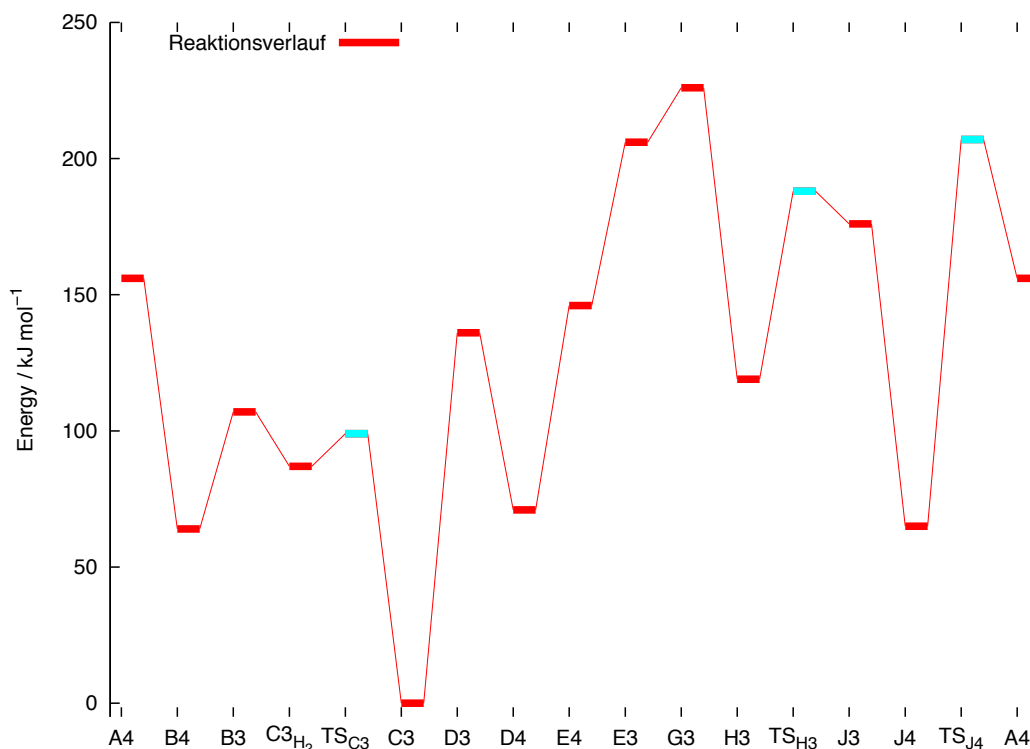


Abbildung 3.11.: Berechnetes Energieprofil für die Gesamtreaktion zur Bildung von Methanol aus Synthesegas an Iridium-Trimethylphosphan-Komplexen. Grundzustände sind in rot dargestellt und Übergangszustände in cyan.

Das in Abbildung 3.11 gezeigte Energieprofil berücksichtigt ausschließlich jene Zwischenstufen, die zur Bildung des Produkts (Methanol) führen. Nebenreaktionen oder alternative Reaktionssequenzen, die über höherenergetische Zwischenprodukte oder Übergangszustände führen, wurden weggelassen. Als Nullpunkt wurde erneut die Spezies **C3** genommen. Der Ruhezustand (RS) der Reaktion ist dabei, wie schon in Abbildung 3.10 ersichtlich, die Zwischenstufe **C3**.

Aus den Berechnungen, siehe Abbildung 3.11, lässt sich folgendes Reaktionsschema ableiten: Ausgehend vom vierfach-koordinierten Iridium-PMe₃-Komplex **A4** koordiniert zunächst ein Molekül CO unter Energiegewinn (**B4**). Um weiter reagieren zu können, muss unter Energieaufnahme zunächst ein PMe₃-Ligand abgespalten werden (**B3**), erst anschließend kann ein Molekül H₂ an den Komplex koordinieren.

Bei der Koordination eines Moleküls H₂ bildet sich zunächst ein schwach koordinierter Diwasserstoffkomplex **C3H₂**, der über eine geringe Aktivierungsbarriere (**TS_{C3}**) zum Dihydridokomplex **C3** reagieren kann. Dieser Komplex kann unter CO-Insertion bzw. Wasserstoff-Migration zum Formylkomplex **D3** reagieren. Dieser Prozess ist stark endotherm (137 kJ · mol⁻¹). Der Formylkomplex ist nicht mehr gesättigt, so dass er unter Energieabgabe einen weiteren PMe₃-Liganden aufnehmen kann (**D4**). Die zweite Hydrierung des Kohlenstoffmonoxids zur Bildung des Formaldehydkomplexes **E4** ist stark endotherm.

Die weitere Hydrierung, beginnend mit einer erneuten Koordination von H_2 , kann erneut nur durch Dissoziation eines Liganden erfolgen (**E3**). Die Koordination des Diwasserstoffs unter Bildung von Komplex **G3** ist leicht endotherm, zeigt aber die höchste gefundene relative Energie mit $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die anschließende Bildung des Dihydridokomplexes **H3** ist stark exotherm.

Die Hydrierung des Kohlenstoffatoms des Formaldehyds verläuft über einen TS (**TS_{H3}**), der jedoch energetisch nur geringfügig über dem Methoxidokomplex (**J3**) liegt. Dabei wird ein Hydridoligand in die Iridium-Kohlenstoff-Bindung inseriert. Erneut ist durch die Insertion (bzw. Migration) eine Koordinationsstelle im Molekül frei geworden, so dass nun wieder ein PMe_3 -Ligand koordinieren kann (**J4**). Dieser Schritt ist exotherm.

Die Rückbildung des Ausgangskomplexes unter Freisetzung von Methanol verläuft über einen TS mit $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**TS_{J4}**). Die Bildung des Ausgangskomplexes **A4** ist endotherm.

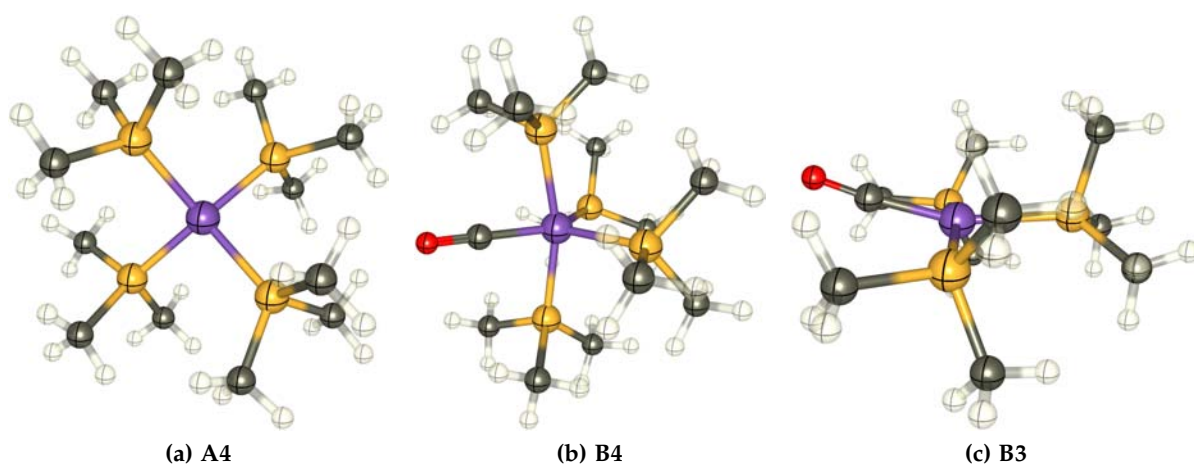


Abbildung 3.12.: Strukturen der Komplexe **A4**, **B4**, **B3**.

Der Ausgangskomplex für die Methanolsynthese in der berechneten Reaktionssequenz ist der verzerrt quadratisch-planare Komplex **A4** ($[Ir(PMe_3)_4]$), siehe Abbildung 3.12a. Die Iridium-Phosphor-Abstände betragen $232,4 \text{ pm} - 234,3 \text{ pm}$ und die *cis*-Phosphor-Iridium-Phosphor-Winkel betragen $94,0^\circ - 95,9^\circ$. Die geringe Elektronendichte des Iridiumzentrums wird durch die Phosphanliganden kompensiert.

Die Addition eines Moleküls Kohlenstoffmonoxid ist der nächste Schritt in der Reaktionssequenz und führt zur barrierelosen Bildung von Komplex **B4**, siehe Abbildung 3.12b. Dieser lässt sich als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, dabei nimmt der Carbonylligand einen Platz zwischen den äquatorialen Phosphanliganden ein. Der Kohlenstoff-Iridium-Abstand beträgt $187,5 \text{ pm}$, der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt $115,8 \text{ pm}$ und die Phosphor-Iridium-Abstände betragen $238,1 \text{ pm} - 243,1 \text{ pm}$. Der Winkel zwischen den *trans*-Phosphoratomen beträgt $164,8^\circ$ und zwischen den *cis*-Phosphoratomen $105,1^\circ$. Durch die Ko-

ordination des Carbonylliganden wird zusätzliche Elektronendichte auf das Iridiumzentrum übertragen.

Um Diwasserstoff koordinieren zu können, muss zunächst ein PMe_3 -Ligand dissoziieren: Es bildet sich Komplex **B3**. Dieser Vorgang wird auch ohne Aktivierungsbarriere erreicht. Die Koordinationsgeometrie des Komplexes **B3**, siehe Abbildung 3.12c, lässt sich als verzerrt quadratisch-planar beschreiben. Die Phosphor-Iridium-Abstände betragen dabei 237,1 pm – 242,6 pm, der Kohlenstoff-Iridium-Abstand 186,4 pm und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand 114,7 pm. Der *trans*-Kohlenstoff-Iridium-Phosphor-Winkel beträgt $162,1^\circ$. Die kürzeren Bindungsabstände weisen auf die geringere Ladung am Iridiumzentrum hin.

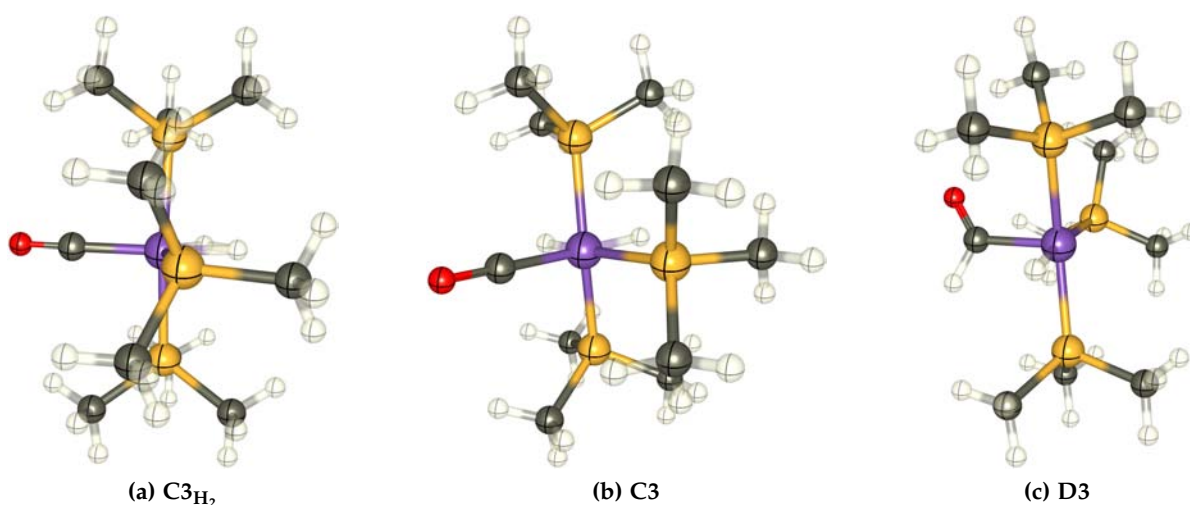


Abbildung 3.13.: Strukturen der Komplexe C_3H_2 , C_3 , D_3 .

Die Addition eines Moleküls Diwasserstoff führt über einen Diwasserstoffkomplex C_3H_2 . Die verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie dieses Komplexes, siehe Abbildung 3.13a lässt sich aus den Bindungsparametern ablesen: Der *trans*-Phosphor-Iridium-Phosphor-Winkel beträgt $165,5^\circ$, die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden am Iridiumzentrum betragen $106,4^\circ$ – $135,7^\circ$, dabei wurde der Mittelwert der Winkel zu beiden Wasserstoffatomen benutzt. Der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand ist schon etwas verlängert mit 88,6 pm. Die Iridium-Wasserstoff-Abstände betragen 163,9 pm – 167,5 pm, die Iridium-Phosphor-Abstände 240,1 pm – 248,2 pm, der Kohlenstoff-Iridium-Abstand 193,5 pm und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand 115,0 pm. Die höhere Ladung am Iridiumzentrum, induziert durch die Koordination von Diwasserstoff, spiegelt sich auch in den größeren Bindungsabständen wieder.

Bei der Reaktion des Diwasserstoffkomplexes zum Dihydridokomplex ($\text{C}_3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3$) ergibt sich eine geringe Aktivierungsbarriere von ca. $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Übergangszustand TS_{C_3} beträgt der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand 113,1 pm. Alle anderen Bindungsparameter sind dem Eduktkomplex C_3H_2 sehr ähnlich. Das Produkt dieser Reaktion ist der Dihydridokomplex C_3 , dessen Koordinationsgeometrie sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben lässt,

siehe Abbildung 3.13b. Die Winkel zwischen den *cis*-ständigen, äquatorialen Liganden betragen $84,3^\circ - 95,6^\circ$. Eine Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung existiert bei einem Abstand von 217,6 pm nicht mehr. Die Abstände vom Iridiumzentrum betragen 237,2 pm – 243,7 pm für die Phosphoratome, 160,8 pm – 163,5 pm für die Wasserstoffatome und 193,5 pm für das Kohlenstoffatom. Der Carbonylligand übt dabei einen größeren *trans*-Einfluss auf den Hydridoliganden aus als der PMe_3 -Ligand. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 114,2 pm. Die Ladungen an den Atomen verändern sich dabei kaum.

Die Bildung des Formylkomplexes (**C** \rightarrow **D**), welcher in mehreren Studien an verschiedenen Modellkomplexen zur Methanolsynthese als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS) identifiziert wurde,^[50,53,114] verläuft über keinen identifizierbaren Übergangszustand. Die hohe Bildungsenthalpie (ΔH) des Formylkomplexes **D3** von $137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht der Bildungsenthalpie eines Formylkomplexes im $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -System.^[103] Der Komplex zeigt dabei eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie, siehe Abbildung 3.13c. In einer Ebene liegen dabei die drei Phosphanliganden und der Hydridoligand, die Winkel zwischen zwei benachbarten Liganden betragen $79,6^\circ - 101,6^\circ$. Die Winkel der äquatorialen Liganden zum axialen Formylliganden betragen $91,3^\circ - 96,1^\circ$. Die Abstände der Liganden vom Iridiumzentrum ändern sich kaum, einzig der Iridium-Kohlenstoff-Abstand nimmt mit 196,9 pm etwas zu. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 119,7 pm und der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand 110,8 pm. Der Winkel zwischen Sauerstoffatom und Wasserstoffatom am Formylligand beträgt $120,6^\circ$, wie dies für eine Formylgruppe erwartet wird. In der Ladungsverteilung verändert sich wenig. Durch den Wegfall eines Liganden nimmt die Elektronendichte am Iridiumzentrum ab. Die Zunahme der Bildungsenthalpie bei Komplex **D3** lässt sich auf den Verlust eines Hydridoliganden zurückführen. Der Energieunterschied zwischen den Komplexen **C3** und **D3** und den Komplexen **D3** und **D2** ist sehr ähnlich. Die Bildungsenthalpie ist demnach sehr abhängig von seiner elektronischen bzw. koordinativen Sättigung.

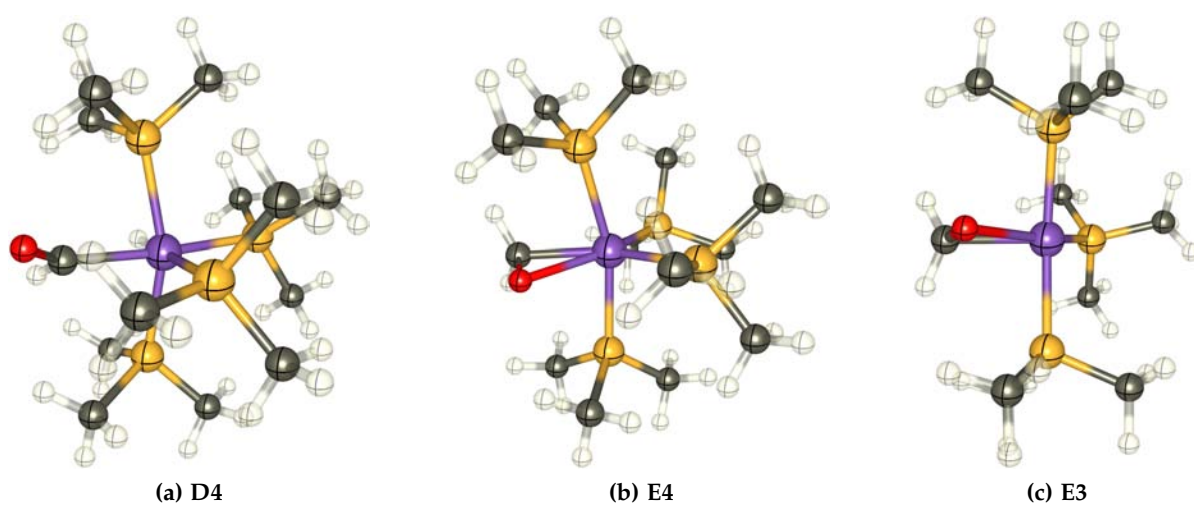


Abbildung 3.14.: Strukturen der Komplexe **D4**, **E4**, **E3**.

Da es sich bei dem Formylkomplex **D3** um einen 16 VE-Komplex handelt, kann das Iridiumzentrum einen weiteren PMe_3 -Liganden aufnehmen, dabei wird die relative Energie gesenkt. Es bildet sich dabei der Komplex **D4** ohne Aktivierungsbarriere. Am Iridiumzentrum bildet sich eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie, die sich aus den Winkel zwischen den benachbarten äquatorialen Liganden von $83,2^\circ - 97,5^\circ$ und dem Winkel zwischen beiden axialen Phosphoratomen von $160,4^\circ$ ablesen lässt. Durch die Addition eines weiteren PMe_3 -Liganden wird Elektronendichte auf das Iridiumzentrum übertragen. Dies manifestiert sich auch in den Bindungsabständen am Iridiumzentrum. So betragen die Iridium-Phosphor-Abstände $239,5 \text{ pm} - 247,0 \text{ pm}$, der Iridium-Wasserstoff-Abstand $116,1 \text{ pm}$ und der Iridium-Kohlenstoff-Abstand $208,2 \text{ pm}$. Auch die Bindungsverhältnisse am Formylkomplex ändern sich dadurch leicht. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt $121,2 \text{ pm}$ und der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand $111,6 \text{ pm}$. Die Sättigung des Iridiumzentrums durch einen 18 VE-Komplex führt zu einer relativen Verringerung der Energie.

Die Bildung eines Formaldehydkomplexes kann ohne nennenswerte Aktivierung erfolgen (**D4** \rightarrow **E4**). Die Übertragung eines Hydridoliganden auf das Formylkohlenstoffatom führt zu einem verzerrt trigonal-bipyramidalen Komplex, siehe Abbildung 3.14b. Der Winkel zwischen beiden axialen Phosphoratomen beträgt $163,5^\circ$, während die Winkel der äquatorialen Liganden von $101,1^\circ - 131,5^\circ$. Der Winkel zum Formaldehydliganden wurde durch den Mittelwert der Winkel zum Sauerstoffatom und zum Kohlenstoffatom ermittelt. Die Iridium-Phosphor-Abstände betragen $232,5 \text{ pm} - 244,5 \text{ pm}$, der Iridium-Kohlenstoff-Abstand $212,1 \text{ pm}$ und der Iridium-Sauerstoff-Abstand $213,1 \text{ pm}$. Der Sauerstoff-Kohlenstoff-Abstand im Formaldehydligand beträgt $134,5 \text{ pm}$, der Formaldehydligand ist dabei nicht planar. Die beiden Wasserstoffatome sind um $25,2^\circ$ aus der Formylbindungsebene vom Iridiumzentrum abgewinkelt. Die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom und am Sauerstoffatom nimmt deutlich ab, die Bindungsordnung zwischen beiden Atomen beträgt weniger als zwei.

U. PIDUN beschrieb die Dissoziation von Formaldehyd als mögliche Nebenreaktion, die den Reaktionspfad unterbricht. Die Dissoziation von Formaldehyd ist exotherm mit $\Delta H = -9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und verläuft über zwei Aktivierungsbarrieren. Die erste Aktivierungsbarriere von $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ tritt bei der Umwandlung von einem *side-on*-gebundenen Formaldehydkomplex zu einem *end-on*-Sauerstoff-gebundenen Formaldehydkomplex auf. Die zweite und höhere Aktivierungsbarriere von $89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entsteht bei Bindungsbruch der Sauerstoff-Iridium-Bindung. Die Dissoziation von Formaldehyd steht in Konkurrenz zu den nachfolgenden Reaktionen in der Reaktionssequenz, da die Bildungsenthalpie des energetisch höchsten Zustands im Vergleich zum Formaldehydkomplex **D4** um $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher ist.

Für die weitere Hydrierung von CO muss weiterer Diwasserstoff koordinieren. Dies ist jedoch nur möglich, wenn vorher ein Molekül PMe_3 dissoziiert. Durch die Dissoziation bildet sich Komplex **E3**, siehe Abbildung 3.14c Die Bindungsparameter ähneln stark seinem Analogon mit vier PMe_3 -Liganden, jedoch nehmen die Bindungsabstände vom Iridiumzentrum etwas ab. Dies kongruiert mit der geringeren Ladung des Iridiumzentrums. Der Winkel zwischen

dem Formylkomplex und dem *trans*-ständigen Phosphoratom weicht mit $146,1^\circ$ deutlich von einer linearen Anordnung ab, der Winkel zwischen den beiden anderen Phosphoratomen beträgt $159,3^\circ$.

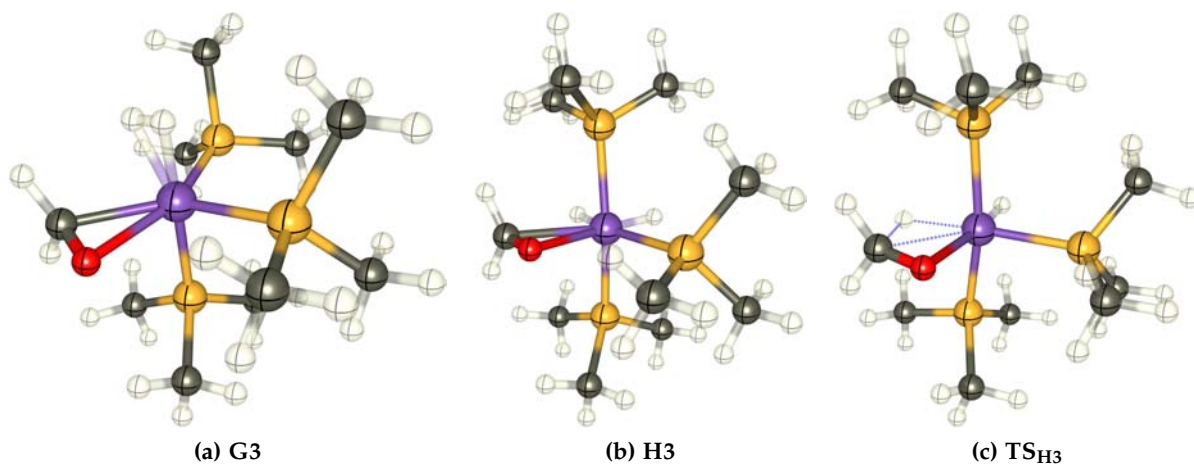


Abbildung 3.15.: Strukturen der Komplexe **G3**, **H3**, **TS_{H3}**.

Die Addition von Diwasserstoff unter Bildung des Diwasserstoff-Formaldehyd-Komplexes **G3** erfolgt barriereelos. Die Koordinationsgeometrie lässt sich als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, siehe Abbildung 3.15a. Die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden betragen dabei $104,0^\circ - 139,5^\circ$, zwischen den axialen Liganden $163,0^\circ$. Die Phosphor-Iridium-Abstände betragen $232,2 \text{ pm} - 244,6 \text{ pm}$. Der Iridium-Kohlenstoff-Abstand beträgt $216,7 \text{ pm}$, der Iridium-Sauerstoff-Abstand beträgt $212,3 \text{ pm}$ und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt $132,6 \text{ pm}$. Die Abstände entsprechen somit denen aus Komplex **E3**. Die Iridium-Wasserstoff-Abstände betragen $171,1 \text{ pm}$ bzw. $173,4 \text{ pm}$ und der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand beträgt $89,0 \text{ pm}$. Dieser Abstand ähnelt dem Abstand im Diwasserstoffkomplex **C3H₂**. Die Elektronendichte des Diwasserstoffliganden wird zum großen Teil auf das Iridiumzentrum übertragen, obwohl sich die Bindungsabstände nicht deutlich verlängern. Analog zum Diwasserstoffkomplex **C3H₂** ist auch die Energie dieses Diwasserstoffkomplexes **G3** deutlich über dem seines Edukts und insbesondere seines Produktes, einem Dihydridokomplex. Der Komplex **G3** stellt die energiereichste identifizierte Spezies in der ganzen Reaktionssequenz dar mit $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ relativ zu Komplex **C3**.

Auch bei der Bildung des Dihydrido-Formaldehyd-Komplexes **H3** (**G3** \rightarrow **H3**) lässt sich kein Übergangszustand identifizieren und keine Aktivierungsbarriere entdecken. Analog zum Dihydridokomplex **C3** handelt es sich auch bei **H3** um eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie, siehe Abbildung 3.15b. Die Winkel zwischen zwei benachbarten, äquatorialen Liganden betragen $76,8^\circ - 100,73^\circ$, der Winkel zwischen den zwei axialen Phosphanliganden beträgt $164,5^\circ$. Der Bindungsbruch der Diwasserstoffbindung sorgt für eine höhere Ladung auf dem Iridiumzentrum und für längere Bindungsabstände. So betragen die Phosphor-Iridium-Abstände $237,3 \text{ pm} - 245,9 \text{ pm}$, der Iridium-Kohlenstoff-Abstand beträgt $227,6 \text{ pm}$

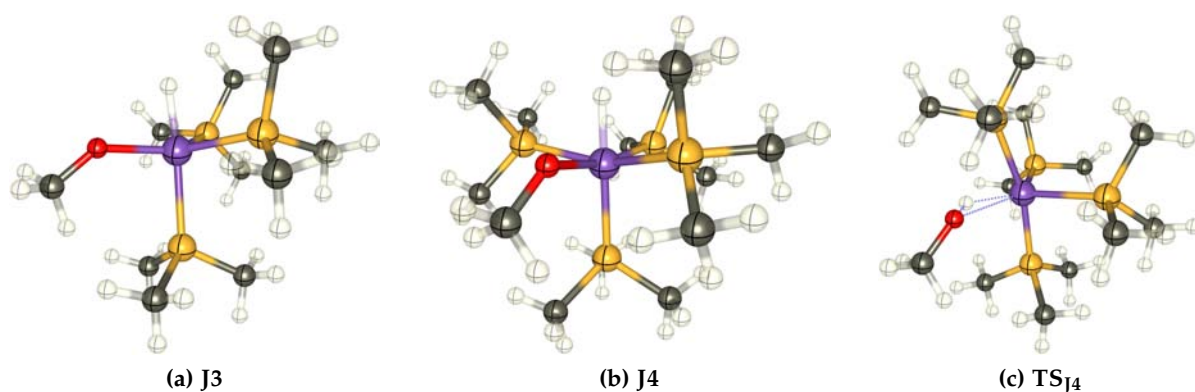
und der Iridium-Sauerstoff-Abstand beträgt 223,2 pm. Die Iridium-Wasserstoff-Abstände betragen 157,7 pm bzw. 160,5 pm, es handelt sich dabei um Hydridoliganden. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 127,0 pm und nähert sich dem Wert von freiem Formaldehyd von 119,9 pm an.

Der alternative Reaktionspfad über den Diwasserstoff-Hydrido-Formyl-Komplex **F3** und den *trans*-Dihydrido-Formaldehyd-Komplex **Ht3** verläuft ebenso barriereelos und ist auf Grund der niedrigeren Bildungsenthalpien im Vergleich zu **E3** und **G3** bevorzugt. Eine Isomerisierung des *trans*-Komplexes **Ht3** zum *cis*-Komplex **H3** verläuft jedoch über eine Aktivierungsbarriere von ca. $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, daher ist diese Reaktionssequenz (**D3** → **F3** → **Ht3** → **H3**) gegenüber der oben beschriebenen Reaktionssequenz (**D3** → **E3** → **G3** → **H3**) benachteiligt. Bei zwei Carbonylliganden lassen sich das *cis*- und das *trans*-Isomer durch eine barrierelose Pseudo-Rotation in einander überführen, jedoch ist die Dissoziation eines PMe_3 -Liganden energetisch aufwendiger als die Isomerisierung mit drei PMe_3 -Liganden.

Die Bildung des Methoxidokomplexes **J3** erfolgt über eine Aktivierungsbarriere (**TS_{H3}**) von $69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Übergangszustand **TS_{H3}** weist noch eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, jedoch sind die Bindungsparameter am zu übertragenden Hydridokomplex und am Formaldehydkomplex deutlich verschieden. Der Iridium-Wasserstoff-Abstand beträgt 180,3 pm und der Iridium-Kohlenstoff-Abstand beträgt 233,5 pm. Bindungen sind schon deutlich aufgeweitet. Der Wasserstoff-Kohlenstoff-Abstand jedoch noch 163,5 pm. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand ist mit 124,7 pm unerwartet kurz, eine Einfachbindung liegt noch nicht vor. Der Iridium-Sauerstoff-Abstand ist mit 216,7 pm jedoch verkürzt. Die hohe Energiebarriere ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Produkt **J3** nur $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterhalb des TS liegt. Im TS ist die Iridium-Formaldehyd-Bindung schon stark geschwächt, aber es kann sich noch keine Iridium-Sauerstoff-Bindung (195 pm) ausbilden. Auch die Wasserstoff-Iridium-Bindung ist schon stark aufgeweitet, der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsabstand (107 pm) jedoch noch nicht erreicht.

Die alternative Reaktionssequenz über den energetisch günstigeren Hydroxymethylkomplex **I3** ist durch die sehr hohe Aktivierungsbarriere von $170,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nicht zugänglich. Die Aktivierungsbarriere zur Hydrierung eines Hydroxymethylkomplexes liegt in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsbarriere bei der Hydrierung eines Methoxidokomplexes ($80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ – $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), so dass sich hier kein Vorteil für diese alternative Reaktionssequenz ergibt. So muss die Methanolsynthese über den Methoxidokomplex **J3** erfolgen. Dies spricht der Annahme entgegen, dass die Reaktion bei späten Übergangsmetallen über einen Hydroxymethylkomplex verläuft.

Vom Übergangszustand **TS_{H3}** bis zur Gleichgewichtslage des Methoxidokomplexes **J3** wandelt sich der oktaedrische Komplex in einen trigonal-bipyramidalen Komplex um, siehe Abbildung 3.16a. Die Kohlenstoff-Iridium-Bindung wird komplett gebrochen und der Ligand ist nur noch am Methoxido-Sauerstoff-Atom gebunden. Die axialen Liganden bilden einen Winkel von $175,0^\circ$ um das Iridiumzentrum, während die Winkel zwischen den

Abbildung 3.16.: Strukturen der Komplexe J3, J4, TS_{J4}.

äquatorialen Liganden von $93,5^\circ$ – $135,7^\circ$ betragen. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist nun zu einer Einfachbindung mit einem Abstand von 140,3 pm reduziert worden, nach dem im TS noch die Doppelbindung erhalten blieb. Dies führt auch zu einer deutlich kürzeren Iridium-Sauerstoff-Bindung von 195,9 pm. Die Iridium-Phosphor-Abstände betragen 226,3 pm – 248,6 pm. Durch diese Reaktion nimmt erneut die Ladung am Iridiumzentrum ab, während die Ladung am Sauerstoff deutlich zunimmt.

Der trigonal-bipyramidale Komplex **J3** verfügt über eine freie Koordinationsstelle, die von einem PMe_3 -Liganden besetzt werden kann; dabei bildet sich der Komplex **J4**. Dieser Komplex besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie, siehe Abbildung 3.16b. Der Winkel zwischen beiden axialen Komplexen beträgt $177,8^\circ$, die Winkel zwischen benachbarten, äquatorialen Liganden betragen $74,9^\circ$ – $100,3^\circ$ und weichen damit deutlich von einer idealen quadratischen Anordnung ab. Die Iridium-Phosphor-Abstände betragen 233,2 pm – 247,2 pm, der Iridium-Wasserstoff-Abstand beträgt 160,0 pm und der Iridium-Sauerstoff-Abstand 212,7 pm. Die Addition des vierten PMe_3 -Liganden führt erneut zu einer Erhöhung an Elektronendichte auf dem Iridiumzentrum und zu einer starken Absenkung der Energie. Auch in diesem Fall ist die Bildung eines 18-VE-Komplexes um $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich begünstigt.

Die letzte Hydrierung, die auch zugleich den letzten Schritt im Katalysezyklus darstellt, verläuft über den Übergangszustand **TS_{J4}**. In diesem Komplex liegt eine Schwächung der Iridium-Sauerstoff-Bindung vor, siehe Abbildung 3.16c. So beträgt der Iridium-Sauerstoff-Abstand 236,2 pm, der Iridium-Wasserstoff-Abstand beträgt 167,7 pm und der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand beträgt 136,5 pm. Auch die Iridium-Wasserstoff-Bindung ist geschwächt, während der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand um 111,8 pm deutlich verringert ist. Während die Bildung des Produktes nur $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ endotherm ist, ist die Aktivierungsbarriere von zusätzlich $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ recht drastisch. Die Iridium-Sauerstoff-Bindung und die Iridium-Wasserstoff-Bindung müssen gebrochen werden; dies bewirkt die hohe Aktivierungsbarriere. Im TS sind beide Bindungen schon deutlich verlängert. Das Produkt der Reaktion ist der

verzerrt tetraedrische Komplex **A4**, welcher durch Abwinkelung der beiden axialen PMe_3 -Liganden erreicht wird unter vollständiger Dissoziation von Methanol.

Die erhaltenen Geometrien der Grundzustände mit drei, vier und fünf Trimethylphosphan-Liganden sind im Anhang D.2 auf Seite CV aufgelistet.

3.3.4. Zusammenfassung

Die Kombination aus B3LYP-Funktional und cc-pVTZ- und LANL2TZ-Basissätzen wurde in Kapitel 3.2.2 für Untersuchungen der Methanolsynthese an späten Übergangsmetallen verwendet und stellte sich dabei als geeignet für solche Berechnungen heraus. D. L. THORN untersuchte Iridium- PMe_3 -Komplexe als Modellsystem für die Methanolsynthese. Ihm gelang die Synthese wichtiger Zwischenprodukte, eine Katalyse der Kohlenstoffmonoxid-Hydrierung zu Methanol gelang jedoch nicht. Ausgehend davon sollte ein möglicher Katalysezyklus für die Methanolsynthese an Iridium- PMe_3 -Komplexen mit theoretischen Methoden analysiert werden.

Zunächst wurden die Grundzustände der aus dem postulierten Katalysezyklus ermittelten Zwischenprodukte optimiert. Die Anzahl der PMe_3 -Liganden wurde dabei variabel gehalten. Aus den erhaltenen Energien wurden dann mehrere mögliche Reaktionssequenzen unter Verwendung der energetisch günstigeren Zustände identifiziert. Für diese Reaktionssequenzen wurden mögliche Übergangszustände identifiziert und diese optimiert, um die günstigste Reaktionssequenz zu bestimmen.

Die gefundene Reaktionssequenz verläuft dabei über die Schritte **A4**, **B4**, **B3**, **C3_{H2}**, **TS_{C3}**, **C3**, **D3**, **D4**, **E4**, **E3**, **G3**, **H3**, **TS_{H3}**, **J3**, **J4**, **TS_{J4}** zu **A4** und Methanol. Die größten gefundenen Aktivierungsbarrieren lassen sich bei der Bildung des Formylkomplexes ($137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und bei der Bildung von Methanol ($109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) finden. Anders als vermutet verläuft der Katalysezyklus dabei nicht über einen Hydroxymethylkomplex, wie für späte Übergangsmetallkomplexe postuliert, sondern über die Bildung eines Methoxidokomplexes.^[19,105,115] Die Aktivierungsbarriere bei der Hydrierung des Hydroxymethylkomplexes ist deutlich geringer als die Aktivierungsbarriere bei der Hydrierung des Methoxidokomplexes ($\Delta\Delta H^\ddagger = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Jedoch ist die Bildung des Hydroxymethylkomplexes mit einer Aktivierungsbarriere von $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gehemmt.

Neben den genannten, hohen Aktivierungsbarrieren ist auch die Bildung des Formaldehyd-Dihydrido-Komplexes **G3** eine Hürde im Katalysezyklus. Dieser ist thermodynamisch um $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ungünstiger als der Carbonyl-Dihydrido-Komplex **C3**, so dass ein Großteil des Katalysators im RS vorliegt. Iridium- PMe_3 -Komplexe eignen sich daher nicht als Katalysator für die Methanolsynthese.

Auf Grund der hohen Aktivierungsbarrieren bei einzelnen Schritten konnte D. L. THORN einige Zwischenstufen, z. B. einen Formyl- oder einen Hydroxymethylkomplex, in seinen Studien

nur über alternative Synthesewege erreichen. Auch eine Insertion eines Hydridoliganden in die Iridium-Carbonyl-Bindung konnte er nicht beobachten. Dies bestätigt die hohe Aktivierungsbarriere für diesen Komplex.

Eine weitere Erkenntnis ist die Tatsache, dass die Flexibilität des Systems bezüglich der PMe_3 -Liganden einen entscheidenden Einfluss auf den Katalysezyklus hat. So ist eine Addition und Dissoziation eines PMe_3 -Liganden barriereelos möglich. Die Unterschiede in den Energien zweier Spezies unterschiedlicher PMe_3 -Ligandenanzahl sind jedoch auf Grund der unterschiedlichen Anzahl an Valenzelektronen z. T. eklatant. Der Unterschied zwischen einem 16-VE- und einem 18-VE-Komplex beträgt z. T. $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Andererseits zeigt dies auch die Beschränkung von theoretischen Untersuchungen, da in realen Systemen häufig der Einfluss von Lösungsmitteln – sei es als Ligand oder nur als Solvenshülle – wichtig ist und so den Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Zentralmetall mindern können. Auch mögliche Einflüsse durch Nebenprodukte oder Verunreinigungen der Edukte können meist nicht genügend genau einbezogen werden – zumindest nicht ohne einen deutlichen Mehrverbrauch an Rechenkapazitäten.

3.4. Aufbau und Betrieb eines HPC-Clusters

3.4.1. Hintergrund

Um die gezeigten Rechnungen, insbesondere in Kapitel 3.2 und 3.1, durchführen zu können, muss eine entsprechende Infrastruktur für Hochleistungsrechnen (HPC) aufgebaut sein. Ein Teil der nötigen Rechenkapazität wurde vom regionalen Rechenzentrum der Universität Hamburg (RRZ) zur Verfügung gestellt. Da die Kapazität am RRZ nicht ausreichte, wurde nach und nach am Institut eine eigene Infrastruktur aufgebaut.

Zunächst wurden diverse Desktop-Rechner zu einem Verbund mit dediziertem Netzwerk geschaltet und diese als Rechencluster verwendet. Es folgten zwei Erweiterungen mit Workstations, von denen wiederum eine Erweiterung (**S7Z**) mit einem dedizierten Netzwerk betrieben wurde und eine Erweiterung (**Starfish**) über das reguläre Netzwerk im Institut verbunden wurde.

Die bis dato durchgeführten Erweiterungen waren jedoch für die Gesamtzahl an Rechenkapazität im Institut nicht ausreichend, so dass ein weiterer Ausbau der Rechenkapazität durchgeführt wurde. Dieser Ausbau wurde erstmals mit Rechnern in einem 19"-Schrank ausgeführt. Der Ausbau mit 24 Rechenknoten forderte dabei einen speziellen Aufbau an Infrastruktur, die in Abbildung 3.17 gezeigt ist.

Neben dem Hauptcluster (**ICCC**) waren zu diesem Zeitpunkt noch zwei weitere Cluster (**Starfish** und **S7Z**) in Betrieb. Der Hauptcluster wurde vornehmlich über den Server **acpb13** betrieben. Dieser stellte das gemeinsame Dateisystem (per NFS) zur Verfügung und war

gleichzeitig auch Eingaberechner für die Benutzer (**User Node**), Client für das Backup-System des RRZ (**Tivoli**) und Datenfreigabe für das Institutsnetzwerk. Auch die Verteilung der Rechenaufgaben (mittels SGE) wurde durch diesen Rechner realisiert. Zusätzlich war ein weiterer Eingaberechner und Überwachungsserver (**quantix**) installiert. Die IPC wurde vom Storage-Netzwerk getrennt und es wurden zwei dedizierte Netzwerke verwendet.

Daneben wurde der **S7Z**-Cluster über den Rechner **SW1** betrieben, der alle Verwaltungsaufgaben für diesen Cluster übernahm (z. B. Storage, Benutzermanagement). Dieser Cluster war jedoch nicht mit der SGE ausgestattet.

Der dritte Cluster (**Starfish**) besteht aus einer losen Sammlung an leistungsfähigen Workstations, die über einen gemeinsamen Ordner (via NFS) miteinander verbunden sind.

Aufgrund ihrer Struktur sind die drei verschiedenen Cluster nicht gemeinsam ansprechbar. So bestand **Starfish** aus unterschiedlichen Workstations in stark unterschiedlicher Ausstattung (vom Single DualCore mit 2 GiB bis zum Dual QuadCore mit 32 GiB), die eine homogene Einbindung in ein gemeinsames System erschwerten. Die Verfügbarkeit von leistungsfähigerer Hardware verursachte wiederum eine höhere Nachfrage nach Rechenzeit am Institut. Auch mussten die bisherigen Cluster nach und nach ersetzt werden, da die Leistungsfähigkeit einzelner Rechner nicht mehr dem aktuellen Stand entsprach. Um eine höhere Homogenität der Systeme zu erreichen und auch die Benutzerfreundlichkeit zu erhöhen, wurden weitere Ausbaustufen nur als 19"-Rechner ausgeführt. Schon dieser Ausbau des **ICCC**-Clusters erforderte gravierende Änderungen an der Konfiguration, da der bisherige Hauptserver (**acpb13**) der Flaschenhals des Systems wurde. Während der ersten Ausbaustufe, mit der in Abbildung

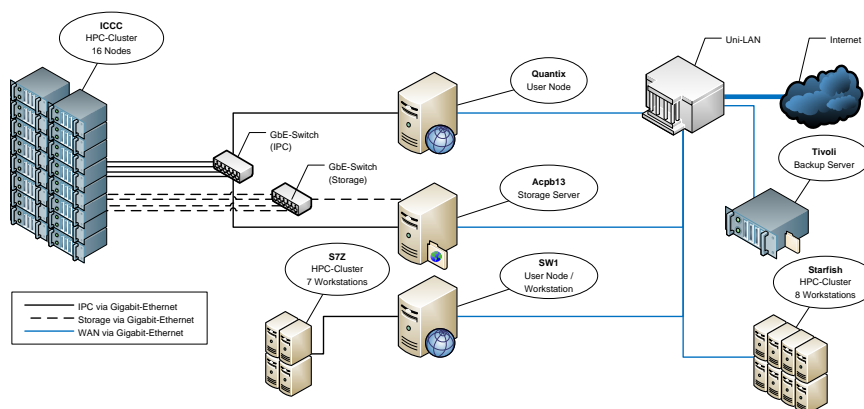


Abbildung 3.17.: Konfiguration des ersten Cluster-Aufbaus.

3.17 gezeigten Konfiguration, wurden 1 TiB Daten geschrieben. Schon der nächste Ausbau erforderte ein Datenvolumen von ca. 2 TiB.

3.4.2. Aktueller Ausbau

Der Ausbau auf 50 Nodes im ICCC-Cluster erforderte eine ausgefeiltere Konfiguration als die Verteilung eines Netzwerk-Dateisystems eines Servers an alle Nodes. Zum Einen ist die Bandbreite eines Gigabit-Netzwerks zu gering um viele Nodes gleichzeitig zu bedienen ($\max. 100 \text{ MiB} \cdot \text{s}^{-1}$), zum Anderen ist der Ausfall des zentralen Dateiservers für die Benutzung des ganzen Clusters fatal, so dass eine höhere Redundanz in diesem System wünschenswert war. Um möglichst viel Last von den Storage-Servern zu nehmen, wurden außerdem die Eingaberechner vom Dateiserver getrennt.

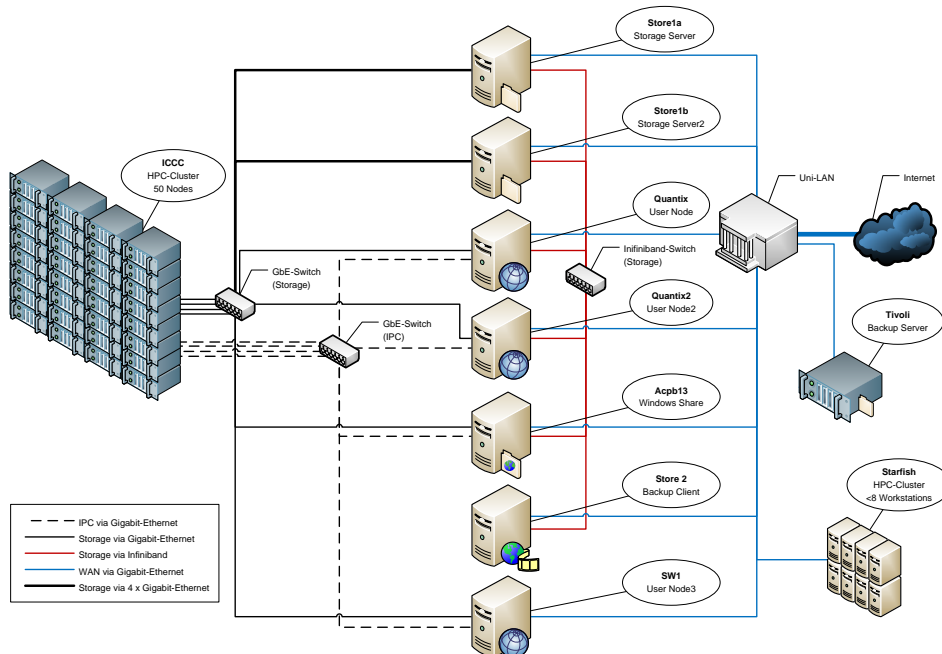


Abbildung 3.18.: Konfiguration des ersten Cluster-Aufbaus.

Der derzeitige Aufbau des ICCC-Clusters ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Die höhere Nutzung des Systems führte zu einer deutlich stärkeren Aufteilung der beteiligten Server und Netzwerke. So sind alle Storage-intensiven Server über Infiniband-Netzwerk verbunden ($10 \text{ Gbit} \cdot \text{s}^{-1}$), um die Latenz zu verringern und den Durchsatz zu erhöhen. Beide Storage-Server (**Store1a** und **Store1b**) sind mehrfach (derzeit vierfach) an das Storage-Gigabit-Netzwerk angeschlossen. Die Anbindung an den Backup-Server des RRZ wird durch einen dedizierten Server bewerkstelligt (**Store2**), ebenso wie die Anbindung des Datenspeichers an das Instituts-Netzwerk (**acpb13**). Auch die Eingaberechner (**Quantix** und **Quantix2**) sind redundant ausgelegt, um den Ausfall eines Rechners und die erhöhte Nutzung des Clusters abfedern zu können. Die Infrastruktur der beiden internen Gigabit-Netzwerke und das

Benutzermanagement wird zusätzlich zu den beiden Eingaberechnern auch vom Server **SW1** betreut, da das Benutzermanagement auch von den älteren **Starfish**-Clusternodes und einigen Desktop-Rechnern am Institut verwendet wird. Über regelmäßig startende Skripte (Cronjobs) werden dabei die Benutzerdaten von Rechner **SW1** auf die beiden Eingaberechner **quantix** und **quantix2** übertragen, so dass alle drei Rechner über gleiche Benutzerdaten verfügen. Es werden dabei nur Benutzereinträge synchronisiert nicht jedoch Systembenutzer.

Dieser Aufbau wurde erforderlich, da die Datenmengen für eine einzelne Netzwerkanbindung deutlich zu groß waren. So wird der Cluster teilweise mit sehr vielen, kleinen Rechenjobs gefüllt und dies lastet das Netzwerk recht schnell aus. Somit wurde eine mehrfache Anbindung der Storage-Server an den Cluster nötig. Desweiteren ist die Hardware der Storage-Server für ein Maximum von etwa $300 \text{ MiB} \cdot \text{s}^{-1}$ ausgelegt (Limit des RAID-Controllers) mit einer entsprechenden Begrenzung an I/O-Prozessen, so dass bei sehr vielen oder sehr großen Dateianfragen ein Server an seine natürlichen Grenzen stößt und so die Leistung des gesamten Cluster begrenzt. Diesem Problem wurde durch die Installation von zwei unabhängigen Storage-Servern begegnet, die sich selbst um die Synchronisation der Daten kümmern. Jede Node muss nur mit einem Storage-Server verbunden sein und kann dabei den schnellsten Anschluss an den Datenspeicher wählen.

Der Backup-Client verbraucht während der Sicherung viel CPU-Last, so dass eine Trennung von den echten Storage-Servern sinnvoll erschien. Da für die Sicherung an den **Tivoli**-Server erhebliche Datenmengen überprüft und übertragen werden müssen, war eine schnelle Anbindung an den Datenspeicher nötig. Auch die Anbindung an das Institutsnetzwerk (via NFS & Samba) erforderte einen dedizierten Server (**acpb13**), da der Absturz eines Storage-Servers unbedingt vermieden werden sollte. Zusätzlich sollte die Synchronisation der beiden Storage-Server über ein Netzwerk mit hohem Datendurchsatz und geringer Latenz erfolgen. Der Einsatz von Infiniband (einfach / $10 \text{ Gbit} \cdot \text{s}^{-1}$) schien daher sinnvoll und wurde so implementiert. Die Anbindung der beiden Eingaberechner (**quantix** und **quantix2**) an das Infiniband-Netzwerk war daher nur die logische Folgerung aus den oben genannten Überlegungen.

Beide Storage-Server wurden erweitert, so dass diese Maschinen über 16 TiB Daten verwalten können, wobei die Benutzerdaten per Hardware-RAID als RAID5 gespeichert werden. Um die Datensicherung weiter zu erhöhen, wurden die beiden Storage-Server und die beiden Eingaberechner jeweils über USV gesichert. Der Rechner **quantix** hält zusätzlich eine Überwachung des Nodezustands und einen Webserver bereit.

3.4.3. Verwendete Software

Die komplette Infrastruktur basiert auf Standard-Hardware und OpenSource-Software (Linux). Für die einzelner Rechenknotens wird dabei OpenSuSE (11.0, 11.2) verwendet, mit ggf.

selbstkompilierten, neueren Kernel. Die beiden Eingaberechner werden ebenfalls mit Open-SuSE (11.2) betrieben. Die Storage-Server und der Backup-Client werden mit CentOS (5.5 bzw. Scientific Linux 5.3, einem CentOS-Derivat) betrieben.

Die Netzwerkinfrastruktur für die Gigabit-Netzwerke wird über DHCP konfiguriert. Der Rechner **quantix** ist dabei der Hauptserver (und auch das Netzwerk-Gateway), während **quantix2** und **SW1** als redundanter Ersatz mit gleicher Konfiguration für eventuelle Ausfälle zur Verfügung stehen. Die Netzwerkadressen sind dabei an die MAC-Adresse der jeweiligen Netzwerkkarten gebunden. Die Anbindung der drei genannten Server an das Storage-Netzwerk ist einzig für die Serverfunktionalitäten und nicht für den Datenaustausch. Die bei synchronisierten Daten wichtige Zeitsynchronisation erfolgt über einen NTP-Server auf der **quantix**. (Dieser wird wiederum mit NTP-Servern im Internet abgeglichen.)

Der schwierigste Teil der Installation war die Wahl und die Konfiguration des Netzwerk-Dateisystems. Das Dateisystem sollte synchron mit zwei Storage-Servern betrieben werden und die Clients sollten nur an einen der beiden Server angeschlossen sein müssen, um eine bestmögliche Lastverteilung zu erreichen. Mit dem normalen NFS lässt sich eine solche Konfiguration nicht erreichen, so dass hier ein anderes System installiert werden musste. Die Wahl fiel auf GLUSTERFS, welches gut skalierbar ist und mit mehreren synchronisierbaren Servern betrieben werden kann. GLUSTERFS ist dabei auf Serverebene ein Aufsatz auf bestehende Dateisysteme, so dass für den Server selbst die Daten in einem ext4-Linux-Standard-Dateisystem gespeichert werden. Die Freigabe an das Netzwerk erfolgt über GLUSTERFS, zum Einsatz kommt dabei GLUSTERFS in Version 3.1.0git. Es gibt zwei exportierte Dateisysteme: Zum Einen die Benutzerdaten (/cfs) und zum Anderen die quantenchemischen Rechenprogramme (/opt/qc). Beide Dateisysteme werden auf den Storage-Servern über mehrere Server (Daemons) exportiert (u. a. jeweils für das Gigabit-Netzwerk und für das Infiniband-Netzwerk). Die Synchronisation kann dabei entweder auf der Seite der Clients (/opt/qc) – beide Server werden mit Daten gefüttert – oder auf Seiten des Servers (/cfs) – beide Server gleichen sich über ein Netzwerk, hier Infiniband, ab – erfolgen. Um die Leistung der Server weiter zu erhöhen, sind mehrere Caches auf der Server-Seite implementiert.

Die Rechenaufgaben (Jobs) für den Cluster müssen möglichst sinnvoll auf den Cluster verteilt werden. Durch den fortlaufenden, stückweisen Ausbau des Clusters ist die Leistung der einzelnen Nodes, z. B. die Anzahl der Rechenkerne, unterschiedlich unterschiedlich. Ein direkter Zugriff auf die Nodes, wie bei den Vorgängersystemen (**S7Z**, **Starfish**), ist daher wenig wünschenswert. Außerdem kann ein spezielles Warteschlangensystem Zeiten hoher Auslastung diese abfedern und Rechnungen auch außerhalb normaler Betriebszeiten z. B. nachts starten. Eine Implementierung solcher Systeme ist die SUN GRID ENGINE, welche in Version 6.2u5 installiert ist. Die SGE benötigt für den Betrieb ein gemeinsames Dateiverzeichnis auf das der Hauptserver (**quantix**) und alle Nodes zugreifen können. Dieses Verzeichnis wird in /opt/qc durch die Storage-Server zur Verfügung gestellt. Die Jobs werden als Shell-Skript der SGE übergeben und dieser verteilt dann an Hand spezieller Anforderungsbefehle dieses Skript

auf die nächste freie, passende Node. Dort wird dann dieses Skript aufgerufen und gestartet. Die Node wird nach Beenden des Jobs (z. B. durch Überschreiten eines Zeitlimits oder durch Abschließen des Skripts) für neue Aufgaben freigegeben.

Das Benutzerdateisystem kann im Institut über die Windows Dateifreigabe (SAMBA) auf allen Rechnern eingebunden werden. Der Server acpb13 wandelt dazu die SAMBA-Anfragen in GLUSTERFS-Anfragen um und gibt sie an die Storage-Server weiter.

Der Zugriff auf den Cluster kann über die Secure Shell (OpenSSH) erfolgen, wobei damit sowohl die Datenübertragung (SFTP) als auch die Befehlszeile erreicht wird. Zusätzlich steht auf beiden Eingabeservern (**quantix** und **quantix2**) NX (Version 2.1.0 GPL bzw. 2.4.0 im Backend) zur Verfügung. Damit lässt sich selbst bei schmalbandigen Anbindungen (z. B. Handymodem) ein vollwertiger Desktop-Zugriff realisieren und direkt auf den Eingaberechnern arbeiten. So lassen sich selbst fernab des Institutsnetzes Rechenaufgaben erstellen und direkt der SGE übergeben. Zur Überwachung der Zugriffe auf die Eingaberechner wird FAIL2BAN verwendet, welches den Zugriff von Rechnern blockiert, die mehr als zwei fehlerhafte Zugriffe innerhalb von zwei Stunden produzieren.

Auf dem Server **quantix** ist zusätzlich ein Webserver (Apache) installiert. Über GANGLIA (Version 3.0.3) lässt sich der Status der Nodes einsehen. Neben verschiedenen anderen Ansichten lässt sich die aktuelle Auslastung aller Nodes einsehen. Außerdem ist dort ein Wiki installiert, das als lebende Dokumentation des Clusters betrieben wird.

Der Rechner **store2** stellt die Verbindung zwischen dem Benutzerdateisystem und dem Backup-System des RRZ her. Der Tivoli-Client (Version 6.2.2.0) überträgt dazu jede Nacht die geänderten Daten an den Backup-Server der Universität.

3.4.4. GauSub-Skript

Um das Abschicken von Rechenjobs an die SGE zu erleichtern, wurde ein Skript entwickelt. Dieses ermöglicht ein bequemes Erstellen eines Jobskriptes für die SGE und sukzessives Abschicken an die SGE durch Eingabe möglichst weniger Parameter. Es sind lediglich zwei Parameter zwingend erforderlich: Die Anzahl der Rechenkerne und der Name der GAUSSIAN-Eingabedatei. Mit weiteren Parametern lässt sich eine andere Warteschlange (Queue) wählen z. B. für eine spezielle Node mit höherer Rechenleistung. Außerdem lässt sich einstellen, dass das erstellte Skript nicht an die SGE gesendet wird und so noch bearbeitet und verändert werden kann.

Für das Abschicken und Rechnen einer GAUSSIAN-Rechnung wird lediglich der folgende Befehl benötigt:

```
gauSub nproc file special
```

Mit den drei Parametern kann der Rahmen der Rechnung eingestellt werden. Dabei gibt

`nproc` die Anzahl der Rechenkerne vor, während `file` den Dateinamen der GAUSSIAN-Eingabedatei beinhaltet. `special` ist der optionale Parameter mit dem besondere Warteschlangen oder der Wartungsmodus gewählt werden können.

Das Skript überprüft die Eingaben auf Plausibilität und erstellt aus den Vorgaben ein Jobskript, welches die SGE benötigt um den Rechenjob abarbeiten zu können. Dieses Jobskript enthält Standardwerte für die SGE unter Berücksichtigung der Vorgaben. Außerdem wird die Eingabedatei für die Anzahl der Rechenkerne angepasst. Das erstellte Jobskript lädt die nötigen Systemvariablen, um GAUSSIAN unter der SGE zu starten, holt sich die Eingabe- und ggf. Checkpointdatei aus dem Startverzeichnis und lässt dann GAUSSIAN rechnen. Die Ausgabe wird einerseits lokal im Arbeitsverzeichnis gespeichert und andererseits an das Startverzeichnis geschickt. So kann der Nutzer in seinem Verzeichnis den Fortschritt der Rechnung jederzeit überwachen ohne sich auf der jeweiligen Node anmelden zu müssen. Bei einem Abbruch der Netzwerkverbindung ist die Ausgabe aber nicht zerstört, da im Arbeitsverzeichnis immer eine gültige Version vorhanden ist und diese am Ende der Rechnung zusätzlich übertragen wird. Durch zusätzliche Ausgaben des Skriptes können die verwendete Node und weitere Parameter der Rechnung eingesehen werden.

Das komplette Skript als Listing ist im Anhang D.3 abgelegt inklusive einer zeilenweisen Erklärung.

4. Ameisensäure als Wasserstoffspeicher

4.1. Grundlagen der Wasserstoffspeicherung

4.1.1. Wasserstoff als Energieträger

Eines der Hauptprobleme der heutigen Energiewirtschaft ist der Treibhauseffekt. Viele energieintensive Prozesse (Strom, Transport, Industrie) sind mit der Produktion an Treibhausgasen (vornehmlich CO₂) verbunden, die für eine Klimaerwärmung sorgen. Im Rahmen der UN-Klimakonferenzen hat sich die Staatengemeinschaft auf das sogenannte 2-Grad-Ziel geeinigt. Dafür sollen die Emissionen an Treibhausgasen so stark verringert werden, dass eine anthropogene Erwärmung der Erde maximal 2 °C beträgt.^[3] Derzeit werden jedoch hauptsächlich fossile Energieträger (Erdöl, Erdgas, Kohlen) zur Energieerzeugung verwendet. Dies trägt einen erheblichen Beitrag zur anthropogenen Klimaerwärmung bei, jedoch ist auch Methan (CH₄) an der Klimaerwärmung beteiligt. Der Treibhauseffekt von Methan ist pro Molekül etwa 25 mal größer als von Kohlenstoffmonoxid.^[4]

Wasserstoff dagegen scheint ein sauberer Ersatz für die fossilen Energieträger zu sein. Wasserstoff soll fossile Energieträger ersetzen, um auch bei zur Neige gehenden Ölreserven der Menschheit ausreichend Energie zur Verfügung zu stellen.^[116,117]

Die derzeitige Produktion von Wasserstoff ist jedoch alles andere als „grün“. Wasserstoff wird zum größten Teil aus Erdgas gewonnen.^[118] Dieser fällt bei der Gewinnung von Edelgasen (insbesondere Helium) als geringes Nebenprodukt an oder muss über chemische Prozesse gewonnen werden.



Mittels Dampfreformierung (s. Gl. 4.1) und Wassergas-Verschiebungs-Reaktion (s. Gl. 4.2) können Kohlenwasserstoffe (Methan, Erdgas, Erdöl oder Kohle) in Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt werden.



Auch die Gewinnung von Diwasserstoff aus Wasser durch Elektrolyse (s. Gl. 4.3) ist möglich, jedoch aufgrund des benötigten Stroms meist unwirtschaftlich. Auch liegt die Effizienz dieses Prozesses nur bei 60 % – 70 %.^[119]

Eine CO₂-freie H₂-Erzeugung ist möglich, wenn der Primärenergieträger CO₂-neutral ist. Im ersten Fall könnte der verwendete Rohstoff aus Biomasse gewonnen werden (z.B. Biogasanlagen). Im zweiten Fall könnte der verwendete Strom aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden. Einige Wissenschaftler diskutieren auch die Möglichkeit Strom aus Kernkraftwerken für eine CO₂-neutrale H₂-Gewinnung zu nutzen.^[32] Auch die dezentrale Gewinnung von Diwasserstoff durch Elektrolyse an Orten mit hoher Stromproduktion (z. B. Wasserkraft in Norwegen, Photovoltaik in der Sahara) wird diskutiert.^[120] Bisher wird der weit größte Teil des Wasserstoffs jedoch aus konventionellen fossilen Ressourcen dargestellt (96 %), so dass Wasserstoff per se keine erneuerbare Ressource oder CO₂-neutraler Energieträger ist. Die weltweite Wasserstoffproduktion betrug im Jahre 2010 ca. 47 Mt. Die Produktion nimmt jährlich um etwa 5 % zu.^[119]

Ein zentrales Problem in allen beschriebenen Szenarien ist jedoch die Speicherung des H₂. Diwasserstoff zeichnet sich im Vergleich zu elektrischem Strom durch seine bessere Speicherefähigkeit aus, da elektrische Energie nur in unzureichender Menge gespeichert werden kann. Ein vollständiges System zur Speicherung von H₂ ist jedoch noch nicht entwickelt worden. Um die Forschung auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung zu stärken, hat das Energieministerium der Vereinigten Staaten von Amerika (U.S. Department of Energy) Zielsetzungen bezüglich der Volumenkapazität und der Gewichtskapazität zu entwickelnder Speichersysteme ausgegeben.^[121] Erste Ziele aus dem Jahre 2003 waren zu ambitioniert und mussten an den aktuellen Forschungsstand angepasst werden. Für das Jahr 2010 sollte eine Speicherkapazität von 4,5 % und 28 g · L⁻¹ erreicht werden. Für das Jahr 2015 ist eine Speicherkapazität von 5,5 % und 40 g · L⁻¹ vorgesehen. Die Speicherkapazität bezieht sich dabei auf das ganze Speichersystem und nicht nur das Speichermedium (ggf. befüllt mit H₂).^[121]

4.1.2. Stand der Technik

Bislang werden mehrere Wege diskutiert, um eine effiziente Speicherung des Diwasserstoff zu ermöglichen: Physikalische Speicherung in Form von Flüssigspeicherung, Druckspeicherung und Speicherung in Metall-organischen Gerüstverbindungen sowie eine chemische Speicherung.^[117,122] Eine Speicherung von Wasserstoff ist technisch noch nicht gelöst. Jede Methode hat ihre ganz spezifischen Nachteile. Eine Energiedichte wie in bisherigen Kraftstoffen (Diesel, Benzin) konnte bislang nicht erreicht werden.^[5]

4.1.2.1. Flüssigspeicherung

Derzeit werden für größere Mengen Diwasserstoff ausschließlich Flüssiggasspeicher eingesetzt. Dazu wird der Diwasserstoff verflüssigt (LH₂). Der Siedepunkt von Diwasserstoff (-252,8 °C bzw. 20,4 K) erfordert dabei einen hohen Aufwand in der Wärmedämmung der Tanks, um die Verdampfung des Diwasserstoff so gering wie möglich zu halten.^[21,122] LH₂ hat

jedoch immer noch eine geringe Dichte von $71 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dies entspricht 1,42 kg in einem 20-Liter-Eimer. Der höhere Energieinhalt des Wasserstoffs auf die Stoffmenge kann die geringere Dichte nicht kompensieren, um eine ähnliche Energiedichte zu erreichen wie konventionelle Kraftstoffe. Die Verflüssigung des Diwasserstoff benötigt etwa 20 % des Energieinhaltes des Diwasserstoff.^[117,123] Die Verluste nach der Verflüssigung sind jedoch recht gering.

4.1.2.2. Druckspeicherung

Zwar konnten viele Probleme der Speicherung in Druckbehälter gelöst werden, so dass heutzutage Kraftfahrzeuge mit verflüssigtem Gas unter hohem Druck betrieben werden können. Die geringe Größe von H_2 -Molekülen führt jedoch zu einer größeren Diffusion aus den Druckbehältern. Dieser kann mit neuen Materialien begegnet werden. Schwerwiegender ist die geringe Kompressibilität von Diwasserstoff.^[21] Daher werden hohe Drucke benötigt, um eine hohe Speicherdichte in den Druckbehältern zu erreichen. Die Ziele für die Drucktechnik wurden auf 700 bar Druck bei einem Tankgewicht von 110 kg festgelegt. Daraus resultiert eine Massen-Speicherdichte von 6 % und Volumen-Speicherdichte von $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.^[122]

4.1.2.3. Metall-organische Gerüstverbindungen

Eine Metall-organische Gerüstverbindung (MOF) ist eine weitere Möglichkeit zur Speicherung von Diwasserstoff. MOFs sind poröse Materialien mit wohlgeordneter kristalliner Struktur und mit regelmäßigen Poren. Sie bestehen aus Komplexen mit Übergangsmetallen als Knoten und organischen Molekülen (Liganden) als Verbindung (Linker) zwischen den Knoten. Die Kombination aus Knoten und Linker bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des MOF. Durch Kombination passender Eigenschaften lassen sich MOFs darstellen, die für die Speicherung von Gasen besonders geeignet sind und eine höhere Kapazität des zu speichernden Gases ermöglichen als in „nackten“ Tanks. Bislang wird die Speicherkapazität von Diwasserstoff bei 77 K gemessen und selbst bei diesen Temperaturen beträgt die maximale Speicherkapazität 3,05 % (PCN-12) bezogen auf die Masse.^[124] Unter höheren Drücken konnte eine Speicherkapazität von ca. 7,6 % (MOF-177) erreicht werden.^[125]

4.1.2.4. chemische Speicherung

Wasserstoff liegt in vielen Molekülen chemisch gebunden vor. Es liegt daher Nahe diesen gebundenen Wasserstoff frei zu setzen und dann zu nutzen. In den meisten Verbindungen ist der Wasserstoff jedoch so stark gebunden, dass eine Freisetzung unter gewünschten Bedingungen ($-40 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C}$) nicht möglich ist.^[121]

Metallhydride, insbesondere von Leichtmetallen, stellen eine gute Massen-Speicherkapazität von Wasserstoff zur Verfügung. Die Gleichgewichtsbedingungen dieser Verbindungen sind

jedoch meist außerhalb des gewünschten Bereichs von 0 bar – 10 bar und 0 °C – 130 °C. Mit Ausnahme einiger Spezialanwendungen, z. B. in U-Booten, erreichen Metallhydride die gewünschten Ziele als Wasserstoffspeicher nicht.^[126,127]

Eine weitere Verbindung mit hoher Massenspeicherkapazität (19,6 %) ist das Amminboran (H_3BNH_3). Dieses hat eine höhere Speicherdichte als LH_2 . Jedoch ist es bislang nicht gelungen alle Wasserstoffatome des Amminborans reversibel unter milden Bedingungen freizusetzen.^[128]

Methan (CH_4) und Methanol (CH_3OH) sind neben höherwertigen Alkanen und Alkoholen gute Wasserstoffspeicher mit Speicherkapazitäten von 25,14 % bzw. 12,58 %. Diese Verbindungen werden jedoch nicht zu den Wasserstoffspeichern gezählt, da sie den Wasserstoff nicht unter den geforderten Bedingungen direkt freisetzen. Stattdessen können diese Verbindungen direkt zur Energiegewinnung eingesetzt werden, z. B. in DMFC, siehe auch Kapitel 2.1.1.^[8]

Ameisensäure stellt eine weitere Alternative zur Speicherung von Diwasserstoff dar. Zwar beträgt der Massenanteil an Wasserstoff mit 4,37 % weniger als das geforderte Ziel von 5,50 % des U.S. Department of Energy für Speichersystem im Jahr 2015, aber die Volumen-Speicherdichte beträgt $53 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (ca. $71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ für LH_2) und übertrifft die Anforderungen von $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ deutlich. Da Ameisensäure eine Flüssigkeit ist, kann das für Benzin und Diesel bestehende Speicher- und Transportwesen genutzt werden. Bei einer katalytischen Zersetzung von Ameisensäure wird als Nebenprodukt ausschließlich Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Dies kann bei der Herstellung von Ameisensäure aus der Luft zurückgewonnen werden. Erste katalytische Systeme werden derzeit diskutiert.^[129,130]

4.2. Ameisensäure als Speichermedium

4.2.1. Bekannte Systeme

Wie im vorigen Kapitel (4.1.2.4) erwähnt, stellt Ameisensäure eine Möglichkeit zur Wasserstoffspeicherung dar. Dabei wird die Ameisensäure direkt zu Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt, so dass der Diwasserstoff direkt am Verbraucher (z. B. Brennstoffzelle) zur Verfügung steht. Auf dieser Grundlage lässt sich ein Zyklus für die CO_2 -neutrale Wasserstoffspeicherung ableiten, der von einer CO_2 -freien Gewinnung des Wasserstoffs ausgeht. Dieser Zyklus ist in Abbildung 4.1 dargestellt.^[129]

Zunächst wird aus Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid katalytisch Ameisensäure gebildet. Diese wird den Brennstoffzellen (oder anderen H_2 -Verbrauchern) dann zur Verfügung gestellt und dort wird aus der Ameisensäure wiederum katalytisch Kohlenstoffdioxid und Diwasserstoff gebildet, der anschließend zur Energieerzeugung zur Verfügung steht.

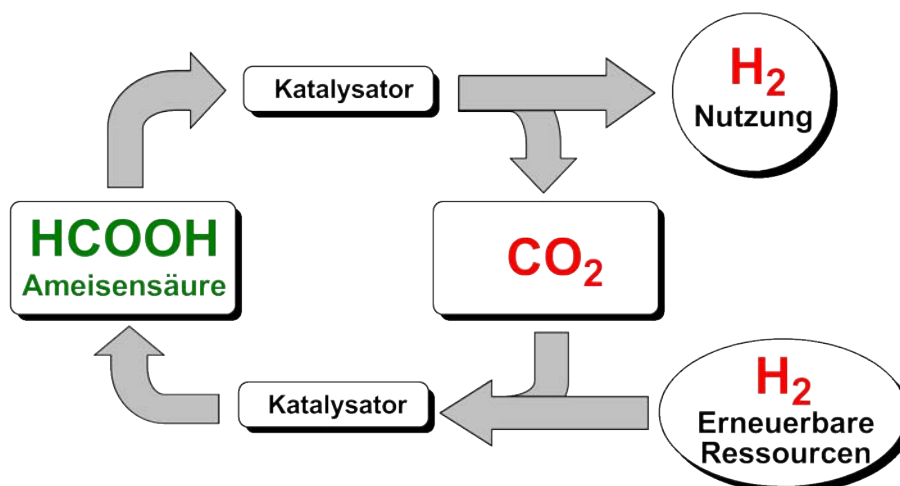
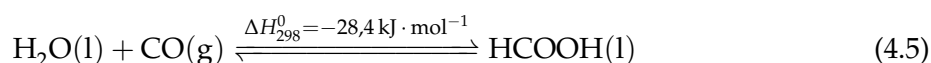
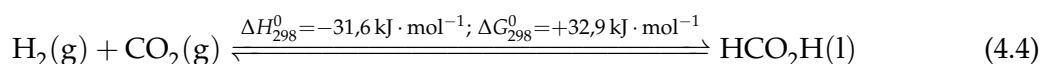


Abbildung 4.1.: CO₂-neutraler Zyklus zur Wasserstoffspeicherung in Ameisensäure-Amin-Addukten.

Dabei kann eine Darstellung der Ameisensäure direkt an der Wasserstoffquelle erfolgen, so dass der Aufbau eines neuen Transportnetzes nicht notwendig ist, sondern bestehende Transportnetze (bestehend aus Flüssigkeitstanks in Schiffen, Bahn, LKW und „normalen“ Tankstellen) weiter genutzt werden können. Auch ist ein fließender Übergang von fossilen Brennstoffen zu erneuerbaren Ressourcen möglich. So wäre es problemlos möglich Tankstellen um eine weitere Zapfsäule zu erweitern, um dort Ameisensäure als Kraftstoff tanken zu können.^[131]

Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ (s. Gl. 4.4) wird derzeit intensiv erforscht. So wurden zunächst Ruthenium- und Rhodium-basierte Katalysatorsysteme eingesetzt, später wurde auch von Eisen-, Iridium- und Platin-basierte Katalysatorsystemen berichtet. Aufgrund des niedrigen pH-Werts (pK_SHCO₂H = 3,77) wird die Ameisensäure für die Katalyse meist durch Zugabe von Basen (z. B. Aminen) gepuffert.^[129-132]

Für die Einsatz von Ameisensäure im Transportsektor werden hohe Umsatzraten (TOF) und stabile Systeme (hohe TON) benötigt, da der Energieinhalt von 1 L Normalbenzin etwa 5 L Ameisensäure entspricht und dem entsprechend die fünffache Menge Treibstoff im Vergleich zu heutigen Fahrzeugen umgesetzt werden muss. Ein weiteres Problem kann der thermische Zerfall von Ameisensäure darstellen. Bei hohen Temperaturen kann Ameisensäure zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser zerfallen (s. Gl. 4.5).



Diese Nebenreaktion kann sogar dazu verwendet werden, um aus Ameisensäure in situ kleinere Mengen Kohlenstoffmonoxid zu erzeugen und sie für Synthesen zu nutzen.^[133] Jedoch findet die Reaktion in nennenswerten Mengen nur bei Siedehitze unter Rückfluss statt

und steht im oben genannten Gleichgewicht (s. Gl. 4.5). Damit Ameisensäure jedoch als Energieträger in Frage kommt, muss bei der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure ausgeschlossen sein, dass Kohlenstoffmonoxid in größeren Mengen entsteht, da es sich um ein Atem-, Katalysator- und Umweltgift handelt.

4.2.2. Das PP_3 -System

Schon im Jahre 1967 setzte R. S. COFFEY Platinmetallkomplexe zur Zersetzung von Ameisensäure ein.^[134] Eine Reihe unterschiedlicher Katalysatorsysteme für die Ameisensäurezerersetzung, dargestellt aus bekannten Übergangsmetallprecursoren und bekannte Ligandensysteme, wurden bereits zur Wasserstoffherzeugung verwendet. Diese untersuchten Systeme müssen mit einem tertiären Amin (z. B. Triethylamin) gepuffert werden.^[129]

Im Jahr 1991 konnten C. BIANCHINI et al. zeigen, dass Eisen- PP_3 -Komplexe geeignet sind Ameisensäure zu zersetzen.^[135] Auch die Insertion von Kohlenstoffdioxid und Analoga wurde ausgiebig untersucht,^[136] dennoch schien auch im Jahr 2010 die Zersetzung von Ameisensäure mit Eisen- PP_3 -Komplexen interessant.^[137] Im gleichen Jahr konnten T. P. RIECKBORN et al. von der erfolgreichen Umsetzung von Ameisensäure an Platin- PP_3 -Komplexen berichten. Im Gegensatz zu vielen anderen, bekannten Systemen kann bei der Ameisensäurezerersetzung an den Platin- PP_3 -Komplexen auf den Zusatz einer Base (z. B. Triethylamin) verzichtet werden.^[138]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nickel- PP_3 -Komplexe verwendet, um Ameisensäure katalytisch zu Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu zersetzen. Der für das Platin- PP_3 -System vorgeschlagene Mechanismus, der in Abbildung 4.2) dargestellt ist, soll dabei auch für das Nickel- PP_3 -System gelten.

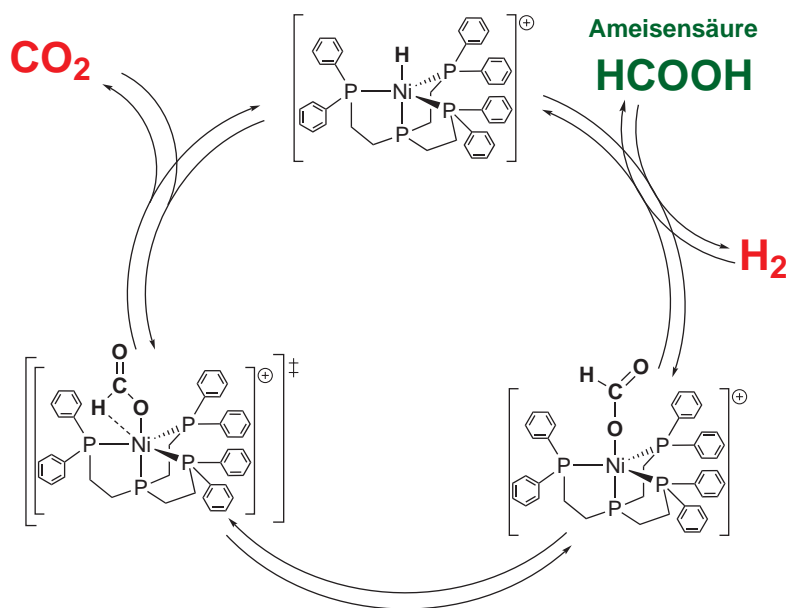


Abbildung 4.2.: Zyklus der Ameisensäurezerersetzung an $[(PP_3)Ni^{II}]^+$ -Komplexen.

Der katalytische Prozess zur reversiblen Ameisensäurezersetzung (siehe Abbildung 4.2) verläuft dabei über drei Schritte:

1. Zunächst kann $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ mit dem Proton der Ameisensäure unter Bildung von H_2 reagieren. Der dabei (möglicherweise) entstehende dikationische PP_3 -Nickel-Komplex mit freier Koordinationsstelle koordiniert sofort das Formiat-Anion. Das [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] wird gebildet.
2. Im zweiten Schritt erfolgt eine Umlagerung des Formiato-Liganden, so dass eine β -Wasserstoff-Übertragung auf das Nickelatom erfolgen kann.
3. Im dritten Schritt wird unter Abspaltung von CO_2 das $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ zurückgebildet. Dieser Schritt kann konzertiert ohne einen „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus verlaufen.^[139]

Der ganze Prozess ist reversibel: So lässt sich unter erhöhtem Druck aus einem Diwasserstoff-Kohlenstoffdioxid-Gasgemisch Ameisensäure synthetisieren. Die freie Energie dieser Reaktion (ΔG_{298}^0) beträgt $32,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[132]

Das Platin- PP_3 -Katalysatorsystem katalysiert demnach sowohl die Bildung als auch die Zersetzung von Ameisensäure. Die Reaktivität des Platin-Formiato-Komplexes ist jedoch so hoch, dass dieser Komplex (bislang) nicht isoliert werden konnte.^[138] Ein Einsatz von Nickel als Zentralatom schien daher geeignet, um bei niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten alle Zwischenprodukte des Katalysezyklus (siehe Abbildung 4.2) zu isolieren.

4.2.3. Ameisensäurezersetzung

Im Katalysezyklus der Ameisensäurezersetzung, siehe Abbildung 4.2, treten sowohl ein Hydridokomplex als auch ein Formiatokomplex auf. Beide Komplexe stellen mögliche Startpunkte für die Untersuchungen am Katalysezyklus dar. Aus einem dikationischen Lösungsmittelkomplex $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{L}]^{2+}$ ließe sich der Katalysezyklus ebenso analysieren, da der Komplex durch einen Ligandenaustausch mit Ameisensäure in situ zu einem Formiato- oder einem Hydridokomplex reagieren kann.

Die Stabilität eines $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Komplexes ist begrenzt, da dieser in situ zu einem $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ -Komplex und Kohlenstoffdioxid zerfällt. Der Komplex zerfällt in Lösung innerhalb von ca. 21 d. Wie die meisten Metallhydride handelt es sich auch bei $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ -Komplexen um eine reaktive Spezies. Es reagiert in chlorierten Kohlenwasserstoffen zu einem Chloridokomplex, siehe auch Kapitel 2.2.1. Die Untersuchungen zeigten keinerlei Abhängigkeit der Reaktivität vom jeweiligen Anion der kationischen [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Komplexe, sofern es sich um nicht- oder schwachkoordinierende Anionen handelt. Dies wurde auch an anderer Stelle berichtet.^[61] Die Bildung von H_2 an Platin- PP_3 -Komplexen wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Reaktionszyklus postuliert.^[138]

Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure wurde zunächst mit den Hydrido-Komplexen untersucht. Dazu wurde ein Hydridokomplex, Verbindung 4 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{Br}$), in Tetradeutero-MeOH (CD_3OD) gelöst und in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Eine NMR-Messung wurde vor der Zugabe von Ameisensäure durchgeführt, anschließend wurde die Ameisensäure zugegeben und das NMR-Röhrchen geschüttelt. Nun wurden in regelmäßigen Abständen NMR-Spektren aufgenommen und nach jeder Messung das Röhrchen erneut geschüttelt.

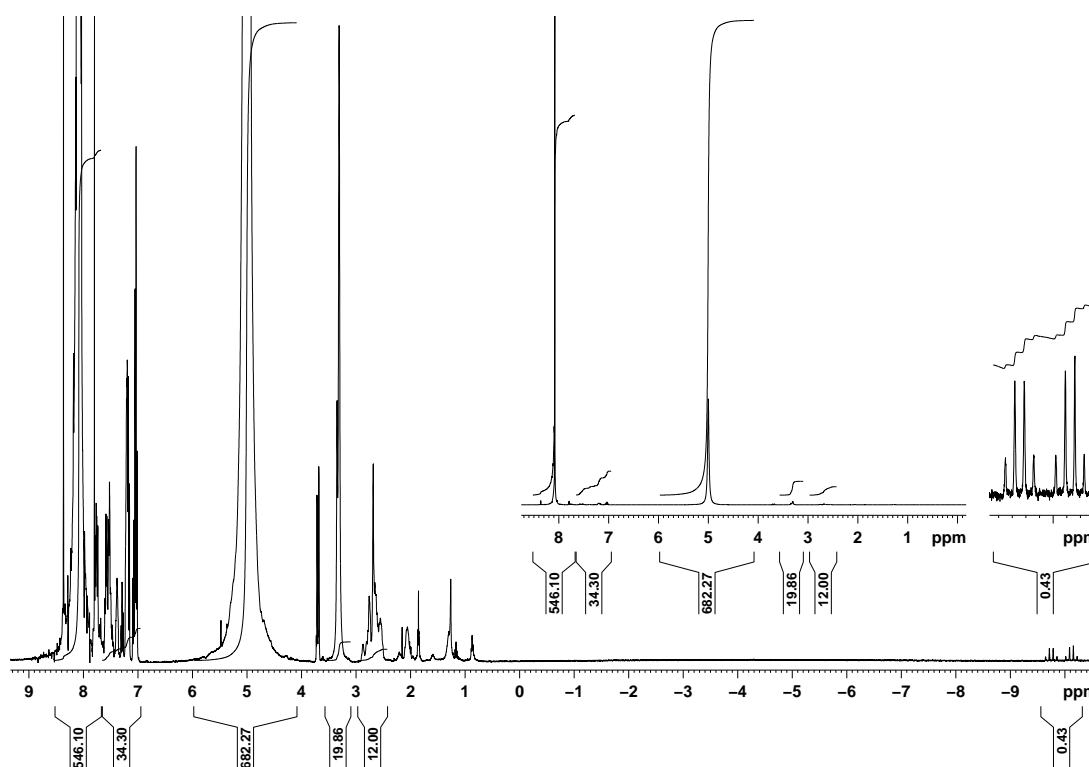


Abbildung 4.3.: ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von HCO_2H an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{Br}$ nach 2 d gemessen in CD_3OD . In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der HCO_2H -Protonen und b) des Hydrido-Protons gezeigt.

Der Zersetzung der Ameisensäure sollte an Hand der Integrale der einzelnen Spezies im ^1H -NMR-Spektrum untersucht werden. Eine stabile Referenzierung auf die Aryl- bzw. Alkylprotonen der $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{X}]^+$ -Komplexe war nicht möglich, da die Signale der unterschiedlichen Spezies sich überlagern und nicht eindeutig zu zuordnen sind. Die Referenzierung erfolgte auf das Integral des Lösungsmittels (CH_3 -Signal von CD_3OD). Ein nach 2 d Reaktionszeit erhaltenes ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Das in Abbildung 4.3 gezeigte ^1H -NMR-Spektrum wird von zwei Signalen dominiert, das Spektrum ist im Ausschnitt links in Abbildung 4.3 in voller Höhe gezeigt. Diese beiden Signale lassen sich Ameisensäure zu ordnen. Durch den schnellen Austausch des Säureprotons mit den Protonen von Wasser und (deutertem) Methanol lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum nur ein gemeinsames Signal beobachten. Die charakteristische Struktur des Signals des Hy-

dridoligandens findet sich bei etwa $-10,0$ ppm. Durch Kopplung mit den Phosphoraten des Liganden bildet sich ein Dublett von Quartetts (dq). Dies ist im Ausschnitt rechts in Abbildung 4.3 deutlich zu erkennen.

Eine weitergehende Analyse der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure konnte anhand der ^1H -NMR-Spektren nicht durchgeführt werden. Insbesondere der Protonenaustausch des Lösungsmittels und des im Lösungsmittel vorhandenen Wassers mit der Ameisensäure und evtl. anderen Spezies erschwerten die Analyse der Spektren. Um die Problematik protischer Lösungsmittel zu umgehen und einen tieferen Einblick in die katalytische Zersetzung von Ameisensäure mittels Nickel(II)- PP_3 -Komplexe zu bekommen, wurden weitere Zersetzungsexperimente durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Hexadeutero-Aceton (Ac-d_6) verwendet.

Die Durchführung lehnt sich an das erste Experiment an. Der Hydridokomplex, Verbindung 7 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$), wurde in Ac-d_6 gelöst und ein NMR-Röhrchen mit der Lösung gefüllt. Nach einer NMR-Messung wurde Ameisensäure zugegeben und das Röhrchen geschüttelt. In Abbildung 4.4 ist ein ^1H -NMR-Spektrum nach 8 d Reaktionszeit abgebildet.

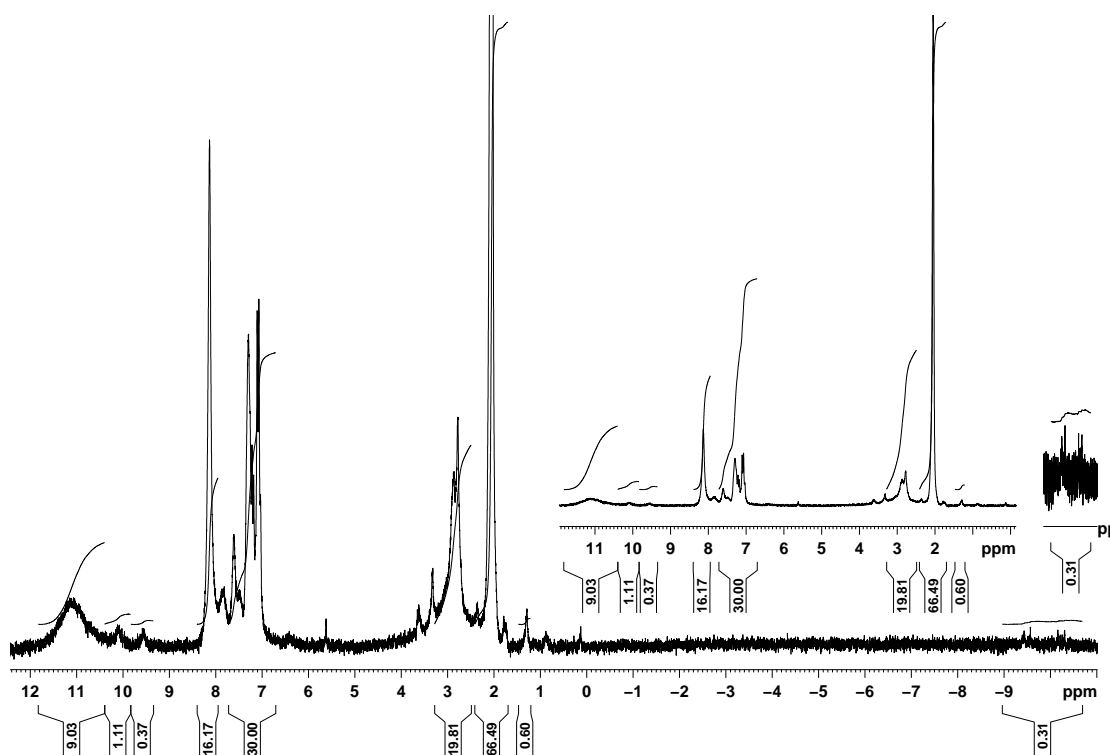


Abbildung 4.4.: ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$ nach 8 d gemessen in Hexadeutero-Aceton. In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der Ameisensäure-Protonen und b) des Hydrido-Protons gezeigt.

Die Verwendung eines aprotischen Lösungsmittels führt zu einem deutlich anderem Spektrum, da sich nun auch protische Signale detektieren lassen. So lässt sich das Säureproton im Spektrum bei etwa 11,2 ppm beobachten, siehe Abbildung 4.4. Des Weiteren finden sich auch Signale im Bereich 10,4 ppm – 9,5 ppm. Die Signalstruktur in Form eines Dubletts mit einer Kopplung von 168 Hz ist charakteristisch für $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Komplexe. Das Spektrum zeigt jedoch auch deutlich die Abnahme des Hydridsignals, siehe im Ausschnitt rechts. So ist Integral innerhalb von 8 d auf 0,31 relativ zu den PP_3 -Arylprotonen gesunken, $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ scheint also unter den gewählten Bedingungen nicht stabil zu sein. Die Bildung eines $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Komplexes wiegt den Zerfall, den Integralen nach, nicht auf.

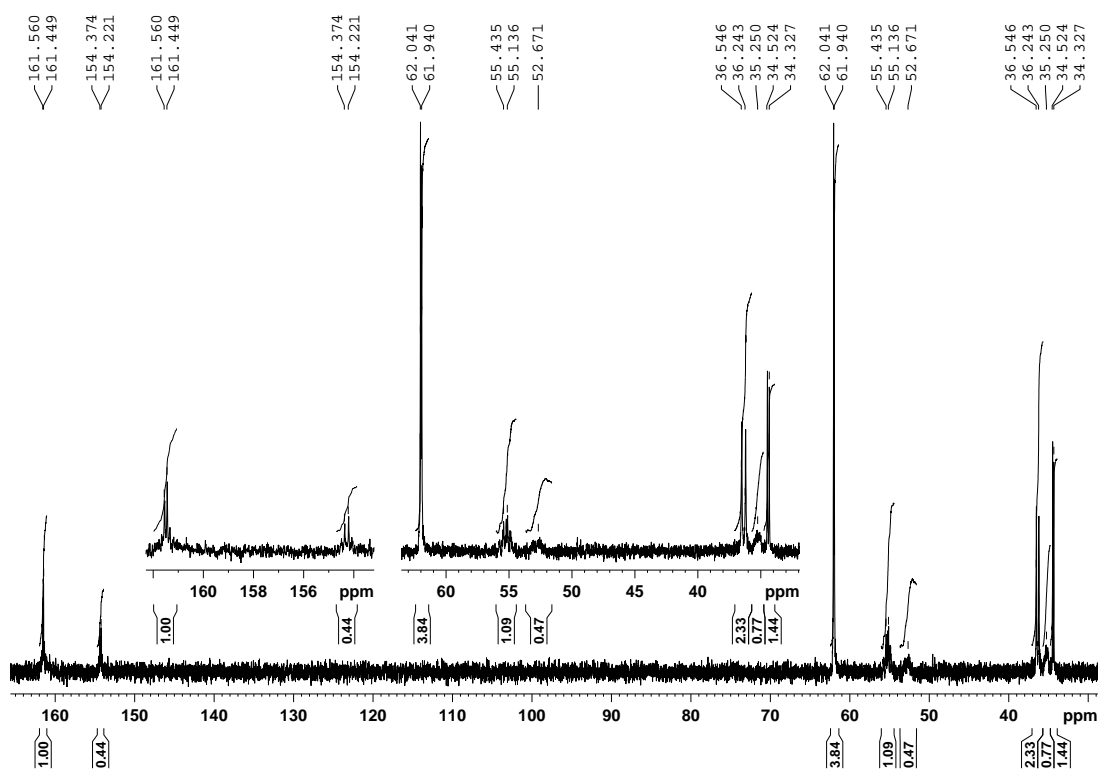


Abbildung 4.5.: ^{31}P -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von HCO_2H an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$ nach 8 d gemessen in Hexadeutero-Aceton. In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der axialen Phosphoratome und b) der restlichen Phosphoratome hervorgehoben.

Dem ^{31}P -NMR-Spektrum, siehe Abbildung 4.5, lassen sich zwei Spezies mit starkem *trans*-Einfluss entnehmen. Die Signale der axialen Phosphoratome sind stark Tieffeld-verschoben, siehe Ausschnitt links. Es handelt sich dabei um einen $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ -Komplex (161,5 ppm) und einen $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Komplex (154,3 ppm). Die Signale der zugehörigen äquatorialen Phosphoratome befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von 62,0 ppm bzw. 55,3 ppm. Dies bestätigt die Annahmen aus dem Katalysezyklus, dass während der Katalyse ein Hydridokomplex und ein Formiatokomplex durchlaufen werden, siehe Abbildung 4.2.

Neben diesen beiden Spezies lassen sich jedoch weitere Signale beobachten, die Spezies zu zuordnen sind, die nicht aus dem postulierten Katalysezyklus stammen. Im Bereich von 36,6 ppm – 34,3 ppm lassen sich Signale beobachten, die sich keinem bekannten $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{X}]^+$ -Komplex zu ordnen lassen. Diese Nebenprodukte bilden sich im Laufe der Zeit, so dass während der Katalyse der Katalysator zersetzt wird. Eine mögliche Erklärung ist die Oxidation des PP_3 -Liganden, wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben.

Während die Bildung eines $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Komplexes bei der katalytischen Zersetzung von HCO_2H in Hexadeutero-Aceton beobachtet werden konnte, ist das Lösungsmittel für Langzeituntersuchungen nicht geeignet. Der eingesetzte Hydridokomplex zerfällt schneller als sich ein Formiatokomplex bildet. Die sich bildenden Zersetzungsprodukte des Katalysators lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachten, deren Struktur konnte jedoch nicht gelöst werden. Ein mögliche Erklärung ist die Oxidation des Liganden. Ein mögliches Oxidationsprodukt wird in Kapitel 5.2.3 diskutiert.

Da protische Lösungsmittel für die Untersuchungen am Katalysezyklus auf Grund des schnellen Austauschs nicht geeignet sind und auch Aceton als Lösungsmittel auf Grund seiner Reaktivität gegenüber den Hydridokomplexen nicht in Frage kommt, wurde auf Acetonitril (MeCN) als Lösungsmittel ausgewichen. Die folgenden Experimente wurden daher in Trideutero- MeCN (CD_3CN) durchgeführt.

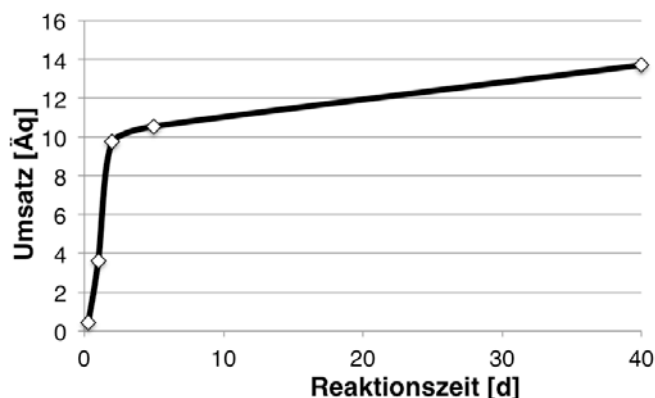
4.2.3.1. Katalyse der Ameisensäurezersetzung

Um verlässliche kinetische Daten aus der (langsamen) Zersetzung von Ameisensäure an Nickel(II)- PP_3 -Komplexen zu erhalten, wurde an Stelle von NMR-Röhrchen auf Standard-Schlenkkolben als Reaktionsgefäß gewechselt. Dies sollte die Oxidation des Ligandensystems minimieren. Durch Verwendung eines Überdruckventils sollte die Bildung der gasförmigen Produkte (gemäß des Gleichgewichts 4.4) gefördert werden. Dazu wurde der verwendete Hydridokomplex in einem Kolben in CD_3CN gelöst und mit einer definierten Menge Ameisensäure versetzt. Die Lösung wurde unter Rückfluss erhitzt und in regelmäßigen Abständen, mit vorheriger Abkühlung unter die Siedetemperatur von CD_3CN , Proben entnommen und diese durch magnetische Kernresonanz (NMR) vermessen. In der Tabelle 4.1 ist die umgesetzte Stoffmenge Ameisensäure zu verschiedenen Probenzeiten in Äquivalenten (Äq) bezogen auf die Stoffmenge von Verbindung 5 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{NO}_3$) aufgelistet.

Die Aktivität des Katalysators nimmt innerhalb der ersten 2 d zu, wie aus Tabelle 4.1 zu entnehmen ist. Nach dieser ersten Phase nimmt die Aktivität des Katalysators jedoch ab, so dass nach den ersten Tagen nur noch wenige Äquivalente (Äq) Ameisensäure umgesetzt werden, siehe Abbildung 4.6. Einher mit dieser Verringerung an Aktivität geht die Abnahme des NMR-Signals der PP_3 -Alkylprotonen und des Hydrids. Der Zerfall des Hydridokomplexes scheint damit ein wichtiger Faktor bei der Langzeitstabilität des Katalysators zu sein. Aus den gewonnenen Daten lässt sich eine Umsatzzahl (TON) von ca. 14 abschätzen. Die Umsatzrate

Tabelle 4.1.: Zersetzung von Ameisensäure bei RT.

Reaktionszeit [d]	Umsatz [Äq]
0,3	0,43
1	3,63
2	9,74
5	10,54
40	13,70

**Abbildung 4.6.:** Diagramm der Zersetzung von HCO_2H .

(TOF) des Katalysators (Verbindung 5) beträgt $0,20 \text{ h}^{-1}$. Dieser Wert ist nur über die ersten Tage stabil.

Im Vergleich mit bekannten Katalysatoren zur Zersetzung von Ameisensäure ist die Aktivität sehr gering und auch die Stabilität ist gering. Aktuelle Katalysatoren zeigen TOF im Bereich von 300 h^{-1} (bis zu 3600 h^{-1} innerhalb der ersten 20 min unter Verwendung von Basen) und TON von bis zu 900.^[129,140,141]

Ein Problem der bisher getesteten Katalysatoren ist deren geringe Stabilität. Eine mögliche Erklärung dafür mag der niedrige pH-Wert der Lösung sein. Ameisensäure ist eine Säure mit einem pK_s -Wert von 3,77. Auf der anderen Seite wurde die Bildung von Diwasserstoff, die Protonierung des Hydridoliganden, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS) bestimmt.^[138]

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde daher der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktivität und Stabilität des Katalysators untersucht. Zu einer Lösung wurde zusätzlich die Säure Trifluoressigsäure (TFA) ($\text{pK}_s = 0,23$) gegeben, um die Protonierung des Hydridoliganden zu beschleunigen. Zu einer zweiten Lösung wurde die Base Triethylamin (NEt_3) ($\text{pK}_s = 12,7$) gegeben.^[14] Die Säure bzw. Base wurde in 10 Äq bezogen auf die Menge Ameisensäure zugegeben.

Die Zugabe der Säure TFA verringert den pH-Wert der Lösung nochmals deutlich (gegenüber HCO_2H), die Protonierung des Hydridokomplexes sollte dadurch beschleunigt werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit von HCO_2H nimmt zunächst zu, jedoch lässt sich schon nach wenigen Tagen nur noch Spuren eines Hydridokomplexes in der Lösung detektieren. Der Katalysator zerfällt also durch Zugabe von TFA.

Die Zugabe einer Base puffert die Säureprotonen der Ameisensäure und erhöht den pH-Wert einer Lösung. Durch Zugabe von Triethylamin wird der Hydridokomplex stabilisiert, so dass nach 50 d noch eine signifikante Menge an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ in der Reaktionslösung nachweisbar ist. Die Zersetzung von Ameisensäure wird durch die Zugabe von Triethylamin nicht beschleunigt: Eine signifikante Steigerung der Katalysatoraktivität ist nicht zu beobachten.

Ein anderer Grund für die Abnahme der Katalysatoraktivität könnte eine „Vergiftung“ des Katalysators mit Kohlenstoffmonoxid sein. Die mögliche Bildung eines Carbonylkomplexes wurde mittels IR- und NMR-Messungen beobachtet. Bei der Zersetzung von Ameisensäure konnten keine Hinweise auf die Bildung eines Carbonylkomplexes gefunden werden.

Die Aktivität der Nickel(II)- PP_3 -Komplexe im Hinblick auf die Ameisensäurezersetzung (im Vergleich mit aktuellen Katalysatoren) ist zu gering, um ihn als zukunftssträchtigen Katalysator anzusehen. Im Gegensatz zu vielen als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexen lassen sich am Nickel- PP_3 -System nicht nur ein Hydrido-Komplex ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$) darstellen sondern auch ein Formiato-Komplex ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$) und ein Lösungsmittel-Komplex ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}]^{2+}$). In vielen anderen Fällen lassen sich entweder nur Vorstufen der aktiven Spezies darstellen oder aber nur einzelne Spezies wie der jeweilige Hydridokomplex.^[142]

Neben der Zersetzung von Ameisensäure konnte auch die Zersetzung des Formiatoliganden unter Bildung eines Hydridokomplexes beobachtet werden. Formiatokomplexe sind über verschiedene Wege zugänglich. Die einfachste Syntheseroute ist die Verwendung des entsprechenden Salzes der Ameisensäure, z. B. Nickel(II)-formiat ($\text{Ni}(\text{OCHO})_2$), eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung einer Ligandenaustauschreaktion. Der Formiatokomplex Verbindung 8 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]\text{PF}_6$) wurde mittels Ligandenaustauschreaktion aus Verbindung 6 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}](\text{PF}_6)_2$) und Natriumformiat (NaOCHO) dargestellt. Acetonitril ist ein schwacher Ligand und tauscht schnell gegen Formiat aus, dieses lässt sich an Hand der Färbung von weinrot nach violett beobachten. Der schnelle Ligandenaustausch ermöglicht die reine Darstellung des Komplexes, da dieser wie oben erwähnt in Lösung zu einem Hydridokomplex zerfällt. Der Formiatokomplex ist kristallin über mehrere Monate stabil.

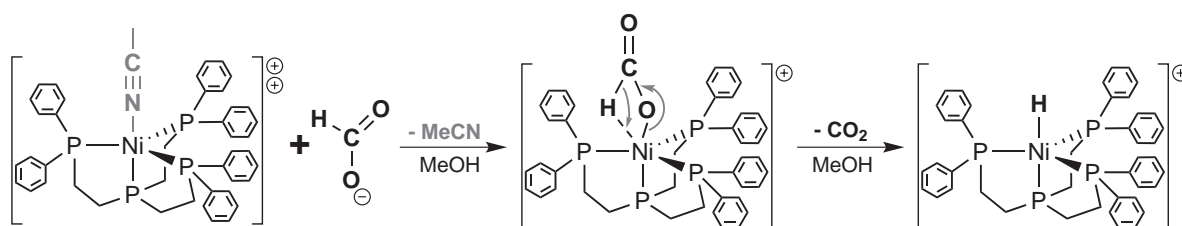


Abbildung 4.7.: Bildung und Zerfall eines Formiatokomplexes aus einem Acetonitrilkomplex.

Um den Zerfall von Formiat zu beobachten, wurde Verbindung 6 in CD_3OD gelöst und mit drei Äquivalenten Natriumformiat versetzt, siehe Abbildung 4.7. Die Umsetzung wurde anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 4.8 ist eine Staffelung von vier ^1H -NMR-Spektren dargestellt. Der Zerfall des Formiats im linken Bereich der Spektren (ca.

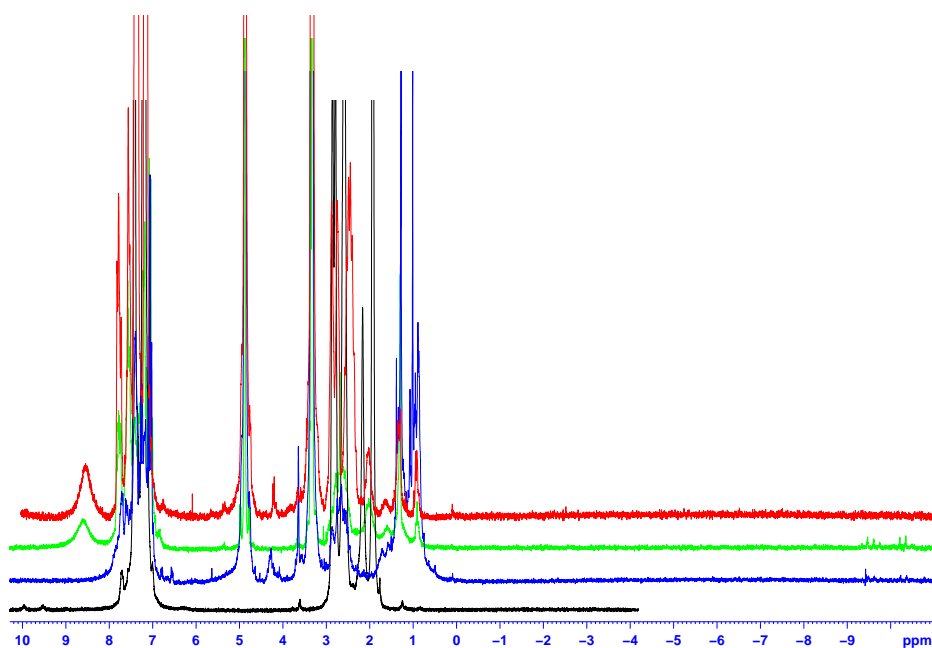


Abbildung 4.8.: ^1H -NMR-Spektren der katalytischen Zersetzung von NaOCHO an Verbindung **6**.

Das obere Spektrum (**rot**) wurde direkt nach Zugabe von NaOCHO aufgenommen. Das nächste Spektrum (**grün**) wurde nach 3,5 d aufgenommen. Das darunter liegende Spektrum (**blau**) wurde nach 10 d aufgenommen. Das untere Spektrum (**schwarz**) zeigt Verbindung **8**.

9 ppm) ist genau so deutlich zu erkennen wie die Bildung des Hydridokomplexes im rechten Teil der Spektren (ca. -10 ppm). Die Integrale der beiden Spezies sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Das oberste, **rote** Spektrum wurde direkt nach Zugabe von NaOCHO zu Verbindung **6** aufgenommen. Nach 3,5 d wurde das darunter liegende, **grüne** Spektrum aufgenommen. In diesem lassen sich die charakteristischen Signale des Hydridoliganden beobachten. Im nächsten, **blauen** Spektrum, aufgenommen nach 10 d, ist das Signal von freiem Formiat oder einem Formiatokomplex nicht mehr zu beobachten. Das Signal eines Hydridokomplexes ist jedoch weiterhin vorhanden. Zum Vergleich ist unten ein **schwarzes** Spektrum von Verbindung **8** dargestellt. Auffällig sind die beiden Signale im linken Bereich des Spektrums, dabei handelt es sich um Signale des Formiatoliganden. Die Kopplung von 167,5 Hz zum axialen Phosphoratom führt zu einer Aufspaltung des Signals in ein Dublett. Mögliche Kopplungen zu den äquatorialen Phosphoratomen lassen sich nicht erkennen.

Sowohl das Signal des sich bildenden Hydridokomplexes als auch das schwindende Signal des Formiatoliganden lassen sich integrieren, so dass sich auch kinetische Daten für den Zerfall von Verbindung **8** erhalten ließen. Diese Daten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2.: Zersetzung von NaOCHO an Verbindung **6** bei RT in Äquivalenten bezogen auf das eingesetzte $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}](\text{PF}_6)_2$.

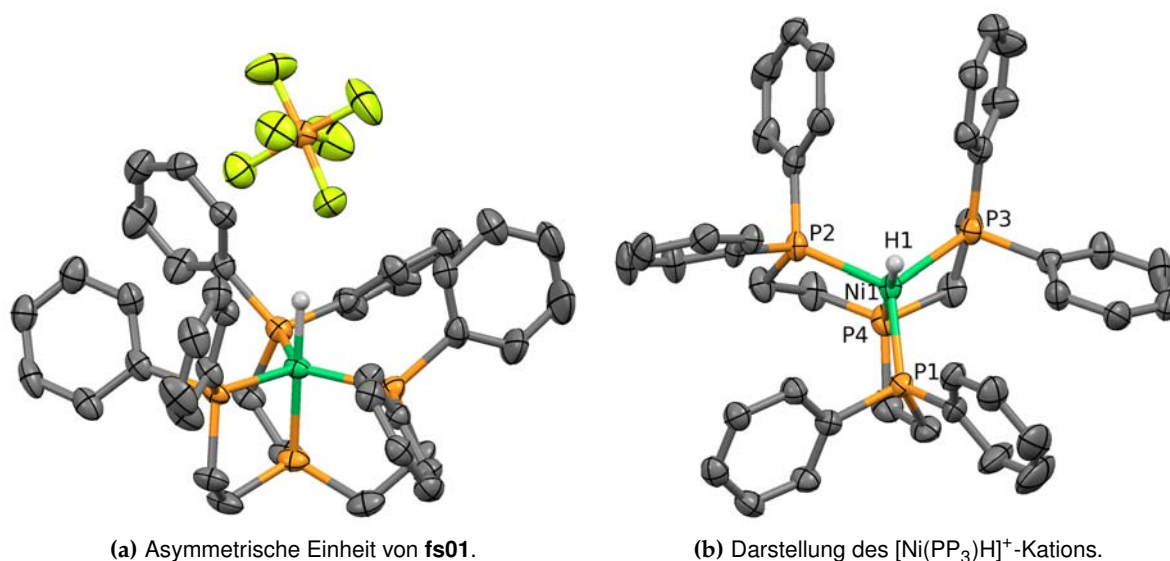
Laufzeit [d]	$\int_{\text{Formiat}} [\text{Äq}]$	$\int_{\text{Hydrid}} [\text{Äq}]$
0,13	2,80	0,00
4	1,35	0,07
10	0,00	0,33

Aus diesen Werten lässt sich eine Zerfallsgeschwindigkeit des Formiatokomplexes von $0,015 \text{ h}^{-1}$ berechnen und eine Bildungsgeschwindigkeit des Hydridokomplexes von $0,0014 \text{ h}^{-1}$. Diese beiden Geschwindigkeiten liegen deutlich unterhalb der für den Ameisensäurezerfall gemessene Geschwindigkeit. Für die katalytische Zersetzung muss der Hydridokomplex mit einer geeigneten Spezies reagieren können und z. B. unter Bildung von Diwasserstoff die Koordinationsstelle für ein weiteres Molekül Formiat freigeben. Bei der Zersetzung von Formiat kann der Hydridokomplex nur mit dem Lösungsmittel (CD_3OD) unter Bildung eines Methanolat-Anions reagieren. Das gebildete Methanolation steht in Konkurrenz zum Formiat in der Besetzung der fünften Koordinationsstelle am Nickelkomplex. Die Bildung des Hydridokomplexes ist nochmals deutlich langsamer. Dies dürfte aber auf die geringe Stabilität des Hydridokomplexes zurückzuführen sein. Analog zur Ameisensäurezerersetzung wurde die mögliche Bildung eines Carbonylligandkomplexes untersucht. Es konnten aber auch bei der Zersetzung von Natriumformiat keine Hinweise auf die Bildung eines Carbonylligandkomplexes gefunden werden.

Die drei angesprochenen Spezies aus dem Katalysezyklus der Ameisensäurezerersetzung, Hydridokomplex, Formiatokomplex und Lösungsmittelkomplex, ließen sich nicht nur rein darstellen, sondern auch kristallisieren. Kristalle aller drei Spezies waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet, die im Folgenden beschrieben werden.

4.2.3.2. Struktur von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (7)

Die Verbindung **7** ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$) konnte aus Methanol in kristalliner Form erhalten werden und die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (**fs01**). Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen, azentrischen Raumgruppe Cc mit vier Kationen und vier Anionen pro Elementarzelle. Lösungsmittelmoleküle kristallisieren nicht mit. Wie in Abbildung 4.9a dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kation mit jeweils einem Hexafluorophosphat-Anion. Das Nickelatom im Kation ist fünffach koordiniert. Vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden durch die vier Phosphoratome des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position wird durch den Hydridoliganden besetzt, dessen Position in der asymmetrischen Einheit wurde durch Differenzladungsdichte gefunden. Das

**Abbildung 4.9.:** Darstellungen der Struktur **fs01** von Verbindung **7**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Wasserstoffatom wurde nicht mittels Reitermodell an das Nickelzentrum gebunden, sondern unter Festhalten des Nickel-Wasserstoff-Abstands (155 pm) verfeinert. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Die äquatorialen Phosphanliganden des Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan ordnen sich um die Phosphor-Nickel-Wasserstoff-Achse in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 4.9b.

Tabelle 4.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **fs01**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni_1-P_4	214,14(9)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	121,32(4)
Ni_1-P_1	218,3(1)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	120,41(4)
Ni_1-P_2	219,8(1)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	117,91(4)
Ni_1-P_3	220,24(8)	$\text{P}_4-\text{Ni}_1-\text{P}_1$	87,61(4)
Ni_1-H_1	154(1)	$\text{P}_4-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	88,23(4)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	183,7(4) – 185,3(4)	$\text{P}_4-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	88,23(3)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	181,4(4) – 185,0(4)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{H}_1$	92(2)
$\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	150,6(6) – 153,2(6)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{H}_1$	92(2)
$\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	135,4(6) – 140,7(7)	$\text{P}_3-\text{Ni}_1-\text{H}_1$	92(2)
$\text{P}_{\text{Anion}}-\text{F}$	156,5(3) – 160,9(3)	$\text{P}_4-\text{Ni}_1-\text{H}_1$	180(2)
		$\text{F}_{\text{ax}}-\text{P}_{\text{Anion}}-\text{F}_{\text{eq}}$	86,6(2) – 91,6(2)
		$\text{F}_{\text{ax}}-\text{P}_{\text{Anion}}-\text{F}_{\text{ax}}$	177,1(2) – 178,7(2)

In Tabelle 4.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel abgebildet. Die Koordination des Hydridoliganden führt zu besonders kurzen Nickel-Phosphorabständen, jedoch lässt sich trotzdem ein *trans*-Einfluss des Hydridoliganden beobachten: Der Nickel-Phosphor-Abstand

für das axiale Phosphoratom ist um 5 pm geringer als für die äquatorialen Phosphoratome. Dies stimmt mit den in Kapitel 2.2.1 diskutierten Auswirkungen des *trans*-Einflusses auf die chemischen Verschiebung überein.

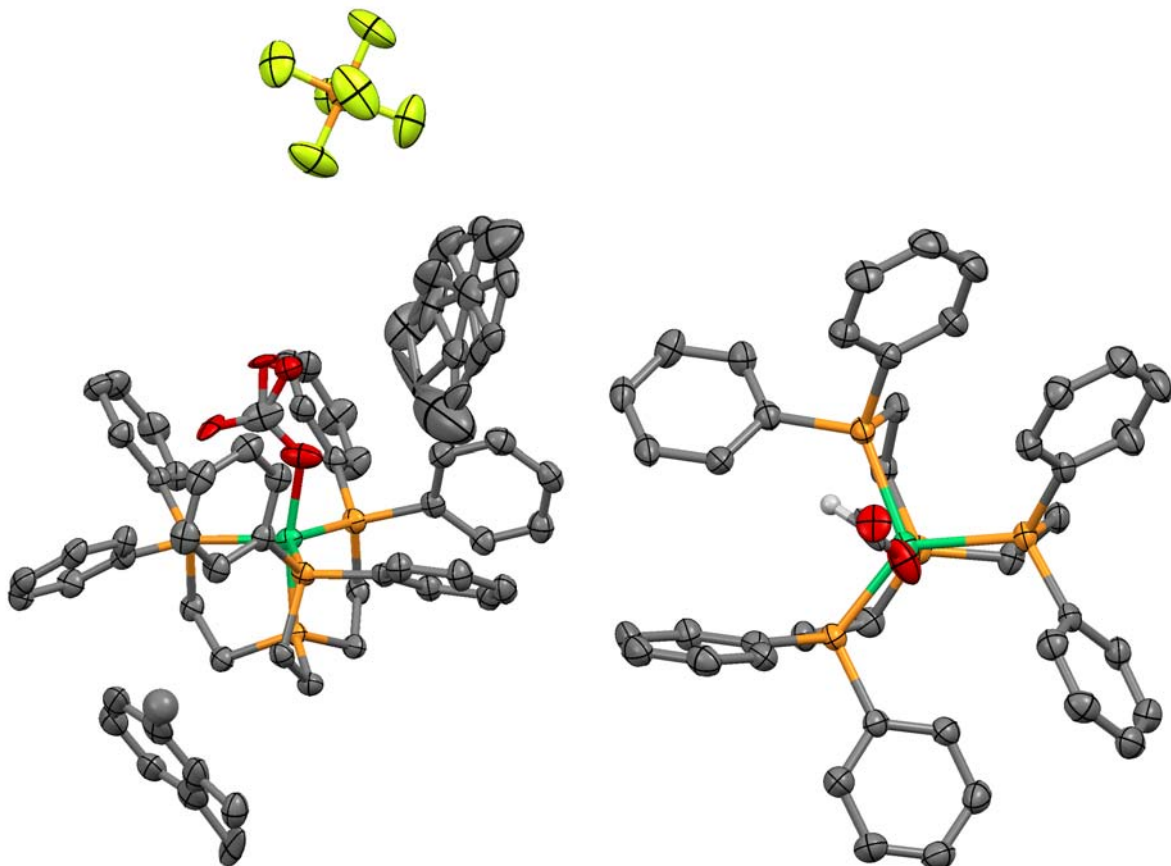
Die ausgewählten Bindungswinkel in Tabelle 4.3 machen die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie um das Nickelzentrum sichtbar: Das axiale Phosphoratom hat zum Wasserstoffatom einen Winkel von 180° , während die äquatorialen Phosphoratome zum Wasserstoff einen Winkel von 92° haben. Die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen betragen $118^\circ - 121^\circ$, welches die annähernde C_3 -Symmetrie bestätigt (siehe Abbildung 4.9b). Die oktaedrische Koordinationsgeometrie des Hexafluorophosphat-Anions wird durch die zwei unterschiedlichen Fluor-Phosphor-Fluor-Winkel von $87^\circ - 92^\circ$ und $177^\circ - 179^\circ$ gut beschrieben. Die großen thermischen Auslenkungsparameter der Fluoratome, siehe Abbildung 4.9a, deuten eine leichte Fehlordnung des Anions an.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 5,12 % (R1) und 10,16 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 0,929. Weitere Details der Kristallstruktur **fs01** sind tabellarisch im Anhang C.2.6 hinterlegt.

4.2.3.3. Struktur von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (**8**)

Die Verbindung **8** ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]\text{PF}_6$) konnte durch Aussalzen des Komplexes mit Toluol aus einer methanolischen Lösung in kristalliner Form erhalten werden und die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (**tw_054a**). Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Kationen und acht Anionen sowie sechzehn Toluolmolekülen pro Elementarzelle. Wie in Abbildung 4.10a dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kation mit jeweils einem Hexafluorophosphat-Anion und zwei (fehlgeordneten) Molekülen Toluol. Das Nickelatom ist im Kation fünffach koordiniert. Analog zu $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ werden vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) durch die vier Phosphoratome des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position wird durch den Formiatoliganden besetzt. In dieser Struktur ist der Formiatoligand fehlgeordnet. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Die äquatorialen Phosphanliganden des Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan ordnen sich um die Phosphor-Nickel-Sauerstoff-Achse in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 4.10b.

Die Lösungsmittelmoleküle sind stark fehlgeordnet, siehe Abbildung 4.10a. Das eine Toluolmolekül lässt sich mit drei Positionen für die Methylgruppe (50 %, 30 % und 20 %) verfeinern, siehe Abbildung 4.11 rechts. Während das andere Molekül auf zwei in sich liegende Anordnungen auf geteilt ist (70 % und 30 %), siehe Abbildung 4.11 links. Dabei liegt die Methylgruppe der einen Anordnung zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings der anderen



(a) Asymmetrische Einheit von **tw_054a** mit allen fehlgeordneten Positionen.

(b) Darstellung des $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Kations ohne Fehlordnung.

Abbildung 4.10.: Darstellungen der Struktur **tw_054a** von Verbindung **8**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

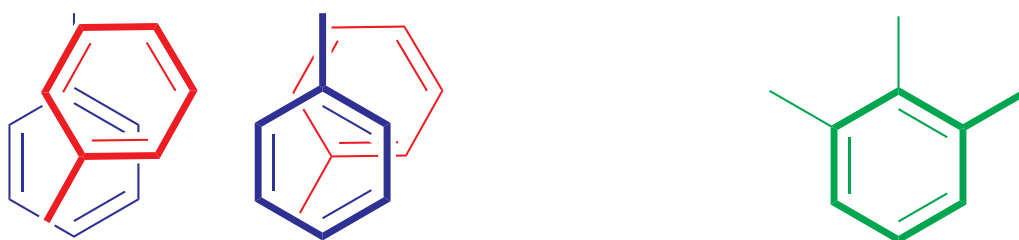


Abbildung 4.11.: Schematische Darstellung der zwei verschiedenen Fehlordnungen an den Lösungsmittelmolekülen.

In **rot** und **blau** sind die gestapelten Toluolmoleküle dargestellt. In **grün** ist die Fehlordnung der Methylgruppe dargestellt.

Anordnung, so dass sich eine verschränkte Anordnung bildet. Die Positionen der Kohlenstoffatome in den Benzolringen dieser beiden Anordnungen wurden mittels AFIX 66 unter Bildung eines Sechsrings festgehalten.

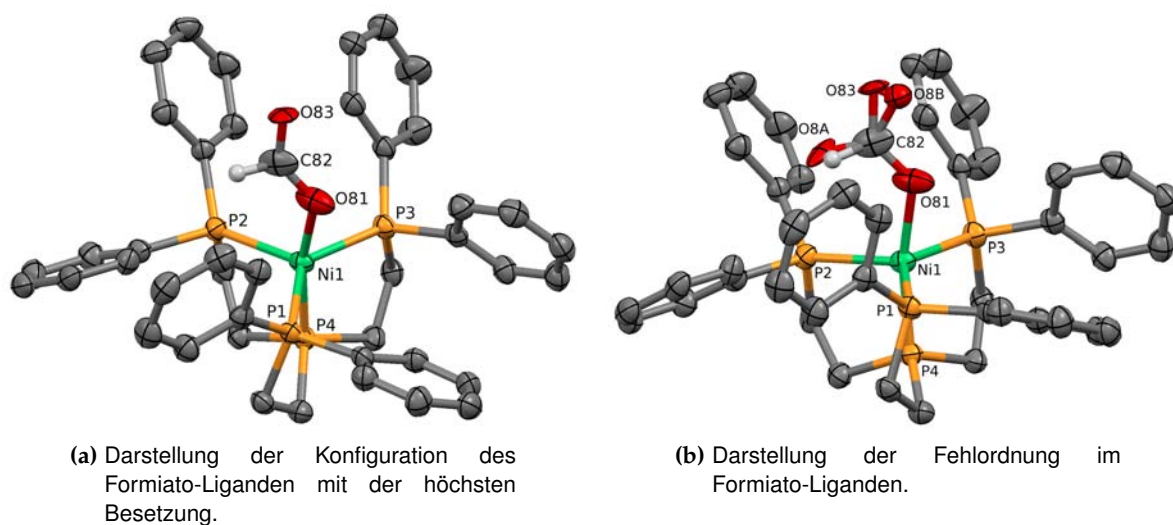


Abbildung 4.12.: Detail-Darstellungen der Kristallstruktur **tw_054a** von Verbindung **8**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Der Formiatoligand am Nickelzentrum ist fehlgeordnet. In Abbildung 4.12a ist die Struktur des Formiatoliganden an Hand der am stärksten besetzten Atompositionen dargestellt. Neben den Hauptpositionen, siehe Abbildung 4.12a, lassen sich zwei weitere Positionen des terminalen Sauerstoffatoms (**O8A/O8B**) finden. Diese drei Positionen sind in Abbildung 4.12b dargestellt. Damit lassen sich drei Positionen für das Sauerstoffatom verfeinern mit Besetzungen von 50 %, 25 % und 25 %. Das Wasserstoffatom wurde mittels Reitermodell an das Kohlenstoffatom heran gerechnet unter Verwendung der Hauptposition des Sauerstoffatoms.

Die Kristallstruktur deutet somit schon ein Gleichgewicht zwischen zwei Positionen des Sauerstoffatoms an: Zum Einen ist das Sauerstoffatom zum Nickelatom gerichtet und zum Anderen ist das Sauerstoffatom vom Nickelatom weg gedreht, so dass das Wasserstoffatom zum Nickelatom zeigt. Aus den begleitenden Rechnungen in Kapitel 4.2.3.5 geht hervor, dass die beiden Zustände nur geringe energetische Unterschiede haben und so bei RT im Gleichgewicht vorliegen. Neben den dargestellten Positionen des Formiatoliganden ließen sich weitere Restladungsdichten in der Differenz-Fourier-Karte beobachten. Diese Restladungsdichten ließen sich nicht Atomen zu ordnen, so dass weitere mögliche Fehlordnungen nicht aufgelöst wurden.

In Tabelle 4.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel dargestellt. Im Gegensatz zum $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ -Kation ist beim $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ -Kation eine Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie stärker ausgeprägt. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen Liganden nur $167,6(1)^\circ$ und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu $13,54(4)^\circ$ vom idealen Winkel (120°) ab. Dies lässt sich durch den höheren Platzbedarf des Formiatoliganden gegenüber dem Hydridoliganden erklären.

Tabelle 4.4.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw_054a**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	235,2(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	106,46(4)
Ni ₁ –P ₂	227,3(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	119,29(4)
Ni ₁ –P ₃	223,0(1)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	132,53(5)
Ni ₁ –P ₄	215,0(1)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	87,07(4)
Ni ₁ –O ₈₁	193,8(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	85,96(4)
O ₈₁ –C ₈₂	124,1(6)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	84,45(4)
C ₈₂ –O ₈₃	120,6(6)	P ₁ –Ni ₁ –O ₈₁	105,2(1)
C ₈₂ –O _{8A}	116,5(8)	P ₂ –Ni ₁ –O ₈₁	89,6(1)
C ₈₂ –H ₈₂	95,00	P ₃ –Ni ₁ –O ₈₁	90,1(1)
P–C _{Alkyl}	182,6(4) – 184,3(4)	P ₄ –Ni ₁ –O ₈₁	167,6(1)
P–C _{Aryl}	181,3(4) – 184,1(4)	Ni ₁ –O ₈₁ –C ₈₂	128,2(4)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	151,6(6) – 153,0(6)	O ₈₁ –C ₈₂ –O ₈₃	134,3(7)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,9(7) – 141,0(6)	O ₈₁ –C ₈₂ –O _{8A}	120,5(7)
P _{Anion} –F	156,7(3) – 159,7(4)	O ₈₁ –C ₈₂ –O _{8B}	109,1(9)
		F _{ax} –P _{Anion} –F _{eq}	87,4(2) – 93,5(3)
		F _{ax} –P _{Anion} –F _{ax}	176,2(2) – 179,6(2)

Die Struktur wurde auf R-Werte von 6,19 % (R1) und 14,81 % (wR2) verfeinert, die Güte der Anpassung liegt bei 1,022. Weitere Details der Kristallstruktur **tw_054a** sind tabellarisch im Anhang C.2.5 hinterlegt.

4.2.3.4. Struktur von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bis-tetraphenylborat (9)

Die Bildung eines trigonal-pyramidalen Dikations ohne fünften, axialen Liganden ist unwahrscheinlich, da es sich dabei um einen 16 Valenzelektronenkomplex handeln würde, der stark Lewis-sauer wäre. Stattdessen kann sich der fünfte, axiale Ligand gegen das Lösungsmittel austauschen und ein trigonal-bipyramidaler 18-VE-Lösungsmittelkomplex bilden. Dies gelingt jedoch nur in stärker koordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. in Acetonitril, da das Lösungsmittel als Ligand mit dem ursprünglichen Ligand um die fünfte Koordinationsstelle konkurriert. Die Synthese eines solchen Lösungsmittelkomplexes gelang dabei ausschließlich in Acetonitril. Als Edukte können dabei zum Einen Halogenidokomplexe eingesetzt werden, wobei der Halogenidoligand durch Einsatz eines Silbersalzes abgefangen wird. Zum Anderen können Nitratokomplexe eingesetzt werden, da der Nitratoligand schwach koordiniert und leicht ausgetauscht werden kann. Die Anionen müssen dabei gegen schwach koordinierende Anionen wie Hexafluorophosphat oder Tetraphenylborat ausgetauscht werden.

Durch Lösen von [Ni(PP₃)(NO₃)]NO₃ in MeCN unter Zugabe von zwei Äquivalente Na[BPh₄] bildete sich die Verbindung 9 ([Ni(PP₃)MeCN](BPh₄)₂). Durch mehrfache Umkristallisation konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Verbindung 9 kristallisiert in der monoklinen azentrischen Raumgruppe Pn mit vier Kationen und acht Anionen sowie neun Acetonitrilmolekülen pro Elementarzelle (**tw015a**).

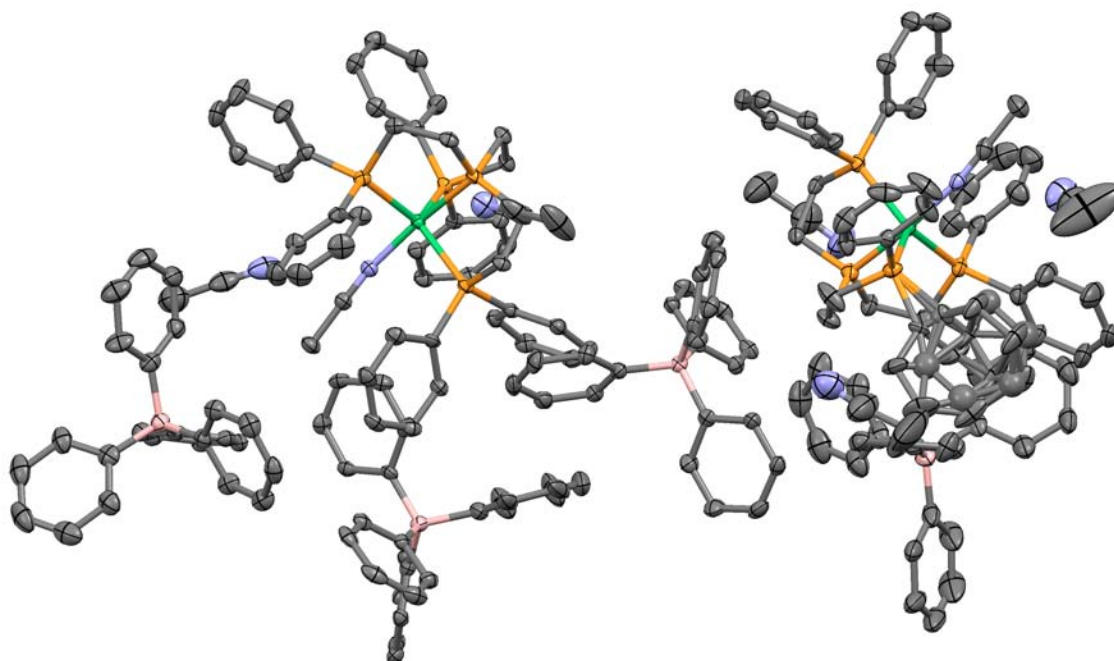
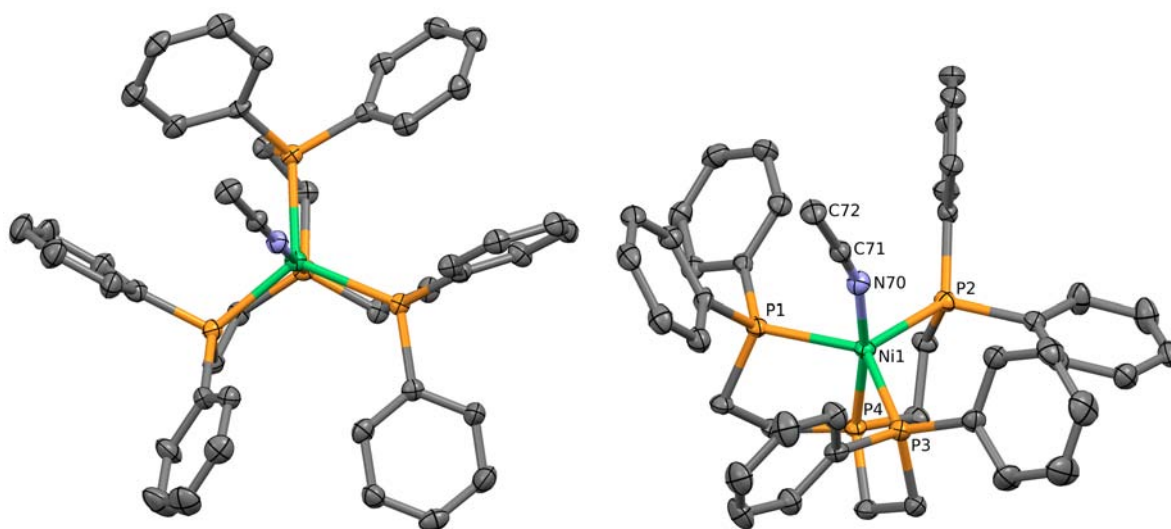


Abbildung 4.13.: Asymmetrische Einheit der Struktur **tw015a** von Verbindung 9. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle zwei [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Dikationen und vier Tetraphenylborat-Anionen sowie viereinhalb Moleküle Acetonitril. Das Nickelatom ist im Kation fünffach koordiniert analog zu den anderen PP_3 -Komplexen. Die zweite axiale Position wird durch einen Acetonitrilliganden besetzt. Ein Phenylring eines der beiden PP_3 -Liganden ist fehlgeordnet und in drei Positionen verfeinerbar: Je nach Position des Phenylrings kann ein Molekül MeCN in der Nähe des Phenylrings kokristallisieren, so dass dieses Lösungsmittelmolekül nur in der Hälfte der asymmetrischen Einheiten vorliegt. Die Fehlordnung wird weiter unten detaillierter diskutiert (siehe Abbildung 4.15b).

In Abbildung 4.14b ist deutlich eine Abwinkelung des Acetonitrilliganden zu beobachten. Der Phosphor-Nickel-Stickstoff-Winkel (α_{P-Ni-N}) beträgt 170° und der Nickel-Stickstoff-Kohlenstoff-Winkel ($\beta_{Ni-N=C}$) beträgt 163° . Die Bindungsverhältnisse des Acetonitrilliganden werden in Kapitel 5.3.3.1 diskutiert.

Die Bindungseigenschaften von Acetonitril ändern sich durch die Koordination am Nickelkomplex kaum. So ist das koordinierende Acetonitril mit einem Stickstoff-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Winkel ($\gamma_{N=C-C}^1$) von $177,3(4)^\circ$ in sich linear, in nicht-koordinierendem Acetonitril beträgt der Winkel ($\gamma_{N=C-C}^2$) $177,0(7)^\circ$. In koordinierendem MeCN beträgt der Bindungsabstand der Stickstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung $112,7(6)$ pm, in nicht-koordinierendem



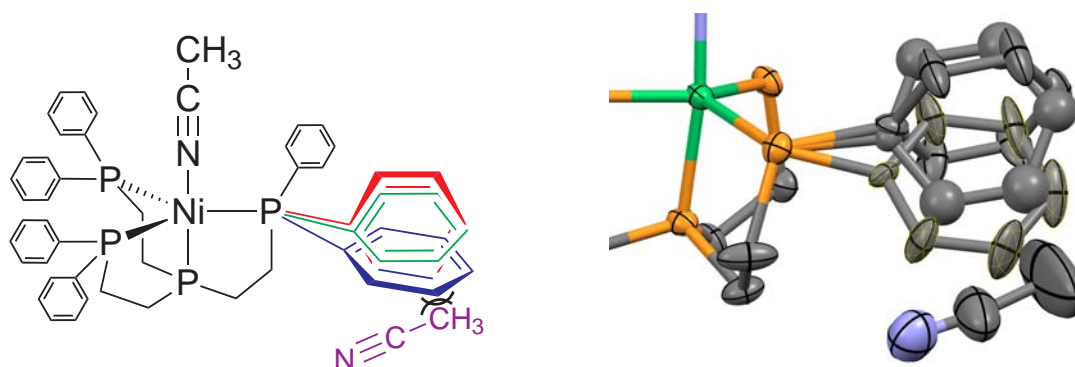
(a) Darstellung der C_3 -Symmetrie im $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}]^{2+}$ -Dikation.

(b) Darstellung des MeCN-Liganden.

Abbildung 4.14.: Detail-Darstellungen der Struktur **tw015a** von Verbindung **9**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Acetonitril beträgt der Abstand 113,4(6) pm. Weitere Einzelheiten der Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Eine Besonderheit der Kristallstruktur **tw015a** ist die Fehlordnung eines Phenylliganden, die in Abbildung 4.15b gesondert dargestellt ist. So lassen sich insgesamt drei Positionen für den



(a) Schema der Fehlordnung des Phenylrings.

(b) Darstellung der Fehlordnung des Phenylrings.

Abbildung 4.15.: Detail-Darstellungen der Struktur **tw015a** von Verbindung **9**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

dargestellten Phenylring verfeinern mit Besetzungen von 40 % (blau), 35 % (rot) und 25 % (grün). Die Position des Phenylrings mit der höchsten Besetzung (40 %), in Abbildung 4.15b hervorgehoben, steht in Konkurrenz zu einem Lösungsmittelmolekül (MeCN). Dieses Aceto-

nitrilmolekül (**violett**) hat eine Besetzung von 50 % und ist nur dann im Kristall kokristallisiert, wenn der Phenylring im Kristall eine der beiden Positionen mit geringerer Besetzung (35 % / 25 %) besetzt. Die Besetzung des Acetonitrilmoleküls wurde frei verfeinert und auf 50 % bestimmt. Dies deckt sich mit der maximal möglichen Besetzung von 60 %, die sich aus den drei bestimmten Lagen des Phenylrings ergibt.

Die beiden höher besetzten Konformationen des Phenylliganden stehen nahezu senkrecht aufeinander, während die dritte Konformation um ca. 45° zu den anderen beiden Konformationen gedreht ist. Das quartäre Kohlenstoffatom der Konformation mit der höchsten Besetzung ist ca. 80 pm von den beiden anderen quartären Kohlenstoffatomen entfernt, so dass sich ein Winkel $\alpha_{C_{qu}^1-P-C_{qu}^{2,3}}$ von 25° aufspannt. Die Besetzung des fehlgeordneten Acetonitril wurde mit 50 % bestimmt, so dass es nur in der Hälfte der asymmetrischen Einheiten des gemessenen Kristalls vorhanden ist. Diese Fehlordnung verhindert, dass die Kristalldaten in einer Raumgruppe höherer Symmetrie gelöst werden kann.

Tabelle 4.5.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw015a**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	237,3(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	114,80(4)
Ni ₁ –P ₂	227,3(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	125,50(4)
Ni ₁ –P ₃	228,7(1)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	117,65(4)
Ni ₁ –P ₄	216,3(1)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	83,82(4)
Ni ₁ –N ₇₁	191,0(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	86,04(4)
N ₇₁ –C ₇₂	112,7(6)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	85,96(4)
C ₇₂ –C ₇₃	146,5(6)	P ₁ –Ni ₁ –N ₇₁	89,0(1)
P–C _{Alkyl}	181,7(4) – 183,0(4)	P ₂ –Ni ₁ –N ₇₁	93,0(1)
P–C _{Aryl}	180,6(4) – 183,3(4)	P ₃ –Ni ₁ –N ₇₁	102,9(1)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	151,7(5) – 152,7(5)	P ₄ –Ni ₁ –N ₇₁	170,3(1)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,7(5) – 140,7(5)	Ni ₁ –N ₇₁ –C ₇₂	163,4(3)
B–C _{Anion}	163,0(6) – 166,3(7)	N ₇₁ –C ₇₂ –O ₇₃	177,3(4)
N _{LM} –C _{LM}	113,4(6)	C ₁₁₁ –B–C ₁₂₁	109,0(3)
C _{LM} –C _{LM}	148,0(7)	C ₁₁₁ –B–C ₁₃₁	109,5(3)
		C ₁₁₁ –B–C ₁₄₁	111,2(3)
		N _{LM} –C _{LM} –C _{LM}	177,0(7)

In Tabelle 4.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Dikations, eines Anions und eines Lösungsmittelmoleküls (LM) dargestellt. Die Abweichung von der idealen trigonalbipyramidalen Koordinationsgeometrie ist im Vergleich mit dem [Ni(PP₃)H]⁺-Kation stärker ausgeprägt jedoch schwächer als beim [Ni(PP₃)(OCHO)]⁺-Kation. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen Liganden nur 170,3(1)° und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu 5,5(4)° von den idealen 120° ab. Die geringere Abwinkelung der äquatorialen Phosphoratomdeutet auf einen geringeren Platzbedarf des Acetonitrilliganden im Vergleich mit dem Formiatoliganden hin.

Die Struktur wurde auf R-Werte von 5,62 % (R1) und 10,51 % (wR2) verfeinert, die Güte der Anpassung liegt bei 1,008. Weitere Details der Kristallstruktur **tw015a** sind tabellarisch im Anhang C.2.1 hinterlegt.

4.2.3.5. Berechnungen zur katalytischen Zersetzung von Ameisensäure

Um weitere Einblicke in den Katalysemechanismus zu bekommen, wurden quantenmechanische Rechnungen an PP_3 -Komplexen durchgeführt. Diese Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN03-Programmpaket unter Verwendung des DFT-Funktional B3LYP durchgeführt.^[99] Auf Details zu quantenchemischen Verfahren und deren Anwendungen wird in Kapitel 3.1 eingegangen. Da Platin- PP_3 -Komplexe schon als Katalysator für die Ameisensäure-Zersetzung verwendet wurde,^[138] sollten die Berechnungen sich nicht auf Nickelkomplexe beschränken, sondern auch Platin- und Palladiumkomplexe betrachten. Die Optimierungen wurden mit dem 6-31G(d)-Basissatz (und dem LANL2DZ-Basissatz für Palladium und Platin) durchgeführt. Für die Berechnung der Einzelpunktenergie (SPE) wurden der 6-311G(d,p)-Basissatz (bzw. der LANL2DZ-Basissatz für Palladium und Platin) verwendet.

Mehrere Aspekte der Katalyse schienen für die Untersuchung mit quantenchemischen Methoden interessant: So könnte der Übergang zwischen den unterschiedlichen Bindungsmodi des Formiatoliganden für die Kinetik und Thermodynamik der Reaktion entscheidend sein, siehe Abbildung 4.16. Eine weitere Fragestellung ist die Beteiligung eines „Arm-off-Arm-on“-Mechanismuses im Katalysezyklus, siehe Abbildung 4.17.

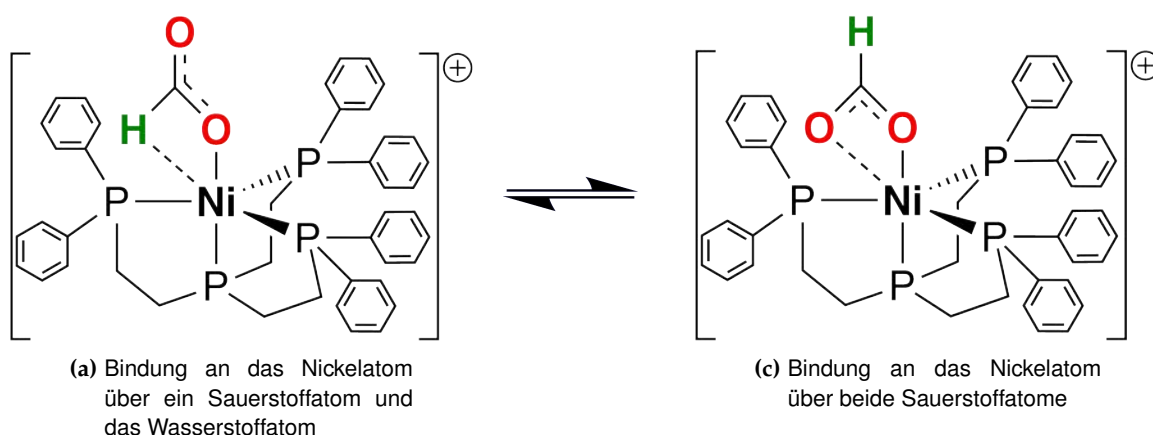


Abbildung 4.16.: Schematische Darstellung zweier Bindungsmodi der Formiatoliganden. Zur Übersichtlichkeit sind das Wasserstoffatom grün und die Sauerstoffatome rot eingefärbt.

Für den Formiatoliganden lassen sich zwei verschiedene Bindungsmodi diskutieren, wobei nur der in Abbildung 4.16a dargestellte Modus für die Katalyse relevant ist. In diesem Modus, siehe Abbildung 4.16a, ist der Formiatoligand über ein Sauerstoffatom und das Formiato-

Wasserstoffatom gebunden. Eine chemische Bindung zwischen Nickelatom und Wasserstoffatom entsteht erst bei der Bildung des Hydridokomplexes und charakterisiert einen Übergangszustand aus dem Katalysezyklus, siehe Abbildung 4.2. Dieser Bindungsmodus ermöglicht also die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid, die während der Katalyse gewünscht ist. Im anderen Modus, wie in Abbildung 4.16c dargestellt, sind beide Sauerstoffatome an das Nickelatom gebunden. Dieser Bindungsmodus bietet keinerlei Möglichkeit in einem konzertierten Schritt Kohlenstoffdioxid abzuspalten und einen Hydridokomplex zu bilden.

Bei der Verwendung heterobimetallischer Komplexe ist die Aktivierung des Kohlenstoffdioxids durch zwei Metallzentren möglich. Dies wurde für die HCO_2H -Synthese von M. DRIESS et al. beschrieben.^[143] Somit kann eine Reaktion auch aus diesem Bindungsmodus, siehe Abbildung 4.16c, heraus erfolgen. Im Falle der Nickel(II)- PP_3 -Komplexe sollte der sterische Anspruch der Phenylgruppen des Liganden zu groß für intermolekulare Reaktionen sein. Intramolekulare Reaktionen sollten daher stark bevorzugt sein.

W. LEITNER et al. beobachteten an Rhodiumkomplexen, dass eine Abspaltung von Kohlenstoffdioxid aus Formiatoliganden nur erfolgt, wenn der Formiatoligand nicht über beide Sauerstoffatome gebunden ist.^[144] Daher kann das Gleichgewicht zwischen beiden Bindungsmodi einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben.

Die Umwandlung der beiden Bindungsmodi ineinander erfolgt über eine Drehung um die α -Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung. Eine hoher Energieunterschied zwischen beiden Zuständen ist dabei nicht zu erwarten.

Tabelle 4.6.: Energiedifferenz zwischen den Modi des Formiatoliganden ($\Delta H_{\text{OO-OH}}$).

Atome	Energie [kJ · mol ⁻¹]
Nickel	25
Palladium	33
Platin	38

Das Gleichgewicht befindet sich in den berechneten Komplexen auf der Seite des doppelt Sauerstoff-gebundenen Formiatoliganden, siehe Abbildung 4.16c. Wie in Tabelle 4.6 dargestellt, steigt jedoch der Energiegewinn mit steigender Ordnungszahl. Somit ist für Platin die konzertierte Reaktion am stärksten gehindert. Ein Energieunterschied von $38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stellt bei RT eine wirksame Barriere dar. Unter Beachtung der Boltzmannverteilung sollte bei diesen Energieunterschieden praktisch der Formiatoligand nur in der doppelt Sauerstoff-gebundenen Konfiguration vorliegen.

Die Berechnungen stehen jedoch im Widerspruch zu den im Kristall gefundenen Daten. Im Falle der Verbindung **8** lassen sich in Kristall **tw_054a** beide Konfigurationen finden. Der Anteil der Sauerstoff-Sauerstoff-gebundenen Konfiguration, siehe Abbildung 4.16c, beträgt dabei 25%, der Anteil der Wasserstoff-Sauerstoff-gebundenen Konfiguration,

siehe Abbildung 4.16a, beträgt dabei 75%. Die im Kristall gefundene Verteilung widerspricht somit den aus den Berechnungen gefundenen Daten. Nicht berechnete Effekte, z. B. Lösungsmittelleffekte und Packungseffekte, können das Gleichgewicht beeinflussen. Da jedoch dieser Fehler systematisch für alle drei Metalle gilt, sollte letztlich bei Platin als Zentralmetall das Gleichgewicht am ehesten auf der Seite des doppelt Sauerstoff-gebundenen Formiatoliganden liegen.

Ein weiterer Faktor, der eine Reaktion von $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]^+$ zu $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]^+$ beeinflussen kann, ist die mögliche Beteiligung eines „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus an dieser Reaktion, siehe Abbildung 4.17. So ist eines der charakteristischen Merkmale der PP_3 -Komplexe,

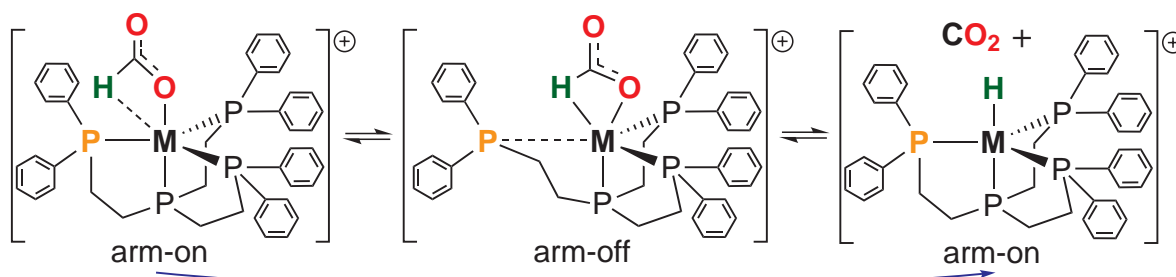


Abbildung 4.17.: Zersetzung eines Formiatoliganden über einen „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus an einem PP_3 -Komplex.
Zur Übersichtlichkeit wurden das Wasserstoffatom grün, die Sauerstoffatome rot und das „aktive“ Phosphoratom orange eingefärbt. Als Zentralmetall (**M**) werden Nickel, Palladium und Platin betrachtet.

dass das Zentralmetall durch den Liganden an vier Stellen besetzt ist. Bei einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie, wie es für Nickel, Palladium und Platin als Zentralmetall (d^8 -Metalle) mit einem vollständig-gebundenen PP_3 -Liganden üblich ist, kann somit nur noch eine Position durch weitere Liganden besetzt werden. Elemente mit geringerer Besetzung der d -Orbitale, z. B. Eisen und Rhodium, bilden mit dem PP_3 -Liganden auch oktaedrische Komplexe. Da es sich bei den fünffach koordinierten d^8 -Metallen um 18 Valenzelektronenkomplexe handelt, ist eine Reaktivität unter Addition weiterer Liganden unwahrscheinlich. Alternativ ist jedoch die Dissoziation eines Liganden möglich. Sofern es sich bei dem dissoziierten Liganden um eines der Phosphoratome handelt, ist ein „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus zugänglich. Ein solcher Mechanismus ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Durch Dissoziation eines Phosphoratoms wird am Zentralmetall eine weitere Koordinationsstelle frei, dieser Zustand wird als „Arm-off“ bezeichnet, siehe Abbildung 4.17 (Mitte). Im „Arm-off“-Zustand kann nun eine Aktivierung der anderen Liganden erfolgen, so dass im gezeigten Beispiel der Formiatoligand von einer η^1 - zu einer η^2 -Bindung wechselt. Nun kann die Abspaltung eines Liganden erfolgen, hier Kohlenstoffdioxid, und das ungebundene Phosphoratom wieder an das Zentralmetall koordinieren. Es bildet sich der „Arm-on“-Zustand zurück, siehe Abbildung 4.17 (rechts). Eine konzertierte Reaktion, siehe Abbildung 4.17 (blauer Pfeil), ist möglich, sofern ein Übergangszustand mit sechs koordinierenden Liganden zugänglich ist.

Durch den Einsatz hemilabiler Liganden kann die Reaktivität hinsichtlich eines ein „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus gesteuert werden.^[145] Der hemilabile Ligand kann dazu genutzt werden die zusätzliche Koordinationsstelle für unerwünschten Liganden zu schützen, „Katalysatorgifte“, oder um die Reaktivität am Zentrallmetall zu steuern.^[145,146]

Da es sich bei PP_3 um einen Chelatliganden mit bis zu vier koordinierenden Phosphoratomen handelt, ist eine vollständige Dissoziation des PP_3 -Liganden sehr unwahrscheinlich. Eine temporäre Dissoziation eines (äquatorialen) Phosphorarms ist jedoch möglich. So konnte an Palladium- PP_3 -Komplexen eine schrittweise Oxidation des PP_3 -Liganden beobachtet werden, wobei das axiale Phosphoratom nicht oxidiert wurde.^[147,148] An Platin- PP_3 -Komplexen konnte mittels NMR-Spektren in situ ein „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus beobachtet werden.^[149,150] Es handelt sich also um einen hemilabilen Liganden.

Die Wahrscheinlichkeit für eine Dissoziation eines Phosphorarms, und damit die Wahrscheinlichkeit für einen „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus, hängt direkt von der Bindungsstärke der Phosphor-Metall-Bindung ab. Um die Energie bei der Dissoziation eines Liganden abzuschätzen, wurden durch Zufügen einer redundanten Koordinate die Phosphor-Metall-Bindung eines Armes in mehreren Schritten verlängert.

Alle Berechnungen zeigen ein Ansteigen der Energie innerhalb der ersten Schritte zur Entfernung des Phosphorliganden, wie es für eine Dissoziation erwartet wird. Außerdem verläuft die Dissoziation bei alle Berechnungen über ein lokales Maximum, ein Übergang / TS, auf das ein lokales Minimum folgt. Dieses Minimum lässt sich als Pre-Komplex bezeichnen, in dem die Nickel-Phosphor-Bindung noch vorgezeichnet ist. Der Metall-Phosphor-Abstand ist jedoch groß genug, dass die fünfte Koordinationstelle für einen anderen Liganden frei ist. Mit weiterer Verlängerung des Phosphor-Metall-Abstands steigt die Energie erneut an und ein vollständiger Bindungsbruch erfolgt. Das Maximum ist bei Nickel nur sehr schwach ausgeprägt ($\Delta H_{TS-Min} = 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Im Falle von Palladium und Platin beträgt die Energiedifferenz (ΔH_{TS-Min}) $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Energien der einzelnen Zustände sind in Tabelle 4.7 dargestellt, dabei wurde die Energie des Ausgangszustands als Nullpunkt festgelegt.

Tabelle 4.7.: Energieaufwand zur Abtrennung eines äquatorialen Phosphorliganden.

Atome	Max. / ΔH_{TS}^0 [kJ · mol ⁻¹]	Min. / ΔH_{Min}^0 [kJ · mol ⁻¹]
Nickel	27	25
Palladium	10	5
Platin	19	6

Die Tabelle 4.7 zeigt deutlich den großen Unterschied zwischen Nickel, Palladium und Platin. Während der Energieaufwand für die Dissoziation bei Palladium als Zentralmetall gering ist, so steigt er bei Platin an. Die Energiedifferenz für das (harte) Nickel ist so groß, dass der „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus als unwahrscheinlich betrachtet werden darf. Auch für

diese Berechnungen gilt, dass die absoluten Werte nicht signifikant sind, weil verschiedene Effekte nicht beachtet wurden und die Systeme nicht an Hand literaturbekannter Daten kalibriert wurden. Im Trend sollten diese Berechnungen dennoch richtig wiedergeben. An Platin-PP₃-Komplexen sind mehrfach NMR-spektroskopisch tetragonale Koordinationsgeometrien nachgewiesen worden.^[149,150] An Palladium-PP₃-Komplexen konnte eine schrittweise Oxidation der Phosphanliganden erwirkt werden.^[147,148] Ein „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus kann somit für beide Metalle postuliert werden. Die Dissoziation eines Phosphorarmes ist möglich. Dem gegenüber sind bei Nickel-PP₃-Komplexen noch keine entsprechenden NMR-Studien berichtet worden. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen keinerlei paramagnetische Verbreiterung, die bei entsprechenden „Arm-off“-Nickel(II)-Komplexen auftreten sollten. Oktaedrische Nickel(II)-Komplexe, siehe Abbildung 4.17, sind in der Regel paramagnetisch.

4.3. Zusammenfassung

Die Zersetzung von Ameisensäure zu Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid wird von Nickel(II)-PP₃-Komplexen katalysiert. In ¹H-NMR-Spektren aufgenommen während der katalytischen Zersetzung konnte sowohl ein Hydridokomplex als auch ein Formiatokomplex als beteiligte Spezies identifiziert werden. Der Hydridokomplex reagiert mit chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aceton, so dass diese keine geeigneten Medien für Untersuchungen der Katalyse sind. Protische Lösungsmittel waren für Analytik auf Grund schneller Austauschprozesse mit Ameisensäure problematisch. Die Stabilität des Katalysators ist gering, vermutlich hervorgerufen durch die geringe Stabilität des Hydridokomplexes, die Umsatzzahl wurde mit 14 abgeschätzt. Die Umsatzgeschwindigkeit nimmt nach einer kurzen Initialisierungsphase stetig ab, sie beträgt nach 2 d 0,20 h⁻¹. Die Katalysatoraktivität ist damit deutlich geringer als jene aktueller Katalysatorsysteme. Eine Zersetzung unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid oder Bildung eines Carbonylkomplexes konnte nicht beobachtet werden.

Da es sich bei Ameisensäure um eine Säure handelt, kann der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben. Durch Zugabe von Triethylamin konnte die Stabilität des Katalysators deutlich gesteigert werden. Die Umsatzgeschwindigkeit des Katalysators wurde durch die Zugabe jedoch nicht gesteigert.

Neben Hydridokomplexen ließ sich auch ein Formiatokomplex rein darstellen, so dass eine zweiter Einstiegspunkt in den Katalysezyklus zugänglich ist. Der Formiatokomplex zerfällt selektiv zu einem Hydridokomplex, jedoch sind die Umsatzraten deutlich geringer als bei der Ameisensäurezersetzung.

Um weitere Einblicke in den Katalysemechanismus zu gewinnen, wurden begleitend zu den experimentellen Ergebnissen quantenmechanische Rechnungen durchgeführt und diese auch auf die Metalle Palladium und Platin ausgedehnt.

Der Formiatoligand kann in zwei verschiedenen Bindungsmodi vorliegen: Zum Einen kann er über zwei Sauerstoffatome am Nickelzentrum gebunden sein und zum Anderen kann er über ein Sauerstoffatom und das Wasserstoffatom am Nickelzentrum gebunden sein. Im Kristall konnte eine 3:1-Verteilung zwischen beiden Modi bestimmt werden, mit der höheren Besetzung für den Wasserstoff-Sauerstoff-gebundenen Modus. Laut den Rechnungen steigt der Anteil am doppelt Sauerstoff-gebundenen Modus mit steigender Ordnungszahl an. Danach wären Nickelkomplexe den Palladium- oder Platinkomplexen in ihrer katalytischen Aktivität überlegen, da eine Reaktion der PP_3 -Komplexe vermutlich ausschließlich intramolekular verläuft und eine intramolekulare Reaktion nur über den Wasserstoff-Sauerstoff-gebundenen Modus verlaufen kann.

Außerdem wurde die Möglichkeit eines „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus diskutiert. Bei einem solchen Mechanismus dissoziiert ein äquatorial-sitzendes Phosphoratom temporär und gibt so eine zusätzliche Koordinationsstelle frei. Um die Wahrscheinlichkeit eines solchen Mechanismus einschätzen zu können, wurde die Bindungsstärke der Metall-Phosphor-Bindung berechnet. Bei der Verlängerung des Bindungsabstands wird nach einem ersten Übergang ein Minimum erreicht, welches einem Pre-Komplex entspricht. Der Metall-Phosphor-Abstand ist dabei groß genug, dass die fünfte Koordinationsstelle für einen anderen Liganden frei wird. Die Stärke der Metall-Phosphor-Bindung nimmt mit steigender Ordnungszahl ab, so dass mit steigender Ordnungszahl ein „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus leichter zugänglich ist. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Katalyse mit Platin- PP_3 -Komplexen schneller ist als mit Nickel- PP_3 -Komplexen.^[138] Auch sind an Platin- PP_3 -Komplexen tetragonale Koordinationsgeometrien nachgewiesen worden, die NMR-Spektren der Nickelkomplexe weisen jedoch nicht auf solche paramagnetischen Verbindungen hin.^[149,150]

Es konnte ein Hydridokomplex und ein Formiatokomplex kristallin erhalten werden und an beiden Komplexen eine Einkristallstrukturanalyse vorgenommen werden. Ein Acetonitrilkomplex, der mit Ameisensäure umgesetzt werden kann und damit auch als Ausgangskomplex dienen kann, konnte auch kristallin erhalten werden und ebenfalls mittels XRD untersucht werden. Die Strukturen der drei Verbindungen 7, 8, 9 sind bislang nicht bekannt.

In der CCDC-Datenbank sind 11 Formiato-Nickel-Komplexe enthalten, von denen lediglich 3 Komplexe einkernige Komplexe mit einem nicht verbrückenden Formiatoliganden sind.^[82] Es handelt sich bei den Komplexen jedoch um quadratisch-planare oder oktaedrische Komplexe, kein einziger Komplex trägt Phosphanliganden. Die Bindungsabstände am Formiatoliganden stimmen mit den literaturbekannten Daten überein. Bei dem Komplex **tw_054a** handelt es sich demnach um das erste Beispiel eines trigonal-bipyramidalen Formiato-Nickel(II)-Komplexes.

Die Anzahl der Acetonitrilkomplexe in der CCDC-Datenbank beträgt 270.^[82] Jedoch ist die Anzahl an Acetonitrilkomplexen mit einem Phosphanliganden mit 15 überschaubar. Drei dieser Komplexe sind fünffach koordiniert und mit Verbindung 9 vergleichbar: $[Ni(^tBuP_3S)(MeCN)](ClO_4)_2$ ^[151], $[Ni(P(Ph)_2N(Ph)_2)_2(MeCN)](BF_4)_2$ ^[152],

[Ni(PPPP)MeCN](CF₃SO₃)₂^[153]. Letzterer Ligand (S,S-Tetraphos) kann als Derivat von PP₃ angesehen werden. Die vier Phosphoratome sind hier über Ethylenbrücken in einer Kettenanordnung verknüpft. Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des Acetonitrilliganden sind zwischen den vier Komplexen vergleichbar. Der Acetonitrilligand ist in allen Fällen in sich linear. Die Abwinklung des Acetonitrilliganden ($\alpha_{Ni-N\equiv C}$) ist jedoch unterschiedlich mit 163,4° – 171,1°. Ein besonderes Merkmal des Komplexes **tw015a** ist sein kurzer Nickel-Stickstoff-Abstand von 191,0 pm, während die vergleichbaren Komplexe einen Nickel-Stickstoff-Abstand von 201,7 pm – 211,0 pm zeigen. Bei keinem der Vergleichskomplexe ist der Acetonitrilligand *trans*-ständig zu einem Phosphanliganden, so dass die Verkürzung des Nickel-Stickstoff-Abstands auf den *trans*-Einfluss des Phosphanliganden zurückzuführen ist. Dies deckt sich mit der Beobachtung an PP₃-Komplexen, bei denen der axiale Phosphorligand einen ca. 10 pm kürzeren Nickel-Phosphor-Abstand als die äquatorialen Phosphoratome zeigt.

5. Elektronendichte von Nickel-Komplexen

5.1. Grundlagen zur Elektronendichte

5.1.1. Konzepte zur chemischen Reaktivität

Eine der wesentlichen Fragen der Chemie ist die Frage nach der Reaktivität einer Verbindung. Reaktionen lassen sich dabei in drei grundlegende Reaktionstypen einteilen: Redoxreaktionen, Säure-Base-Reaktionen und perizyklische Reaktionen.^[154,155]

Im Laufe der Zeit haben sich Chemiker vielfach Gedanken dazu gemacht, wie reaktive Bereiche eines Moleküls identifiziert werden können. Auch die Reaktivität möglicher reaktiver Bereiche ist in viele Konzepte eingegangen, um die Reaktivität des Moleküls abzuschätzen. Eines der grundlegendsten Konzepte zur Reaktivität ist die von L. C. PAULING vorgeschlagene Elektronegativität (χ). Sie ist die Fähigkeit eines Atoms Elektronen in einer Bindung an sich zu ziehen.

Electronegativity is the power of an atom when in a molecule to attract electrons to itself.^[156]

An Hand der Elektronegativität lässt sich bei zwei Reaktionspartnern in einer Redoxreaktion abschätzen, welches Atom reduziert oder oxidiert wird. Das Konzept der Elektronegativität lässt sich auch auf Molekülgruppen erweitern (GruppenElektronegativität).^[157–159] Diese Konzepte versagen jedoch bei der Bildung von Produkten im Gleichgewicht, z. B. in Lösungen.

Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) von R. G. PEARSON ermöglicht eine Vorhersage für solche Systeme.^[160] Abgeleitet aus diesem Konzept lässt sich absolute Härte definieren, diese geht mit der Elektronegativität einher.^[161] Analog dazu lässt sich das HSAB-Prinzip auf Molekülbereiche erweitern.^[162] Die Verbindung zwischen HSAB-Prinzip, Elektronegativität (χ) oder auch dem chemischen Potential (μ) sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.^[163–165]

5.1.2. Nicht-unschuldige Liganden

Da Daten an Atomen und kleinen Molekülen zugänglich sind, ist eine Untersuchung zur Validierung solcher Konzepte (HSAB, χ) möglich.^[166] Übergangsmetallkomplexe sind bezüglich ihrer katalytischen und stofflichen Eigenschaften in der chemischen Forschung von besonderem Interesse. Dies liegt an der Variabilität der Eigenschaften solcher Komplexe durch Variation der Liganden und Metallzentren. Das Redoxpotential von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ beträgt 1,92 V

und ermöglicht somit die Oxidation von Wasser (1,23 V), während das Redoxpotential von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]$ 0,11 V beträgt. Wird Cobalt durch Nickel ersetzt, steigt das Oxidationspotential des Hexaqua-Komplexes ($[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$) auf ca. 2,3 V an.^[21,167,168] An Hand dieser Beispiele von WERNER-Komplexen^[169] lässt sich der gravierende Einfluss der Liganden und des Metallzentrums auf die Reaktivität des Komplexes ableiten.

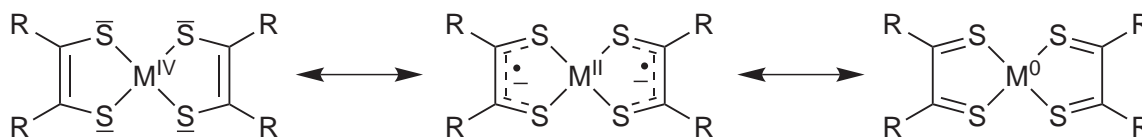


Abbildung 5.1.: Mesomere Grenzstrukturen eines Komplexes mit dem nicht-unschuldigen Dithiolenliganden.

Neben einer Änderung der elektronischen Zustände am Metallzentrum (Ligandeneffekt erster Ordnung) können bei einer Oxidationsreaktion am Komplex nicht nur das Metallzentrum, sondern auch die Liganden oxidiert bzw. reduziert werden. Liganden bei denen sich die Oxidationsstufe des Metallzentrums nicht durch eine Valenzstrichformel zuordnen lässt, siehe Abbildung 5.1, werden als nicht-unschuldig („non-innocent“) bezeichnet.^[170,171] Durch Mesomerie lassen sich dem zentralen Metallatom verschiedene Oxidationszahlen zuweisen, somit ist bei Redoxreaktionen des Komplexes nicht nur das Zentralmetall zu betrachten, sondern auch der mesomere Einfluss des Liganden (Ligandeneffekt zweiter Ordnung). Dieses Prinzip des Elektronenverschiebens ist von großem Interesse und Bestandteil von vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen.^[172–174] In der Natur werden nicht-unschuldige Liganden in vielen Redox- und Sauerstofftransferprozessen gefunden.^[175] Während Liganden mit konjugierten Doppelbindungen, z. B. Diazaabutadien-, Dithiolen- und Porphorinatoliganden, als nicht-unschuldig gelten, gelten harte Liganden, z. B. Halogenidoliganden, als unschuldig.^[170]

Experimentell aus Beugungsdaten zugänglich ist die Elektronendichte (ρ), jedoch ergibt sich aus der Betrachtung dieser das Problem Elektronen, Atomen und Bindungen zu zuordnen. Das Konzept der Oxidationszahlen geht von formalen Oxidationszuständen aus, die sich gemäß der Elektronegativität zuordnen lassen. Das sich Elektronen nicht formal einer einfachen Struktur zuordnen lassen, lässt sich an konjugierten Doppelbindungssystemen leicht erkennen. Das Konzept der mesomeren Grenzstrukturen bildet sich aus einer Linearkombination von lokalisierten Elektronen und Elektronenpaaren.^[98,154]

Einen ähnlichen Einfluss kann auch die Änderung der Elektronegativität bewirken. Dies ist bei nicht-klassischen Katalysen entscheidend: Die Methanoxidation an R. A. PERIANNAS Platinsystem beruht auf der Umpolung des Methyl-Liganden.^[18] Im Methyl-Platin(II)-Komplex ist der Methyl-Ligand negativ polarisiert und das Platinzentrum positiv polarisiert, siehe Abbildung 5.2 rechts. Durch die Oxidation des Platinzentrums wird der Komplex umgepolt. Im Methyl-Platin(IV)-Komplex ist das Platinzentrum negativ polarisiert und der Me-

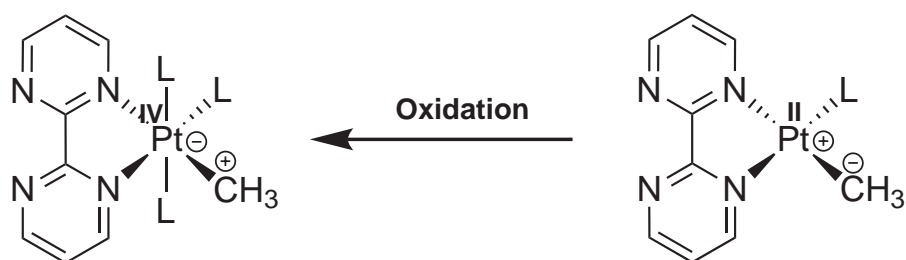


Abbildung 5.2.: Schema der Umpolung am Beispiel eines Methyl liganden.

thylligand positiv polarisiert, siehe Abbildung 5.2 links. Der Methyl ligand kann nun durch ein Nukloephil angegriffen werden.^[42,176]

Ein weiteres Problem ist, dass sich die Elektronegativität oder die absolute Härte (η) eines Atoms oder eines Moleküls mit der Oxidationsstufe ändert. Des weiteren ändert sich die Elektronegativität mit der Geometrie, so dass eine Kenntnis des genauen Zusammenhangs wünschenswert wäre. Aus den vorherigen Betrachtungen lässt sich folgern, dass die formale Oxidationsstufe und somit die formale Elektronegativität nach L. PAULING nicht zur Abschätzung von Reaktivitäten eignet. Um die Reaktivität unbekannter Verbindungen abzuschätzen, müssen diese Konzepte auch auf nicht-unschuldige Liganden und strukturelle Veränderungen erweitert werden. So wurde erst kürzlich an Terpyridin-Nickel-Komplexen untersucht, ob es sich um einen metalloradikalischen Nickel(I)-Komplex handelt oder um einen ligandradikalischen Nickel(II)-Komplex, um die Katalyseaktivität dieser Komplexe hinsichtlich Kreuzkupplungsreaktionen zu erklären.^[177]

5.1.3. Statische Elektronendichte

Eine Möglichkeit sowohl aus theoretischen Rechnungen als auch aus experimentellen Daten sich diesen Problemen zu nähern ist die Elektronendichte (ρ). P. HOHENBERG und W. KOHN konnten zeigen, dass sich aus der Elektronendichte alle Grundzustandseigenschaften eines Systems ableiten lassen.^[90] Dies begründete die Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche eine der wichtigsten Methoden der Computerchemie geworden ist. Die Grundlagen der DFT wird in Kapitel 3.1.4 erläutert. Im Gegensatz zur Elektronegativität oder Orbitalen ist die Elektronendichte eine physikalische Observable: Sie lässt sich aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmen.^[178]

Bei Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) zur Bestimmung der Elektronendichte sind detaillierte Messdaten erhältlich. Um neben der Valenzelektronen- auch die Kernelektronendichte genügend genau zu bestimmen, müssen Messdaten über einen großen Beugungswinkelbereich (θ) gesammelt werden. Durch Verfeinerung der sogenannten Hochwinkeldaten lässt sich die Position der Atome, also der Kernelektronendichte, ausreichend verfeinern. Die erhaltenen Daten bei niedrigerem Winkelbereich resultierten aus der Valenzelektronendichtevertei-

lung, welche sich daraus ableiten lässt.^[178,179] Um Weitwinkeldatensätze erhalten zu können, müssen einerseits die Einkristalle genügend weit streuen und andererseits eine genügend hohe Qualität besitzen. Durch die Entwicklung von Flächenzählern konnte die Messzeit von XRD-Experimenten deutlich verkürzt werden, so dass die Stabilität der Kristalle unter Messbedingungen heutzutage vernachlässigt werden kann. Ein Einsatz von kommerziell erhältlichen Temperiereinheiten zur Kühlung der Kristalle auf < 100 K mit flüssigen Distickstoff bzw. auf < 20 K mit flüssigem Helium reduziert die Schwingungen im Kristall, wodurch sich die Datenqualität weiter erhöht. Durch Fortentwicklung von klassischen Röntgenquellen zu hoch brillanten Mikrofokusröhren^a konnte die Intensität und Brillanz der Strahlenquellen stark verbessert werden.^[180] Die Kombination von brillanter Röntgenröhre mit Flächendetektor und Kühlung ermöglicht die Aufnahme der Reflexe in genügender Genauigkeit, um daraus eine Elektronendichteverteilung zu gewinnen.^[179]

Nach Lösen des Phasenproblems wird die eine hypothetische Elektronendichte an die experimentellen Daten so angepasst, dass ein möglichst geringer Fehler zwischen gemessener und berechneter Elektronendichte besteht. Dabei werden in gängigen Programmsystemen, z. B. SHELX oder PLATON, die Atome als sphärisch angenommen. Anisotropieeffekte, wie Schwingungen und Valenzelektronendichte, werden über thermische Auslenkungsparameter angepasst, wobei jedoch zwischen Schwingung und Valenzelektronendichte häufig nicht unterschieden wird. Bei Aufnahme von höheren Winkeldaten wird bei der gemeinsamen Verfeinerung von Valenz- und Kernelektronendichtedaten die Position der Atome genauer wiedergegeben, jedoch werden die Strukturübereinstimmungsfaktoren (R_1 , wR_2) schlechter, da die Valenzelektronendichte durch kugelförmige Atome immer schlechter beschrieben wird (IAM).^[181] Um die asphärische Verteilung der Elektronendichte um die Atome besser beschreiben zu können, wurde von N. K. HANSEN und P. COPPENS angeregt die Elektronendichte der Atome durch eine Kombination aus sphärischen und asphärischen Termen anzupassen (Multipolformalismus).^[182] Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Anzahl der Parameter stark ansteigt, so kommen für die Verwendung eines Dipols drei, für einen Quadrupol fünf, für einen Oktupol sieben und für einen Hexadekapol neun zusätzliche Parameter hinzu. Neben den drei kartesischen Koordinaten und sechs anisotropen Schwingungsparametern sind daher 25 Multipolparameter pro Atom nötig. Um eine genaue Bestimmung zu gewährleisten, ist ein Daten-zu-Parameter-Verhältnis von zehn zu eins (10:1) notwendig. Pro Atom sind daher 340 unabhängige Daten nötig. Diese entsprechende Anzahl an Daten ist nur mit Kristallen höchster Qualität zu erreichen, die dabei bis zu einem Winkelbereich von $2\theta = 130^\circ$ streuen. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Superposition von Schwingungs- und Valenzelektronendaten. Dieses Problem kann gelöst werden, in dem für die Verfeinerung nur Winkeldaten mit einem Beugungswinkel $> 70^\circ$ verwendet werden. In diesem Bereich leistet die Valenzelektronendichte keinen signifikanten Beitrag zu den Struktur Faktoren (F_{hkl}). Aus diesem „high-angle“-Verfeinerungsmodell lassen sich sowohl die Atompositionen als auch

^aNeben Mikrofokusröhren können weitere fortschrittliche Strahlenquellen, wie Drehanoden oder Synchrotronstrahlung, verwendet werden.

die thermischen Schwingungen der Atome hinreichend genau bestimmen, so dass die Multipolparameter unabhängig von den Schwingungsparametern behandelt werden können. Die Anpassung der Multipolparameter kann mit den Programmen XD bzw. MoPro erfolgen. In dieser Arbeit wurden die Daten ausschließlich mit dem Programm XD verfeinert.^[183] Die Verfeinerungen wurden von JAN-PETER KLÖCKNER durchgeführt und deren Ergebnisse zur Verfügung gestellt.

5.1.4. BADERS Quantentheorie von Atomen in Molekülen

Die Elektronendichte eines Kristalls oder eines Moleküls lässt sich als eine dreidimensionale Dichtekarte beschreiben.^[184] R. F. W. BADER stellte als Möglichkeit zur topologischen Analyse der Elektronendichte die Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM) vor.^[185] Die QTAIM beschreibt den Aufbau der Moleküle als quantenmechanisch erklärbare Atome mit einer verteilten Elektronendichte. Die Elektronendichteverteilung über den Raum lässt sich dabei nach mathematischen Gegebenheiten analysieren. So lassen sich lokale Maxima, Minima und Sattelpunkte definieren:

$$\nabla(\rho) = 0 \quad \text{und} \quad \nabla^2(\rho) \neq 0 \quad (5.1)$$

Die Laplacefunktion $\nabla^2(\rho)$ ist dabei als Spur der Hessematrix definiert und entspricht der zweiten Ableitung der Elektronendichte nach allen Raumrichtungen:

$$-\nabla^2(\rho) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \quad (5.2)$$

Durch diesen Separationsansatz lassen sich kritische Punkte der Elektronendichte, für die Gleichung 5.1 gilt, in einer 3x3-Matrix darstellen. Der erste Wert ω (Rang) entspricht der Anzahl der separierten Eigenwerte (Krümmungen), die nicht null sind ($\nabla^2(\rho) \neq 0$). Der zweite Wert σ (Signatur) stellt die Summe der Vorzeichen der Krümmungen dar. Um die Bedingungen aus Gleichung 5.1 vollständig zu erfüllen, muss der Rang 3 betragen, daraus ergeben sich vier mögliche Signaturwerte der Matrix.

- (3, -3) Alle Krümmungen sind negativ. An diesem Punkt ist also ein lokales Maximum. Es handelt sich dabei um den Ort eines Atomkerns.
- (3, -1) Entlang einer Richtung ist die Krümmung ein Minimum, entlang der anderen beiden Richtungen ist die Krümmung ein Maximum. Dies entspricht einem *bindungskritischen Punkt*, der zwischen zwei Atomkernen liegt und indikativ für eine Bindung ist.
- (3, +1) Entlang zweier Richtungen ist die Krümmung ein Minimum, entlang der anderen Richtung ist die Krümmung ein Maximum. Dies entspricht einem *ringkritischem Punkt*, der in der Mitte eines (aromatischen) Rings zu finden ist.

(3, +3) Alle Krümmungen sind positiv, es handelt sich also um ein lokales Minimum, welches die Mitte eines Käfigs beschreibt.

Nach R. F. W. BADER entspricht also das Vorhandensein von Elektronendichte zwischen zwei Atomkernen, also ein (3, -1)-Punkt, für eine attraktive Wechselwirkung, welche sich anschaulich als elektrostatisches Modell rationalisieren lässt und damit stark einer physikalischen Betrachtungsweise entspricht. Die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen in Biphenyl waren Gegenstand intensiver Diskussionen zu den Charakteristika einer chemischen Bindung von den Physikern R. F. W. BADER und C. F. MATTA et al. auf der einen Seite und den Chemikern F. M. BICKELHAUPT et al. auf der anderen Seite.^[186-189] An Hand bindungskritischer Punkte lässt sich die Topologie der Elektronendichtekarte auswerten.^[190] Eine Elektronendichtekarte ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Wie beispielhaft an Hand eines Phenylrings dargestellt, lässt sich ein Molekül durch die aus der QTAIM folgenden kritischen Punkte beschreiben. Die Abbildung zeigt einen Phenylring eines NP_3 -Liganden gebunden an ein Phos-

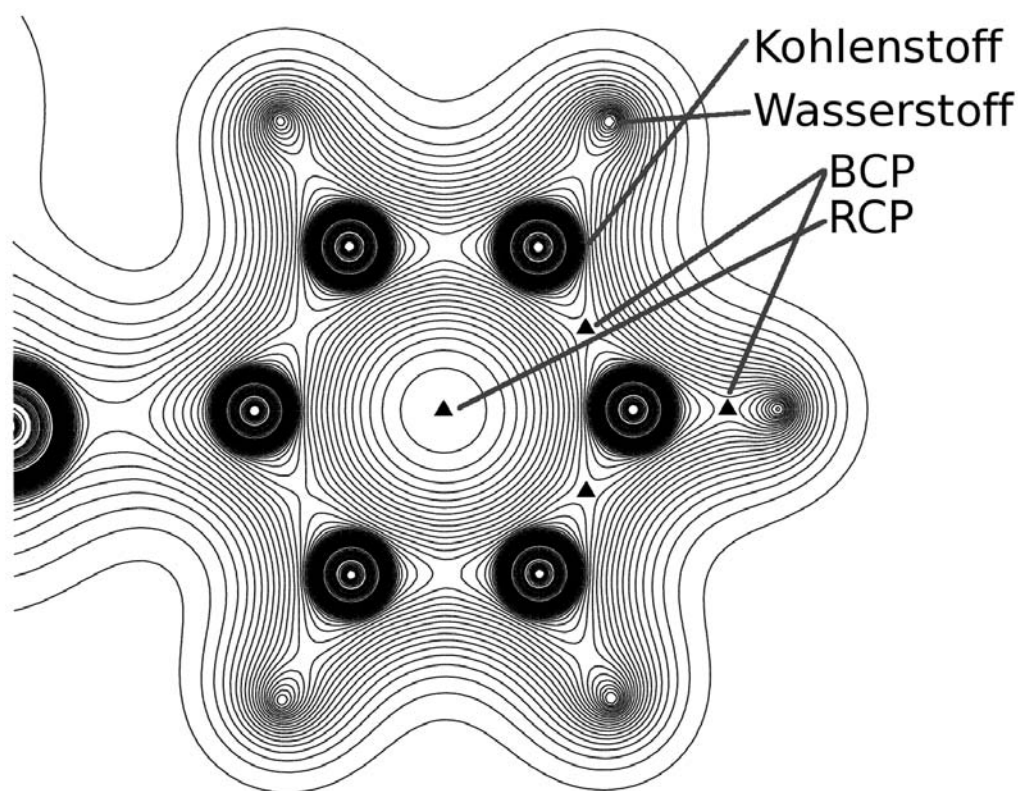


Abbildung 5.3.: Darstellung der Elektronendichte eines Phenylrings mit kritischen Punkten (▲) nach der QTAIM. Nicht alle Positionen wurden beschriftet.

phoratom (in der Abbildung links). Als Darstellung der Elektronendichte wurde eine Höhenlinienkarte gewählt, bei der jede Linie die gleiche Elektronendichte beschreibt. Die Ebene des Phenylrings wurde hier als Betrachtungsebene gewählt. In der Abbildung 5.3 sind drei bindungskritische Punkte (BCP) am *para*-Kohlenstoff (▲) eingezeichnet, außerdem ist der ringkritische Punkt in der Mitte des Phenylrings (▲) eingezeichnet. Die Elektronendichtekarte

bildet deutlich den Unterschied der Elektronendichte zwischen Phosphor-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatom am Kernort ab. Die nicht eingezeichneten bindungskritischen Punkte lassen sich auch aus der Karte abschätzen und ihre Eigenschaft von einem Maximum in zwei Raumrichtungen und einem Minimum in einer Raumrichtung (entlang der Bindung) unter Bildung eines Sattelpunktes lässt sich gut nachvollziehen. Das Gleiche gilt auch für den ringkritischen Punkt der ein Maximum in einer Raumrichtung (hier die Papierebene) und ein Minimum in zwei Raumrichtungen (zum Phenylring) bildet. Charakteristisch für den RCP ist der kreisförmige Verlauf der Höhenlinien in der Ebene des Rings.

Aus den Parametern der Elektronendichte am kritischen Punkt (Kern, bindungskritischer Punkt [BCP], ringkritischer Punkt [RCP]) lassen sich grob Bindungseigenschaften, z. B. Bindungsstärke, abschätzen. Durch eine topographische Auswertung lässt sich die Größe von Atomen als Nullwert des Gradienten der Elektronendichte bestimmen. Durch Integration der Elektronendichte innerhalb dieser Grenzen (Bassins) lassen sich Größen wie Ladung und Oxidationsstufen formulieren.^[190]

Eine Auswertung nach der QTAIM ermöglicht die Identifizierung und die Charakterisierung von Bindungen nach einem etablierten Formalismus. So kann die Frage nach dem Bindungsmodus in strittigen Fällen, z. B. Metall-Metall-Bindungen, mittels QTAIM beschrieben und geklärt werden.^[191] Zur Beschreibung anderer Effekte, wie Mesomerie, wird ebenfalls versucht die QTAIM anzuwenden.^[192]

Die aus den Beugungsdaten erhaltene Elektronendichte entspricht der Verteilung der Elektronen bei den gemessenen Bedingungen und sollte den Grundzustandseigenschaften entsprechen.^[90] Die Reaktivität eines Moleküls lässt sich jedoch nicht aus den Grundzustandseigenschaften allein ableiten. Chemische Reaktionen verlaufen über einen thermisch bzw. elektronisch angeregten Zustand. Die Anregung kann thermisch (Stoß) oder photochemisch erfolgen.^[193] Die Eigenschaften der angeregter Zustände lassen sich jedoch nicht aus der Grundzustandselektronendichte direkt ableiten.

5.1.5. Fukuifunktion

K. FUKUI beschrieb im Jahre 1952, dass für die Reaktivität chemischer Verbindungen die Valenz- bzw. Grenzorbitale von entscheidender Bedeutung sind und wendete dies auf die Reaktivität von Aromaten an.^[194] Für die Reaktivität und Selektivität einer Reaktion ist die Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO verantwortlich, d. h. die Koeffizienten der Orbitale an diesen Orten können in Einklang gebracht werden.

Nach R. G. PARR ist die Elektronegativität definiert als $\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ext}}$.^[195] Die Änderung der Energie (E) mit der Änderung der Gesamtelektronenzahl (N) ist nicht stetig, daher

ergeben sich drei unterschiedliche chemische Potentiale (μ) bzw. Elektronegativitäten für Oxidation bzw. Reduktion:

$$\mu^- = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ext}}^- \quad \text{Kationenseite} \quad (5.3)$$

$$\mu^0 = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ext}}^0 = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) \quad (5.4)$$

$$\mu^+ = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ext}}^+ \quad \text{Anionenseite} \quad (5.5)$$

Für die Änderung der Energie und der Änderung des chemischen Potentials gilt dabei:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) dV_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.6)$$

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\vec{r}) dV_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.7)$$

Dabei ist $\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V_{ext}}$ als chemische Härte und $f(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial V_{ext}(\vec{r})}\right]_N = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right]_{V_{ext}}$ als Fukui-Funktion definiert.

Die Fukui-Funktion hat den Vorteil gegenüber der Elektronegativität ein lokale Größe zu sein, die sich ähnlich einer Elektronendichtekarte als Konturkarte im Raum darstellen lässt. Nach T. C. KOOPMANS ist in erster Näherung die erste Ionisierungsenergie $E(I)$ als Energie des HOMO, während die Elektronenaffinität $E(A)$ der Energie des LUMO entspricht (KOOPMANS-Theorem).^[196] Analog dazu lässt sich die Elektronendichte des höchsten, besetzten Zustandes als Differenz der Elektronendichte des neutralen Zustands und kationischen Zustands erhalten, siehe Gleichung 5.8. Die Elektronendichte des niedrigsten, unbesetzten Zustandes lässt sich als Differenz der Elektronendichte des anionischen Zustands und neutralen Zustands erhalten, siehe Gleichung 5.9.

Da chemische Reaktionen auch als Elektronendichte-Übertragungsreaktionen definiert werden können und die Fukui-Funktion letztlich die Änderung der Elektronendichte mit der Änderung der Gesamtelektronenzahl ist, lässt sich aus ihr die Reaktivität an einem Ort (\vec{r}) ableiten.^[197] Das Maximum (des Betrags) der Fukui-Funktion stellt dabei den Vorzugsort einer chemischen Reaktion dar. Für einen nukleophilen Angriff gilt dabei:

$$f^+(\vec{r}) \approx \rho_{\text{HOMO}}(\vec{r}) \approx \rho_{(N)}(\vec{r}) - \rho_{(N-1)}(\vec{r}) \quad (5.8)$$

Für einen elektrophilen Angriff gilt dabei:

$$f^-(\vec{r}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\vec{r}) \approx \rho_{(N+1)}(\vec{r}) - \rho_{(N)}(\vec{r}) \quad (5.9)$$

Für einen radiakalischen Angriff gilt dabei:

$$f^0(\vec{r}) \approx \frac{1}{2}[\rho_{\text{HOMO}}(\vec{r}) + \rho_{\text{LUMO}}(\vec{r})] \quad (5.10)$$

Entscheidend für die Fukui-Funktion ist die Einschränkung auf ein konstantes externes Feld (V_{ext}), welches unter Beibehaltung der Struktur (und der Ladung) eines Moleküls gegeben ist. Durch Änderung der Struktur bei der Oxidation oder Reduktion dürfen die Elektronendichten ($\rho(\vec{r})$) nicht verglichen werden. Da sich bei Oxidation und Reduktion die Geometrie ändern kann, ist in der Praxis die Bildung einer Fukui-Funktion experimentell nicht durchführbar. Als Näherung an die Fukui-Funktion kann die kondensierte Fukui-Funktion $f_{cond.}$ verwendet werden. Dabei wird $f^+ = q_{(N)} - q_{(N-1)}$ und $f^-(\vec{r}) = q_{(N+1)} - q_{(N)}$ aus den auf die atomaren Zentren reduzierten Ladungen (q) erhalten. Diese Ladungen lassen sich aus Populationsanalysen nach R. S. MULLIKEN oder F. L. HIRSHFELD erhalten.^[198,199] Solche Ladungen sind auch durch Auswertung der Elektronendichte nach R. F. W. BADER als QTAIM-Ladungen zugänglich.^[190] Sind die strukturellen Unterschiede zwischen oxidierten und reduzierten Spezies sehr groß, dann weicht die kondensierte Fukui-Funktion von der „echten“ Fukui-Funktion stark ab ($f_{cond.} \neq f$), da die Ladungsänderungen durch Strukturänderungen kompensiert werden.

Um die Auswirkungen einer Oxidation oder Reduktion detailliert beobachten und die Fukui-Funktion analysieren zu können, ist daher ein System nötig, welches sich bei Redoxreaktionen strukturell nur wenig verändert. Übergangsmetallkomplexe mit einem starren Ligandensystem können sich für eine solche Analyse eignen. Durch geschickte Wahl der Koordinationssphäre und Einsatz wenig oder nicht-koordinierender Anionen und Kationen lassen sich Molekülpaare synthetisieren, die sich um ein Elektron in der Gesamtelektronenzahl unterscheiden, aber keine oder nur geringe strukturelle Unterschiede aufweisen. J.-P. KLÖCKNER verfolgte diesen Ansatz an Cobalt-Salophen-Komplexen.^[200]

Nickel-Komplexe sind in unterschiedlichen Oxidationsstufen von Nickel(0) bis Nickel(IV) bekannt.^[14] Die Liganden Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3) und Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP_3) zwingen vielen Metallzentren eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, sofern alle Phosphoratome und ggf. Stickstoffatome des Liganden am Metallzentrum gebunden sind.^[61,201,202] Bei Eisen- PP_3 - und Rhodium- PP_3 -Komplexen sind jedoch auch oktaedrische Koordinationsgeometrien beobachtet worden.^[136,203] Die Nickel(II)- PP_3 - und Nickel(II)- NP_3 -Halogenido-Komplexe sind koordinationsgeometrisch stabile, trigonal-bipyramidale Komplexe. Somit scheint Nickel als Zentralmetall für Untersuchungen an PP_3 - und NP_3 -Metallkomplexen in unterschiedlichen Oxidationsstufen mit gleicher Geometrie zugänglich.

5.2. Kristallstrukturen

Um den Einfluss der Oxidation bzw. Reduktion untersuchen zu können, sollten Nickelkomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen synthetisiert und kristallisiert werden. Da externe Einflüsse auf das zu betrachtende System den Einfluss der Redoxreaktion verdecken können, musste zunächst die mögliche Bildung von Kationen-Anionen-Paaren im Kristall beobachtet

werden. Für einen hochaufgelösten Weitwinkeldatensatz werden Kristalle hoher Güte benötigt, ohne dass Fehlorderungen im Kristall vorliegen. So wurden zunächst die kationischen Nickel(II)-Komplexe mit verschiedenen Anionen dargestellt werden. Anschließend sollte die Reduktion bzw. Oxidation der Nickel(II)-Komplexe erfolgen. Aus den erhaltenen Daten könnte der Einfluss des Elektronentransfers auf das Metallzentrum und die Liganden analysiert werden.

Im folgenden Kapitel (5.2.1) wird die Darstellung der Nickel(II)-Komplexe und deren Strukturen beschrieben. In Kapitel 5.2.2 werden Kristalle zweier reduzierter Spezies beschrieben, in Kapitel 5.2.3 folgen die Strukturen der Versuche zur Oxidation des Nickelzentrums. In Kapitel 5.3 werden die unterschiedlichen Nickel(II)-Strukturen mit einander und mit bekannten Strukturen verglichen und in einem weiteren Kapitel, 5.4, werden die Einflüsse der Oxidationsstufe diskutiert.

5.2.1. Darstellung der Nickel(II)-Komplexe

Wie oben beschrieben sollten zunächst Nickel(II)-Komplexe dargestellt und kristallisiert werden, um einen möglichen Einfluss der Anionen auf das System zu beobachten. Die Auswahl des Anions ist dabei hinsichtlich möglicher Fehlorderungen entscheidend. Ein weiteres Kriterium kann die Größe des Moleküls sein, da die Parameterzahl für eine Multipolverfeinerung sehr hoch ist.

Die Halogenido-Nickel(II)-Halogenid-Komplexe können aus den wasserfreien und nicht-wasserfreien Nickel(II)-Halogeniden synthetisiert werden. Anschließend kann das Anion durch ein anderes Anion ausgetauscht werden. Als Alternativen zu den Halogeniden wurden in dieser Studie Hexafluorophosphat und Tetraphenylborat verwendet. Es handelt sich dabei um zwei unterschiedlich Große Anionen.

5.2.1.1. Struktur von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (**10**)

Durch Umsetzung von Nickel(II)bromid-Hexahydrat mit NP_3 suspendiert in MeOH bildet sich die blaue Verbindung **10** [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-bromid ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}]\text{Br}$).

Durch Umkristallisation der Verbindung aus MeOH konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (**b3_3**). Die Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Kationen, vier Anionen, neuneinhalb Lösungsmittelmolekülen und einem Wassermolekül pro Elementarzelle.

Wie in Abbildung 5.4a dargestellt, enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle zwei [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Kationen mit jeweils einem Bromidanion und vierdreiviertel Methanolmolekülen und einem halben Wassermolekül. Das

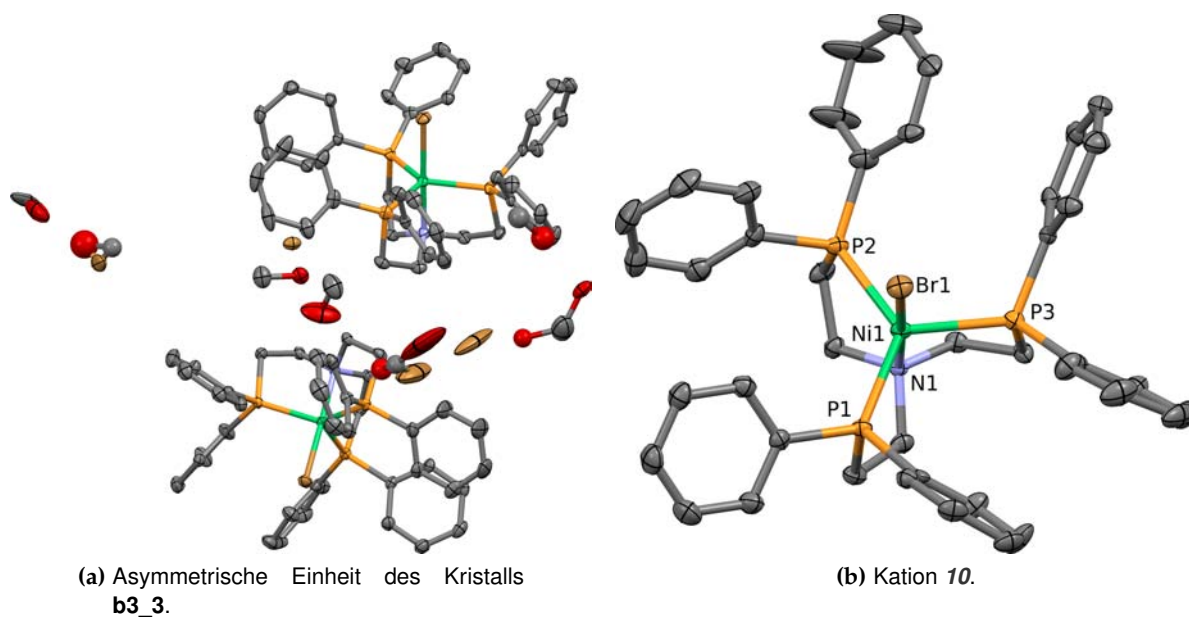


Abbildung 5.4.: Darstellungen der Struktur **b3_3** von Verbindung **10**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Nickelatom im Kation ist fünffach koordiniert. Vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden durch die drei Phosphoratome und das Stickstoffatom des Liganden besetzt, wie es für Nickel-NP₃-Komplexe typisch ist. Die zweite axiale Position ist von einem Bromidoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP₃-Liganden in annähernder C₃-Symmetrie an, siehe Abbildung 5.4b.

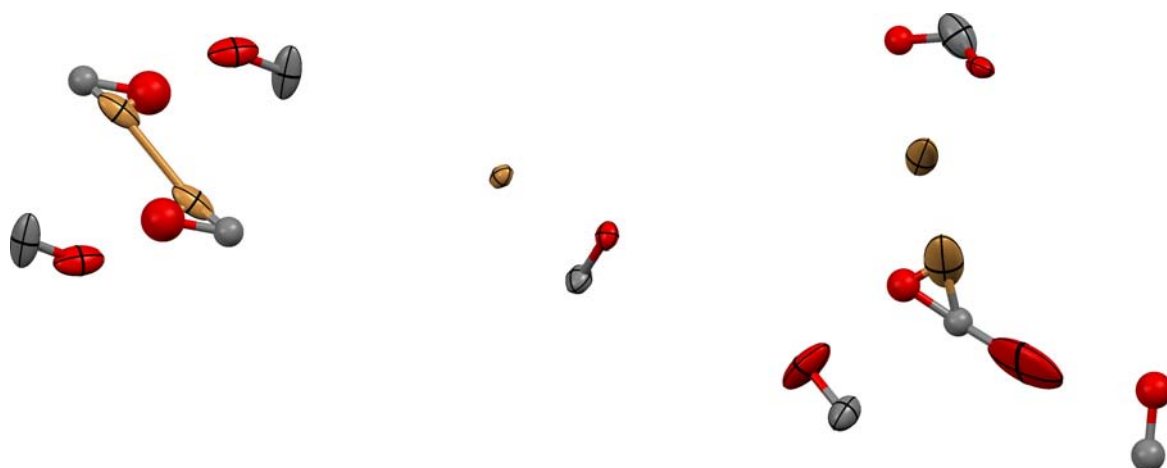


Abbildung 5.5.: Detaillierte Darstellung der Fehlordnungen des freien Bromidanions und der Methanalmoleküle in der Struktur **b3_3**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Die Positionen des Bromidanions und der Lösungsmittelmoleküle zeigen starke Fehlordnungen. So konnte das Bromidanion zu unterschiedlichen Anteilen verfeinert werden. Eine Po-

sition, in Abbildung 5.8 rechts, ist dabei hervorzuheben. Diese ist in der Nähe eines Symmetrieelements, so dass durch die Spiegelung zwei Bromatome räumlich zu nah sind, um an dieser Position vollständig besetzt zu sein. Abwechselnd mit dem Bromatom findet sich an dieser Position ein Methanolköckül. Ein weiteres Methanolköckül in räumlicher Nähe kann sich dort nur befinden, wenn das Bromatom dort vorhanden ist. Der Abstand zu dem alternativen Methanolköckül ist zu gering.

Ein weiteres Methanolköckül zeigt eine Fehlordnung in Form zweier möglicher Positionen für das Sauerstoffatom, siehe Abbildung 5.8 oben rechts. Diese Positionen sind zu 70 % und zu 30 % besetzt, nur die Hauptposition des Sauerstoffatoms wurde anisotrop verfeinert.

Neben der Besetzung der gleichen Position im Raum durch unterschiedliche Moleküle erschwert auch die ähnliche Größe und Elektronendichte eines Methanolköckül und Bromidanions die Verfeinerung der Kristallstruktur. So hat ein Viertel Bromidanion etwa die gleiche Elektronendichte, wie ein halbes Methanolköckül. Daraus ergibt sich für die Lösungsmittel und freien Anionen eher eine Sphäre im Kristall in der sie statistisch verteilt vorliegen und nicht an definierten Positionen. Wie in Abbildung 5.8 unten rechts dargestellt, besetzt ein weiteres Methanolköckül die gleiche Lage wie Bromidanion. Um das Methanolköckül zu erhalten, musste der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand in vielen Fällen festgehalten werden.

Die Verfeinerung zeigt Restelektronendichten von maximal $1,270 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Es ließ sich jedoch keine chemisch sinnvolle Verfeinerung aus der vorliegenden Restelektronendichte durchführen. Alternativ wurde versucht die Lösungsmittelmoleküle und Anionlagen mittels der Funktion „Squeeze“ aus den Kristalldaten herauszurechnen. Dies führte nicht zu einer besseren Lösung, daher wurde diese Lösung verworfen und das oben genannte Fehlordnungsmodell angewendet.

Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b3_3**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –N ₁	200,8(4)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	117,70(6)
Ni ₁ –P ₁	227,7(2)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	117,85(6)
Ni ₁ –P ₂	225,0(2)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	123,88(6)
Ni ₁ –P ₃	222,7(2)	N ₁ –Ni ₁ –P ₁	87,5(1)
Ni ₁ –Br ₁	237,11(9)	N ₁ –Ni ₁ –P ₂	87,7(1)
P–C _{Alkyl}	183,1(5) – 184,0(5)	N ₁ –Ni ₁ –P ₃	87,2(1)
N–C _{Alkyl}	150,3(6) – 151,8(6)	P ₁ –Ni ₁ –Br ₁	94,70(4)
P–C _{Aryl}	181,8(6) – 183,1(5)	P ₂ –Ni ₁ –Br ₁	91,30(4)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	151,8(7) – 152,7(7)	P ₃ –Ni ₁ –Br ₁	91,71(4)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,3(9) – 140,3(8)	N ₁ –Ni ₁ –Br ₁	177,8(1)
O _{LM} –C _{LM}	137,8(8) – 144(1)		

In Tabelle 5.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Lösungsmittelmoleküls (LM) dargestellt. Die Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie ist schwach ausgeprägt. So beträgt der Winkel zwischen beiden axialen

Liganden $177,8(1)^\circ$ und die Winkel zwischen den äquatorialen Phosphoratomen weichen bis zu $3,9(1)^\circ$ von den idealen 120° ab. Auch die Winkel zwischen einem äquatorialen und einem axialen Liganden weichen nur wenig von den idealen 90° ab. Da die Winkel zwischen dem axialen Stickstoffatom und den äquatorialen Phosphoratomen alle etwas kleiner als 90° sind und die Winkel zwischen dem Bromatom und den äquatorialen Phosphoratomen alle etwas größer als 90° sind, ist das Nickelatom etwas aus der Ebene der drei Phosphoratome in Richtung des Bromatoms verschoben.

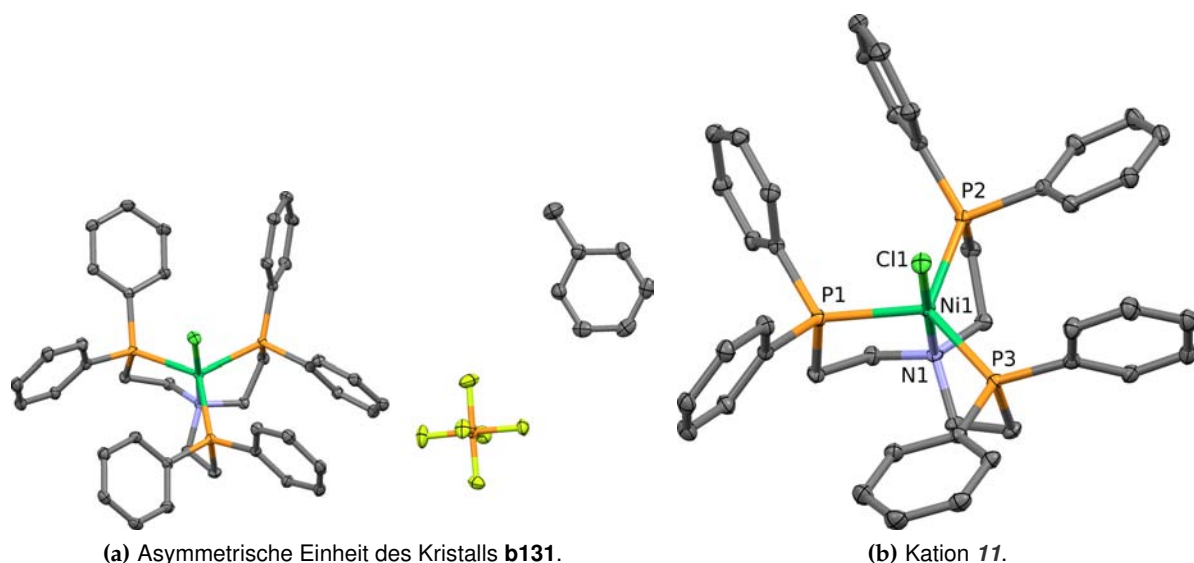
Durch Auflösung der Fehlordnung ließ sich die Struktur auf R-Werte von 4,97% (R1) und 11,73% (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,028. Weitere Details der Kristallstruktur **b3_3** sind tabellarisch im Anhang C.1.1 hinterlegt.

Bei der Umsetzung von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid mit Methylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran konnten Kristalle erhalten werden, es handelte sich um einen Mischkristall aus $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ und [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid. Für eine hochaufgelöste Kristallstruktur, die zur Analyse nach der QTAIM geeignet ist, werden packungsfehlerfreie Daten benötigt. Auch in dem Mischkristall zeigten die Anionen eine ähnliche Fehlordnung wie im Kristall **b3_3**, so dass für eine (möglichst) fehlordnungsfreie Kristallstruktur ein Austausch des freien Anions sinnvoll erschien. Als Alternativen zu den Halogenidanionen standen dabei Tetrafluoroborat (BF_4^-), Tetraphenylborat (BPh_4^-) und Hexafluorophosphat (PF_6^-) zur Verfügung. Für die Untersuchungen die Unterschiede der Elektronendichte in Nickel(I)- und Nickel(II)-Komplexen ist die Verwendung eines Chloridoliganden gegenüber einem Bromidoliganden auf Grund seiner geringeren Elektronendichte bevorzugt.

5.2.1.2. Struktur von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (11)

Durch Umsatz von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid mit Kaliumhexafluorophosphat in MeOH konnte die Verbindung **11** [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) erhalten werden. Anschließende Umkristallisation aus MeOH und Ausfällen des Komplexes mit Toluol führten zu Kristallen, die einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich waren (**b131**). Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ enthält dabei zwei Kationen, zwei Anionen und zwei Lösungsmittelmoleküle.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ist in Abbildung 5.6a dargestellt. Sie enthält ein [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Kation und ein Hexafluorophosphat-Anion und ein Toluolmolekül. Analog zu den Kristallstrukturen **b3_3** und **p6_1t** ist das Nickelatom im Kation fünffach koordiniert, vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome und das Stickstoffatom des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist von einem Chloridoliganden besetzt. Die Liganden

**Abbildung 5.6.:** Darstellungen der Struktur **b131** von Verbindung **11**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.6b. Im Gegensatz zu den anderen beiden Kristallstrukturen lässt sich in Struktur **b131** keinerlei Fehlordnung erkennen.

Tabelle 5.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b131**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni_1-N_1	200,56(9)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	127,12(1)
Ni_1-P_1	222,89(3)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	122,09(1)
Ni_1-P_2	228,55(3)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	110,27(1)
Ni_1-P_3	229,33(3)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_1$	88,03(3)
Ni_1-Cl_1	221,09(3)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	87,31(3)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	182,9(1) – 183,8(1)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_3$	87,42(3)
$\text{N}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	150,9(1) – 151,6(1)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	88,87(1)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	181,7(1) – 183,3(1)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	93,53(1)
$\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	152,0(2) – 153,0(2)	$\text{P}_3-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	95,34(1)
$\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	138,8(2) – 140,4(2)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	176,63(3)
$\text{P}_{\text{Anion}}-\text{F}$	159,72(9) – 161,33(8)	$\text{F}_{\text{ax}}-\text{P}_{\text{Anion}}-\text{F}_{\text{eq}}$	89,34(5) – 90,91(5)

In Tabelle 5.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. Auch in diesem Kristall ist die Abwinkelung des Chloridoliganden ($\alpha_{\text{N}-\text{Ni}-\text{Cl}}$) mit $176,63^\circ$ stärker als beim Bromidoliganden. Das macht sich auch in einer größeren Abweichung der Phosphoratome von einer idealen trigonalen Anordnung bemerkbar ($\Delta = 9,73^\circ$).

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 2,79 % (R1) und 7,74 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,049. Weitere Details der Kristallstruktur **b131** sind tabellarisch im Anhang C.1.5 hinterlegt.

Die geringe Fehlordnung der Atome im Kristall **b131** eröffnet die Möglichkeit einen Weitwinkeldatensatz aufzunehmen, um eine Analyse der Elektronendichte vorzunehmen. Messdaten des Kristalls wurden bis zu einem Winkel von $2\theta = 115^\circ$ aufgenommen, welches zusammen mit der hohen Güte des Kristalls eine Multipolverfeinerung ermöglichte. Für die sphärische Verfeinerung mittels SHELX und OLEX2 wurden nur Messdaten bis $2\theta = 60,00^\circ$ verwendet. Die Multipolverfeinerung und die Auswertung der Elektronendichte wird in den Kapiteln 5.3 und 5.4 detailliert erörtert.

5.2.1.3. Struktur von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat (**12**)

Durch Umsatz von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid gelöst in Ethanol mit Natriumtetraphenylborat gelöst in Dichlormethan und konnte die Verbindung **12** [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$) erhalten werden. Die Verbindung **12** konnte aus Ethanol umkristallisiert werden und die erhaltenen Kristalle wurden mittels Einkristallstrukturanalyse vermessen (**p6_1t**). Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ enthält 36 Kationen und 36 Anionen.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ist in Abbildung 5.7a dargestellt. Sie enthält drei [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Kationen und drei Tetraphenylborat-Anionen. Auch in Kation **12** ist das Nickelatom fünfmal koordiniert. Vier der

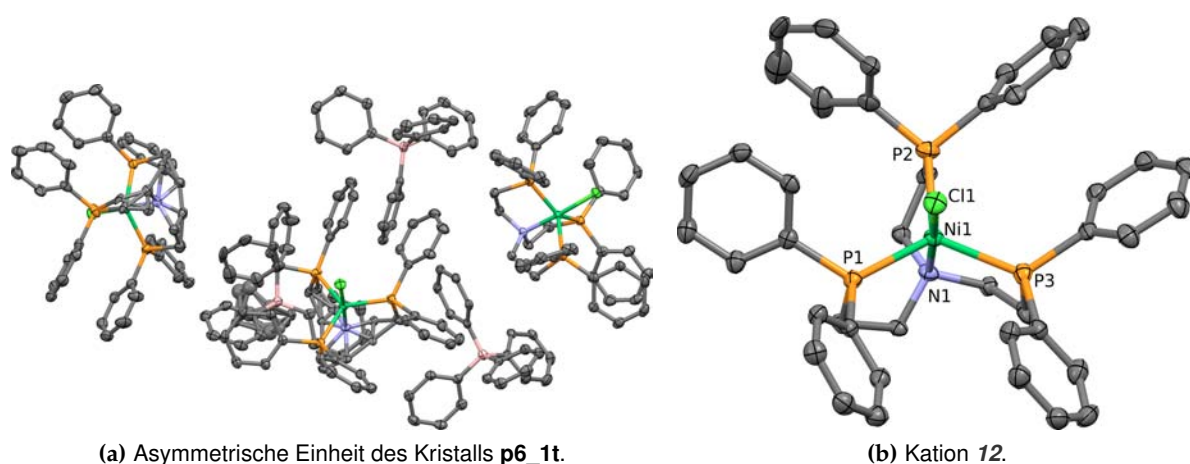


Abbildung 5.7.: Darstellungen der Struktur **p6_1t** von Verbindung **12**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

fünf Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden durch die Phosphoratome

und das Stickstoffatom des Liganden besetzt, wie es für Nickel-NP₃-Komplexe typisch ist. Die zweite axiale Position ist von einem Chloridoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP₃-Liganden in annähernder C₃-Symmetrie an, siehe Abbildung 5.7b.

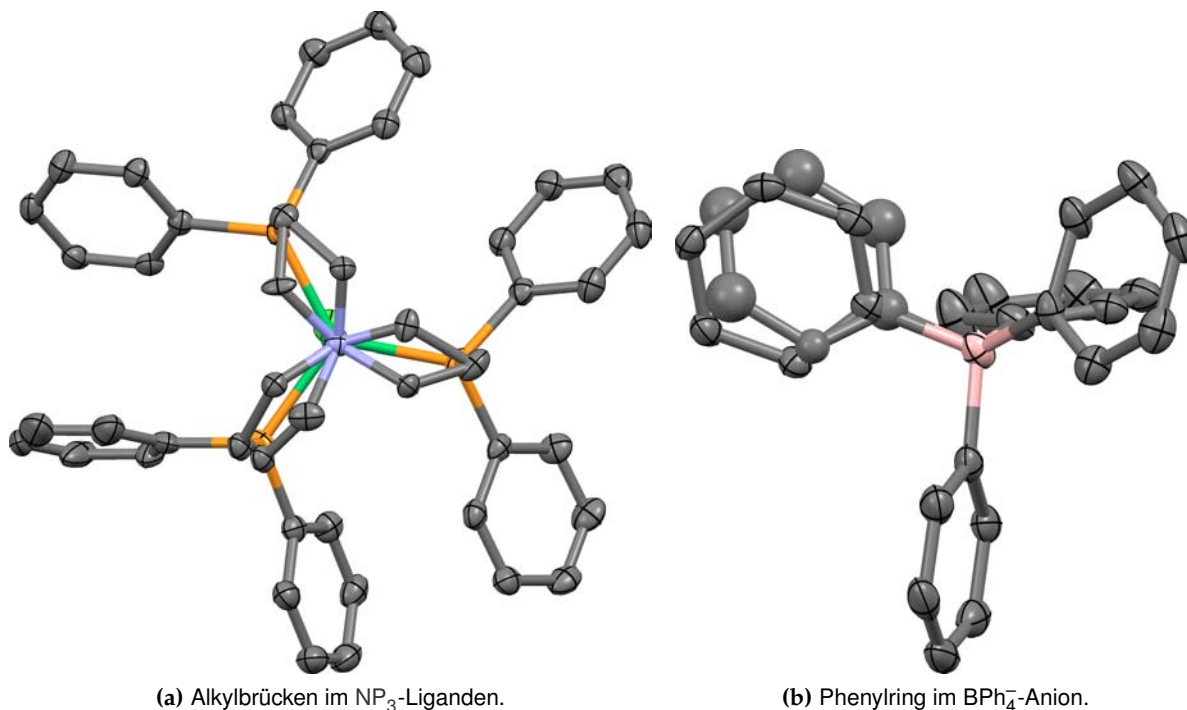


Abbildung 5.8.: Detaillierte Darstellungen der Fehlordnungen an den CH₂-Brücken und an einem Phenylring in der Struktur **p6_1t**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Im Gegensatz zur Kristallstruktur von Verbindung **10** zeigt das [Ni^{II}(NP₃)Cl]⁺-Kation in Kristall **p6_1t** an den CH₂-Brücken des NP₃-Liganden starke Fehlordnung. Alle CH₂-Gruppen, die am Stickstoffatom gebunden sind, und eine weitere CH₂-Gruppe können zwei Lagen im Raum einnehmen im Verhältnis 70:30. Obwohl das Verhältnis für jede CH₂-Gruppe einzeln bestimmt wurde, ist dies für alle Gruppen gleich, so dass von einer sterisch induzierten Abhängigkeit ausgegangen werden kann. In der Abbildung 5.7b ist nur die stärkere Lage der CH₂-Gruppen gezeigt. An einem der Tetraphenylborat-Anionen zeigt ein Phenylring eine Fehlordnung, bei dem die Phenylringebene der geringer besetzten Lage einen Winkel von 36° zu der Phenylringebene der stärkeren Lage hat und auch am Boratom leicht abgewinkelt ist. Das Verhältnis der Besetzung beider Lagen ist 90:10, auf Grund der geringen Besetzung der geringer besetzten Lage wurden deren Kohlenstoffatome nur isotrop verfeinert.

In Tabelle 5.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. Die Abwinkelung des Chloridoliganden ($\alpha_{\text{N-Ni-Cl}}$) ist mit 176,14° stärker als beim Bromidoliganden. Das macht sich auch in einer höheren Abweichung der Phosphoratome

Tabelle 5.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **p6_1t**

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –Ni ₁	200,5(2)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	116,45(3)
Ni ₁ –P ₁	221,63(9)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	128,01(3)
Ni ₁ –P ₂	230,54(9)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	114,98(3)
Ni ₁ –P ₃	227,95(9)	N ₁ –Ni ₁ –P ₁	87,50(7)
Ni ₁ –Cl ₁	220,92(8)	N ₁ –Ni ₁ –P ₂	87,62(7)
P–C _{Alkyl}	183,2(3) – 186,7(8)	N ₁ –Ni ₁ –P ₃	87,45(7)
N–C _{Alkyl}	148,6(5) – 157,3(4)	P ₁ –Ni ₁ –Cl ₁	88,81(3)
P–C _{Aryl}	181,6(3) – 183,3(3)	P ₂ –Ni ₁ –Cl ₁	95,04(3)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	143,6(5) – 152,7(5)	P ₃ –Ni ₁ –Cl ₁	93,94(3)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,1(5) – 140,6(6)	N ₁ –Ni ₁ –Cl ₁	176,14(7)
B _{Anion} –C _{Anion}	163,6(4) – 165,7(4)	C _{Anion} –B–C _{Anion}	107,4(2) – 111,6(2)

von einer idealen trigonalen Anordnung bemerkbar ($\Delta = 8,01^\circ$). Die Fehlordnung in den CH₂-Gruppen führt zu besonders großen Schwankungen in den Abständen der beteiligten Kohlenstoffatome.

Die Abweichungen der Phenylringe am Boratom von einem idealen Tetraeder sind sehr gering ($\Delta = 2,1^\circ$). Auch die Schwankungen im Kohlenstoff-Bor-Abstand sind sehr gering bei der Betrachtung eines nicht-fehlgeordneten Tetraphenylborat-Moleküls.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 5,20 % (R1) und 9,48 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,005. Dabei wurde ein Winkelbereich (θ) von $1,91^\circ - 27,50^\circ$ eingelesen, höhere Winkeldaten wurden auf Grund geringerer Streukraft abgeschnitten. Die Vollständigkeit bis $\theta = 27,50^\circ$ liegt bei 99,5 %. Weitere Details der Kristallstruktur **p6_1t** sind tabellarisch im Anhang C.1.4 hinterlegt.

Die Zellgröße (c-Achsenlänge 5416 pm) und die Fehlordnung der CH₂-Gruppen stellen ein großes Hindernis für die Auswertung der Kristallstruktur nach P. COPPENS Multipolformalismus dar.

5.2.1.4. Struktur von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (**13**)

Bei der Umsetzung von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-bromid mit Natriumtetraphenylborat in MeOH konnte die Verbindung **13** [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat ([Ni(PP₃)Br]BPh₄) erhalten werden.

Diese Verbindung **13** ließ sich in Acetonitril umkristallisieren. Es konnten dabei Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung **13**

kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus und enthält zwei Kationen, zwei Anionen und vier Lösungsmittelmoleküle.

Die in Abbildung 5.9a gezeigte asymmetrische Einheit enthält ein [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kation, ein Tetraphenylborat-Anion und zwei Acetonitril-Moleküle. Analog zu den Kristallstrukturen mit NP_3 als Ligandsystem ist das Nickelatom

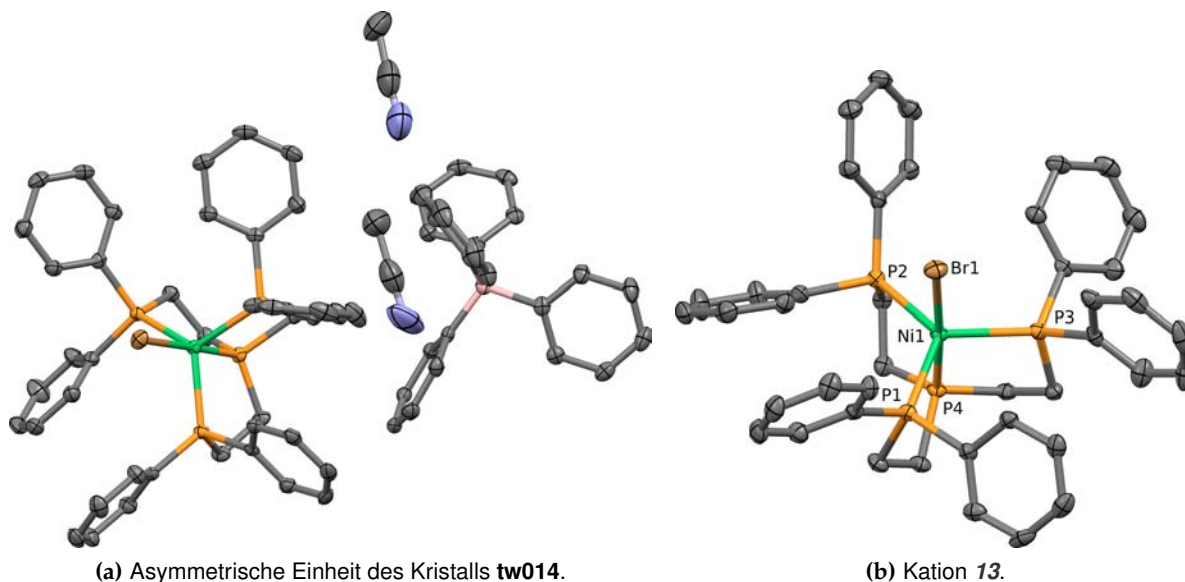


Abbildung 5.9.: Darstellungen der Struktur **tw014** von Verbindung **13**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

im Kation fünffach koordiniert, vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist von einem Bromidoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.9b.

In Tabelle 5.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations, eines Anions und eines Lösungsmittelmoleküls dargestellt. Wie die oben genannten NP_3 -Nickel-Komplexe geben die Daten des Kristalls **tw014** die leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum wieder. Die äquatorialen Phosphoratome zeigen nur geringe Abweichungen von einer idealen, trigonalen Anordnung. Die größte Abweichung von 120° beträgt $5,32^\circ$. Die bipyramidale Anordnung der axialen Liganden wird durch den Winkel von $176,01^\circ$ bestätigt. Die tetraedrische Struktur des BPh_4^- -Anion wird durch die geringe Abweichung der Winkel um das Borzentrum von maximal $2,18^\circ$ bestätigt.

Die Struktur wurde mit der Standard-Vakuurröhre aufgenommen, deren Röntgenstrahl eine geringere Brillanz, eine geringere Intensität und einen höheren Durchmesser hat als der Röntgenstrahl der $I\mu S$ -Mikrofokusröhre. Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,66% (R1) und

Tabelle 5.4.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw014**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	225,31(9)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	120,13(3)
Ni ₁ –P ₂	228,53(9)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	122,99(3)
Ni ₁ –P ₃	231,32(8)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	114,68(3)
Ni ₁ –P ₄	215,10(8)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	84,71(4)
Ni ₁ –Br ₁	238,17(7)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	85,40(3)
P–C _{Alkyl}	182,3(2) – 183,9(2)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	85,13(4)
P–C _{Aryl}	182,4(2) – 183,5(2)	P ₁ –Ni ₁ –Br ₁	91,73(3)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	152,5(3) – 153,1(3)	P ₂ –Ni ₁ –Br ₁	94,85(3)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	136,8(3) – 139,7(3)	P ₃ –Ni ₁ –Br ₁	98,36(4)
B–C _{Anion}	164,2(3) – 166,1(3)	P ₄ –Ni ₁ –Br ₁	176,01(2)
C _{LM} N _{LM}	120,3(5)	C _{Anion} –B–C _{Anion}	107,3(2) – 111,4(2)
C _{LM} –C _{LM}	152,1(5)	C _{LM} –C _{LM} N _{LM}	176,7(4)

8,10% (wR2) verfeinern. Die Güte der Anpassung beträgt 1,049. Weitere Details der Kristallstruktur **tw014** sind tabellarisch im Anhang C.2.2 hinterlegt.

5.2.1.5. Struktur von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (**14**)

Durch Umsetzung von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-chlorid mit Kaliumhexafluorophosphat in Methanol und wurde die Verbindung **14** [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) erhalten. Anschließend wurde die Verbindung **14** in einem Gemisch aus Aceton und Methanol umkristallisiert. Die Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ des Kristalls **tw_no3pf6** enthält vier Kationen, vier Anionen und vier Lösungsmittelmoleküle.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **tw_no3pf6** enthält ein [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kation, ein Hexafluorophosphat-Anion und eine Aceton-Molekül, wie in Abbildung 5.10a gezeigt. Wie bei allen bislang gezeigten Kristallstrukturen ist auch im Kristall **tw_no3pf6** das Nickelatom im Kation fünffach koordiniert, vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome des Liganden besetzt. Wie zu erwarten ist die zweite axiale Position von einem Chloridoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.10b.

In Tabelle 5.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. An Hand der Parameter lässt sich die leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum im Kristall **tw_no3pf6** erkennen. Die äquatorialen Phosphoratome zeigen nur geringe Abweichungen von einer idealen, trigonalen Anordnung. Die

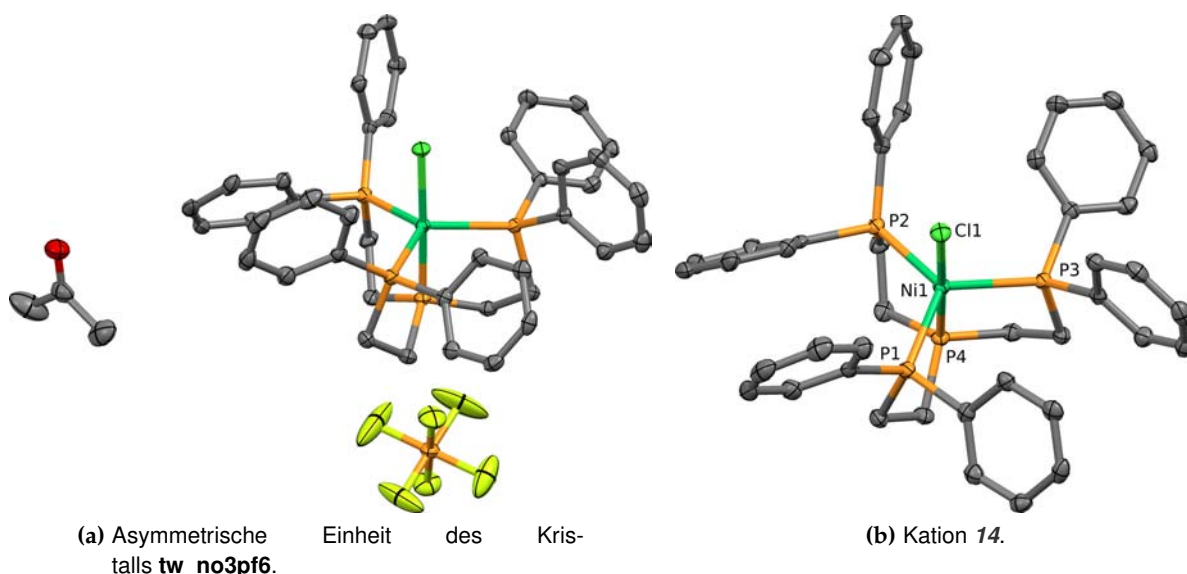


Abbildung 5.10.: Darstellungen der Struktur **tw_no3pf6** von Verbindung **14**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Tabelle 5.5.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw_no3pf6**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	229,9(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	116,10(3)
Ni ₁ –P ₂	227,2(1)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	123,62(4)
Ni ₁ –P ₃	226,6(1)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	118,39(4)
Ni ₁ –P ₄	215,2(1)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	86,13(4)
Ni ₁ –Cl ₁	224,13(9)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	85,50(4)
P–C _{Alkyl}	182,1(3) – 184,1(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	84,65(4)
P–C _{Aryl}	181,6(3) – 183,2(3)	P ₁ –Ni ₁ –Cl ₁	95,42(4)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	153,0(4) – 153,5(4)	P ₂ –Ni ₁ –Cl ₁	94,06(4)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	137,8(5) – 140,0(4)	P ₃ –Ni ₁ –Cl ₁	94,24(4)
P _{Anion} –F	156,1(2) – 160,3(2)	P ₄ –Ni ₁ –Cl ₁	178,43(4)
O _{LM} =C _{LM}	120,9(4)	F _{eq} –P _{Anion} –F _{ax}	89,5(2) – 90,6(2)
C _{LM} –C _{LM}	149,6(7)	O _{LM} =C _{LM} –C _{LM}	120,9(4) – 121,4(4)

bipyramidale Anordnung der axialen Liganden wird durch den Winkel von 178,43° bestätigt. Die oktaedrische Struktur des PF₆[–]-Anion wird durch die geringe Abweichung der Winkel um das Phosphorzentrum von maximal 0,63° bestätigt. Auch das Lösungsmittelmolekül (LM) zeigt nur minimale Abweichungen von einer idealen trigonalen Anordnung ($\Delta_{max} = 1,4^\circ$).

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 4,34% (R1) und 7,78% (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,016. Weitere Details der Kristallstruktur **tw_no3pf6** sind tabellarisch im Anhang C.2.3 hinterlegt.

5.2.1.6. Struktur von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (15)

Durch Umsetzung von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid mit Natriumtetraphenylborat in Methanol und wurde die Verbindung 15 [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$) erhalten. Die Verbindung 15 wurde aus Aceton umkristallisiert, dabei wurden Einkristalle erhalten und mittels XRD vermessen (**tw030**). Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ enthält vier Kationen und vier Anionen und 14 Lösungsmittelmoleküle.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kationen, zwei Tetraphenylborat-Anionen, wie in Abbildung 5.11a gezeigt. Die Lösungsmittelmoleküle waren so stark fehlgeordnet, dass eine Auflösung der Fehlordnung nicht möglich war. Daher wurden nur das Anion und das Kation vollständig verfeinert und der Originaldatensatz mit der Funktion SQUEEZE behandelt.^[204] Dabei werden die Reflexe aus dem HKL-Datensatz entfernt, die sich auf Elektronendichte nicht verfeinerter Moleküle zurückführen lassen. Aus der Differenz des Originaldatensatzes und des erstellten HKL-Datensatzes lässt sich die Gesamtelektronendichte der entfernten Reflexe berechnen. Daraus ließ sich ableiten, dass vier Methanol-Moleküle und drei Aceton-Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. In den Originaldaten ist der Kristall ein racemischer Zwillingskristall mit einem Verhältnis von 1:1 für beide Racemate. Bei der Bearbeitung des HKL-Datensatzes mittels SQUEEZE wurden die Reflexe des racemischen Zwillings aufgelöst. Analog zu den bisher gezeigten Kristallstrukturen ist das Nickelatom im Kation fünffach

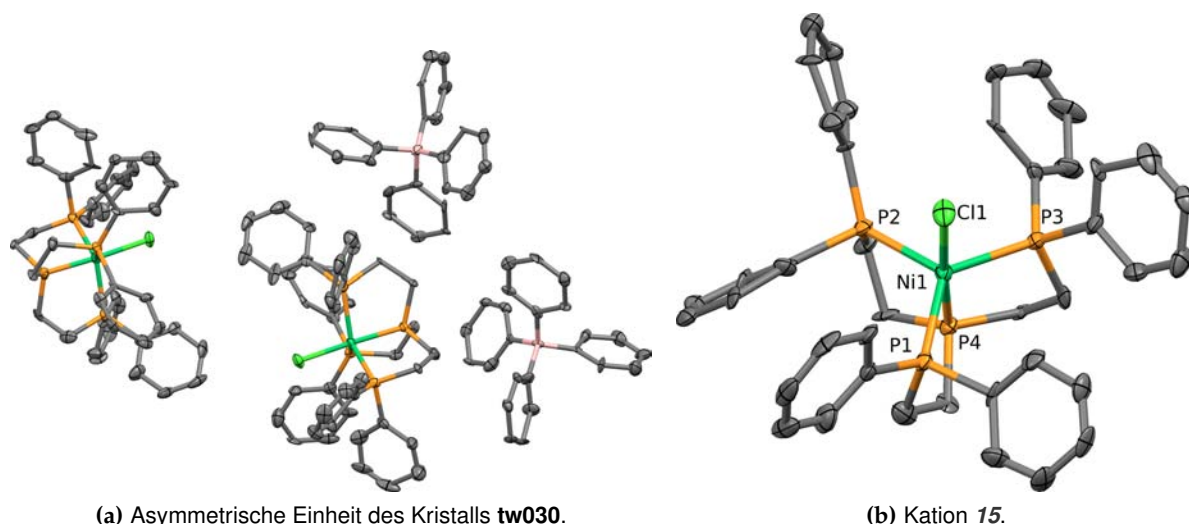


Abbildung 5.11.: Darstellungen der Struktur **tw030** von Verbindung 15.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

koordiniert, vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist von einem Chlori-

doliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.11b.

Tabelle 5.6.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw030**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni_1-P_1	224,9(4)	$P_1-Ni_1-P_2$	117,7(2)
Ni_1-P_2	228,1(4)	$P_1-Ni_1-P_3$	124,9(2)
Ni_1-P_3	230,6(4)	$P_2-Ni_1-P_3$	115,2(2)
Ni_1-P_4	214,0(4)	$P_4-Ni_1-P_1$	84,4(2)
Ni_1-Cl_1	225,2(4)	$P_4-Ni_1-P_2$	85,9(2)
$P-C_{Alkyl}$	177(2) – 187(1)	$P_4-Ni_1-P_3$	85,0(2)
$P-C_{Aryl}$	180(2) – 188(1)	$P_1-Ni_1-Cl_1$	92,1(2)
$C_{Alkyl}-C_{Alkyl}$	140(2) – 165(2)	$P_2-Ni_1-Cl_1$	95,6(2)
$C_{Aryl}-C_{Aryl}$	119(2) – 154(2)	$P_3-Ni_1-Cl_1$	97,2(2)
$B-C_{Anion}$	160(2) – 170(2)	$P_4-Ni_1-Cl_1$	176,5(2)
		$C-B-C$	106(1) – 112(1)

In Tabelle 5.6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. An Hand der Parameter lässt sich die leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum im Kristall **tw030** erkennen. Die äquatorialen Phosphoratome zeigen nur geringe Abweichungen von einer idealen, trigonalen Anordnung. Die größte Abweichung von 120° beträgt $5,2^\circ$. Die bipyramidale Anordnung der axialen Liganden wird durch den Winkel von $176,5^\circ$ bestätigt. Die tetraedrische Struktur des BPh_4^- -Anion wird durch die geringe Abweichung der Winkel um das Borzentrum von maximal $3,8^\circ$ bestätigt.

Die numerische Genauigkeit der Kristallstruktur **tw030** ist gering, da die Messung mit einer Standard-Vakuurröhre aufgenommen wurde. Diese Röhre emittiert verglichen mit einer $I\mu S$ -Mikrofokusröhre einen weniger intensiven, weniger brillanten Röntgenstrahl mit einem größeren Durchmesser. Zusätzlich wurden Reflexe mit der Funktion SQUEEZE entfernt.

Trotz der Behandlung der Daten induziert die Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle eine Fehlordnung in den Kationen und Anionen der Struktur. So finden sich starke Unterschiede in den Bindungslängen der Phenylringe von $119^\circ - 154,0^\circ$, die auf eine deutliche Fehlordnung hinweisen. Die Phenylringe wurden jedoch nicht mittels AFIX 66 auf Positionen eines idealen Sechsrings fixiert, sondern frei verfeinert.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,90% (R1) und 10,63% (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 0,933. Weitere Details der Kristallstruktur **tw030** sind tabellarisch im Anhang C.2.4 hinterlegt.

5.2.1.7. Struktur von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (**16**)

Hydrido-PP₃-Komplexe und dikationische PP₃-Komplexe lassen sich bevorzugt aus [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat ([Ni(PP₃)(NO₃)]NO₃) darstellen. Diese Verbindung **16** lässt sich durch Umsetzung von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan gelöst in Dichlormethan mit Nickel(II)nitrat-Hexahydrat gelöst in Methanol erhalten und in Aceton umkristallisieren. Die Verbindung **16** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ aus und enthält vier Kationen, vier Anionen und fünf Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle.

Die asymmetrische Einheit enthält ein [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kation und ein Nitrat-Anion, wie in Abbildung 5.12a gezeigt. Das gezeigte Anion liegt jedoch auf einer besonderen Lage im Kristall und ist daher nur zu 50 % in der asymmetrischen Einheit vorhanden. Das zweite, kristallographisch halbe Anion und die Lösungsmittelmoleküle waren so stark fehlgeordnet, dass eine Auflösung der Fehlordnung nicht möglich war. Ein Versuch zur Verfeinerung möglicher Atompositionen ist in Abbildung 5.13a gezeigt. Wie im Kristall **tw030**, siehe Kapitel 5.2.1.6, wurden daher nur das Kation und das nicht fehlgeordnete Anion, welches auf einer besonderen Lage liegt, verfeinert und mittels SQUEEZE die Reflexe des anderen Anions und der Lösungsmittelmoleküle entfernt.^[204] Aus der Differenz der Originaldaten und der geänderten Daten lässt sich ableiten, dass zweieinhalb Aceton-Moleküle und ein halbes Nitrat-Anion in der asymmetrischen Einheit vorliegen.

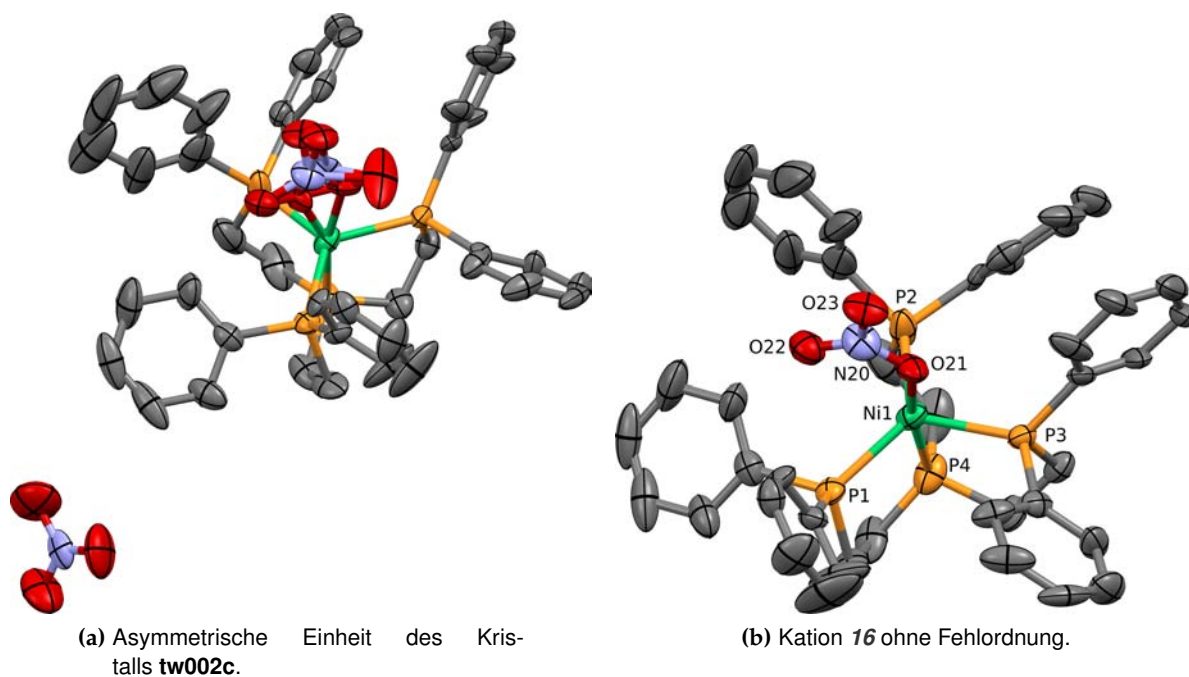


Abbildung 5.12.: Darstellungen der Struktur **tw002c** von Verbindung **16**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Im Kristall **tw002c** ist das Nickelatom im Kation fünffach koordiniert, vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome des Liganden besetzt. Wie zu erwarten ist die zweite axiale Position von einem (fehlgeordneten) Nitratliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonalbipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des PP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.12b.

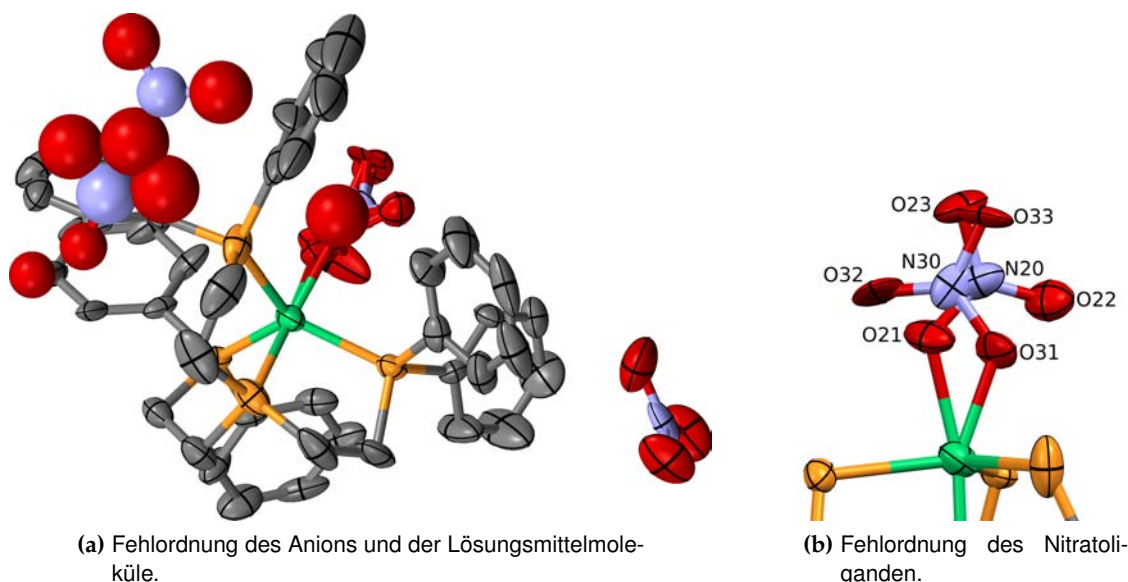


Abbildung 5.13.: Darstellungen der Fehlordnungen in der Struktur **tw002c**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Die Fehlordnung des Kristalls **tw002c** ließ sich bis auf einen R-Wert von 12% verfeinern, siehe Abbildung 5.13a. Dabei wurden für das fehlende Anion zwei Positionen gefunden mit einer Besetzung von jeweils 25%. Beide Lagen sind sehr dicht bei einander, so dass der isotrope Radius des Sauerstoffatoms der einen Lage in den isotropen Radius des Stickstoffatoms der anderen Lage ragt. Außerdem konnten zwei Positionen von Sauerstoffatomen identifiziert werden. An beiden Lagen konnte jedoch kein eindeutiges Acetonmolekül aus den Restladungsdichten gefunden werden. Eine weitere Auflösung der Fehlordnung war jedoch nicht möglich, so dass auf eine Verfeinerung mit dem durch SQUEEZE erzeugten Datensatz zurück gegriffen wurde.

Auch der an das Nickelzentrum gebundene Nitratligand zeigt eine Fehlordnung. Es handelt sich dabei um zwei Positionen die etwa um 180° um das zentrale Stickstoffatom gedreht sind. Das Verhältnis beider Lagen ist 6:4, in der Abbildung 5.12b ist nur die höher besetzte Lage gezeigt. Um die Fehlordnung auflösen zu können, musste die Struktur des Nitratianions fixiert werden. Dazu wurden die Abstände zum zentralen Stickstoffatom und zwischen den Sauerstoffatomen mittels *DFIX* angeglichen, so dass die Stickstoff-Sauerstoff-Abstände und die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände einer Nitratlage etwa gleich lang sind.

Tabelle 5.7.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tw002c**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	228,6(2)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	110,87(9)
Ni ₁ –P ₂	232,3(2)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	124,33(9)
Ni ₁ –P ₃	226,8(2)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	122,56(9)
Ni ₁ –P ₄	214,2(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	85,7(1)
Ni ₁ –O ₂₁	201(1)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	85,59(9)
O ₂₁ –N ₂₀	124,2(6)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	84,0(1)
N ₂₀ –O ₂₂	124,2(6)	P ₁ –Ni ₁ –O ₂₁	100,3(4)
N ₂₀ –O ₂₃	124,2(6)	P ₂ –Ni ₁ –O ₂₁	83,7(3)
P–C _{Alkyl}	177(1) – 189(2)	P ₃ –Ni ₁ –O ₂₁	99,9(3)
P–C _{Aryl}	180,4(8) – 188,2(6)	P ₄ –Ni ₁ –O ₂₁	169,0(3)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	145(2) – 155(2)	Ni ₁ –O ₂₁ –N ₂₀	123,0(6)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	138(1) – 140(1)	O ₂₁ –N ₂₀ –O ₂₂	119,9(5)
N ₅₁ –O ₂₂	121,1(9)	O ₂₁ –N ₂₀ –O ₂₃	120,0(5)
N ₅₁ –O ₂₃	126(1)	O ₅₂ –N ₅₁ –O ₅₃	117,1(8)
		O ₅₂ –N ₅₁ –O ₅₂	126(1)

In Tabelle 5.7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. Die Parametertabelle verdeutlicht die hohe Fehlordnung des Kristalls **tw002c**, so ist die numerische Genauigkeit der Messung deutlich geringer als bei den an deren Kristallstrukturen. Die leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum im Kristall **tw002c** lässt sich trotzdem erkennen. Die äquatorialen Phosphoratome zeigen nur geringe Abweichungen von einer idealen, trigonalen Anordnung. Die größte Abweichung von 120° beträgt 9,13°. Das Stickstoffatom ist für eine bipyramidale Anordnung mit einem Winkel von 169,0° stärker abgewinkelt als die Halogenidoliganden. Dies ist dem höheren sterischen Anspruch des Nitratoiliganden geschuldet. Das Nitratanion auf der besonderen Lage ist auch fehlgeordnet, trotzdem wird die trigonal-planare Anordnung des Nitratanions wiedergegeben. Die geringe numerische Genauigkeit lässt leider keine Rückschlüsse über den Unterschied zwischen dem Nitratoiliganden und dem freien NO₃-Anion zu. In Kapitel 5.3.4.3 werden die Bindungsparameter des Nitratoiliganden mit ähnlichen Komplexen verglichen.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 10,13 % (R1) und 22,42 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,039. Weitere Details der Kristallstruktur **tw002c** sind tabellarisch im Anhang C.2.7 hinterlegt.

5.2.2. Reduktion der Nickel(II)-Komplexe

Um zusätzlich zu der normalen Auswertung der Elektronendichte auch die Fukui-Funktion bestimmen zu können, muss eine reduzierte oder oxidierte Spezies als Vergleich vorliegen. Da die Nickel(II)komplexe monokationische Spezies darstellen, bietet sich die Reduktion zu einem ungeladenen Teilchen an.

Beim Versuch der Darstellung eines Nickel(II)-NP₃-Methyl-Komplexes aus [Ni(NP₃)Cl]Cl und MeMgBr wurde statt des Methylkomplexes eine reduzierte Spezies erhalten. Die reduzierte Spezies konnte als gelbe, sechseckige Kristalle erhalten werden und wurden mittels XRD vermessen. Auf Grund eines Halogenaustausches wurde eine Mischung aus [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] ([Ni^I(NP₃)Cl]) und [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] ([Ni^I(NP₃)Br]) erhalten.

Ausgehend von dieser Beobachtung wurde nun versucht die Nickel(I)-Komplexe mit gängigen Reduktionsmitteln darzustellen. Metallhydride mussten dabei ausgeschlossen werden, da bei diesen der Hydridtransfer die Hauptreaktion darstellt und die Hydrido-Nickel(II)-Komplexe erhalten werden. Für die NP₃-Komplexe hat sich die Reduktion mit Alkalimetallen etabliert. Um die Menge des Alkalimetalls besser abmessen zu können, bieten sich hier Interkalationsverbindungen an, daher wurde Kaliumgraphit (KC₈) verwendet.^[205] Trotz dieser recht harschen reduktiven Bedingungen konnten die PP₃-Nickel(II)-Komplexe nicht zu ihren entsprechenden Nickel(I)-Komplexen reduziert werden.

Im Gegensatz dazu konnte das [Ni^I(NP₃)Cl] aus methanolischen Lösungen von [Ni(NP₃)Cl]Cl oder von [Ni(NP₃)Cl]PF₆ erhalten werden. Die Nickel(I)-Spezies fiel dabei mit der Zeit kristallin aus, ohne dass ein Reduktionsmittel der Lösung zugegeben wurde. Die Reduktion muss daher am Lösungsmittel stattgefunden haben. Jedoch war der Anteil an [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] sehr gering, es bildeten sich wenige gelbe Kristalle in einer tiefblauen Lösung, so dass eine oxidierte Spezies (vermutlich Formaldehyd oder Ameisensäure) nicht bestimmt werden konnte.

Bei der Optimierung der Synthese von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Komplexen, siehe Kapitel 2.2.1, wurden mehrere Ansätze mit einem großen Überschuss an Hydrierungsreagenz durchgeführt, dabei fiel ein orange-gelber, kristalliner Feststoff aus. Dieser war einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich und stellte sich als Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] heraus, welches zuvor schon als Produkt der Reduktion bei einer CV-Messung beschrieben wurde. Die Kristallstruktur dieser Verbindung war jedoch bislang nicht bekannt, sondern wurde aus den NMR-Daten postuliert.^[63]

5.2.2.1. Struktur von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] (17)

Aus [Ni(NP₃)Cl]Cl gelöst in Pyridin (Py) bildet sich unter Zugabe einer äquivalenten Menge Kaliumgraphits (KC₈) Verbindung 17 [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] ([Ni^I(NP₃)Cl]). Nach Abtrennung des Graphits konnte das [Ni^I(NP₃)Cl] aus Py kristallisiert werden. Die Verbindung 17 kristallisiert in der Raumgruppe P6₃ aus, die Elementarzelle enthält drei Moleküle.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **tyt3-2** enthält ein Drittel eines [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Kations, dabei liegt die C3-Schraubenachse

auf der Chlor-Nickel-Stickstoff-Bindungsachse, wie in Abbildung 5.14a gezeigt. Die Struk-

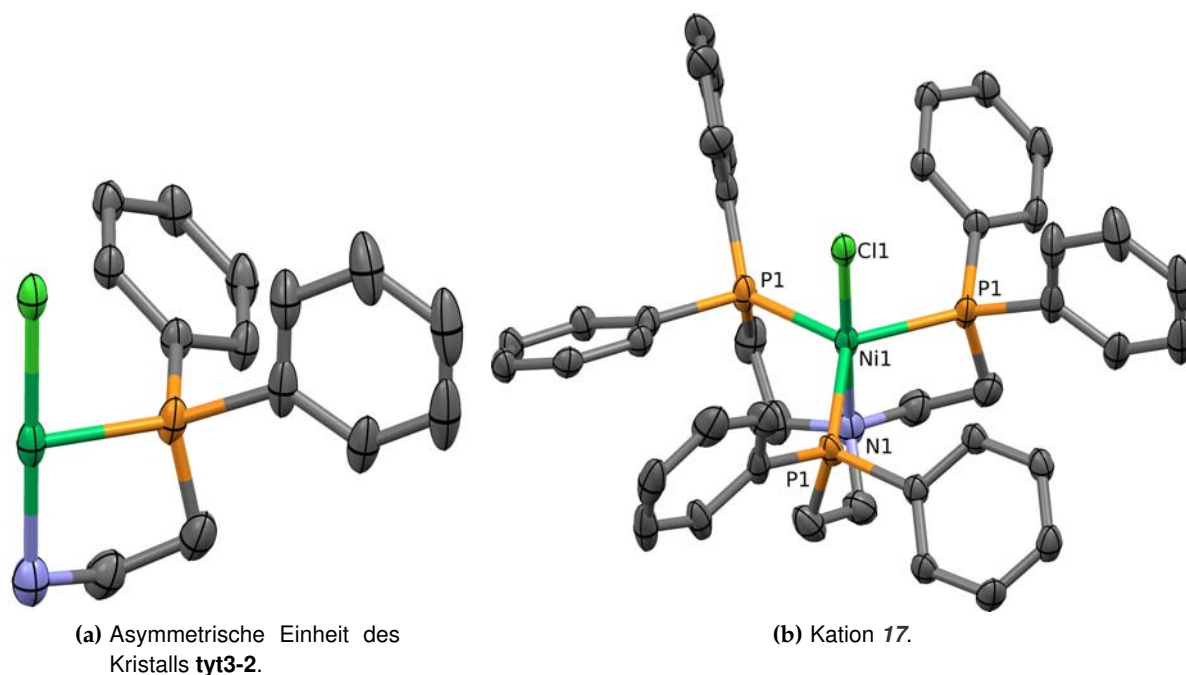


Abbildung 5.14.: Darstellungen der Struktur **tyt3-2** von Verbindung **17**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50% Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

tur des Kristalls **tyt3-2** zeigt die von anderen NP_3 -Komplexen bekannte Koordinationssphäre am Nickelzentrum. Vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) werden dabei durch die Phosphoratome und das Stickstoffatom des Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist von einem Chloridoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.14b.

Tabelle 5.8.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **tyt3-2**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni_1-P_1	224,78(6)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_{1\#1}$	118,51(1) ¹
Ni_1-N_1	232,4(6)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	97,06(3)
Ni_1-Cl_1	247,9(1)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_1$	82,94(3)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	183,6(4)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	180,00 ²
$\text{N}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	148,8(4)		
$\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	182,7(4) – 183,1(2)		
$\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	151,3(5)		
$\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	137,2(6) – 140,1(4)		

¹ Da das Nickelatom nicht in der Ebene der drei (äquivalenten) Phosphoratome liegt, ergibt sich eine Abweichung von 120°.

² Die besondere Lage der drei Atome im Kristall zwingt sie in eine lineare Anordnung.

In Tabelle 5.8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. An Hand der Parameter lässt sich die trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum im Kristall **tyt3-2** erkennen. Die äquatorialen Phosphoratome zeigen nur geringe Abweichungen von einer idealen, trigonalen Anordnung. Die größte Abweichung von 120° beträgt $1,49^\circ$. Diese Abweichung lässt sich nur durch den Abstand des Nickelatoms aus der Ebene der drei Phosphoratomlagen erklären, da das Phosphoratom durch die C3-Drehachse auf sich selbst abgebildet wird und so eine perfekte trigonale Anordnung annehmen muss. Die bipyramidale Anordnung der axialen Liganden wird durch den Winkel von 180° bestätigt, welcher sich ebenso aus der besonderen Lage der Atome ergibt, da durch die drei Atome Cl₁, Ni₁ und N₁ die C3-Drehachse verläuft.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,80 % (R1) 8,36 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,176. Für die sphärische Verfeinerung mittels SHELX und OLEX2 wurden nur Messdaten bis $2\theta = 55^\circ$ verwendet. Die Multipolverfeinerung und die Auswertung der Elektronendichte wurde von JAN-PETER KLÖCKNER durchgeführt und deren Ergebnisse werden im Kapitel 5.4 detailliert erörtert. Weitere Details der Kristallstruktur **tyt3-2** sind tabellarisch im Anhang C.1.3 hinterlegt.

Der oben erwähnte Mischkomplex aus [Ni^I(NP₃)Cl] und [Ni^I(NP₃)Br] kristallisiert in der gleichen Raumgruppe aus und weicht auch nur gering von den in Tabelle 5.8 gezeigten Parametern ab. Auf Grund der Fehlordnung in der Position des fünften Liganden wurden die Daten dieses Kristalls verworfen.

5.2.2.2. Struktur von Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] (**18**)

Wie oben erwähnt, konnte durch Reduktion von Verbindung **16** mit großem Überschuss Natriumtetrahydridoborat in Methanol die Verbindung **18** Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] ([Ni(PP₃)₂]) erhalten werden. Dazu wurde die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt und in Hexadeutero-DMSO gelöst, dabei fielen orangefarbene Kristalle aus, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Elementarzelle des Kristalls **is001** in der Raumgruppe *P*4₃2₁2 enthält zwei Moleküle.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **is001** enthält eine Hälfte des Di[(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)]-Dimers, wie in Abbildung 5.15a gezeigt. Die Struktur des Kristalls **is001** unterscheidet sich stark von den bisher gezeigten Komplexen. So ist das Nickelzentrum vierfach koordiniert, aller vier Koordinationsstellen werden dabei durch die Phosphoratome des PP₃-Liganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, siehe Abbildung 5.15b. Die symmetrische Struktur des Moleküls im Kristall lässt sich gut in der Abbildung 5.15a erkennen, in der das ganze Molekül **18** dargestellt ist.

In Tabelle 5.9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Kations und eines Anions dargestellt. An Hand der Parameter lässt sich die verzerrt tetraedrische Anordnung

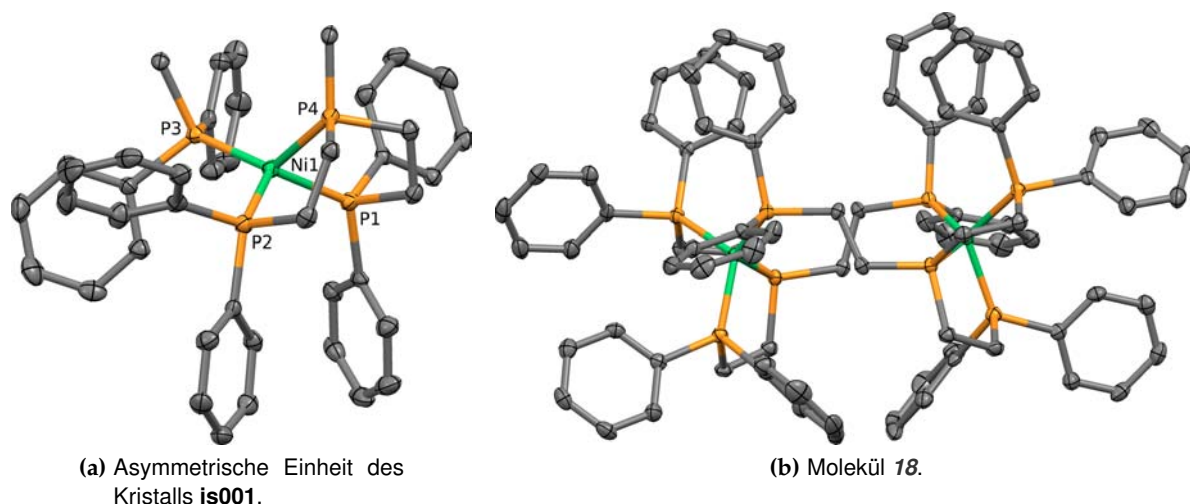


Abbildung 5.15.: Darstellungen der Struktur **is001** von Verbindung **18**. Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Tabelle 5.9.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **is001**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	216,55(8)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	115,63(3)
Ni ₁ –P ₂	216,85(8)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	117,13(3)
Ni ₁ –P ₃	215,52(7)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	113,56(3)
Ni ₁ –P ₄	215,43(8)	P ₄ –Ni ₁ –P ₁	89,90(3)
P–C _{Alkyl}	184,1(2) – 186,1(2)	P ₄ –Ni ₁ –P ₂	89,93(3)
P–C _{Aryl}	184,2(2) – 185,5(3)	P ₄ –Ni ₁ –P ₃	126,65(3)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	152,5(3) – 153,9(3)		
C _{Aryl} –C _{Aryl}	137,2(4) – 140,2(3)		
Ni ₁ –Ni _{1#1}	601,2		

um das Nickelzentrum im Kristall **is001** erkennen. So weichen die Winkel am Nickelzentrum von einem idealen Tetraeder ($109,47^\circ$) mit maximal $19,57^\circ$ stark ab. Die Abstände der Ethylen-verbrückten, benachbarten Phosphoratome zueinander beträgt 305 pm , während die Abstände zum vierten Phosphoratom $> 360\text{ pm}$ beträgt. Dieser geringere Abstand zwischen den Ethylen-verbrückten, benachbarten Atomen wird durch die Ethylenbrücken induziert. Die Umgebung aller CH_2 -Kohlenstoffatome ist tetraedrisch mit nur geringen Abweichungen ($< 5^\circ$), so dass der Abstand der Phosphoratome begrenzt ist.

Der Nickel-Nickel-Abstand beträgt $601,2\text{ pm}$ und ist damit für mögliche Wechselwirkungen sehr groß. Auf Grund des Fehlens eines fünften Liganden und der tetraedrischen Struktur ist an den Nickel-Phosphor-Abständen kein *trans*-Einfluss festzustellen, die Abstände sind annähernd gleich.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,91 % (R1) und 5,19 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 0,864. Weitere Details der Kristallstruktur **is001** sind tabellarisch im Anhang C.2.9 hinterlegt.

5.2.3. Oxidation der Nickel(II)-Komplexe

Neben der Reduktion der Nickel(II)-Komplexe sollte auch eine Oxidation der Komplexe durchgeführt werden, um bestenfalls drei Oxidationsstufen miteinander vergleichen zu können. Neben der Wahl des Oxidationsmittels ist auch die Wahl des Anions relevant, da ein stark koordinierendes Anion (wie ein Halogenidion) durch die hohe Ladung des Nickelzentrums angezogen wird und so die Ligandensphäre am Nickelzentrum entscheidend beeinflussen kann.

Die Oxidation der Nickel(II)-Komplexe stellte sich als schwierig heraus. Einerseits wird zur Oxidation der Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan-Komplexe ein Normalpotential von 1,0 V benötigt.^[63] Andererseits zeigten sich die (äquatorialen) Phosphoratome als oxidationsempfindlich. Als Oxidationsmittel bei den Versuchen zur Oxidation der Nickel(II)-Komplexe wurden dabei u. a. 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), Phenyldiazonium-hexafluorophosphat ((PhN₂)PF₆), Nitrosoniumtetrafluoroborat (NOBF₄) und Ferrocenium-hexafluorophosphat ([FeCp₂]PF₆) eingesetzt. Die Reaktion wurde häufig visuell verfolgt, da die deutliche Blaufärbung der Halogenidokomplexe sich schon bei der Reduktion stark änderte. Dass es sich um eine Ligand-Metall-Charge-Transferbande handelt, sollte sich eine Änderung der Färbung auch bei einer erfolgreichen Oxidation des Komplexes beobachten lassen.

Bei einigen Reaktionsansätzen ließ sich ein solcher Farbumschlag nach Zugabe des Oxidationsmittels schnell beobachten. Bei anderen Ansätzen (mit anderen Lösungsmitteln) konnte ein solcher Farbumschlag nicht beobachtet werden. Häufig wurde dann die Menge des Oxidationsmittels erhöht oder ein weiteres Oxidationsmittel der Reaktionslösung zugefügt.

Während die gewünschten Nickel(III)-Komplexe durch die Oxidation unter den gewählten Bedingungen nicht erhalten werden konnten, wurden Kristalle oxidiert Spezies aus den Reaktionslösungen erhalten. Es handelt sich dabei um Nebenprodukte, die aus der Reaktionslösung ausgefallen sind. Von diesen Kristallen wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Da es sich nicht um die gewünschten Zielverbindungen handelte, wurde an diesen Kristallen keine weitere Analytik durchgeführt.

5.2.3.1. Struktur von Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)][tetranirosonickelat(II)] (19)

Bei einer Oxidation von [Ni(NP₃)Cl]Cl mit NOBF₄ im Überschuss bildeten sich rote Kristalle aus der Mutterlösung. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur der Kris-

talle aufgeklärt werden, es handelt sich dabei um die Verbindung **19** Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)][tetranitroso-nickelat(II)] ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)(\text{NO})]_2[\text{Ni}(\text{NO})_4]^\text{b}$) Die Elementarzelle der Kristallstruktur **b_66_1** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ enthält zwei Kationen und ein Anion.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **b_66_1** enthält ein [Nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-Kation, ein halbes [Tetranitroso-nickelat(II)]-Dianion und ein Wassermolekül, wie in Abbildung 5.16a gezeigt. Trotz der stark oxidativen Umgebung, die vermut-

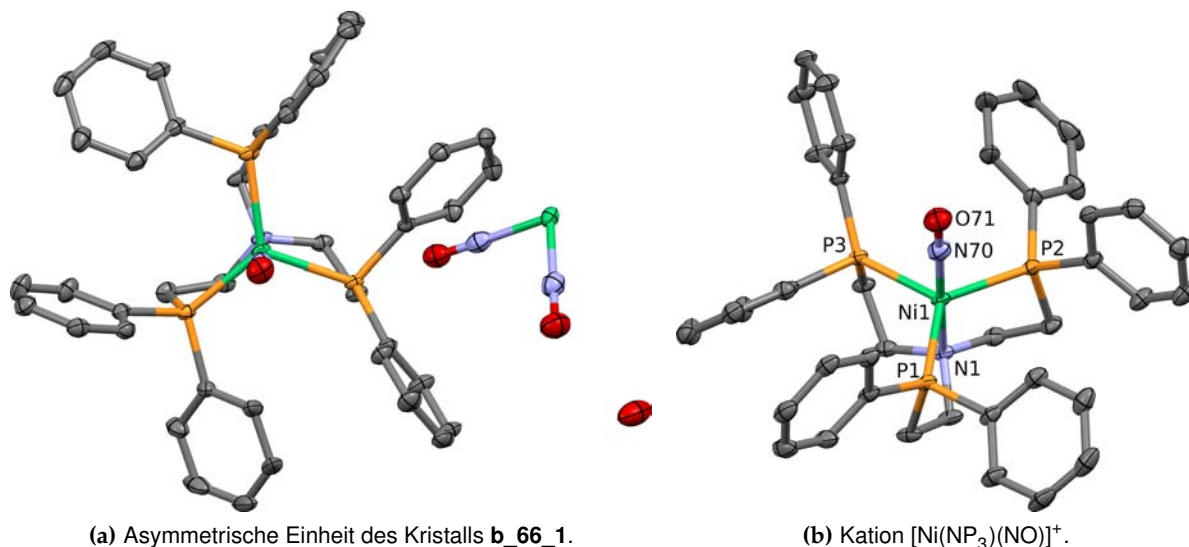


Abbildung 5.16.: Darstellungen der Struktur **b_66_1** von Verbindung **19**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

lich zur Bildung des [Tetranitroso-nickelat(II)]-Dianion führte, unterscheidet sich die Struktur des Nickelzentrums im Kristall **b_66_1** nicht von seinen analogen NP_3 -Komplexen. So ist das Nickelzentrum fünffach koordiniert, dabei werden vier Koordinationsstellen (drei äquatoriale und eine axiale) durch die Phosphoratome bzw. das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden besetzt. Die zweite axiale Position ist von einem Nitrosoliganden besetzt. Die Liganden spannen um das Metallzentrum eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, dabei ordnen sich die äquatorialen Phosphoratome des NP_3 -Liganden in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.16b.

In Tabelle 5.10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations und des Anions im Kristall **b_66_1** dargestellt. Deutlich erkennbar ist die trigonal-bipyramidale Anordnung um das Nickelzentrum. So weichen die äquatorialen Phosphoratome nur um $4,01^\circ$ von einer idealen trigonalen Anordnung ab. Auch die axialen Liganden sind mit einem Winkel von $179,25(7)^\circ$ nahe zu linear. Der Nitrosoligand ist dabei linear angebunden und zeigt einen,

^b**Corrigendum:** Eine nachträgliche Analyse des Datensatzes deutet daraufhin, dass es sich bei den Nitrosoliganden eher um Cyanidoliganden handelt. Durch den Austausch sinkt der R1-Wert auf 3,13%, die Herkunft der Cyanidoliganden ist jedoch ungeklärt.

Tabelle 5.10.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b_66_1**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –P ₁	225,60(5)	P ₁ –Ni ₁ –P ₂	121,16(2)
Ni ₁ –P ₂	224,08(5)	P ₁ –Ni ₁ –P ₃	122,31(2)
Ni ₁ –P ₃	226,63(5)	P ₂ –Ni ₁ –P ₃	115,99(2)
Ni ₁ –N ₁	203,9(3)	N ₁ –Ni ₁ –P ₁	87,38(5)
Ni ₁ –N ₇₀	184,3(2)	N ₁ –Ni ₁ –P ₂	87,49(5)
N ₇₀ –O ₇₁	116,2(2)	N ₁ –Ni ₁ –P ₃	87,77(4)
P–C _{Alkyl}	181,8(2) – 182,7(2)	P ₁ –Ni ₁ –N ₇₀	92,82(6)
P–C _{Aryl}	181,1(2) – 182,7(2)	P ₂ –Ni ₁ –N ₇₀	91,78(6)
N–C _{Alkyl}	150,9(2) – 151,9(2)	P ₃ –Ni ₁ –N ₇₀	92,79(6)
C _{Alkyl} –C _{Alkyl}	152,1(3)	N ₁ –Ni ₁ –N ₇₀	179,25(7)
C _{Aryl} –C _{Aryl}	137,6(3) – 140,7(3)	Ni ₁ –N ₇₀ –O ₇₁	179,1(2)
Ni ₂ –N ₁₀₀	188,6(2)	Ni ₁ –N ₁₀₀ –O ₁₀₁	178,9(2)
N ₁₀₀ –O ₁₀₁	111,2(3)	N ₁₀₀ –Ni ₁ –N ₁₁₀	89,36(8)

für eine Dreifachbindung, typischen Sauerstoff-Stickstoff-Abstand von 116,2 pm. Das Nickelzentrum im [Tetranitrosonickelat(II)]-Dianion ist quadratisch-planar koordiniert. Durch die besondere Lage im Kristall ist eine lineare Anordnung der gegenüberliegenden Nitrosoliganden am Nickelzentrum vorgegeben. Der Winkel zwischen zwei benachbarten Nitrosoliganden weicht um 0,64° nur minimal von den idealen 90° ab. Der Sauerstoff-Stickstoff-Abstand ähnelt mit 111,2 pm stark dem Abstand im Kation. In Kapitel 5.3.4.3 werden die Bindungsparameter des Nitrosoliganden mit ähnlichen Komplexen verglichen.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,67% (R1) und 10,45% (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,034. Weitere Details der Kristallstruktur **b_66_1** sind tabellarisch im Anhang C.1.7 hinterlegt.

5.2.3.2. Struktur von [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido–nitroso-nickel(II)] (20)

Bei einer weiteren Oxidation von [Ni(NP₃)Cl]PF₆ mit einem größeren Überschuss an Nitrosoniumtetrafluoroborat bildeten sich gelb-goldfarbene Kristalle aus der Mutterlösung. Bei den Kristallen handelt sich dabei um die Verbindung **20** [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido–nitroso-nickel(II)] ([Ni(NP₂)Cl(NO)])^c, deren Struktur durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Die Elementarzelle der Kristallstruktur **b30_3** in der Raumgruppe *P*2₁/*c* enthält drei Nickelkomplexe und anderthalb Lösungsmittelmoleküle.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **b30_3** enthält ein [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido–nitroso-nickel(II)]-Molekül, ein halbes Wasser-Komplex, wie in Abbildung

^c**Corrigendum:** Eine nachträgliche Analyse des Datensatzes deutet daraufhin, dass es sich bei dem Nitrosoliganden eher um einen Cyanidoliganden handelt. Durch den Austausch sinkt der R1-Wert auf 3,38%, die Herkunft des Cyanidoliganden ist jedoch ungeklärt.

5.17a gezeigt. Die stark oxidative Umgebung führte dazu, dass ein Arm des NP_3 -Liganden

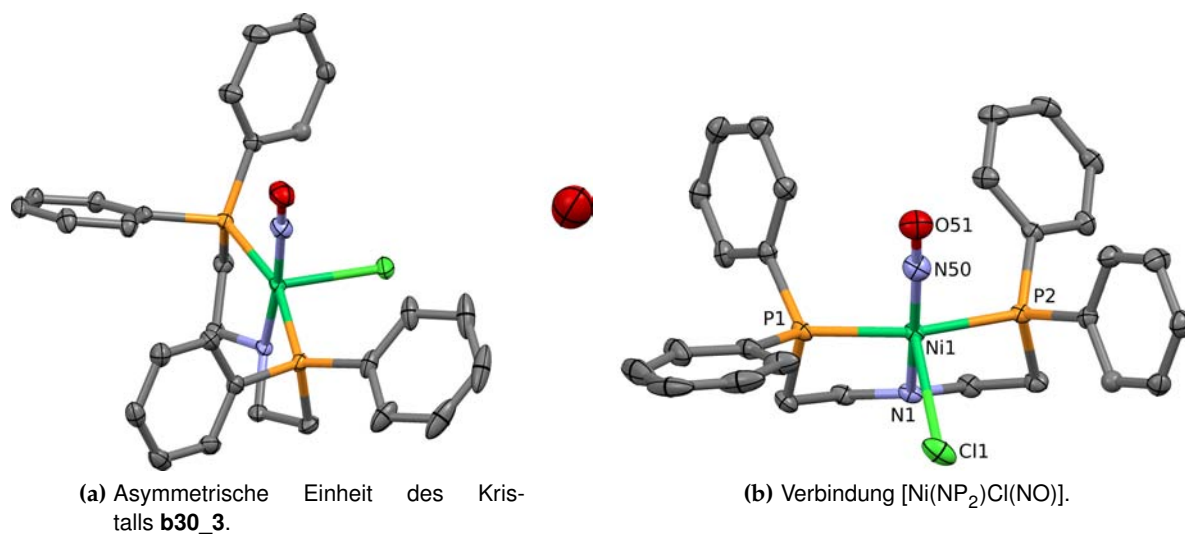


Abbildung 5.17.: Darstellungen der Struktur **b30_3** von Verbindung **20**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

vermutlich auf Grund einer Oxidation am Stickstoffatom abgetrennt wurde. So lässt sich das entstandene Ligandsystem als NP_2 -Ligand bezeichnen abgeleitet vom NP_3 -Liganden. Trotz des Abbaus des strukturgebenden NP_3 -Liganden bleibt die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie um das Nickelzentrum annähernd erhalten. Anstelle des dritten Phosphoratoms des NP_3 -Liganden befindet sich der Chloridoligand in der äquatorialen Position. Die zweite axiale Position ist durch den Nitrosoliganden besetzt. Die äquatorialen Liganden ordnen sich in annähernder C_3 -Symmetrie an, siehe Abbildung 5.17a. Das in der asymmetrischen Einheit vorhandene Sauerstoffmolekül ist nur halb besetzt, da der Abstand zu seinem kristallographischen Äquivalent nur 168,8 pm beträgt und somit für eine Vollbesetzung zu nah ist.

Tabelle 5.11.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b30_3**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni_1-P_1	216,99(5)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	160,66(2)
Ni_1-P_2	216,80(5)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	101,91(2)
Ni_1-Cl_1	267,07(5)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	95,07(2)
Ni_1-N_1	199,2(1)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_1$	86,76(4)
$\text{Ni}_1-\text{N}_{50}$	184,3(2)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{P}_2$	86,38(4)
$\text{N}_{50}-\text{O}_{51}$	116,6(2)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{Cl}_1$	82,36(4)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	182,9(2) – 183,1(2)	$\text{P}_1-\text{Ni}_1-\text{N}_{50}$	92,57(6)
$\text{P}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	180,8(2) – 182,4(2)	$\text{P}_2-\text{Ni}_1-\text{N}_{50}$	92,33(6)
$\text{N}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	148,6(2) – 149,5(2)	$\text{Cl}_1-\text{Ni}_1-\text{N}_{50}$	103,76(5)
$\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$	152,0(2) – 152,3(2)	$\text{N}_1-\text{Ni}_1-\text{N}_{50}$	173,84(7)
$\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{C}_{\text{Aryl}}$	137,6(5) – 140,6(3)	$\text{Ni}_1-\text{N}_{50}-\text{O}_{51}$	176,4(2)

In Tabelle 5.11 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **20** im Kristall **b30_3** dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Anordnung um das Nickelzentrum. So weichen die äquatorialen Liganden bis zu $40,66^\circ$ von einer idealen trigonalen Anordnung ab. Der Nitrosoligand ist linear angebunden ($\alpha_{\text{Ni}-\text{N}=\text{O}}$ $176,4^\circ$) und zeigt einen, für eine Dreifachbindung, typischen Sauerstoff-Stickstoff-Abstand von 116,6 pm. Dieser Abstand ist mit dem Sauerstoff-Stickstoff-Abstand im Nitrosoliganden von Verbindung **19** (116,2 pm) deckungsgleich. Der Nickel-Stickstoff-Abstand ist mit 199,2 pm etwas länger als im Vergleichskomplex (184,3 pm). Der Nickel-Chlor-Abstand 267,07 pm ist deutlich länger als in den vergleichbaren Chlorido- NP_3 -Komplexen (220,92 pm – 221,09 pm). Dies lässt sich durch den fehlenden *trans*-Einfluss erklären.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 3,75% (R1) und 9,07% (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,058. Weitere Details der Kristallstruktur **b30_3** sind tabellarisch im Anhang C.1.2 hinterlegt.

5.2.3.3. Struktur von [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat (**21**)

Bei einer weiteren Oxidation von $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ in THF mit zunächst 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und später zusätzlich Nitrosoniumtetrafluoroborat (NOBF_4) konnten aus einer roten Lösung farblose Kristalle erhalten werden. Die Kristalle konnten röntgenographisch analysiert werden, es handelt sich dabei um die Verbindung **21** [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat ($[\text{Ni}_2(\text{NOP}_3)_2\mu(\text{ClO}_4)_3](\text{PF}_6)_2(\text{BF}_4)$). Da in den Edukten kein Perchlorat enthalten war, muss das Perchlorat durch Oxidation am Nickelzentrum aus einem Chloridoliganden^d entstanden sein, siehe Abbildung 5.18. Es handelte sich bei den Kristallen um ein Nebenprodukt, so dass keine weitere Analytik an dieser Verbindung durchgeführt wurde.

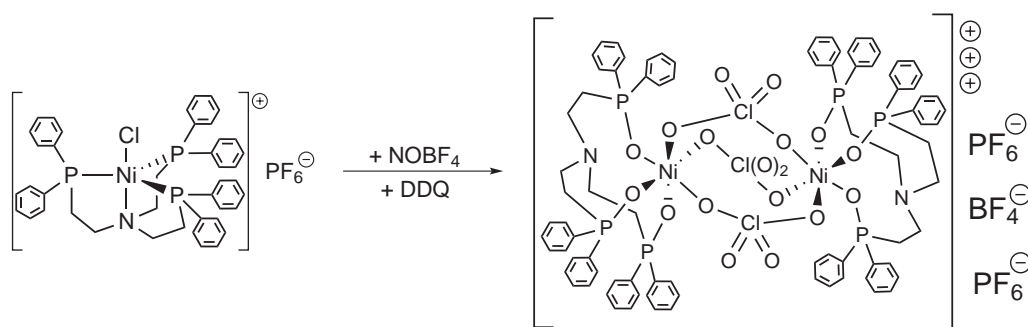


Abbildung 5.18.: Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung **21**.

^dDie chemische Oxidation von Chlor zu Perchlorat wurde bislang über radikalische Spezies Cl_xO_y beobachtet.^[206] Eine Reproduktion dieses Nebenprodukts gelang nicht.

Verbindung **21** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Kationen, zwölf Anionen und 28 Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Die asymmetrische Einheit des Kristalls **b33_1** enthält ein [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphanoxy)ethyl}amin)-dinickel(III)]-Kation, ein Tetrafluoroborat-Anion, zwei Hexafluorophosphat-Anionen und sieben Tetrahydrofuran-Moleküle, wie in Abbildung 5.17a gezeigt.

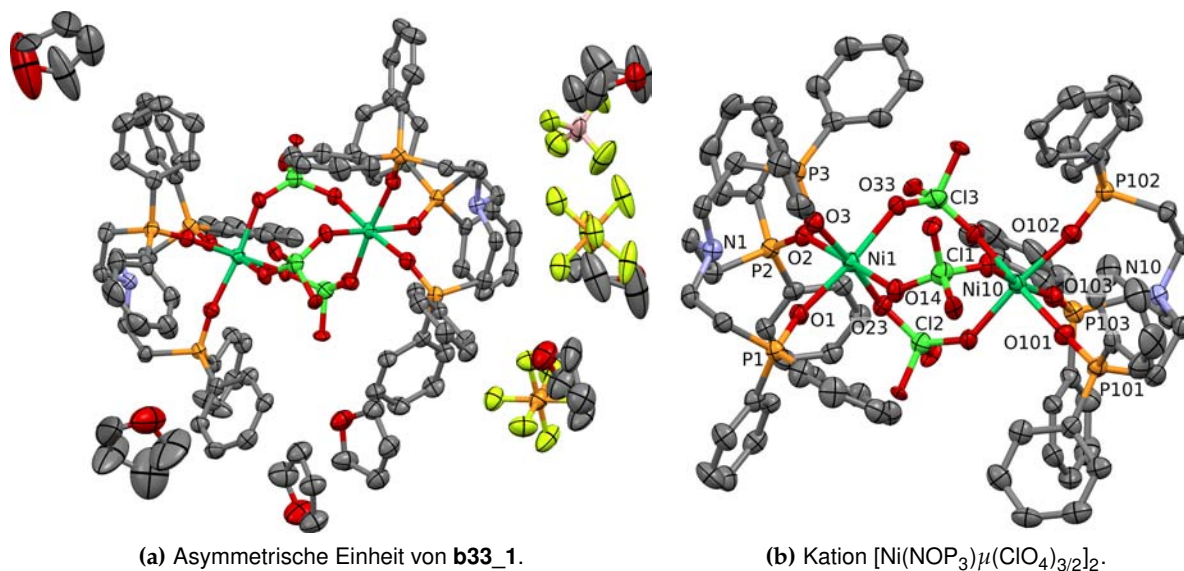


Abbildung 5.19.: Darstellungen der Struktur **b33_1** von Verbindung **21**.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

Die Zugabe des zweiten Oxidationsmittels (NOBF₄) führte nicht nur zur Oxidation der Phosphoratome des NP₃-Liganden sondern auch zur Oxidation des Chloridoliganden. Auf Grund der Oxophilie von Phosphor ist diese Oxidation mit sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln nicht unerwartet.^[14,21] Die Oxidation der Chloridoliganden ist jedoch unerwartet und deutet auf eine stark oxidative Umgebung hin. Der oxidierte NP₃-Ligand und die drei verbrückenden Perchlorat-Anionen ordnen sich in oktaedrischer Koordinationssphäre um das jeweilige Nickelzentrum an, siehe Abbildung 5.19b. Durch die Verwendung von $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ als Edukt und NOBF₄ (neben DDQ) als Oxidationsmittel liegen im Kristall **b33_1** zwei verschiedene Anionen vor. Die Bildung des verbrückenden Perchloratanions zeigt, dass es sich bei der in der Kristallstruktur **b33_1** erhaltenen Verbindung wahrscheinlich um ein Nebenprodukt handelt, da im Edukt pro Nickelzentrum jeweils nur ein (oxidierbarer) Chloridoligand vorhanden ist.

In Tabelle 5.12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations **21**, der PF₆⁻-Anionen und des BF₄⁻-Anions im Kristall **b33_1** dargestellt. Die oktaedrische Koordinationssphäre um das Nickelzentrum wird durch die geringe Abweichung der Winkel von 90° bzw. 180° um das Nickelzentrum bestätigt ($\Delta_{\text{max}} = 8,3^\circ$). Die Perchlorat-Anionen zeigen dagegen eine stärkere Abweichung von einer ideal-tetraedrischen Anordnung um das Chloratom ($\Delta_{\text{max}} = 14,1^\circ$). Der Winkel mit der größten Abweichung befindet sich dabei zwischen beiden

Tabelle 5.12.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **b33_1**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –O ₁	204,1(4)	O ₁ –Ni ₁ –O ₂	84,3(2)
Ni ₁ –O ₂	205,4(4)	O ₁ –Ni ₁ –O ₃	85,8(2)
Ni ₁ –O ₃	203,5(4)	O ₂ –Ni ₁ –O ₃	85,1(2)
Ni ₁ –O ₁₄	203,5(4)	O ₁₄ –Ni ₁ –O ₂₃	92,8(2)
Ni ₁ –O ₂₃	203,6(4)	O ₁₄ –Ni ₁ –O ₃₃	92,2(2)
Ni ₁ –O ₃₃	203,7(4)	O ₂₃ –Ni ₁ –O ₃₃	92,9(2)
Ni ₁ –N ₁	392,8	O ₁ –Ni ₁ –O ₃₃	171,7(2)
Ni ₁ –Ni ₁₀	461,1	O ₂ –Ni ₁ –O ₁₄	174,1(2)
O ₁ –P ₁	148,2(4)	O ₃ –Ni ₁ –O ₂₃	173,5(2)
O ₂ –P ₂	148,3(5)	O–Cl ₁ –O	107,0(3) – 123,6(3)
O ₃ –P ₃	148,3(4)	O–Cl ₂ –O	107,4(2) – 122,7(2)
O ₁₄ –Cl ₁	146,5(4)	O–Cl ₃ –O	106,6(2) – 123,9(3)
O ₂₃ –Cl ₂	146,5(4)	F _{ax} –P–F _{ax}	88,7(4) – 93,1(4)
O ₃₃ –Cl ₃	146,9(4)	F _{ax} –P–F _{eq}	177,0(3) – 179,2(4)
P–C _{Alkyl}	179,9(6) – 181,4(6)	F–B–F	105,7(7) – 112,8(8)
P–C _{Aryl}	178,8(6) – 179,9(6)		
N–C _{Alkyl}	151,4(8) – 152,7(8)		
P _{Anion} –F	157,2(5) – 162,2(5)		
B–F	133(1) – 143(1)		

an ein Nickelatom gebundenen Sauerstoffatomen. In Kapitel 5.3.4.3 werden die Bindungsparameter des Perchloratoliganden mit ähnlichen Komplexen verglichen. Die THF-Moleküle wurden hier nicht aufgeführt, da die meisten Moleküle eine starke Fehlordnung zeigen. Dies lässt sich in Abbildung 5.19a an Hand der großen thermischen Auslenkungsparameter verglichen mit dem Kation **21** ablesen.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 7,38 % (R1) und 17,93 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,015. Weitere Details der Kristallstruktur **b33_1** sind tabellarisch im Anhang C.1.8 hinterlegt.

5.2.3.4. Struktur von [Bis(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat (**22**)

Bei verschiedenen Langzeitexperimenten oder Messungen in verdünnter Lösung, z. B. UV/Vis-Messungen, bildete sich ein farbloser bis gelblicher Niederschlag. Die überstehende Lösung enthielt anschließend nur noch wenig bis nicht messbare Mengen an Phosphor (mittels ³¹P-NMR bestimmt). Der Niederschlag war jedoch amorph und konnte röntgenographisch nicht vermessen werden. Nach mehrfacher Wiederholung konnten durch Kristallisation schwach streuende Kristalle erhalten werden, die den Niederschlag als Produkt einer Oxidation der entsprechenden PP₃-Komplexe identifizierten. Bei den Versuchen

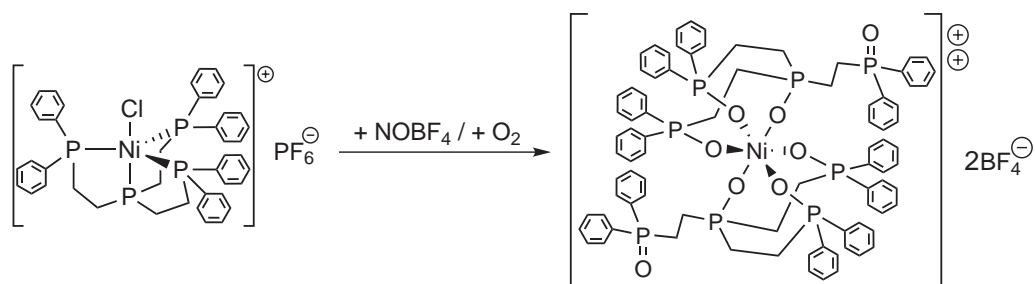


Abbildung 5.20.: Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung 22.

zur Oxidation der Nickel(II)-PP₃-Komplexe mit Nitrosoniumtetrafluoroborat wurden ähnliche Kristalle erhalten, die die gleiche Verbindung enthielten, siehe Abbildung 5.20. Die Verbindung 22 [Bis(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat ([Ni(POP₃)₂](BF₄)₂) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Dikationen, vier Anionen und zehn Lösungsmittelmolekülen in der Elementarzelle.

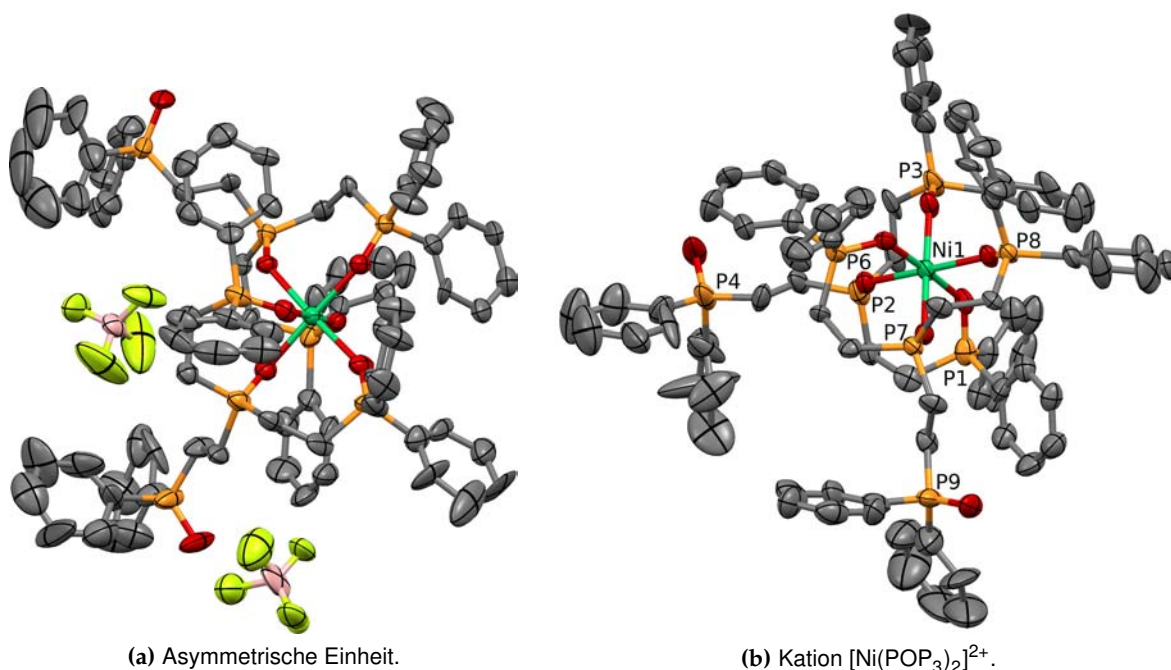


Abbildung 5.21.: Darstellungen der Struktur **hm_03** von Verbindung 22.

Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt. Die Sauerstoffatome tragen die gleiche Nummer, wie die an ihnen gebundenen Phosphoratome.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls **hm_03** enthält ein [Di(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}phosphan)nickel(II)]-Dikation und zwei Tetrafluoroborat-Anionen, wie in Abbildung 5.17a gezeigt. Die Lösung beinhaltete mehrere stark fehlgeordnete THF-Moleküle, die sich jedoch nicht verfeinern ließen. Analog zu vorherigen Kristallstrukturen (**tw030**, **tw002c**), wurde daher nur das Dikation und die Anionen verfeinert und mittels SQUEEZE die Reflexe der Lösungsmittelmoleküle entfernt.^[204] Aus der Differenz der Originaldaten und der geänderten

Daten lässt sich ableiten, dass fünf THF-Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Die Zugabe des Oxidationsmittels (NOBF₄) führte, wie bei Verbindung **21**, zur Oxidation der Phosphoratome des PP₃-Liganden. Die beiden oxidierten PP₃-Liganden ordnen sich in oktaedrischer Koordinationssphäre um das Nickelzentrum an, siehe Abbildung 5.21b. Auf Grund der Oxophilie von Phosphor ist diese Oxidation mit sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln nicht unerwartet.^[207,208]

Tabelle 5.13.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall **hm_03**.

Atome	Länge [pm]	Atome	Winkel [°]
Ni ₁ –O ₁	207,9(5)	O ₁ –Ni ₁ –O ₂	88,7(2)
Ni ₁ –O ₂	205,5(5)	O ₁ –Ni ₁ –O ₃	88,9(2)
Ni ₁ –O ₃	204,1(5)	O ₂ –Ni ₁ –O ₃	88,8(2)
Ni ₁ –O ₄	693,0	O ₆ –Ni ₁ –O ₇	89,5(2)
Ni ₁ –O ₆	208,7(5)	O ₆ –Ni ₁ –O ₈	93,7(2)
Ni ₁ –O ₇	204,9(4)	O ₇ –Ni ₁ –O ₈	88,3(2)
Ni ₁ –O ₈	205,7(5)	O ₁ –Ni ₁ –O ₆	177,2(2)
Ni ₁ –O ₉	690,1	O ₂ –Ni ₁ –O ₈	176,5(2)
O ₁ –P ₁	149,0(5)	O ₃ –Ni ₁ –O ₇	176,1(2)
O ₂ –P ₂	151,6(5)	Ni ₁ –O ₁ –P ₁	130,8(3)
O ₃ –P ₃	149,3(5)	Ni ₁ –O ₂ –P ₂	129,5(3)
O ₄ –P ₄	148,0(6)	Ni ₁ –O ₃ –P ₃	138,9(4)
O ₆ –P ₆	149,6(5)	Ni ₁ –O ₆ –P ₆	130,9(3)
O ₇ –P ₇	150,3(5)	Ni ₁ –O ₇ –P ₇	130,9(3)
O ₈ –P ₈	148,0(5)	Ni ₁ –O ₈ –P ₈	140,5(3)
O ₉ –P ₉	149,2(6)	F–B–F	104(1) – 118(1)
P–C _{Alkyl}	177,5(8) – 182,1(7)		
P–C _{Aryl}	170(1) – 188(1)		
B–F	128(1) – 140(1)		

In Tabelle 5.13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations **22** und eines BF₄⁻-Anions im Kristall **hm_03** dargestellt. Die oktaedrische Koordinationssphäre um das Nickelzentrum wird durch die geringe Abweichung der Winkel von 90° bzw. 180° um das Nickelzentrum bestätigt ($\Delta_{max} = 3,7^\circ$). Das Tetrafluoroborat-Anion zeigt dagegen eine stärkere Abweichung von einer idealen, tetraedrischen Anordnung um das Chloratom ($\Delta_{max} = 8,4^\circ$). Das zweite Tetrafluoroboratanion ist fehlgeordnet, die Anordnung um das Borzentrum lässt sich als trigonal-pyramidal beschreiben. Das pyramidal angeordnete Fluoratom kann dabei zwei Positionen (unterhalb und oberhalb der äquatorialen Ebene) besetzen. Das Verhältnis beider Besetzungen beträgt 85:15. Die geringer besetzte Position konnte nicht anisotrop verfeinert werden.

Einige der Phenylringe in Verbindung **22** zeigen Anzeichen einer Fehlordnung. Dies lässt sich in Abbildung 5.19a an Hand der großen thermischen Auslenkungsparameter ablesen. Eine Auflösung der Fehlordnung war aufgrund des schlechten Datensatzes nicht möglich.

Die Struktur ließ sich auf R-Werte von 10,71 % (R1) und 28,83 % (wR2) verfeinern, die Güte der Anpassung liegt bei 1,004. Eine höhere Verfeinerung ließ die Fehlordnung trotz der Verwendung von SQUEEZE nicht zu. Weitere Details der Kristallstruktur **hm_03** sind tabellarisch im Anhang C.2.10 hinterlegt.

5.3. Vergleich der Nickel(II)-Strukturen

Um den Einfluss des fünften Liganden und des freien Anions auf die Eigenschaften der Struktur untersuchen zu können, werden zunächst die Bindungslängen und -winkel der Strukturen miteinander verglichen. Dabei sollten vor allem auch die Auswirkungen der unterschiedlichen Anionen berücksichtigt werden, da das Anion einen Einfluss auf die Qualität der Elektronendichte des gesamten Kristalls hat. Dazu werden die Unterschiede innerhalb des gleichen Ligandensystems untersucht und anschließend die Unterschiede zwischen beiden Ligandensystemen analysiert. Nachfolgend werden die elektronischen Eigenschaften des Systems, die Analyse der Elektronendichte nach der QTAIM, ausgewertet und die Unterschiede zwischen den Systemen beschrieben.

5.3.1. Vergleich der Bindungslängen und -winkel der NP₃-Nickel(II)-Komplexe

Die gemessenen NP₃-Komplexe umfassen zwei Chloridokomplexe mit unterschiedlichem Gegenion, einen Bromidokomplex und einen Nitrosokomplex aus diesem Kapitel 5, sowie einen Hydridokomplex und einen Isonitrilkomplex aus Kapitel 2. Der axiale Halogenidoligand bzw. Isonitrilligand wird mit L_{ax} bezeichnet. Die äquatorialen Phosphoratome zu besserer Vergleichbarkeit sind jeweils nach aufsteigender Größe des jeweiligen Parameters sortiert. Die Indizes (1, 2, 3) haben keinen direkten Bezug zu den Phosphoratomen in den Kristallstrukturen sondern unterscheiden nur jeweils die Phosphoratome. Die Benennung der Indizes erfolgt nur nach der Größe des Parameters, so bezeichnet der Index₁ immer den kleinsten Wert.

5.3.1.1. Bindungslängen

Die in Tabelle 5.14 dargestellten Bindungslängen der NP₃-Komplexe zeigen ein recht homogenes Bild der Strukturen der Nickel(II)-NP₃-Komplexe. So wirkt sich die Änderung des Halogenidoliganden (nahezu) nicht auf den *trans*-Einfluss aus. Die Nickel-Stickstoff-Bindungslänge ändert sich nur um 0,2 pm, dies liegt innerhalb der Standardabweichung. Der stärkste *trans*-Einfluss lässt sich am Hydridokomplex **1** beobachten, die Bindungslänge ist um fast 10 pm verlängert. Im Nitrosokomplex **19** beträgt die Verlängerung 3 pm, während im dikationischen Isonitrilkomplex **3** eine Bindungsverkürzung um 2,2 pm zu finden ist. Die Änderung der Bindungslänge des Halogenidoliganden zwischen Verbindung **10** und Verbindung **12** von 16 pm entspricht etwa dem Unterschied der kovalenten Radien beider Elemente von 18 pm.^[21] Der

Tabelle 5.14.: Ausgewählte Bindungslängen der NP₃-Komplexe im Vergleich.

Atome	Länge [pm] Verbindung 10 [Ni(NP ₃)Br]Br	Länge [pm] Verbindung 12 [Ni(NP ₃)Cl]BPh ₄	Länge [pm] Verbindung 11 [Ni(NP ₃)Cl]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 1 [Ni(NP ₃)H]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 19 [Ni(NP ₃)(NO)] ₂ [Ni(NO)] ₄	Länge [pm] Verbindung 3 [Ni(NP ₃)(^t BuNC)](PF ₆) ₂
Ni–P ₁	222,7(2)	221,63(9)	222,89(3)	222,41(6)	224,08(5)	223,6(1)
Ni–P ₂	225,0(2)	227,95(9)	228,55(3)	224,05(6)	225,60(5)	225,1(1)
Ni–P ₃	227,7(2)	230,54(9)	229,33(3)	224,41(6)	226,63(5)	227,8(1)
Ni–N	200,8(4)	200,5(2)	200,56(9)	210,0(2)	203,9(3)	198,3(3)
Ni–L _{ax}	237,1(1)	220,92(8)	221,09(3)	112,00	184,3(2)	179,9(4)

Nickel-Kohlenstoff-Abstand (in Verbindung 3) ist jedoch etwa 15 pm kürzer als erwartet. Die Bindungen zu den äquatorialen Phosphoratomen sind in ihrer Länge bei allen Kristallstrukturen ähnlich. So findet sich in jedem Kristall eine kürzere und eine etwas längere Nickel-Phosphor-Bindung. Der Unterschied zwischen der längsten und der kürzesten Bindung beträgt zwischen 2 pm und 9 pm.

5.3.1.2. Bindungswinkel

Analog zu den Bindungslängen sind die Bindungswinkel in Tabelle 5.15 abgebildet. Die abgebildeten Winkel bestätigen die hohe Kongruenz der drei Kristallstrukturen. So sind die

Tabelle 5.15.: Ausgewählte Bindungswinkel der NP₃-Komplexe im Vergleich.

Atome (X–Ni–Y)	Winkel [°] Verbindung 10 [Ni(NP ₃)Br]Br	Winkel [°] Verbindung 12 [Ni(NP ₃)Cl]BPh ₄	Winkel [°] Verbindung 11 [Ni(NP ₃)Cl]PF ₆	Winkel [°] Verbindung 1 [Ni(NP ₃)H]PF ₆	Winkel [°] Verbindung 19 [Ni(NP ₃)(NO)] ₂ [Ni(NO)] ₄	Winkel [°] Verbindung 3 [Ni(NP ₃)(^t BuNC)](PF ₆) ₂
N/P ₁	87,2(1)	87,45(7)	87,31(3)	88,22(5)	87,38(5)	87,3(1)
N/P ₂	87,5(1)	87,50(7)	87,42(3)	88,88(5)	87,49(5)	88,1(1)
N/P ₃	87,7(1)	87,62(7)	88,03(3)	89,04(5)	87,77(4)	89,21(4)
P ₁ /P ₂	117,70(6)	114,98(3)	110,27(1)	119,50(2)	115,99(2)	113,36(4)
P ₁ /P ₃	117,85(6)	116,45(3)	122,09(1)	119,58(2)	121,16(2)	118,46(4)
P ₂ /P ₃	123,88(6)	128,01(3)	127,12(1)	120,77(2)	122,31(2)	127,88(4)
P ₁ /L _{ax}	91,30(4)	88,81(3)	88,87(1)	90,80	91,78(6)	90,2(1)
P ₂ /L _{ax}	91,71(4)	93,94(3)	93,53(1)	91,50	92,79(6)	90,3(1)
P ₃ /L _{ax}	94,70(4)	95,04(3)	95,34(2)	91,60	92,82(6)	95,3(1)
N/L _{ax}	177,8(1)	176,14(7)	176,63(2)	179,30	179,25(7)	176,4(1)

Stickstoff-Nickel-Phosphor-Winkel alle etwas kleiner als 90° , so dass das Nickelatom bei allen Strukturen etwas aus der Ebene der drei Phosphoratome zum Halogenidoligand verschoben sein muss. Dies wird durch die Winkel zwischen Halogenidoligand, Nickelatom und Phosphoratomen von im Schnitt etwas über 90° bestätigt. Dabei ist die Verschiebung des Nickelatoms beim Hydridokomplex **1** und beim Isonitrilkomplex **3** am geringsten. Eine leichte Verzerrung der trigonalen Anordnung der Phosphoratome lässt sich bei allen drei Kristallstrukturen an Hand der Bindungswinkel entnehmen, durch die Verschiebung des Nickelatoms aus der Ebene muss der Winkel für eine ideale trigonale Anordnung jedoch kleiner als 120° sein, siehe Kapitel 5.2.2.1. Insgesamt sind die Kristallstrukturen sehr ähnlich und ein Unterschied der Koordinationssphäre zwischen den beiden Chloridokomplexen aufgrund unterschiedlicher Anionen lässt sich nicht feststellen.

5.3.2. Vergleich der Bindungslängen und -winkel der PP_3 -Nickel(II)-Komplexe

Die gemessenen Daten der Nickel(II)- PP_3 -Komplexe umfassen einen Bromidokomplex, zwei Chloridokomplexe mit unterschiedlichen Gegenionen und einen Nitratokomplex aus Kapitel 5, einem Isonitrilkomplex aus Kapitel 2 sowie einem Acetonitril-, einem Hydrido- und einem Formiatokomplex aus Kapitel 4. Der axiale Ligand (z. B. Chlor oder Isonitril) wird mit L_{ax} bezeichnet. Das axiale Phosphoratom wird mit P_{ax} bezeichnet. Die äquatorialen Phosphoratome werden analog zu den NP_3 -Komplexe (s.o.) sortiert und indiziert.

5.3.2.1. Bindungslängen

Tabelle 5.16.: Ausgewählte Bindungslängen der PP_3 -Komplexe im Vergleich.

Atome	Länge [pm] Verbindung 9 [Ni(PP_3)MeCN](BPh_4) ₂	Länge [pm] Verbindung 13 [Ni(PP_3)Br] BPh_4	Länge [pm] Verbindung 14 [Ni(PP_3)Cl]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 15 [Ni(PP_3)Cl] BPh_4	Länge [pm] Verbindung 8 [Ni(PP_3)(CHO)]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 7 [Ni(PP_3)H]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 16 [Ni(PP_3)(NO ₃)]NO ₃	Länge [pm] Verbindung 2 [Ni(PP_3)(^t BuNC)](PF ₆) ₂
Ni– P_1	227,3(1)	225,31(9)	226,6(1)	224,9(4)	223,0(1)	218,3(1)	226,8(2)	224,50(9)
Ni– P_2	228,7(1)	228,53(9)	227,2(1)	228,1(4)	227,3(1)	219,8(1)	228,6(2)	225,39(9)
Ni– P_3	237,3(1)	231,32(8)	229,9(1)	230,6(4)	235,2(1)	220,2(1)	232,3(2)	230,19(9)
Ni– P_{ax}	216,3(1)	214,10(8)	215,2(2)	214,0(4)	215,0(2)	214,1(1)	214,2(3)	217,39(9)
Ni– L_{ax}	191,0(3)	238,17(7)	224,1(2)	224,1(1)	193,8(3)	154(1)	201(1)	184,7(3)

In Tabelle 5.16 sind ausgewählte Bindungslängen der PP_3 -Komplexe abgebildet. Abgesehen vom Hydridokomplex findet sich ein recht einheitliches Bild innerhalb der PP_3 -Komplexe. So sind die Nickel-Phosphor-Abstände alle recht ähnlich und ein besonderer *trans*-Einfluss der Liganden lässt sich nicht beobachten. In beiden dikationischen Komplexen (Verbindungen 9

und 2) lässt sich eine Verlängerung des axialen Nickel-Phosphor-Abstands um gut 1 pm bzw. gut 2 pm beobachten. Die Ladung des fünften Liganden hat eine Auswirkung auf den *trans*-Einfluss. Beim Hydridokomplex sind wiederum die Abstände zu den äquatorialen Phosphoratomen deutlich verkürzt um ca. 5 pm, dies mag aufgrund des geringen sterischen Anspruchs des Hydridoliganden herrühren. Bei den anderen Liganden müssen die Phenylringe dem jeweiligen fünften Liganden stärker ausweichen, dies führt zu einer Verlängerung des Nickel-Phosphor-Abstands. Die Abstände zwischen dem axialen Liganden und dem Nickelatom sind unter Berücksichtigung der Atomradien des jeweiligen Elements etwa gleich, der Sauerstoff-Nickel-Abstand im Nitratokomplex ist jedoch etwas größer als erwartet (201 pm) und der Kohlenstoff-Nickel-Abstand im Isonitrilkomplex ist etwas geringer als erwartet (185 pm).

5.3.2.2. Bindungswinkel

Die in Tabelle 5.17 gezeigten Bindungswinkel bestätigen den Eindruck aus den Bindungslängen der PP_3 -Komplexe. Die Winkel zwischen axialem Phosphoratom, Nickelzentrum und äquatorialen Phosphoratomen ähneln sich bis auf beim Hydridokomplex sehr. Der Winkel

Tabelle 5.17.: Ausgewählte Bindungswinkel der PP_3 -Komplexe im Vergleich.

Atome (X–Ni–Y)	Länge [pm] Verbindung 9 [Ni(PP ₃)MeCN](BPh ₄) ₂	Länge [pm] Verbindung 13 [Ni(PP ₃)Br]BPh ₄	Länge [pm] Verbindung 14 [Ni(PP ₃)Cl]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 15 [Ni(PP ₃)Cl]BPh ₄	Länge [pm] Verbindung 8 [Ni(PP ₃)(OCHO)]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 7 [Ni(PP ₃)H]PF ₆	Länge [pm] Verbindung 16 [Ni(PP ₃)(NO ₃)INO ₃	Länge [pm] Verbindung 2 [Ni(PP ₃)(^t BuNC)](PF ₆) ₂
P _{ax} /P ₁	83,82(4)	84,71(4)	84,65(4)	84,4(2)	84,45(4)	87,61(4)	84,0(1)	85,49(3)
P _{ax} /P ₂	85,96(4)	85,13(4)	85,50(4)	85,0(2)	85,96(4)	88,23(4)	85,6(1)	86,75(4)
P _{ax} /P ₃	86,04(4)	85,40(3)	86,13(4)	85,9(2)	87,07(4)	88,23(4)	85,7(1)	86,76(3)
P ₁ /P ₂	114,80(4)	114,68(3)	116,10(3)	115,2(2)	106,46(4)	117,91(4)	111,0(1)	113,69(3)
P ₁ /P ₃	117,65(4)	120,13(3)	118,39(4)	117,7(2)	119,29(4)	120,41(4)	122,6(1)	115,70(3)
P ₂ /P ₃	125,50(4)	122,99(3)	123,62(4)	124,9(2)	132,53(5)	121,32(4)	124,3(1)	129,35(4)
P ₁ /L _{ax}	89,0(1)	91,73(3)	94,06(4)	92,1(2)	89,6(1)	92(2)	83,7(3)	88,3(1)
P ₂ /L _{ax}	93,0(1)	94,85(3)	94,24(4)	95,6(2)	90,1(1)	92(2)	99,9(3)	93,9(1)
P ₃ /L _{ax}	102,9(1)	98,36(4)	95,42(4)	97,2(2)	105,2(1)	92(2)	100,3(3)	99,9(1)
P _{ax} /L _{ax}	170,3(1)	176,01(2)	178,43(4)	176,5(2)	167,6(1)	180(2)	169,0(3)	172,4(1)

ist jeweils etwa 5° kleiner als 90°. Der geringere Abstand der äquatorialen Phosphoratomen zum Nickelzentrum lässt sich auch in diesen Winkeln ablesen, sie betragen ca. 88°. Somit ist das Nickelzentrum in Verbindung 7 näher an der Ebene der drei Phosphoratomen als in den anderen Komplexen. Dies lässt sich auch aus den Winkeln zwischen den äquatorialen Phosphoratomen ableiten. Besonders bei dem Formiato- und dem Nitratokomplex weichen die äquatorialen Phosphoratomen von einer idealen trigonalen Anordnung ab. Diese Abweichung lässt sich auf den höheren sterischen Anspruch beider Liganden und dessen sterische Wechselwirkungen mit den Phenylringen des PP_3 -Liganden zurückführen. Sehr gut lässt sich

dies auch am Winkel zwischen beiden axialen Liganden ablesen, so ist die Anordnung nahezu linear für die Halogenidokomplexe und den Hydridokomplex. Die komplexeren Liganden stärkere Abweichungen von der linearen Anordnung mit bis zu $12,4^\circ$, deren Gründe werden in Kapitel 5.3.3.1 diskutiert. Ein Unterschied der verschiedenen Gegenionen bei den Chloridokomplexen lässt sich analog zu den NP_3 -Komplexen nicht feststellen.

5.3.3. Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen NP_3 - und PP_3 -Komplexen

Aus den vier Tabellen der Bindungslängen und -winkel lässt sich die Abhängigkeit der numerischen Güte der Parameter von der Elektronenanzahl des jeweiligen Elements ableiten. So ist der axiale Ligand, sofern es sich nicht um einen Halogenidoliganden handelt, deutlich schwächer definiert als die Phosphor- und Nickelatome. Auch das Stickstoffatom des NP_3 -Ligand ist weniger genau definiert.

Während sich die Abstände der äquatorialen Phosphoratome zwischen beiden Liganden nicht ändern (jeweils etwa 225 pm), findet sich ein deutlicher Unterschied bei den axialen Liganden. Der Nickel-Stickstoff-Abstand ist etwa 20 pm länger als aus dem Unterschied der Atomradien (36 pm) erwartet. Die fünften axialen Liganden sind bei den NP_3 -Komplexen ca. 5 pm näher an das Nickelzentrum gebunden als bei den PP_3 -Komplexen. Dies lässt sich auf den Unterschied der beiden Elemente (Stickstoff und Phosphor) in ihrem *trans*-Einfluss auf den fünften Ligand zurückführen.

Bei den Winkeln zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. So ist der Winkel zwischen dem Stickstoffatom und den äquatorialen Phosphoratomen im Schnitt etwas größer (näher an 90°) als der Winkel zwischen dem axialen Phosphoratom und den äquatorialen Phosphoratomen. Dem entsprechend liegt das Nickelzentrum näher an der Ebene der drei äquatorialen Phosphoratome in NP_3 -Komplexen als in PP_3 -Komplexen. Die Verzerrung der trigonalen Anordnung ist bei beiden Ligandsystemen ähnlich, jedoch gibt es keinen NP_3 -Komplex mit einem abgewinkelten fünften Liganden zum Vergleich.

Trotz dieser Unterschiede sind sich beide Ligandsysteme sehr ähnlich. Bei allen Nickel(II)-Komplexen sind alle vier koordinierenden Atome des Liganden (Stickstoff- bzw. Phosphoratome) an das Nickelzentrum gebunden und spannen mit dem fünften Liganden zusammen eine (verzerrt) trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Nickelzentrum auf. Im Gegensatz zu trigonal-bipyridalen Hauptgruppenverbindungen, wie Phosphorpentafluorid (PF_5), ist bei den Nickel-Komplexen die axiale Bindung kürzer als die äquatoriale Bindung. Dies lässt sich über den formalen Bindungsmodus erklären: In PF_5 handelt es sich bei den axialen Bindungen um eine Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung (ω -Bindung). Die äquatorialen Fluoratome sind über sp^2 -Hybridorbitale an das Phosphoratom gebunden, diese stärkere Bindung führt zu geringeren Bindungsabständen. In den Nickel(II)-Komplexen handelt

es sich bei allen Nickel-Phosphor-Bindungen formal um eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung (dative Bindung), so dass der *trans*-Einfluss die Bindungslänge dominiert und zu einer kürzeren axialen Bindung führt.^[209]

5.3.3.1. Bindungsverhältnisse in Liganden mit Doppelbindungen

Es wurden mehrere Kristalle erhaltenen in denen Liganden mit Doppelbindungen an das Nickelzentrum koordinieren. Bei den Liganden handelt es sich um Acetonitril, Stickstoffmonoxid (NO) und *tert*-Butylisonitril. Von diesen koordiniert das Acetonitril etwas abgewinkelt an das Nickelzentrum, während die beiden anderen Liganden eine lineare Anordnung bilden. Um die Bindungsverhältnisse zu untersuchen, wurden Rechnungen auf DFT-Niveau an den Kationen durchgeführt und um den Carbonylkomplex ergänzt. Die Phenylyringe und *tert*-Butylgruppen wurden dabei durch Methylgruppen ersetzt.

Durch eine Populationsanalyse der Natural Bond Orbitals (NBO) der Komplexe konnte ein signifikanter Anteil einer π -Rückbindung aus einem Nickel-*d*-Orbital zu einem Ligand-*p*-Orbital beobachtet werden. Die Rückbindung ist ihrer Stärke bei den Nitrosylkomplexen deutlich größer (0,767 e, PP_3 bzw. 0,451 e, NP_3) als bei Komplexen der drei anderen Liganden (ca. 0,1 e).

Während die Nitroso- und die *tert*-Butylisonitril-Liganden linear am Nickelzentrum gebunden sind, ist der Acetonitrilligand jedoch um das Stickstoffatom ($\alpha_{\text{Ni-N}\equiv\text{C}}$) 170° abgewinkelt. Aus Sicht der Bindungsverhältnisse lässt sich dieser Unterschied nicht erklären. Jedoch verhindert der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe des Isonitrilliganden eine starke Abwinkelung, so dass die Abwinkelung des Acetonitrilliganden durch Packungseffekte induziert wird. Der Acetonitrilligand ist schwächer gebunden als der Isonitrilligand, da der Isonitrilligand den Acetonitrilligand verdrängen kann. Diese schwächere Bindung sollte daher auch leichter abzuwinkeln sein. In der Kristallstruktur befindet sich direkt am Acetonitrilligand ein weiteres Acetonitrilmolekül, dieses kann durch sterische Wechselwirkungen den Liganden zu einer Abwinkelung zwingen.

Die Stickstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung (ν_{NC}) des PP_3 -Komplexes Verbindung 2 ($[\text{Ni}(\text{PP}_3)(^t\text{BuNC})](\text{PF}_6)_2$) beträgt 2183 cm^{-1} und ist ca. 40 cm^{-1} größer als in freiem $^t\text{BuNC}$. Es handelt sich um einen nicht-klassischen Isonitrilkomplex.^[74,76] Während die Stickstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung (ν_{NC}) des NP_3 -Komplexes Verbindung 3 ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)(^t\text{BuNC})](\text{PF}_6)_2$) 2109 cm^{-1} beträgt und es sich damit um einen klassischen Isonitrilkomplex handelt.^[74,76] Der Wechsel von Phosphor auf Stickstoff im axialen Atom des Liganden ändert die elektronischen Eigenschaften drastisch, so dass aus einer Stärkung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung durch Koordination in Verbindung 2 eine Schwächung der Bindung bei Verbindung 3 wird. Aus den quantenmechanischen Rechnungen geht hervor, dass die π -Rückbindung der Isonitrilkomplexe etwas größer ist als bei den Carbonylkomplexen (0,1 e bzw. 0,09 e), aber in ihrer Größenordnung sehr ähnlich sind. Auch die Übereinstimmung

in den Parametern der Kristallstrukturen, siehe Kapitel 2.2.5.3, zwischen den Isonitrilliganden und Carbonylliganden bestätigt, dass *tert*-Butylisonitril ein strukturvalides Analogon zu Kohlenstoffmonoxid ist.

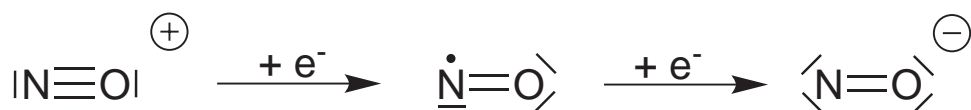


Abbildung 5.22.: Grenzstrukturen drei NO-Liganden unterschiedlicher Ladung.

Der NO-Ligand lässt sich in drei Grenzstrukturen unterschiedlicher Ladung definieren, siehe Abbildung 5.22. Da als Oxidationsmittel das Nitrosoniumtetrafluoroborat eingesetzt wurde, sollte es bei einem einfachen Ligandenaustausch um einen Nitrosoniumkomplex handeln^e. Es handelt sich bei Verbindung *20* jedoch um eine neutrale Verbindung und die Bindungsabstände sprechen für einen Nickel(II)-Komplex. Bei Verbindung *19* handelt es sich um eine monokationische Spezies mit einem Dianion. Die Bindungsabstände legen wiederum nahe, dass es sich um einen Nickel(II)-Komplex handelt. In beiden Komplexen sollte also NO als anionischer Ligand vorliegen. Die Rechnungen bestätigen diese Vermutung, es handelt sich also um einen Nitrosoliganden.

5.3.3.2. Packungseffekte

Neben dem Vergleich der Koordinationssphären der Komplexe lässt sich auch die Packung der Komplexe analysieren und vergleichen.

In Verbindung *10* wird die Analyse der Packungseffekte durch die starke Fehlordnung erschwert. Das Bromidanion lagert sich zwischen den Kationen an und bildet mit diesem kein Wasserstoffbrückennetzwerk aus. Dagegen finden sich mehrere Wasserstoffbrücken zu Lösungsmittelmolekülen (MeOH und Aceton). Kleine Anionen, wie Halogenide, eignen sich daher nicht für hochaufgelöste Kristallstrukturen. Durch ihre geringe Größe neigen sie dazu mehrere Positionen im Kristall zu besetzen. Die Konzentration der negativen Ladung auf einen kleinen Raum sorgt zusätzlich für ein starkes Wasserstoffbrückennetzwerk, so dass hierdurch Auswirkungen auf die (kondensierte) Fukuifunktion zu erwarten sind.

Auf der anderen Seite der Skala befindet sich das Tetraphenylboratanion. Dieses schirmt seine Ladung auf Grund seiner Größe gut ab, das Koordinationsnetzwerk wird von Wasserstoffbrücken zwischen Kohlenstoffatome geprägt. Die Größe des Anions ist für die Ermittlung von Fukuifunktionen von Nachteil, da aus den experimentellen Daten der Unterschied von einem Elektron bestimmt werden muss.

Das Hexafluorophosphatanion steht zwischen diesen beiden Extrema. Zum Einen ist die Lage des Anions wesentlich besser definiert als bei den Halogenidionen. Zum Anderen bildet

^e**Corrigendum:** Eine nachträgliche Analyse der beiden Datensätze deutet daraufhin, dass es sich bei den Nitrosoliganden eher um Cyanidoliganden handelt. Die Herkunft der Cyanidoliganden ist jedoch ungeklärt.

sich ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken mit dem Fluoratomen. Diese Eigenschaft kann sich negativ auf mögliche Änderungen in der Elektronendichte auswirken, da diese möglichst frei von äußeren Einflüssen (V_{ext}) sein soll. Hexafluorophosphat eignet sich von allen hier diskutierten Anionen am ehesten für Untersuchungen der Fukuifunktion.

Kristalle mit Tetraphenylborat als Anion haben eine von sterischen Einflüssen geprägte Packung, so dass das Anion je nach Packung unterhalb, oberhalb oder neben dem Kation im Kristall positioniert ist. Dies ist von Einflüssen kokristallisierter Lösungsmittelmoleküle abhängig. Im Gegensatz dazu koordinieren die anderen Anionen wie Hexafluorophosphat und Nitrat unterhalb des Kations in der Nähe der CH_2 -Gruppen, sofern diese Position nicht durch Lösungsmittelmoleküle abgeschirmt ist. Über das Anion ist dann ein weiteres Kation (von oben über die Phenylgruppen oder von unten über die CH_2 -Gruppen) und/oder ein Lösungsmittelmolekül mittels Wasserstoffbrücken gebunden. Es bildet sich dabei immer ein starkes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken aus. Diese Eigenschaft kann sich negativ auf mögliche Änderungen in der Elektronendichte auswirken, da diese möglichst frei von äußeren Einflüssen (V_{ext}) sein soll.

Für die Aufnahme von Weitwinkeldatensätze hoher Güte und anschließender Multipolverfeinerung eignen sich daher mittelgroße Anionen am ehesten. Sie bilden eine Kompromiss zwischen geringer Größe, also geringer Anzahl zusätzlicher Parameter für die Multipolverfeinerung, und geringen Einfluss auf das Kation. In diesen Untersuchungen wurde daher ein Weitwinkeldatensatz von Verbindung **11** aufgenommen.

5.3.4. Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit literaturbekannten NP_3 - und PP_3 -Komplexen

In der Datenbank CONQUEST des Cambridge Crystallographic Data Centres finden sich elf Strukturen von NP_3 -Nickel-Komplexen und acht Strukturen von PP_3 -Nickel-Komplexen.^[82] Einige dieser Strukturen wurden in Kapitel 2.2.5.3 mit einigen erhaltenen Kristallstrukturen verglichen. Im Folgenden werden auch die anderen in der Datenbank enthaltenen Strukturen mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen. Des Weiteren werden Daten ausgewählter Liganden, Nitrate-, Nitroso- und Perchloratoligand, mit Daten anderer Kristallstrukturen verglichen.

5.3.4.1. Vergleich der NP_3 -Komplexe

In Tabelle 5.18 sind die vergleichbaren Nickel- NP_3 -Komplexe mit den Bindungsparametern der ersten Koordinationssphäre um das Nickelzentrum dargestellt. Der Nickel(II)-Acetyl-Komplex $([\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Ac}]\text{BF}_4)^{[26]}$ wurde bereits in Kapitel 2.2.5.3 diskutiert. Der Nickel(0)- NP_3 -Komplex $([\text{Ni}(\text{NP}_3)])^{[210]}$ beinhaltet keinen fünften Liganden. Beide Komplexe wurden daher in diesem Vergleich ausgespart. Durch Symmetrieoperationen erzeugte Bindungsparameter

sind in Tabelle 5.18 nicht angegeben. Die Nummerierung der Phosphoratome erfolgt analog zu Kapitel 5.3.1 nach Größe des betreffenden Parameters, die Nummerierung ist nicht mit der Nummerierung in den Kristallstrukturen kongruent. Zusätzlich ist die Raumgruppe und die Güte des Kristalls durch den R1-Wert angegeben. Da bei vielen, insbesondere älteren Strukturdaten kein wR2-Wert angegeben wurde, wird dieser nicht aufgeführt.

Tabelle 5.18.: Vergleich ausgewählter Struktur- und Bindungsparameter der NP_3 -Strukturen vom CCDC.

Atome	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)Cl]PF ₆ ^[211]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)I] ^[212]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)COOEt]BPh ₄ ^[213]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)H]BF ₄ ^[83]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)SO ₂] ^[214]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)COMe]BPh ₄ ^[26]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)Me]BPh ₄ ^[81]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)SO ₃ Et]BF ₄ ^[201]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)(SnPh ₃)]BPh ₄ ^[215]
Ni ₁ -P ₁	219,4	225,52	224,3	220,7	224,79	226,57	221,62	227,8	227,4
Ni ₁ -P ₂	222,3	225,62	228,8	221,3		228,71	223,26	233,63	228,8
Ni ₁ -P ₃	229,9	229,21	234,1	219,7		230,82	224,91	232,78	230,2
Ni ₁ -N	196,5	225,84	213,0	206,3	231,56	231,0	210,87	207,06	216,8
Ni-L _{ax}	216,9	301,87	190	157,0	233,59	197,39	202,26	213,04	253,9
N-Ni-P ₁	86,03	84,04	86,2	88,1	83,75	83,65	86,58	86,79	84,67
N-Ni-P ₃	89,50	84,67	86,7	89,4		84,36	87,87	87,31	86,65
P ₁ -Ni-P ₂	114,01	115,53	113,8	119,5	118,83	113,82	117,12	113,73	115,95
P ₂ -Ni-P ₃	126,71	121,46	124,6	120,8		126,16	122,80	124,14	121,95
P ₁ -Ni-L _{ax}	89,40	92,70	87,4	83,0	96,25	92,07	91,18	91,33	93,56
P ₃ -Ni-L _{ax}	94,15	98,48	97,5	98,9		102,36	94,93	94,23	95,11
N-Ni-L _{ax}	178,21	176,28	174,0	171,1	180,00	173,89	178,01	178,03	179,26
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>Cc</i>	<i>C2</i> / <i>c</i>	<i>Cc</i>	<i>P6</i> ₃	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>I2</i> / <i>a</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
R1 [%]	9,3	6,5	6,8	7	3,7	9,4	6,1	7,8	8,8

Die Gemeinsamkeiten der Nickel-NP₃-Komplexe lässt sich aus den Bindungsparametern dargestellt in Tabelle 5.18 entnehmen. Die Komplexe besitzen alle eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Nickelzentrum. Das Nickelzentrum befindet sich immer leicht oberhalb der Ebene, die durch die drei Phosphoratome aufgespannt wird. Die Winkel zwischen Stickstoffatom und Phosphoratom ($\alpha_{\text{N-Ni-P}}$) betragen durchweg weniger als 90°, während die Winkel zwischen axialem Liganden und Phosphoratom ($\beta_{\text{L-ax-Ni-P}}$) in der Regel mehr als 90° betragen. Der herausragendste Unterschied zwischen allen Komplexen ist die Nickel-Stickstoff-Bindungslänge, sie beträgt von 196,5 pm – 231,6 pm. Das entspricht eine Differenz von 35 pm. Zum Einen spiegelt sich in dieser Bindungslänge die (formale) Oxidationsstufe des Metalls wieder, zum Anderen wirkt sich auch der *trans*-Einfluss des fünften Liganden auf die Bindungslänge aus. So findet sich bei niedrigen Oxidationsstufen des Metalls ([Ni(NP₃)I],

[Ni(NP₃)SO₂] eine recht große Bindungslänge, während bei hoher Oxidationsstufe und hartem Liganden ([Ni(NP₃)Cl]PF₆) die Bindungslänge am geringsten ist.

Eine Kristallstruktur von Verbindung **11** konnte schon von M. DI VAIRA und L. SACCONI erhalten werden^[211], diese Struktur wurde jedoch in Raumgruppe $P2_1/c$ aufgenommen. Die in dieser Arbeit aufgenommene Struktur besitzt die Raumgruppe $P\bar{1}$ und konnte in einem größeren Winkelbereich (θ) vermessen werden.

Die Bindungsabstände des Nickel(I)-Komplexes [Ni(NP₃)I] sind denen des in dieser Arbeit gemessenen Chlorido-Nickel(I)-Komplexes (Verbindung **17**) sehr ähnlich. Der Nickel(0)-Komplex [Ni(NP₃)SO₂] kristallisiert in der gleichen Raumgruppe $P6_3$ wie Verbindung **17** aus. Der SO₂-Ligand ist fehlgeordnet.

5.3.4.2. Vergleich der PP₃-Komplexe

In Tabelle 5.19 sind die vergleichbaren Nickel-PP₃-Komplexe mit den Bindungsparametern der ersten Koordinationssphäre um das Nickelzentrum dargestellt. Durch Symmetrieeoperationen erzeugte Bindungsparameter sind in Tabelle 5.19 nicht angegeben. Die Nummerierung der Phosphoratome erfolgt analog zu Kapitel 5.3.2 nach Größe des betreffenden Parameters, die Nummerierung ist nicht mit der Nummerierung in den Kristallstrukturen kongruent. Zusätzlich ist die Raumgruppe die Güte des Kristalls durch den R1-Wert angegeben. Der wR2-Wert ist nicht aufgeführt, da bei vielen insbesondere älteren Strukturdaten kein wR2-Wert angegeben ist.

Die PP₃-Komplexe haben hohe Gemeinsamkeiten untereinander. Die Übereinstimmung der Bindungsparameter lässt sich aus Tabelle 5.19 ablesen. Analog zu den NP₃-Komplexen befindet sich das Nickelzentrum oberhalb einer Ebene, die aus den drei äquatorialen Phosphoratomen gebildet wird. Dies wird durch die Winkel zwischen äquatorialen und axialen Liganden wiedergegeben. Der geringe Unterschied in der Nickel-Phosphor-Bindungslänge zum axialen Phosphoratom (214,4 pm – 218,7 pm) ist verwunderlich, da sich bei den NP₃-Komplexen in dieser Bindungslänge die größten Unterschiede fanden. Die relativ geringe Bindungslänge des axialen Phosphoratoms von 215,57 pm im Nickel(I)-Komplex [Ni(PP₃)ClO₄] lässt vermuten, dass es sich hier bei möglicherweise um einen Nickel(II)-Komplex handelt. Bei sterisch anspruchsvolleren Liganden müssen die Phenylgruppen des PP₃-Liganden dem fünften Liganden ausweichen. Dies resultiert in einer verlängerten Nickel-Phosphor-Bindung zu einem äquatorialen Phosphoratom und z. T. in einer stärkeren Abwinkelung der beiden axialen Liganden ($\alpha_{L_{ax}-Ni-P_{ax}}$). Auch der Unterschied in den Winkeln zwischen den äquatorialen Phosphoratomen ($\alpha_{P_{ax}-Ni-P_{ax}}$) ist hier größer. Ein solches Motiv findet sich im Trimethylphosphit- ([Ni(PP₃)P(OMe)₃]AsF₆) und im Pyridin-Komplex ([Ni(PP₃)Py](BF₄)₂) sowie im Nitro- (Verbindung **16**) und Formiatokomplex (Verbindung **8**).

Tabelle 5.19.: Vergleich ausgewählter Struktur- und Bindungsparameter der PP₃-Strukturen vom CCDC.

Atome	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃)P(OMe) ₃]AsF ₆ ^[216]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃)ClO ₄] ^[202]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃ CO)](BF ₄) ₂ ^[29]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃)]BPh ₄ ^[217]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃)SH]BPh ₄ ^[218]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)COMe]BPh ₄ ^[63]	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(PP ₃)Py](BF ₄) ₂ ^[219]
Ni ₁ –P ₁	227,5	221,4	224,5	226,6	223,4	225,1	227,7
Ni ₁ –P ₂	228,3	221,6	225,3	229,3	229,6	230,6	229,2
Ni ₁ –P ₃	241,6	222,5	226,0	230,7	229,8	232,2	241,6
Ni ₁ –P _{ax}	218,1	215,57	216,8	214,4	215,8	216,3	218,7
Ni–L _{ax}	213,7		178	254,8	225,7	240,3	195
P _{ax} –Ni–P ₁	84,20	87,10	85,4	84,4	84,83	84,74	82,7
P _{ax} –Ni–P ₃	86,28	88,25	86,2	86,1	85,47	85,79	85,7
P ₁ –Ni–P ₂	113,24	118,31	118,1	115,1	114,45	113,66	104,4
P ₂ –Ni–P ₃	122,84	121,30	120,8	123,8	124,81	123,8	140,4
P ₁ –Ni–L _{ax}	91,90		92,8	92,8	92,53	91,90	90,3
P ₃ –Ni–L _{ax}	97,04		95,5	96,9	97,11	97,42	106,1
P _{ax} –Ni–L _{ax}	175,84		178,2	177,2	177,34	176,58	167,9
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Cc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
R1 [%]	6,3	6	6,72	6,3	7,9	5,8	6,6

5.3.4.3. Vergleich ausgewählter Liganden

Neben den Halogenidokomplexen wurden auch Komplexe mit ungewöhnlichen Liganden erhalten. So lassen sich mittels CONQUEST nur zwei weitere Nickelkomplexe mit einem Nitrosoliganden finden. Nickelkomplexe mit Nitrato- oder Perchloratoliganden ließen sich nicht finden. Die Eigenschaften dieser Liganden werden im Folgenden mit ähnlichen, literaturbekannten Komplexen verglichen.

In Tabelle 5.20 sind neben den beiden unterschiedlichen Nitrosoliganden aus Verbindung **19** und dem Nitrosoligand aus Verbindung **20** auch die Daten zweier Vergleichskomplexe dargestellt^f. Es handelt sich dabei um einen Nickelkomplex ([Ni(N₃)(NO)(PPh₃)₂]^[220] und einen Cobaltkomplex ([(μ N^tBu₄)(NO)₄Co₄]^[221]. Die Strukturdaten des zweiten gefundenen Nitroso-Nickel-Komplexes konnten nicht ermittelt werden. Eine Besonderheit ist der Azido-Nitroso-Nickel-Komplex: Der Nitrosokomplex ist um das Stickstoffatom deutlich abgewinkelt. Die Abstände der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung sind sehr ähnlich und weichen nur um 0,7 pm voneinander ab. Der Nickel-Stickstoff-Abstand weicht weiter voneinander ab, aber der

^f**Corrigendum:** Eine nachträgliche Analyse der beiden Datensätze deutet daraufhin, dass es sich bei den Nitrosoliganden eher um Cyanidoliganden handelt. Die Herkunft der Cyanidoliganden ist jedoch ungeklärt.

Tabelle 5.20.: Vergleich ausgewählter Bindungsparameter der Nitrosokomplexe.

Atome	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₃)NO] ⁺ / Verb. 19	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NO) ₄] ²⁻ / Verb. 19	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(NP ₂)Cl(NO)] / Verb. 20	Länge [pm] / Winkel [°] [Ni(N ₃)(NO)(PPh ₃) ₂] ^[220]	Länge [pm] / Winkel [°] [(μ-N ⁺ Bu) ₄ (NO) ₄ Co ₄] ^[221]
M–N	184,3	188,6	184,3	169,3	164,6
N–O	116,2	116,0	116,6	116,7	116,2
M–N–O	179,1	178,9	176,4	152,9	175,0

Nickel-Stickstoff-Abstand der beiden Nitrosoliganden in den NP₃-Komplexen ist gleich. Die Bindungsverhältnisse des Nitrosoliganden werden in Kapitel 5.3.3.1 detailliert betrachtet.

In Verbindung 16 liegt der Nitratoligand einfach gebunden vor. Dies ist nach Recherche mit CONQUEST einzigartig, da in allen anderen Strukturen von Nitratokomplexen dieser über zwei Sauerstoffatome gebunden vorliegt. Durch die Bindung über ein zweites Sauerstoffatom liegt ein 20-VE-Komplex vor, daher liegt der Nitratoligand in Verbindung 16 einfach gebunden vor. Die Unterschiede der Nitritoliganden mit freiem Nitrat sind gering. In allen Fällen bildet sich eine trigonal-planare Struktur um das Stickstoffatom mit Winkeln um 120°. Auch der Sauerstoff-Stickstoff-Abstand ändert sich nicht signifikant und beträgt 124(2) pm. Diese Bindungsparameter werden von einem Mononitrato-Cobalt(II)-Komplex bestätigt, der den Nitratokomplex über zwei Sauerstoffatome gebunden hat.^[222]

Der in Verbindung 21 vorliegende verbrückte Perchloratoligand ist in zweierlei Hinsicht besonders. Zum Einen sind Nickel-Perchlorat-Komplexe bislang nicht bekannt, zum Anderen verbrückt der Perchloratligand zwei Nickelzentren über zwei Sauerstoffatome. Als Vergleich wurde ein mehrkerniger Cobaltkomplex gewählt, der neben freien Perchloratanionen, über einen zentralen Perchloratliganden verfügt, der an vier Cobaltzentren gebunden ist.^[223] Die Sauerstoff-Chlor-Bindungen der verbrückenden Sauerstoffatome sind mit 146,5 pm – 147,9 pm kürzer als die anderen Sauerstoff-Chlorbindungen mit 154,3 pm – 155,3 pm. Diese Bindungsverkürzung findet sich auch im Vergleichskomplex bei dem Perchloratliganden im Vergleich mit freiem Perchlorat.

5.4. Vergleich der unterschiedlichen Oxidationsstufen

Um die Zulässigkeit einer Untersuchung der Elektronendichte mithilfe der reduzierten Fukui-funktion zu bestimmen, sollen zunächst die Bindungslängen und -winkel von Verbindung 17

mit denen von Verbindung **11** verglichen werden. Anschließend sollen die elektronischen Eigenschaften aus den Röntgenbeugungsexperimenten verglichen werden. Um die Analyse auf weitere Oxidationsstufen zu erweitern, wurden auch quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen werden sollen und so den Bereich der Oxidationsstufen erweitern. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem GAUSSIAN09-Programmpaket durchgeführt unter Verwendung des BP86-Funktionals und den cc-pVTZ-Basissätzen.^[100-102] Zum Vergleich wurden auch Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz cc-pVQZ durchgeführt, diese stellten sich als (nahezu) identisch heraus. Es wurde die erst genannte Funktional-Basissatz-Kombination verwendet, da hierbei eine geringere Rechenleistung nötig ist.

Experimentell konnten ein Nickel(I)- und ein Nickel(II)-Komplex erhalten werden. In den theoretischen Rechnungen wurden Komplexe mit den formalen Oxidationsstufen Nickel(0) bis Nickel(IV) berechnet.

Durch die Vollbesetzung des d_{z^2} -Orbitals im Nickel(0)-Komplex erfolgt eine weitere Aufweitung der Nickel-Stickstoff-Bindung und eine starke Aufweitung der Nickel-Chlor-Bindung, so dass die ursprünglich trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre nicht erhalten bleibt. PP_3 -Komplexe können bei der Reduktion zu Nickel(0) dimerisieren, siehe Kapitel 5.2.2.2. Die Struktur eines trigonal-bipyramidalen Nickel(0)-Komplexes ist instabil und der Komplex ist experimentell nicht zugänglich.

Die Optimierung des Nickel(IV)-Komplexes in theoretischen Rechnungen führte zur Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eines Phenylrings, so dass hier die trigonal-bipyramidale Anordnung nicht erhalten bleibt. Ein Chlorido- NP_3 -Nickel(IV)-Komplex konnte unter Erhalt der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre nicht optimiert werden. Auf Grund der hohen Oxidationsstufe und des damit verbundenen hohen elektrochemischen Potentials eines Nickel(IV)-Komplexes ist dieser experimentell nicht zugänglich.

Für die Betrachtungen der reduzierten Fukuifunktionen und den Analysen nach QTAIM müssen die Änderungen der Geometrie möglichst gering sein. Während die Nickel(I)-, Nickel(II)- und Nickel(III)-Komplexe eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um Nickelzentrum haben, besitzen weder der Nickel(0)- noch der Nickel(IV)-Komplex eine solche Koordinationssphäre. Die Geometrien dieser beiden Komplexe sind daher nicht mit den Geometrien der ersten Komplexe vergleichbar. Zusätzlich zu den z. T. auch experimentell bestimmten Chlorido- NP_3 -Komplexen wurden auch Bromido- NP_3 -Komplexe und Chlorido- PP_3 -Komplexe in den drei zu betrachtenden Oxidationsstufen berechnet und verglichen.

5.4.1. Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen Nickel(I), Nickel(II) und Nickel(III)

Die Indizierung und Sortierung erfolgt analog zu Kapitel 5.3.1. Verglichen werden die Parameter der Einkristallstrukturen beider oben genannten Verbindungen (**17** und **11**), sowie

die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Parameter der Komplexe $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^+$ und $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^{2+}$. In jeweils einer zweiten Tabelle werden die Parameter der quantenchemisch berechneten Komplexe dargestellt.

5.4.1.1. Bindungslängen

Aus den in Tabelle 5.21 dargestellten Bindungslängen der Chlorido- NP_3 -Komplexe lässt sich entnehmen, dass die quantenchemischen Rechnungen recht gut die gemessenen Strukturen der Komplexe wiedergeben. Einzig der Nickel-Stickstoff-Abstand ist in den Rechnungen signifikant länger als in den Kristallstruktur gemessen.

Tabelle 5.21.: Ausgewählte Bindungslängen der Chlorido- NP_3 -Komplexe im Vergleich.

Atome	Länge [pm] Verbindung 17 $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$	Länge [pm] Verbindung 11 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^+$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^{2+}$
Ni–P ₁	224,78(6)	222,89(3)	226,50	231,01	230,27
Ni–P ₂	224,78(6)	228,55(3)	226,52	231,95	234,35
Ni–P ₃	224,78(6)	229,33(3)	226,71	232,15	236,00
Ni–N	232,4(6)	200,56(9)	250,10	204,91	208,51
Ni–Cl	247,9(1)	221,09(3)	241,97	222,74	218,25

Um die experimentellen Daten in einem weiteren Kontext betrachten zu können, wurden auch Bromido- NP_3 -Komplexe und Chlorido- PP_3 -Komplexe berechnet. Die ausgewählten Bindungslängen sind in Tabelle 5.22 dargestellt. Die Bindungslängen der Nickel(II)-Komplexe

Tabelle 5.22.: Ausgewählte Bindungslängen der gemessenen und berechneten Bromido- NP_3 -Chlorido- PP_3 -Komplexe im Vergleich.

Atome	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Br}]$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Br}]^+$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{NP}_3)\text{Br}]^{2+}$	Länge [pm] Verbindung 10 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Br}]^+$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^+$	Länge [pm] Berechnung von $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^{2+}$	Länge [pm] Verbindung 14 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^+$
Ni–P ₁	226,41	230,20	232,20	222,7(2)	231,36	232,27	235,55	226,6(1)
Ni–P ₂	227,40	231,69	235,52	225,0(2)	231,79	232,92	237,08	227,2(1)
Ni–P ₃	227,82	232,72	235,72	227,7(2)	231,99	233,19	237,94	229,9(1)
Ni–N,P _{ax}	245,61	205,80	208,70	200,8(4)	219,76	214,43	219,29	215,2(1)
Ni–Br,Cl	259,01	237,62	232,35	237,1(1)	247,89	224,73	219,19	224,1(1)

stimmen gut mit den in den Kristallen gemessenen Daten überein, siehe auch Kapitel 5.2.1.1 und Kapitel 5.2.1.5. Die größte Abweichung zwischen Theorie und Experiment findet sich im Nickel-Stickstoff-Abstand in $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Br}]^+$, die Abweichung beträgt 5 pm. Die Änderung der Oxidationsstufe wirkt sich insbesondere auf die axialen Liganden aus. Der Nickel-Halogenido-Abstand nimmt mit zunehmender Oxidationsstufe ab und der Nickel-Stickstoff-Abstand nimmt von Nickel(I) zu Nickel(II) drastisch ab. Die weitere Oxidation von Nickel(II)

zu Nickel(III) führt zu deutlich geringeren Änderungen der Bindungslängen. Die Änderungen der Geometrie mit der (formalen) Oxidationsstufe des Metallzentrums führt zu einer anderen Verteilung der Elektronendichte. Effekte, die durch die Änderung der Elektronenzahl (Oxidation / Reduktion) erfolgen, können durch Änderung der Geometrie kompensiert werden. Für die Auswertungen hinsichtlich der QTAIM oder einer Fukui-Funktion muss daher die Änderung der Geometrie berücksichtigt werden und die Atomkoordinaten entsprechend transformiert werden.

5.4.1.2. Bindungswinkel

Analog zu den Bindungslängen sind die Bindungswinkel der gemessenen und berechneten Chlorido-NP₃-Komplexe in Tabelle 5.23 abgebildet. Bei den Bindungswinkeln stellt der Kom-

Tabelle 5.23.: Ausgewählte Bindungswinkel der Chlorido-NP₃-Komplexe im Vergleich.

Atome (X-Ni-Y)	Winkel [°] Verbindung 17 [Ni ^I (NP ₃)Cl]	Winkel [°] Verbindung 11 [Ni(NP ₃)Cl]PF ₆	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^I (NP ₃)Cl]	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{II} (NP ₃)Cl] ⁺	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{III} (NP ₃)Cl] ²⁺
N/P ₁	82,94(3)	87,31(3)	81,48	87,53	87,42
N/P ₂	82,94(3)	87,42(3)	81,53	87,60	87,46
N/P ₃	82,94(3)	88,03(3)	81,87	87,64	88,56
P ₁ /P ₂	118,51(1)	110,27(1)	116,41	117,94	106,65
P ₁ /P ₃	118,51(1)	122,09(1)	117,01	120,62	111,18
P ₂ /P ₃	118,51(1)	127,12(1)	120,33	120,91	141,65
P ₁ /Cl	97,06(3)	88,87(1)	97,94	91,80	86,44
P ₂ /Cl	97,06(3)	93,53(1)	98,17	92,53	95,22
P ₃ /Cl	97,06(3)	95,34(2)	98,99	92,92	96,89
N/Cl	180,000	176,63(2)	179,42	179,30	172,95

plex 17 eine Besonderheit dar. Auf Grund seiner Symmetrie gibt es in der ersten Koordinationssphäre um das Nickelzentrum vier verschiedene Winkel. Alle anderen Winkel sind durch die dreizählige Symmetrie bedingt. Aus dem gleichen Grund beträgt der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden genau 180°. Da die Abweichungen der Bindungsabstände zwischen den theoretischen und experimentellen Daten gering sind, sind auch die Abweichungen der Bindungswinkel gering.

Analog zu den Bindungslängen sind in Tabelle 5.24 die Winkel der gemessenen und berechneten Bromido-NP₃-Komplexe und Chlorido-PP₃-Komplexe abgebildet. Auch die Bindungslängen und -winkel der Nickel(II)-Komplexen stimmen gut mit den in den Kristallen gemessenen Daten überein. Die starken Änderungen der Bindungslängen zwischen Nickel(I) und Nickel(II) finden ihre Entsprechung in Änderungen der Bindungswinkel.

Tabelle 5.24.: Ausgewählte Bindungswinkel der gemessenen und berechneten Bromido-NP₃-Chlorido-PP₃-Komplexe im Vergleich.

Atome (X-Ni-Y)	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^I (NP ₃)Br]	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{II} (NP ₃)Br] ⁺	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{III} (NP ₃)Br] ²⁺	Winkel [°] Verbindung 10 [Ni(NP ₃)Br]Br	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^I (PP ₃)Cl]	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{II} (PP ₃)Cl] ⁺	Winkel [°] Berechnung von [Ni ^{III} (PP ₃)Cl] ²⁺	Winkel [°] Verbindung 14 [Ni(PP ₃)Cl]PF ₆
N,P _{ax} /P ₁	82,29	87,64	87,32	87,2(1)	85,73	85,69	85,03	84,65(4)
N,P _{ax} /P ₂	82,35	87,68	87,46	87,5(1)	86,32	85,82	85,16	85,50(4)
N,P _{ax} /P ₃	82,78	87,69	88,23	87,7(1)	86,46	85,91	87,02	86,13(4)
P ₁ /P ₂	114,39	117,38	109,38	117,70(6)	115,60	118,31	108,26	116,10(3)
P ₁ /P ₃	119,00	120,78	110,39	117,85(6)	117,16	118,62	110,11	118,39(4)
P ₂ /P ₃	121,53	121,35	139,68	123,88(6)	125,90	121,48	139,72	123,62(4)
P ₁ /Br,Cl	96,78	91,39	89,35	91,30(4)	90,62	93,46	92,71	94,06(4)
P ₂ /Br,Cl	96,78	92,44	93,02	91,71(4)	93,71	94,36	94,46	94,24(4)
P ₃ /Br,Cl	99,15	93,20	95,83	94,70(4)	97,55	94,78	96,91	95,42(4)
N,P _{ax} /Br,Cl	178,07	178,93	175,46	177,8(1)	175,60	179,29	175,96	178,43(4)

5.4.1.3. Zusammenfassung der Bindungslängen und -winkel im Vergleich

In den Bindungslängen und -winkel finden sich die größten Unterschiede zwischen den Oxidationsstufen I und II. Diese zeigt sich in der Änderung der Winkel zwischen dem axialen und den äquatorialen Liganden der Chelatliganden. Im Nickel(I)-Komplex sind sie geringer als im Nickel(II)-Komplex, so dass das Nickelzentrum stärker aus der Ebene der drei Phosphoratome herausgehoben ist. Die größeren Phosphor-Nickel-Ligand-Winkel beim Nickel(I)-Komplex bestätigen diesen Eindruck. So scheint eine starke Abstoßung vom Stickstoffliganden möglich, da die Nickel-Stickstoff-Bindungslänge von Nickel(I) zu Nickel(II) besonders stark abnimmt. Dies ist plausibel, da bei der Reduktion von Nickel(II) zu Nickel(I) formal das d_{z^2} -Orbital populiert wird und so eine Abstoßung der beiden axialen Liganden induziert wird.

Bei der Oxidation eines Nickel(II)- zu einem Nickel(III)-Komplex weichen die äquatorialen Phosphoratome der ideal-trigonalen Anordnung in Richtung einer T-förmigen Anordnung aus. Auch dies lässt sich durch die Betrachtung der MOs ableiten, da die Liganden dem formal einfach besetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ausweichen.

Diese Änderungen der Geometrie lassen sich aus dem WALSH-Diagramm ableiten, welches in Abbildung 5.23 gezeigt ist. So steigt die relative Energie des d_{z^2} -Orbitals kontinuierlich an. Da es aber schon im Falle des Nickel(II)-Komplexes (d^8 -Konfiguration) unbesetzt ist, sinkt die axiale, elektronische Repulsion. Dies wird von den Bindungsparametern bestätigt. Eine weitere entscheidende Rolle spielt das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, welches bei der Oxidation von Nickel(II) von einer Vollbesetzung zu einer Halbbesetzung wechselt, dies zieht die oben genannte Geometrieänderung nach sich.

Die aus quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Geometrien geben die gemessenen Koordinationsphären genügend genau wieder.

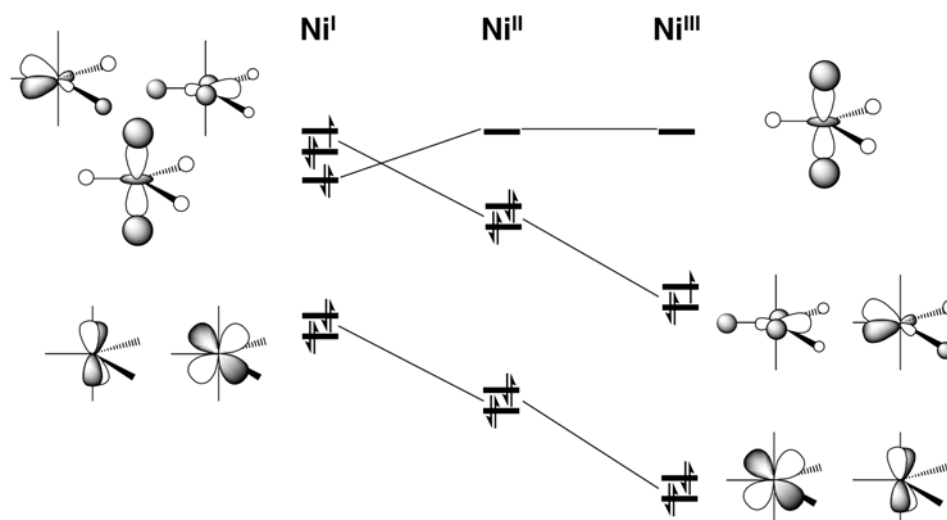


Abbildung 5.23.: WALSH-Diagramm der Nickelkomplexe.

Von links nach rechts steigt die Oxidationsstufe beginnend mit Nickel(I) bis zu Nickel(III) an.

5.4.2. Ladungsanalysen nach R. S. MULLIKEN und J. CIOSLOWSKI

Eine Möglichkeit zur Analyse der Ladungsverteilung und insbesondere der Änderung der Ladungsverteilung ist die Analyse von Ladungsdichten, wie z. B. MULLIKEN-Ladungen, APT-Ladungen.^[198,224–226]

MULLIKEN-Ladungen lassen sich aus einer MULLIKEN-Populationsanalyse gewinnen und damit die partiellen Atomladungen abschätzen. Die Populationsanalyse betrachtet die Besetzung der MOs (aus den linear-kombinierten Atomorbitalen) an den Atomen und gewinnt aus diesen die Ladungen. In der Tabelle 5.25 sind die MULLIKEN-Ladungen der berechneten Komplexe dargestellt. Während bei den meisten Atomen in der ersten Koordinationssphäre zwischen

Tabelle 5.25.: MULLIKEN-Ladungen der berechneten NP₃-Komplexe und PP₃-Komplexe.

Verbindung	Ni	N _{ax} /P _{ax}	Cl _{ax} /Br _{ax}	∅P _{eq}	
Ni(NP ₃)Cl	Ni ^I	0,034	-0,127	-0,513	0,206
	Ni ^{II}	-0,030	-0,154	-0,334	0,271
	Ni ^{III}	0,059	-0,174	-0,270	0,295
Ni(NP ₃)Br	Ni ^I	0,054	-0,126	-0,559	0,206
	Ni ^{II}	-0,048	-0,153	-0,314	0,265
	Ni ^{III}	0,039	-0,174	-0,213	0,283
Ni(PP ₃)Cl	Ni ^I	0,081	0,292	-0,518	0,234
	Ni ^{II}	-0,086	0,320	-0,381	0,272
	Ni ^{III}	0,036	0,359	-0,316	0,303

den unterschiedlichen Oxidationsstufen nur geringe Unterschiede zu finden sind ($\sim 0,050$), führt die Oxidation des Nickel(I)-Komplexes zu einer starken Ladungsverringerung am Halogenidoliganden ($\sim 0,200$). Diese Ladungsveränderung findet sich in allen drei untersuchten

Komplexsystemen, aber an keinem anderen Liganden und auch nur bei der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II). Interessanterweise nimmt die negative partielle Ladung am axialen Stickstoffatom mit steigender Oxidationszahl zu, während die partielle Ladung am axialen Phosphoratom abnimmt.

Eine weitere Möglichkeit die partielle Ladung eines Atoms in einem Molekül zu beschreiben ist die Auswertung des atomaren polaren Tensors (APT) nach J. CIOSŁOWSKI.^[225,226] So lassen sich Ladungen aus der Verteilung der Elektronendichte erhalten. Diese APT-Ladungen sind in Tabelle 5.26 abgebildet. Auch bei den APT-Ladungen findet sich ein großer Ladungsun-

Tabelle 5.26.: APT-Ladungen der berechneten NP_3 -Komplexe und PP_3 -Komplexe.

Verbindung		Ni	$N_{\text{ax}}/P_{\text{ax}}$	$\text{Cl}_{\text{ax}}/\text{Br}_{\text{ax}}$	$\varnothing P_{\text{eq}}$
$\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}$	Ni^{I}	-0,220	-0,493	-0,615	0,970
	Ni^{II}	0,097	-0,107	-0,159	0,893
	Ni^{III}	0,015	-0,138	-0,147	1,136
$\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}$	Ni^{I}	-0,222	-0,493	-0,604	0,942
	Ni^{II}	0,037	-0,116	-0,136	0,900
	Ni^{III}	0,002	-0,125	-0,092	1,125
$\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}$	Ni^{I}	-0,345	0,674	-0,605	0,876
	Ni^{II}	-0,320	1,159	-0,298	0,925
	Ni^{III}	-0,266	1,010	-0,247	1,134

terschied an den Halogenidoliganden bei der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II). Jedoch betrifft diese Änderung bei Betrachtung der APT-Ladungen alle axialen Atome, also auch das Nickelzentrum und den Stickstoff- bzw. Phosphorliganden. Die Phosphoratom tragen in dieser Betrachtung deutlich geringere Ladungen (positivere Werte) als bei den MULLIKEN-Ladungen.

5.4.3. Multipolverfeinerung

JAN-PETER KLÖCKNER beschäftigt sich in seiner Arbeit mit der Anwendung der Multipolverfeinerung auf Kristalldaten hinsichtlich der Erstellung einer (kondensierten) Fukuifunktion und Auswertungen nach der QTAIM. In seiner Diplomarbeit hat er dazu versucht Cobalt-Salophen-Komplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen darzustellen und deren Elektronendichte zu analysieren.^[200] Die Aufnahme eines Weitwinkeldatensatzes von Verbindung **17** und von Verbindung **11** ermöglichte ihm die Anfertigung einer Multipolverfeinerung und die Erstellung hochauflöster Elektronendichtekarten. Aus diesen Daten konnte er eine kondensierte Fukuifunktion berechnen, die in Kapitel 5.4.4 dargestellt ist.

In Abbildung 5.24 sind mehrere Höhenlinienkarten aus den Multipolverfeinerungen der Verbindungen **17** ($[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$) und **11** ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) dargestellt. Die Betrachtungsebene der Höhenlinienkarten ist in Abbildung 5.24d und 5.24h schematisch dargestellt, dabei sind Dichtezunahmen blau und Dichteabnahmen rot eingefärbt. Atome, die die Ebene definieren, sind

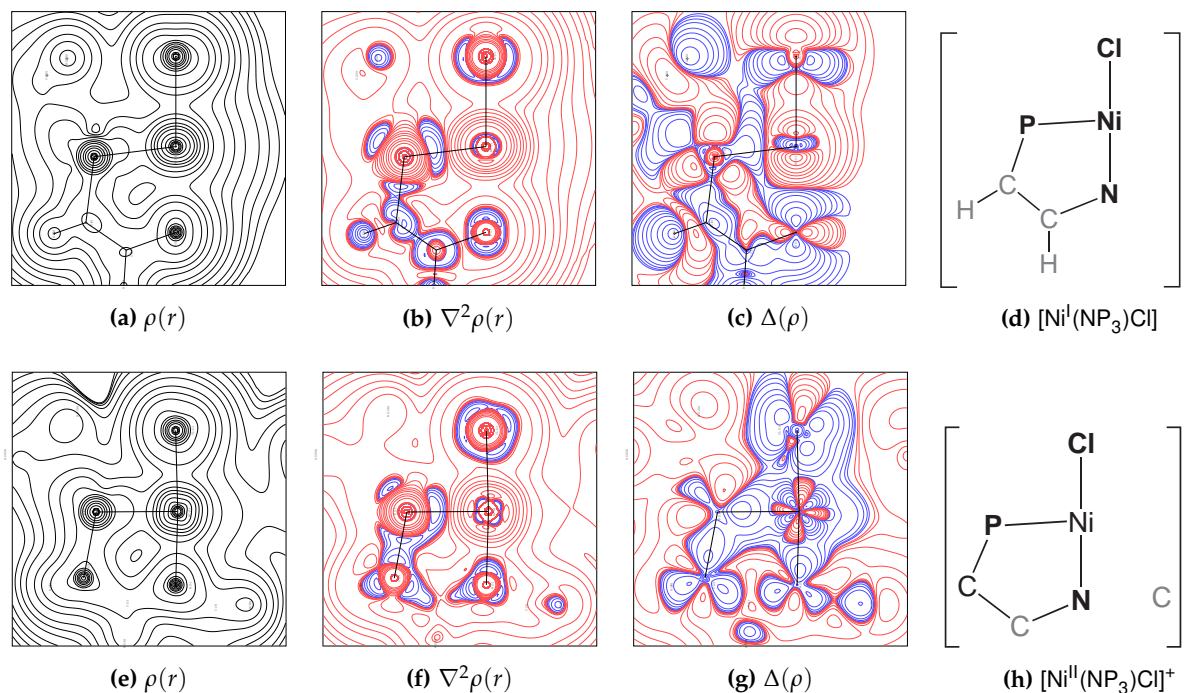


Abbildung 5.24.: Analysen der Elektronendichte von Verbindung **17** ($[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$) (a – c) und von Verbindung **11** ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) (e–g) gewonnen aus der Multipolverfeinerung beider Komplexe.

Legende: **a / e:** $\rho(r)$, Elektronendichte; **b / f:** $\nabla^2\rho(r)$, zweite Ableitung der Elektronendichte; **c / g:** $\Delta(\rho)$, Deformationsdichte; **d / h:** Schema der dargestellten Ebene.

fett dargestellt und Atome, die nur z. T. in dieser Ebene liegen und daher nur angeschnitten sind, sind **grau** dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Schnitt aus einer Ebene bestehend aus Chloratom, äquatorialem Phosphoratom und Stickstoffatom.

Jeweils die linke Abbildung (5.24a / 5.24e) stellt die Elektronendichte aus der Multipolverfeinerung dar. In der Mitte (5.24f / 5.24f) sind die zweiten Ableitungen der Elektronendichte nach dem Ort dargestellt. Die Deformationsdichte, die Differenz zwischen der Elektronendichte aus der Monopol-Verfeinerung und der Multipol-Verfeinerung ist in den rechten Abbildungen (5.24c / 5.24g) dargestellt.

Die Höhenlinienkarten der Elektronendichte geben insbesondere Gesamtelektronenzahl des jeweiligen Atom wieder. Deutlich zu erkennen ist auch die Konzentration der Elektronendichte an den Kernorten. Mögliche BCPs lassen sich aus der Karte abschätzen.

Die Höhenlinienkarte der zweiten Ableitung der Elektronendichte, also die Karte des Laplace-Operators oder der Spur der Hessematrix, visualisiert die Änderung der Elektronendichte. An Hand derer sich die Änderung der Elektronendichte beobachten lässt, die besonders groß im Bereich der Valenzelektronendichte ist. Ein solches Verhalten wird erwartet, so dass die beiden Karten die Güte der Multipolverfeinerung bestätigen.

Die Deformationsdichtekarten (Abbildungen 5.24c und 5.24g) zeigt die Zunahme (blau) an Elektronendichte durch das Multipolmodell entlang der Bindungen (abgesehen vom Nickelzentrum) und einer Abnahme (rot) an den Rändern. Besonders stark sind dabei die Änderungen am Nickelzentrum: Am Nickelatom nimmt die Elektronendichte entlang der Bindung durch die Multipolverfeinerung ab. Durch die Multipolverfeinerung wird die Elektronendichte der Valenzelektronen angepasst. Diese Anpassung sind bei Abweichungen von der Kugelsymmetrie am größten und daher insbesondere am Nickelzentrum zu finden. Durch Besetzung solcher Orbitale besetzt, die nicht mit den Ligandorbitalen den gleichen Raum einnehmen, kann die Energie des Systems (Abstoßung der Elektronen) minimiert werden. Die Einkristallstrukturanalyse kann jedoch nicht die MOs abbilden, da diese keine Observablen sind im Gegensatz zur Elektronendichte.

5.4.4. Reduzierte und kondensierte Fukuifunktion

In Abbildung 5.25 sind Isoflächen der reduzierten Fukuifunktion zwischen Nickel(I) und Nickel(II) dargestellt, dabei sind die Isoflächen aus den quantenmechanischen Rechnungen in Abbildung 5.25a und die Isoflächen aus den experimentellen Daten in Abbildung 5.25b dargestellt. Die experimentellen Daten wurden dabei freundlicherweise von JAN-PETER KLÖCKNER aus den von ihm durchgeführten Multipolverfeinerungen, siehe Kapitel 5.4.3, zur Verfügung gestellt.

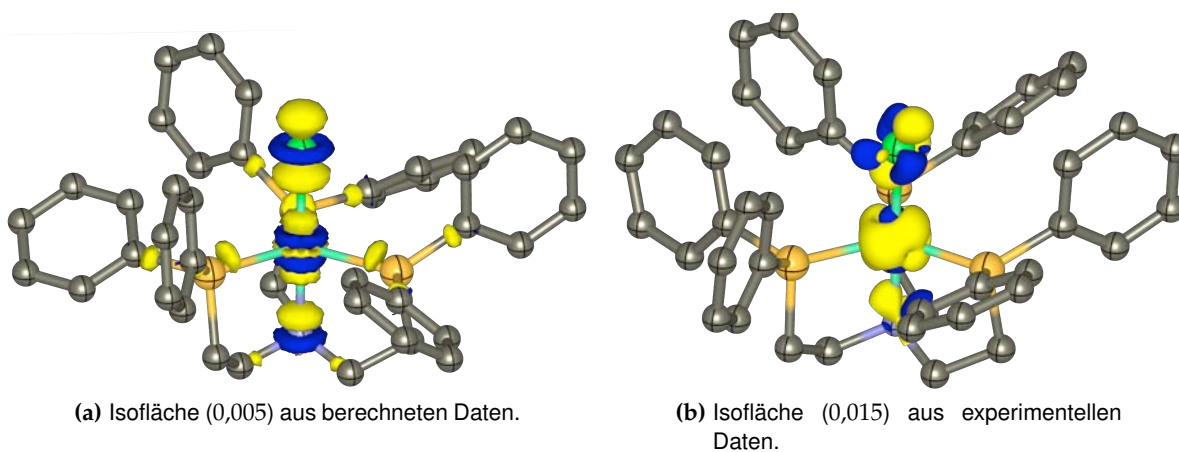


Abbildung 5.25.: Isoflächen der reduzierten Fukuifunktion aus der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) der $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexe. Flächen steigender Elektronendichte sind blau dargestellt, Flächen sinkender Elektronendichte gelb dargestellt. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgelassen.

Diese Isoflächen (Flächen gleicher Dichte) stellen die kondensierte Fukuifunktion dar und damit die Änderung der Elektronendichte dar. Betrachtet ist nur die reduzierte Fukuifunktion zwischen Nickel(I) und Nickel(II) am Komplex $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$, dabei werden die Atomkoordinaten der einen Geometrie auf die andere Geometrie projiziert (bzw. reduziert). Wie bei den vorhergehenden Betrachtungen der Ladungen nach MULLIKEN und APT findet bei der

Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) die größte Änderung an den axialen Liganden und Metallzentrum statt. Es scheint jedoch die Änderung vom Stickstoffatom über das Nickelatom zum Chloratom anzusteigen.

Der Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Daten und den aus Rechnungen erhaltenen Daten zeigt Unterschiede im Detail auf. Während die Fukuifunktion aus den berechneten Daten eher ringförmige Isoflächen bildet, bilden sich bei der Fukuifunktion aus experimentellen Daten hantelförmige Isoflächen. Die Kernaussage, dass die größte Änderung an den axialen Liganden und am Metallzentrum stattfindet, wird durch die experimentellen Ergebnisse gestützt.

Um eine weitere Analyse durchzuführen, wurden aus den Rechnungen Atomladungen extrahiert und daraus eine Fukuifunktion kondensiert, so dass sich numerische Werte für die Atome ergeben. Diese Werte sind in Abbildung 5.26 abgebildet und beinhalten die Werte der kondensierten Fukuifunktion des Nickelzentrums und der ersten Ligandensphäre an $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexen unterschiedlicher Oxidationsstufe.

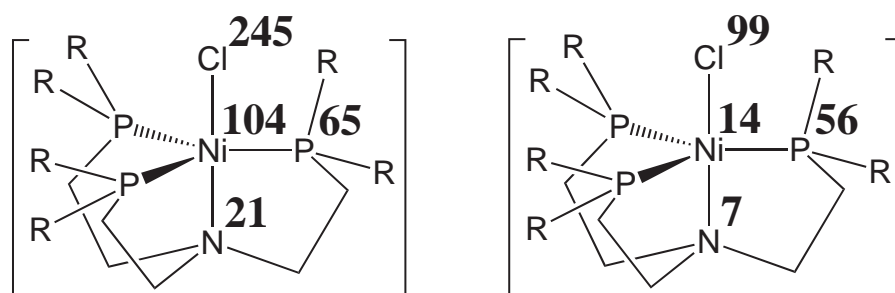


Abbildung 5.26.: Werte der kondensierten Fukuifunktion aus den Rechnungen an $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ $[10 \cdot 10^{-3}]$.
links: Differenz von Nickel(II) zu Nickel(I); rechts: Differenz von Nickel(III) zu Nickel(II).

Die linke Abbildung zeigt dabei die Veränderungen zwischen Nickel(I) und Nickel(II), die rechte Abbildung zeigt die Unterschiede zwischen Nickel(II) und Nickel(III). Die Werte stellen ein differenzierteres Bild dar als die Darstellung der Isoflächen. Wie schon aus der graphischen Darstellung zu entnehmen, fällt der Hauptteil der Änderung der Elektronendichte zwischen Nickel(I) und Nickel(II) auf das Chloratom, gefolgt vom Nickelatom, dem Stickstoffatom und den Phosphoratomen (als Summe dargestellt). Auch bei der weiteren Oxidation zu Nickel(III) wird im Wesentlichen die Elektronendichte des Chloridoliganden geändert und nicht die Elektronendichte des Nickelzentrums oder des äquatorialen Phosphoratom. Die größte Änderung der Elektronendichte bei beiden Oxidationsschritten erfolgt am Chloridoliganden.

Dies steht im Widerspruch zur Vorstellung, demnach die Änderung der formalen Oxidationsstufe am Metallzentrum oder einem nicht-unschuldigen Liganden zu verorten sein müsste. Die Analyse der kondensierten Fukuifunktion legt jedoch nahe, dass die Oxidation in beiden Oxidationsstufen hauptsächlich am Chloridoliganden erfolgt. Chloridoliganden zählen jedoch zu den harten, unschuldigen Liganden, die nur schwer polarisiert werden können und

keinen Ligandeneffekt zweiter Ordnung auf das Metallzentrum ausüben. Der Chloridoligand in einem NP_3 -Komplex verhält sich daher nicht klassisch.

5.4.5. Analyse der Elektronendichte nach der QTAIM

Die Analyse der Elektronendichte nach der QTAIM ermöglicht eine Einteilung des Raumes und Aufteilung auf die einzelnen Atome des Gesamtmoleküls. So grenzen die BCPs einzelnen gebundenen Atome von einander ab und für jedes Atom lässt sich so ein eigenes Bassin definieren.

Da sich bei den Oxidationsschritten der Nickelkomplexe vornehmlich die axialen Liganden ändern, ist die Analyse der BCPs der axialen Liganden von großem Interesse. In Tabelle 5.27 sind die Abstände der BCPs von den jeweiligen Atomen und die Elektronendichte am jeweiligen BCP angegeben. Zusätzlich zu den geometrieoptimierten Strukturen wurden auch Rech-

Tabelle 5.27.: Position und Elektronendichte der bindungskritischen Punkte (BCP) der axialen Liganden der $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexe.
Auf der Geometrie des Ni^{II} -Komplexes basierende Rechnungen sind mit SPE bezeichnet. Links ist der BCP zwischen Nickel und Chlor definiert, rechts der BCP zwischen Nickel und Stickstoff.

	d_{Ni} [pm]	d_{Cl} [pm]	ρ_{BCP} [10^{-2}]	d_{Ni} [pm]	d_{N} [pm]	ρ_{BCP} [10^{-2}]
Ni^{I}	106,56	135,41	4,132	116,52	133,58	2,739
Ni^{II}	98,48	124,26	7,802	94,70	110,21	7,771
Ni^{III}	99,02	119,23	8,722	97,78	110,73	7,579
SPE- Ni^{I}	99,67	123,07	7,380	96,69	108,22	7,482
SPE- Ni^{III}	99,92	122,82	8,029	96,05	108,86	8,133

nungen auf Basis der Nickel(II)-Geometrie mit anderer Elektronenkonfiguration durchgeführt (SPE). Die geometrieoptimierten Daten geben die sich ändernden Bindungslängen deutlich wieder. Mit der Änderung der Bindungslänge wandert auch der BCP mit. Werden die Abstände zum BCP jedoch zueinander ins Verhältnis gesetzt, ergeben sich geringe Unterschiede. Der Nickel-Chlor-BCP befindet sich etwa zu 45 % auf der Nickel-Chlor-Bindung, ist also zum elektropositiveren Nickelatom verschoben. Der Nickel-Stickstoff-BCP befindet sich bei etwa 43 % auf der Nickel-Stickstoff-Bindung. Die Elektronendichte ist beim geometrieoptimierten Nickel(I)-Komplex deutlich geringer, dies ist der größeren Bindungslänge geschuldet. Die gleiche Elektronendichte muss auf eine längere Bindung verteilt werden, dies wird im Vergleich mit der SPE-Nickel(I)-Rechnung deutlich. Interessanterweise steigt die Elektronendichte des BCP mit der Oxidationsstufe des Nickelzentrums. Da die Gesamtladungsdichte des Systems mit steigender Oxidationszahl abnimmt, sollte auch die Elektronendichte abnehmen. Die Änderungen sind einerseits recht gering und andererseits kann die fehlende Elektronendichte durch andere Effekte, wie Mesomerie, kompensiert werden. Dies spricht wiederum für die Tatsache, dass die größte Änderung am Chloratom stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit ist die Einteilung der Atome in Bassins. Diese Bassins sind abgegrenzt durch die BCPs und RCPs und beschreiben die Ladungswolke um den Atomkern. Durch die QTAIM lässt sich diese Ladungswolke definieren und die Gesamtladung innerhalb des Bassins integrieren. Die Integration der Bassins wurde für das Chloratom und das Nickelatom in den $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$ und den $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$ -Komplexen der Oxidationsstufen Nickel(I), Nickel(II) und Nickel(III) durchgeführt. Die erhaltenen Werte für die Ladung und für die Elektronendichte des jeweiligen Atoms sind in Tabelle 5.28 abgebildet.

Tabelle 5.28.: Elektronendichte und Ladung innerhalb des QTAIM-Bassins des Chloratoms bzw. des Nickelatoms von $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$ und $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$.

	$[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$	$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$	$[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$	$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$	$[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^{2+}$
Chloratom:						
$\rho_{\text{Cl}} [10^{-1} \text{ e}/\text{\AA}^3]$	1,794	1,757	1,758	1,787	1,765	1,759
Ladung $[10^{-1} \text{ e}]$	-9,392	-5,655	-5,824	-8,744	-6,496	-5,869
Nickelatom:						
$\rho_{\text{Ni}} [10^{-1} \text{ e}/\text{\AA}^3]$	2,729	2,739	2,748	2,738	2,757	2,756
Ladung $[10^{-1} \text{ e}]$	7,115	6,141	5,196	6,226	4,280	4,424

Die Integration der Bassins nach der QTAIM, siehe Tabelle 5.28, bestätigt die Annahmen aus der Fukui-Funktion: Zwischen Nickel(I) und Nickel(II) erfährt das Chloratom eine große Ladungsänderung. Auch die Änderung der Elektronendichte ist zwischen Nickel(I) und Nickel(II) größer als zwischen Nickel(II) und Nickel(III). Der $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$ -Komplex erfährt dabei eine geringere Änderung der Ladung als der $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$ -Komplex.

Die Änderungen am Nickelzentrum sind signifikant, aber um den Faktor drei geringer als die Änderungen am Chloridoliganden. Während in den $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^-$ -Komplexen die Änderung am Nickelzentrum bei beiden Oxidationsschritten etwa gleich groß ist, findet keine Änderung am Nickelzentrum der $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^-$ -Komplexe bei der Oxidation von Nickel(II) zu Nickel(III) statt. Die Liganden des Komplexes kompensieren die Ladungsänderung vollständig.

Die Änderung der Ladung und die Änderung der Elektronendichte verlaufen synchron: Eine geringere Elektronendichte führt auch zu einer geringeren Ladung des Bassins. Die Auswertung der QTAIM-Bassins bestätigt damit die Analyse der atomaren Ladungen und der Fukui-Funktion.

5.4.6. Cyclovoltammetrie

Da sich die reduzierte Nickel(I)-Spezies Verbindung **17** unter sehr milden Bedingungen erhalten ließ (Reduktion in MeOH), jedoch die Oxidation nicht zu einem gewünschten Nickel(III)-

Komplex führte, wurden Messungen mittels Cyclovoltammetrie (CV) durchgeführt. Diese Messungen sollten einerseits die Reversibilität der Redoxprozesse bestätigen als auch das Redoxpotential der einzelnen Prozesse bestimmen. Da C. A. GHILARDI et al. ihre Untersuchungen an NP_3 -Komplexen und T. WHYTE et al. ihre Untersuchungen an PP_3 -Komplexen jeweils in MeCN durchgeführt haben, wurde dieses Lösungsmittel auch für die CV-Messungen verwendet.^[63,217] Im Gegensatz zu den Messungen von C. A. GHILARDI et al. wurde jedoch *n*-Butylammoniumhexafluorophosphat ($(^n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$) als Leitsalz verwendet, um das gleiche Anion wie in den Kristallen zu verwenden.

Während der CV-Messungen an NP_3 -Komplexen von C. A. GHILARDI et al. wurde der Komplex $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{I}]$ erhalten. Dieser konnte kristallographisch vermessen werden.^[217] T. WHYTE et al. erhielten einen gelben Niederschlag während ihrer CV-Messungen an PP_3 -Komplexen. Aus den NMR-Studien an diesem Niederschlag postulierten sie die Struktur eines Nickel(0)-Dimers, siehe Kapitel 5.2.2.2.^[63]

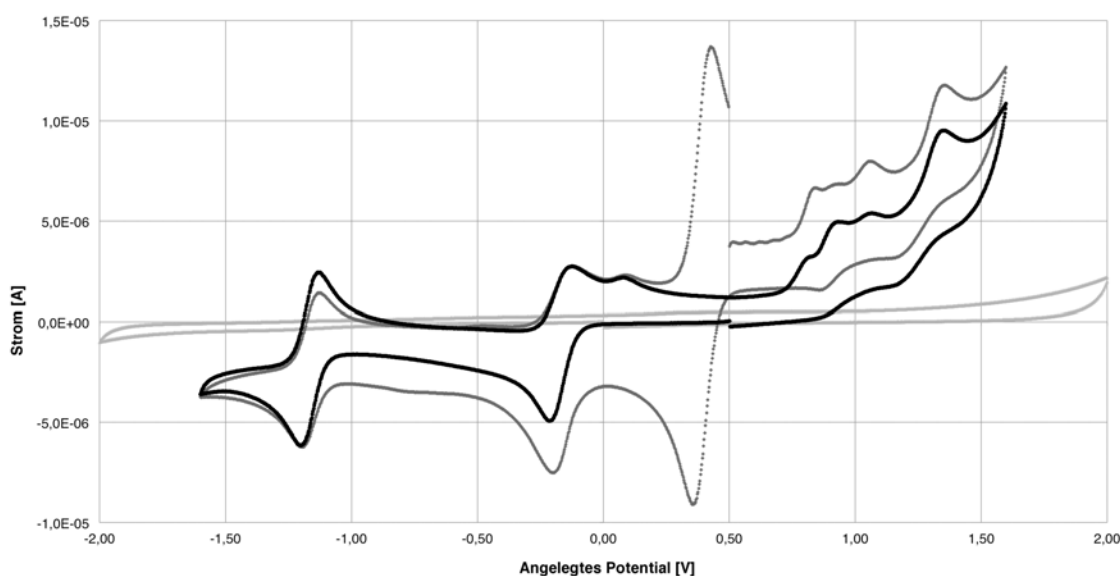


Abbildung 5.27.: Übersichtsvoltammogramm von $\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}$ in $\text{MeCN}/(^n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$. Vergleichsvoltammogramm mit $[\text{FeCp}_2]$ in dunkelgrau, Voltammogramm des Lösungsmittels hellgrau.

In Abbildung 5.27 sind drei Voltammogramme dargestellt. Neben dem Voltammogramm der Verbindung **11** in schwarzen Punkten ist auch das Vergleichsvoltammogramm mit zusätzlich Ferrocen ($[\text{FeCp}_2]$) (dunkelgrau) und das Lösungsmittel Acetonitril mit dem Leitsalz *n*-Butylammoniumhexafluorophosphat ($(^n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$) (hellgrau) abgebildet.

Im Voltammogramm sind deutlich zwei (reversible) Reduktionsschritte zu erkennen, während bei der Oxidation mindestens vier Oxidationswellen zu beobachten sind. Die Zugabe von Ferrocen zeigt das erwartete Voltammogramm, das von der Oxidation von Ferrocen dominiert wird. Die Hysterese des Lösungsmittels ist um mehr als eine Größenordnung geringer als die Signale jedes Oxidationsschritts. Das Lösungsmittel beeinflusst das Voltammogramm der Verbindung nicht. Wie aus den Experimenten zur Darstellung des Nickel(I)-Komplexes zu

erwarten, findet die erste Reduktion bei einem sehr geringen elektrochemischen Potential von $-0,22\text{ V}$ statt. Die zweite Reduktion benötigt ein deutlich größeres Potential von $-1,23\text{ V}$. Die Bildung eines Niederschlags wie bei den PP_3 -Komplexen konnte nicht beobachtet werden.

Durch Auswertung der Dekaden (bestehend aus Messungen bei $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $400\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und $500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) konnte die (Quasi-) Reversibilität der beiden Prozesse bestätigt werden. Die Reduktionswelle und die Oxidationswelle weichen zwar beide um etwas mehr als 59 mV ab, dies zeigt jedoch auch das $[\text{FeCp}_2]$. Das Auftragen der Logarithmen von Spannung und Strom führen jedoch in beiden Fällen zu Geraden mit Abweichungen von unter 1% und einer Steigung im Bereich von $1/2$. Auch die beiden Ströme (I_{pa} und I_{pc}) sind annähernd gleich. Dies trifft auch auf die Oxidation von Ferrocen bei $0,39\text{ V}$ zu.

Bei den Oxidationen trifft Reversibilität wenn überhaupt für den letzten Oxidationsschritt bei $1,24\text{ V}$, wobei die Differenz der beiden Wellen von 138 mV für einen Zweielektronenprozess spricht. Alle anderen Oxidationsschritte sind nicht reversibel. Dies gilt für die Oxidationsschritte bei $0,07\text{ V}$, $0,78\text{ V}$, $0,90\text{ V}$ und $1,04\text{ V}$ (Mittelwerte der Dekaden).

Die (Quasi-) Reversibilität der Reduktionsschritte unter Bildung von zunächst der Verbindung **17** und weiter eines möglichen Nickel(0)-Dimers war aus den vorhergehenden Experimenten erwartet worden. Inwieweit die mögliche Nickel(0)-Spezies die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie um das Nickelzentrum bewahrt, kann nicht geklärt werden. Jedoch lässt die Bildung des vergleichbaren Nickel(0)- PP_3 -Dimers (siehe Kapitel 5.2.2.2) darauf schließen, dass die Reduktion zu Nickel(0) unter Abspaltung des Chloridoliganden erfolgt.

Die Bildung von (Neben-) Produkten bei der Oxidation der Nickel(II)-Spezies ist zu erwarten. Das Voltamogramm (aufgenommen unter Schlenkbedingungen) zeigt die Nicht-Reversibilität der elektrochemischen Prozesse. Der erste Oxidationsschritt erfolgt zwar bei einem sehr geringen elektrochemischen Potential, dessen Produkt ist jedoch unbekannt. Alle weiteren Oxidationsschritte benötigen sehr starke Oxidationsmittel.

Die Bildung des gewünschten $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]^{2+}$ scheint nicht leicht zugänglich, wenn es sich überhaupt darstellen lässt. So berichten mehrere Studien, dass Nickel(II)-Phosphan-Komplexe mit Dibrom (Br_2) oder Nitrosylchlorid (NOCl) zu den entsprechenden Nickel(III)-Komplexen oxidiert werden können. Die erhaltenen Komplexe sind in Lösung instabil.^[227–229] Die Oxidation mit NOBF_4 an Nickel(II)- NP_3 - und Nickel(II)- PP_3 -Komplexen führte jedoch nicht zu den gewünschten Nickel(III)-Komplexen.

5.5. Zusammenfassung und Ausblick

Um mögliche Einblicke in die Reaktivität der Nickel- NP_3 - und Nickel- PP_3 -Komplexe zu bekommen, sollte die Elektronendichteverteilung dieser Komplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen hochaufgelöst aufgenommen werden. Dazu wurden zunächst Nickel(II)-Komplexe

mit Halogenidoliganden und unterschiedlichen Anionen synthetisiert und kristallisiert. Durch Vergleich der erhaltenen Strukturen wurde Hexafluorophosphat als geeignetes Anion identifiziert. Auf Grund der geringen Größe und damit verbundener Fehlordnung eignen sich Halogenidionen nicht. Das Tetraphenylborat ist sehr viel größer als Hexafluorophosphat ohne deutliche Unterschiede in der Struktur zu induzieren.

Die Verwendung von einem Chloridoliganden ist gegenüber einem Bromidoliganden aufgrund geringerer Elektronenzahl bevorzugt, um einen möglichst großen relativen Unterschied zweier Oxidationsstufen zu erzielen. Die Verwendung eines Halogenidanions stellte sich als unzureichend für hochaufgelöste Kristallstrukturen heraus, da die Anionen mehrere Plätze im Kristall besetzen können und somit zu Fehlordnungen neigen. Die Verwendung von Tetraphenylborat als Anion führte zu sehr geringen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation im Kristall, jedoch ist die Verwendung von Tetraphenylborat für Multipolverfeinerung nachteilig. Die hohe Anzahl an Atomen führt zu einer starken Erhöhung benötigter Messdaten. Als geeignete Kandidaten für die Anionen stellten sich Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat heraus. Beide Anionen können nicht mehrere Positionen besetzen und neigen daher weniger zu Fehlordnung als Halogenidionen, die Anzahl der Atome ist jedoch deutlich geringer als bei Tetrafluoroborat.

Die Reduktion von $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ gelang mit verschiedenen Reduktionsmitteln, von dem erhaltenen Kristall konnte eine hochaufgelöste Kristallstruktur aufgenommen werden. Die Reduktion von Nickel(II)- PP_3 -Komplexen zur Bildung eines Nickel(I)-Komplexes gelang nicht, es wurde ein dimerer Nickel(0)-Komplex erhalten. Die Struktur dieses Komplexes wurde bereits vorher aus NMR-Untersuchungen postuliert^[63] und konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Bei den Versuchen zur Oxidation der Nickel(II)-Komplexe konnten die gewünschten Nickel(III)-Komplexe nicht erhalten werden. Es wurden Kristallstrukturen mehrere Komplexe mit oxidierten Phosphanarmen der NP_3 - und PP_3 -Liganden erhalten, dabei handelt es sich um Nebenprodukte. PP_3 -Komplexe können an Luft oxidiert werden, eine analoge Struktur wurde durch Oxidation mit Luftsauerstoff erhalten. Die Umsetzung der NP_3 -Komplexe mit Nitrosoniumtetrafluoroborat führte zur Bildung von zwei Nitrosokomplexen^g und einem Perchloratokomplex.

Von den beiden Komplexen $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ und $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ konnten hochaufgelöste Weitwinkeldatensätze aufgenommen werden, so dass die Elektronendichte beider Komplexe verglichen werden konnte. Begleitet wurden die experimentellen Studien mit quantenmechanischen Rechnungen, die sowohl die Nickel(III)-Komplexe als auch die System $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}]$ und $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]$ umfassen. Die auffälligste Änderung der Bindungsparameter findet sich an den axialen Bindungen. So nimmt der Nickel-Stickstoff- und der Nickel-Chlor-Abstand mit fal-

^gCorrigendum: Eine nachträgliche Analyse der beiden Datensätze deutet daraufhin, dass es sich bei den Nitrosoliganden eher um Cyanidoliganden handelt. Die Herkunft der Cyanidoliganden ist jedoch ungeklärt.

lender Oxidationsstufe stark zu, dabei ist die Änderung zwischen Nickel(I) und Nickel(II) besonders groß.

Um die Änderungen der Elektronendichte zu analysieren, wurden die Atomladungen der Liganden und des Nickelatoms bestimmt. Neben einer starken Änderung der Atomladung am Nickelzentrum konnte eine starke Änderung am fünften Liganden (Chlor bzw. Brom) bestimmt werden. Dieses ungewöhnliche Verhalten des Halogenidoliganden wurde durch eine Analyse nach der QTAIM bestätigt. Demnach findet bei der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) eine große Abnahme der Ladung am Chloridoliganden statt.

Durch Multipolverfeinerungen konnten eine hochaufgelöste Elektronendichtekarten von beiden Strukturen erstellt werden. Die daraus resultierende kondensierte Fukui-Funktion bestätigt erneut den hohen Anteil des Chloratoms an der Oxidation des Komplexes. Die aus quantenmechanischen Rechnungen erhaltene Fukui-Funktion kommt zum gleichen Ergebnis.

In den NP_3 -Komplexe verhält sich der Chloridoligand wie ein nicht-unschuldiger Ligand und hat einen großen Anteil an der Ladungsumverteilung bei der Oxidation des Komplexes. Dies ist sehr bedeutsam, da eine solche Umpolung von Liganden essentiell in katalytischen Systemen ist. Die Umpolung eines Methylliganden ist ein entscheidender Schritt in der Methanolsynthese und auch in vielen biologischen Systemen findet sich eine solche Umpolung.^[18,25,42,175,176,230]

6. Zusammenfassung

Neben der Limitierung fossiler Rohstoffe ist die anthropogene Klimaerwärmung ein wichtiges Problem des 21. Jahrhunderts. Ein Umstieg auf erneuerbare Energien und Rohstoffe lässt sich mit Wasserstoff und Methanol realisieren. Wasserstoff gilt als vielversprechender Energieträger der Zukunft, jedoch ist dessen Speicherung bislang nicht abschließend gelöst. Methanol kann sowohl als Energieträger als auch als Rohstoff eingesetzt werden kann, dabei stellt schon jetzt Methanol eines der wichtigsten Produkte der chemischen Industrie dar. Dies verlangt nach einer effizienten Synthese..

Ziel dieser Arbeit war es die Reaktivität von Nickel(II)-NP₃- und Nickel(II)-PP₃-Komplexen hinsichtlich der Synthese von Methanol und der Zersetzung von Ameisensäure zu untersuchen. Diese Untersuchungen sollten von theoretischen Studien zur Methanolsynthese an bekannten Systemen begleitet werden.

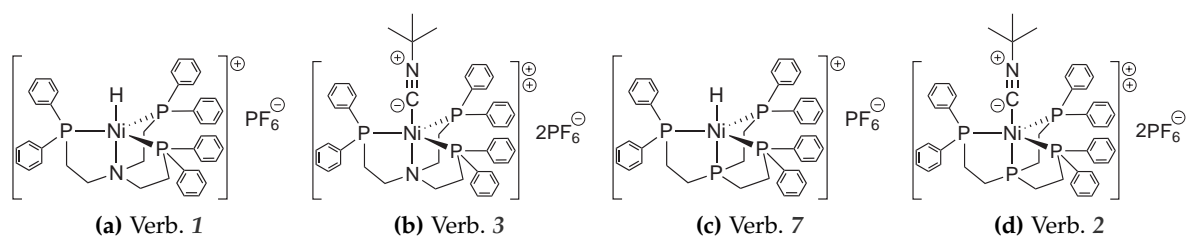


Abbildung 6.1.: Verwendete und kristallisierte Hydrido- und Isonitrilkomplexe.

Um die Katalyse von Methanol aus Synthesegas zu untersuchen, wurden zunächst die Hydrido-Nickel(II)-Komplexe (Verbindungen 1 und 7) hergestellt und diese anschließend mit Kohlenstoffmonoxid bzw. Synthesegas unter Druck zur Reaktion gebracht. Die Bildung eines Zwischenproduktes der Methanolsynthese, insbesondere eines Formylkomplexes, konnte nicht beobachtet werden. Isonitrile sind isoelektronisch zu Kohlenstoffmonoxid jedoch reaktiver. Bei den Umsetzungen der *tert*-Butylisonitril-Komplexe mit Hydridtransferreagenzien wurden neue Spezies erhalten, jedoch konnte die Bildung eines Formimidokomplexes nicht nachgewiesen werden. Die Strukturen zweier Hydridokomplexe (Verbindungen 1 und 7) und zweier Isonitrilkomplexe (Verbindungen 3 und 2) konnten mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Der Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese aus Synthesegas wurde mit Hilfe von theoretischen Methoden untersucht. An einem bereits von U. PIDUN und G. FRENKING mit MP2-Methoden untersuchten System, [HRh(CO)₄], wurden einzelne Reaktionsschritte der Metha-

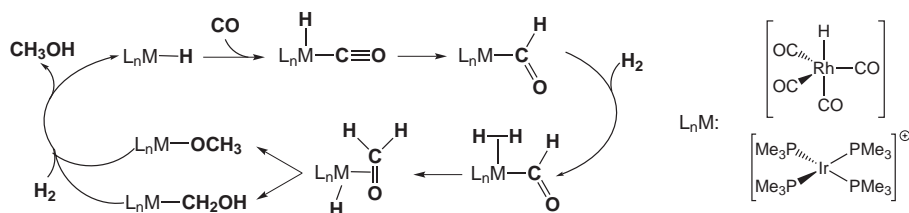


Abbildung 6.2.: Zyklus der Methanolsynthese an den berechneten Modellsystemen.

nolsynthese mit Hilfe von DFT-Methoden kalibriert und berechnet, siehe Abbildung 6.2.^a Die verwendeten DFT-Methoden geben die Strukturen und Energien der ursprünglichen Studie gut wieder. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsweg und die dazugehörige Thermodynamik sich durch Zugabe von CO ändert. Eine Dissoziation und Assoziation eines Carbonylliganden ermöglicht weitere Pfade im Reaktionszyklus, die in der ursprünglichen Untersuchung nicht beachtet wurden.

D. L. THORN verwendete Tetrakistriphenylphosphaniridium(I) als Modellsystem um Zwischenprodukte der Methanolsynthese aus Synthesegas darzustellen, siehe Abbildung 6.2.^b Dieses System wurde mit den vorher am Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ kalibrierten Methoden untersucht. Zum Einen spielt die Koordinationssphäre des Systems eine wichtige Rolle, der in dieser Arbeit berechnete Katalysezyklus wechselt dabei zwischen drei und vier koordinierten PMe_3 -Molekülen. Zum Anderen findet sich bei der Bildung des Hydroxymethylkomplexes eine hohe Aktivierungsbarriere, so dass die Reaktionssequenz über die Hydrierung eines Methoxidokomplexes verläuft. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass bei späten Übergangsmetallkomplexen vornehmlich der Hydroxymethylkomplex gebildet wird. Die z. T. hohen Aktivierungsbarrieren und die z. T. stark endothermen Zwischenprodukte erklären, dass es D. L. THORN nicht gelang die Zwischenprodukte über die Reaktionssequenz sondern über andere Wege darzustellen.

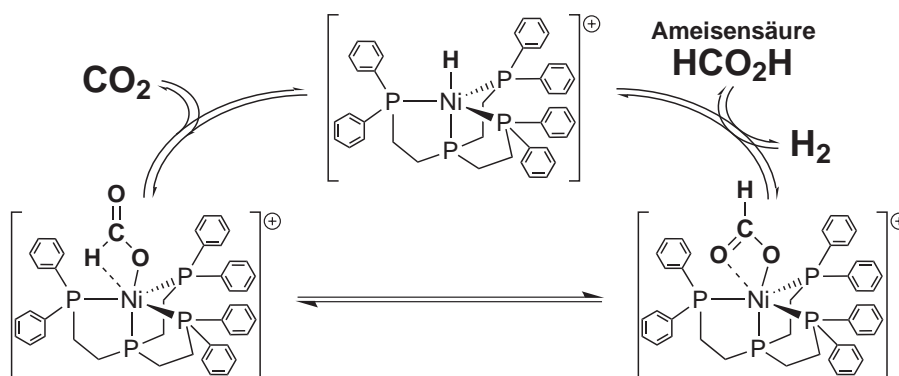


Abbildung 6.3.: Zyklus der Ameisensäurezersetzung über zwei Bindungsmodi des Formiatoliganden (unten).

^aU. Pidun, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 522–540

^bD. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, *1*, 197–204

Ameisensäure stellt eine Möglichkeit dar Wasserstoff zu speichern. Die Speicherung kann dabei CO₂-neutral erfolgen. Hydrido-PP₃-Nickel(II)-Komplexe, Formiato-PP₃-Nickel(II)-Komplexe und Acetonitril-PP₃-Komplexe können die Zersetzung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ ohne Zugabe einer Hilfsbase katalysieren. Der Acetonitrilkomplex reagiert dabei in situ zu einem Formiatokomplex. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist mit 0,20 h⁻¹ jedoch geringer als an den analogen Platin(II)-Komplexen.^c

Bei der Zerfallsreaktion konnten analog zu den Platinkomplexen ein Hydridokomplex und ein Formiatokomplex als beteiligte Spezies identifiziert werden, siehe Abbildung 6.3. Es konnten Kristallstrukturen beider Komplexe sowie eines Acetonitrilkomplexes erhalten werden. Der Formiatoligand kommt in der Kristallstruktur fehlgeordnet in zwei Bindungsmodi vor: In einem Fall zeigen beide Sauerstoffatome zum Nickelzentrum, im anderen Fall zeigen das Wasserstoffatom und ein Sauerstoffatom zum Nickelzentrum. Die Zerfallsreaktion muss über diesen Modus erfolgen, siehe Abbildung 6.3. Eine mögliche Beteiligung eines „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus ergibt sich aus begleitenden quantenmechanischen Studien. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus nimmt in der Nickelgruppe mit steigender Ordnungszahl zu. Dies kann den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten erklären.

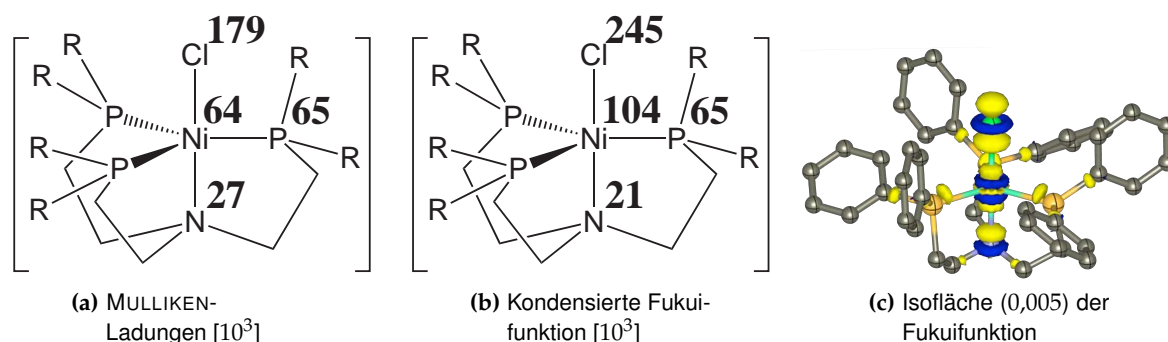


Abbildung 6.4.: Änderungen zwischen Nickel(I) und Nickel(II) an [Ni(NP₃)Cl]-Komplexen.

In nicht-klassischen Katalysen ist die Umpolung der Ladung entscheidend, z. B. eines Methyl-liganden an einem Platinzentrum. Durch Analyse der Elektronendichte geometrisch möglichst gleicher Komplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen sollte der Einfluss der Elektronenzahl auf die Ladungsverteilung im Komplexsystem untersucht werden. Zunächst wurden Halogenido-Nickel(II)-Komplexe mit unterschiedlichen Anionen synthetisiert, dabei stellte sich Hexafluorophosphat als geeignetes Anion heraus. Der Chlorido-NP₃-Nickel(II)-Komplex konnte zu einem Nickel(I)-Komplex reduziert werden. Bei der Reduktion der PP₃-Spezies wurde ein Nickel(0)-Dimer erhalten, ein Nickel(I)-Komplex war nicht zugänglich. Die Oxidation der Chlorido-Nickel(II)-Komplexe führte nicht zu den gewünschten Chlorido-Nickel(III)-Komplexen. Es konnten stattdessen verschiedene Oxidationsprodukte erhalten werden. Von allen Spezies konnten Kristallstrukturen angefertigt werden, dabei konnten von Verbin-

^cT. P. Rieckborn et al. , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 4757–4761

dung 17 ($[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$) und von Verbindung 11 ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) hochaufgelöste Weitwinkeldatensätze aufgenommen werden. An den erhaltenen Daten konnten Multipolverfeinerungen durchgeführt werden. Die daraus erhaltene Elektronendichte wurde nach der QTAIM nach atomaren Ladungen und mittels (kondensierter) Fukui-Funktion analysiert. Begleitet wurden die Analysen durch Rechnungen, auch an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexen. Aus den Analysen und quantenmechanischen Rechnungen ergibt sich, dass der Chloridoligand den größten Anteil an der Änderung der Elektronendichte bei der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) hat, siehe Abbildung 6.4. Der Unterschied der Ladungsverteilung ist zwischen den NP_3 -Komplexen größer als zwischen den PP_3 -Komplexen. In den NP_3 -Komplexen verhält sich der Chloridoligand demnach wie ein nicht-unschuldiger Ligand.

In dieser Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass Nickel- PP_3 -Komplexe die Zersetzung von Ameisensäure katalysieren. Die an der Katalyse beteiligten Spezies konnten zum Teil isoliert und identifiziert werden. Diese Ergebnisse sind für die Entwicklung von günstigeren, auf Nickel basierenden Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff aus Ameisensäure von großer Bedeutung. In weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Methanolsynthese konnte bestätigt werden, dass der entscheidende Schritt für die Katalyse von Methanol aus Synthesegas die Bildung eines Formylkomplexes darstellt. Dieser Schritt lässt sich thermodynamisch stabilisieren, in dem ein vierzähliger Ligand verwendet wird und eine Präkoordination von CO verhindert wird. Jedoch zeigt sich an Studien mit Modellverbindungen (Isonitrile), dass unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen die Reaktion immer noch langsam verläuft. Eine Besonderheit bei der Verwendung von Nickel als Zentralmetall in Katalysatoren ist dessen ausgesprochen hohe Elektronegativität. Durch Synthese von analogen Chlorido-Nickel-Komplexen in verschiedenen Oxidationsstufen wurde durch eine Analyse der Elektronendichteverteilung gezeigt, dass bei einer Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) die größte Änderung an einem Chloridoliganden stattfindet. Der formal harte, unschuldige Chloridoligand verhält sich nicht-unschuldig. Eine solche Umpolung kann für den Einsatz von Komplexen in der Katalyse, z. B. der Methanoxidation, entscheidend sein.

7. Summary

The waning of fossil resources and the anthropogenic global warming are major challenges of the human kind in the 21st century. They require a turn to renewable energies and resources which could be achieved by the use of hydrogen and methanol. Hydrogen may be the energy source of future, but its storage is still an unsolved problem. Methanol may be used as a source of energy as well as a resource for chemical industries. It is already one of the most important products of the industry, but the production of methanol still holds a great potential to save energy.

The aim of this study was to analyse the reactivity of nickel(II) NP_3 and nickel(II) PP_3 complexes in the synthesis of methanol from syngas and in the decomposition of formic acid should be done in this work. The research was to be accompanied by theoretical studies on the methanol synthesis with known systems.

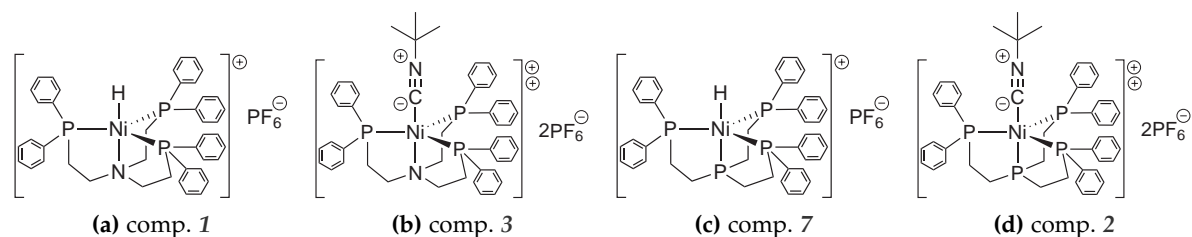


Figure 7.1.: Used and crystallised hydrido and isonitrile complexes.

To investigate the catalysis of methanol from syngas the hydrido nickel(II) complexes (compounds 1 and 7) were synthesised. They were brought to reaction under high pressure with CO and syngas, but the formation of an intermediate product, such as a formyl complex, was not observed. The more reactive isonitriles are isoelectronic to carbon monoxide. New species were observed during the reaction of isonitrile complexes with hydride transfer reagents, but the formation of a formimido complex was not proven. The structures of two hydrido complexes (compound 1 and 7) and two isonitrile complexes (compounds 3 and 2) could be solved via XRD.

The mechanism of the methanol synthesis was investigated using theoretical methods. At a system already investigated by U. PIDUN and G. FRENKING on MP2 level some reaction steps of the methanol synthesis were calibrated and optimised on DFT level, see figure 7.2.^a The used DFT-methods reproduce the structure and energies of the original study. Additionally it

^aU. Pidun, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 522–540

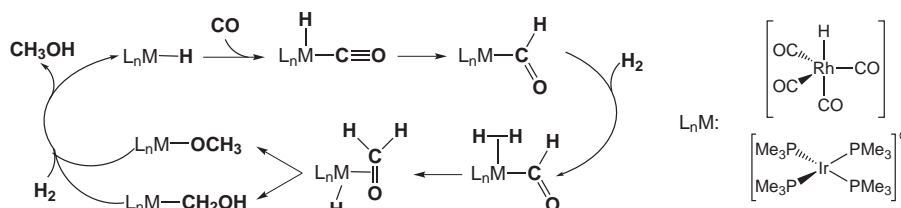


Figure 7.2.: Cycle of the methanol synthesis on the calculated systems.

could be shown that the reaction cycle and the thermodynamics are changing on the addition of CO. The neglecting of possible addition or dissociation of carbonyl ligands could lead to a faulty catalytic cycle.

Tetrakis(triphenylphosphine)iridium(I) was used by D. L. THORN as a model system to synthesise the intermediate products of the methanol synthesis from syngas, see figure 7.2.^b This system was investigated using the same DFT-methods which were calibrated on the complex [HRh(CO)₄]. As expected from the first system the possibility of addition or dissociation of PMe₃ ligands is an important factor. Within the resulting cycle some active species consists of three and some consists of four PMe₃ ligands. The activation barrier for the formation of the hydroxymethyl complex is higher than the activation barrier of the hydrogenation of the methoxy complex, leading to a reaction cycle in which no hydroxymethyl complex is involved. This is unexpected as one of the key features of late transition metal complexes is the availability of such a hydroxymethyl complex. In the course of these investigations many activation barriers with high energy were found, which explains why D. L. THORN was not able to get the intermediate products from the reaction cycle.

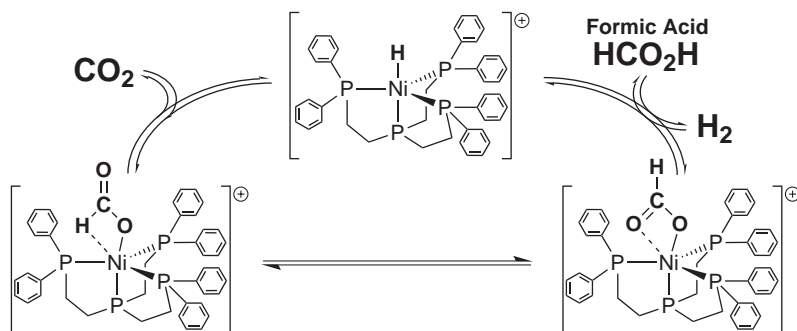


Figure 7.3.: Cycle of the decomposition of formic acid via two binding modes of the formate ligand.

Formic acid is a good option to store hydrogen, which can be achieved carbon-neutral. Hydrido, formate and acetonitrile PP₃ nickel(II) complexes catalyse the decomposition of formic acid without using a base. The acetonitrile complex reacts in situ to a formate complex. The turnover frequency is only 0.20 h⁻¹ which is less than that of the platinum analogue.^c

^bD. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, *1*, 197–204

^cT. P. Rieckborn et al. , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4757–4761

As reacting species a hydrido complex and a formate complex were identified, see figure 7.3. Crystal structures of these two complexes as well as of an acetonitrile complex could be obtained. The formate ligand is disordered in the crystal structure displaying two binding modes: In one binding mode the two oxygen atoms are pointing to the nickel centre. In the other binding mode one oxygen atom and the hydrogen atom is pointing to the nickel centre. The decomposition of formic acid has to happen in the latter binding mode, see figure 7.3. Complementary quantum-mechanical studies suggest the participation of an ‘arm-off arm-on’-mechanism. The probability of such a mechanism increases with the atomic number in the nickel group. This may explain the differences in the rate of decomposition between nickel and platinum.

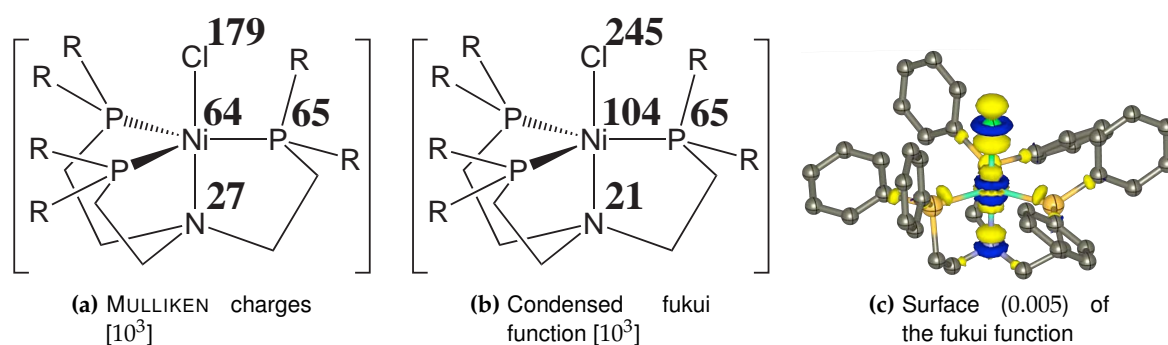


Figure 7.4.: Differences between nickel(I) and nickel(II) on $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ complexes.

In non-classical catalysis the umpolung of the charge is essential, e.g. the polarity inversion of a methyl ligand in a platinum complex. The influence of the number of electrons on the charge distribution was investigated analysing the electron density on geometrically similar complexes in different oxidation states. To find a suitable anion, halogenido nickel(II) complexes with different anions were synthesised and hexafluorophosphate was found to be suitable. The chlorido nickel(II) NP_3 complex was reduced to a nickel(I) complex, but a reduction of the PP_3 complexes was not successful. Only a nickel(0) dimer complex could be found. Oxidation of the nickel(II) complexes did not result in chlorido nickel(III) complexes, different oxidised products were obtained instead. Crystal structures of each complex were produced, leading to high-resolution high angle measurement on compound 17 ($[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$) and compound 11 ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$). Multipole refinements were carried out on these datasets and the resulting electron density was analysed with QTAIM and the Fukui function. These studies were accompanied by quantum-mechanical calculations also done on $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]$ complexes. The main change of the electron density during the oxidation from nickel(I) to nickel(II) happens at the chlorido ligand, see figure 7.4. The difference of the charge distribution is greater in NP_3 complexes than in PP_3 complexes. Contrary to common knowledge the chlorido ligand acts as a non-innocent ligand in NP_3 complexes.

This work has shown for the first time that nickel(II) PP_3 complexes catalyse the decomposition of formic acid. All species active in the catalysis were identified and partially isolated.

These results are essential for the development of cheaper nickel based catalysts for the synthesis of hydrogen from formic acid. In experimental and theoretical studies the formation of a formyl complex was found to be the crucial step in the catalysis of methanol from syngas. This step can be thermodynamically stabilised by preventing a precoordination of CO. The studies with model compounds (isonitriles) showed that the reaction is slow at the chosen conditions. One key feature of nickel is its high electronegativity. The analysis of electron density distribution showed that the main change during an oxidation from nickel(I) to nickel(II) takes place on a chlorido ligand. The formally hard and innocent chlorido ligand contrarily acts as a non-innocent ligand. Such an umpolung may be crucial for the use of complexes in (non-classical) catalysis.

8. Experimenteller Teil

8.1. Verwendete Geräte und Chemikalien

8.1.1. Schlenktechnik

Sämtliche hier dargestellten Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken unter einer Stickstoffatmosphäre dargestellt. Die dazu verwendeten Chemikalien wurden dafür ggf. zuvor gereinigt.

8.1.2. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von folgenden Firmen bezogen und, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufarbeitung verwendet:

- ACROS
- ALDRICH (inklusive FLUKA, SIGMA und RIEDEL-DE HÄEN)
- ALPHA
- MERCK
- STREM

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, aus dem Institutslager bezogen, ggf. im Voraus, wie unten angegeben, absolutiert und unter Distickstoff (N_2) aufbewahrt. Es handelt sich dabei um Lösungsmittel in technischer Qualität der Firma MERCK.

Die verwendeten NMR-Lösungsmittel wurden von der Firma EURISOTOP bezogen und entsprechend unten folgenden Angaben weiter verarbeitet.

Die verwendeten wasserfreien Nickelsalze und Silbersalze sowie Natriumtetrahydridoborat ($Na[BH_4]$) und Kaliumhydrid (KH) wurden in einem Handschuhkasten unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt.

Die weiteren verwendeten Edukte wurden, sofern nicht gesondert genannt, nicht weiter gereinigt. Alle Phosphan-Verbindungen wurden im Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt.

8.1.3. Trocknung der verwendeten Lösungsmittel

Dichlormethan, Diethylether, *n*-Hexan und Toluol

Die Lösungsmittel Dichlormethan (DCM), Diethylether (Et₂O), *n*-Hexan (*n*Hex) und Toluol wurden direkt ohne weitere Reinigung aus einer M. BRAUN SPS-Lösungsmittel-Reinigungsanlage entnommen und unter N₂ aufbewahrt. Diese Lösungsmittel wurden von der Firma MERCK in *pro analysi*-Qualität (pa) bezogen.

Acetonitril

1,5 L MeCN pa wurden mit 5 g Calciumdihydrid versetzt und für 1 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das MeCN destilliert und durch eine Säule mit unter Vakuum entwässertem Molsieb (3 Å) laufen gelassen und bis zur Verwendung unter N₂ dunkel aufbewahrt. Das MeCN für die CV-Messungen, es handelt sich um die Qualität LiCHRO SOLV der Firma MERCK, wurde nach Erhalt durch eine mit Aluminiumoxid (Alox) (Typ WA-4:Acid) befüllte Säule geschickt und anschließend unter N₂ dunkel aufbewahrt.

Aceton

2 L Aceton wurden zunächst am Rotationsverdampfer einmal destilliert, durch eine Säule mit unter Vakuum entwässertem Molsieb (3 Å) laufen gelassen und bis zur Verwendung unter N₂ dunkel aufbewahrt.

Ameisensäure

2 L Ameisensäure (HCO₂H) wurden mit 5 g Borsäureanhydrid versetzt. Im Anschluss wurde die Lösung 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Ameisensäure wurde destilliert und bis zur Verwendung unter N₂ und dunkel aufbewahrt.

Chloroform

1,5 L Chloroform wurden zunächst am Rotationsverdampfer einmal destilliert und dann mit 5 g Calciumdihydrid versetzt und für einige Stunden unter Rückfluss gekocht, bevor das Chloroform ein zweites Mal destilliert und bis zur Verwendung unter N₂ dunkel aufbewahrt wurde.

Ethanol und Methanol

1,5 L des Alkohols wurden über Molsieb (3 \AA) vorgetrocknet. In einen Kolben wurden 5 g Magnesiumspäne gegeben und mit ca. 0,2 g Iod versetzt. Zu den angeätzten Magnesiumspänen wurden langsam 100 mL des vorgetrockneten Alkohols getropft und ggf. so lange erhitzt bis eine deutliche Trübung der alkoholischen Lösung eintrat. Anschließend wurde der restliche Alkohol langsam dazu gegeben und die Lösung erneut unter Rückfluss gekocht bis die Lösung sich wieder eintrübte, im Falle von Methanol (MeOH) milchartig und im Falle von Ethanol (EtOH) etwas schwächer. Danach wurde der Alkohol destilliert und bis zur weiteren Verwendung unter N_2 aufbewahrt.

Pyridin

1,5 L Pyridin (Py) wurden am Rotationsverdampfer destilliert. Das Destillat wurde mit 5 g frisch geschnittenem Natrium für 8 h unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das erhaltene farblose Py wurde bis zur Verwendung unter N_2 und dunkel aufbewahrt.

Tetrahydrofuran

1,5 L Tetrahydrofuran (THF) pa wurden mit 5 g Natrium-Kalium-Legierung, bzw. 5 g frisch geschnittenem Kalium, für 8 h unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde erneut mit Alkalimetall 8 h unter Rückfluss gekocht. Die Absolutierung wurde durch Zugabe von Benzophenon kontrolliert. Zeigte sich keine stabile Färbung der Lösung durch das Benzophenon-Ketylradikal (bzw. -Diradikal), so wurde erneut destilliert und mit frischem Alkalimetall der Vorgang wiederholt. Erst bei deutlicher und stabiler Färbung nach blau-violett wurde das THF destilliert und bis zur Verwendung unter N_2 dunkel aufbewahrt.

8.1.4. Trocknung der verwendeten NMR-Lösungsmittel

Hexadeutero-Aceton

Hexadeutero-Aceton (Ac-d_6) wurde ohne weitere Reinigung verwendet und im Kühlschrank (bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$) in einem Schraubdeckelgefäß aufbewahrt (abgefüllt unter Argon mit einem Wassergehalt $<0,02 \%$).

Trideutero-MeCN

Trideutero-MeCN (CD_3CN) wurde direkt nach Erhalt (abgefüllt unter Argon mit einem Wassergehalt $<0,02 \%$) in einen Schlenkkolben unter N_2 überführt und nicht weiter gereinigt.

Hexadeutero-Benzol

25 mL Hexadeutero-Benzol (C_6D_6) wurden mit 0,5 g Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde bis zur Verwendung unter N_2 und dunkel aufbewahrt.

Deutero- $CHCl_3$

Das Deutero- $CHCl_3$ ($CDCl_3$) wurde in der Regel ohne weitere Reinigung verwendet und im Kühlschrank (bei $4\text{ }^\circ\text{C}$) in einem Schraubdeckelgefäß aufbewahrt. Zur Entfernung von Wasser und Salzsäure wurde das $CDCl_3$ ggf. direkt vor der Abfüllung über eine Aluminiumoxid-Säule geleitet.

Dideutero-DCM

25 mL Dideutero-DCM (CD_2Cl_2) wurden mit 0,75 g Calciumdihydrid unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde bis zur Verwendung unter N_2 dunkel aufbewahrt.

Hexadeutero-DMSO

Hexadeutero-DMSO ($DMSO-d_6$) wurde direkt nach Erhalt (abgefüllt unter Argon mit einem Wassergehalt $<0,02\%$) in einen Schlenkkolben unter N_2 überführt und nicht weiter gereinigt.

Tetradeutero-MeOH

Tetradeutero-MeOH (CD_3OD) wurde direkt nach Erhalt (abgefüllt unter Argon mit einem Wassergehalt $<0,05\%$) in einen Schlenkkolben unter N_2 überführt und nicht weiter gereinigt.

Oktadeutero-THF

25 mL Oktadeutero-THF ($THF-d_8$) wurden mit 0,5 g Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde bis zur Verwendung unter N_2 und dunkel aufbewahrt.

8.1.5. Verwendete Geräte

Sofern nicht anders angegeben wurden zur Aufnahme der Spektren bzw. Strukturen die folgenden Geräte verwendet.

8.1.5.1. Autoklav

Sämtliche Reaktionen unter erhöhtem Druck wurden in einem 2AC4 T316 Laborautoklav der Firma PARR INSTRUMENTS durchgeführt. Der Autoklav ist für Drücke bis 100 bar zugelassen. Um Verunreinigungen und Reaktionen mit der Edelmethalleuchte auszuschließen, wurden angepasste Glaseinsätze verwendet, die ca. 25 mL Fassungsvermögen haben. Während der Reaktionen wurde die Lösung mittels Rührmagnet gerührt.

8.1.5.2. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem PGSTAT 101 Potentiostat der Firma METROHM AUTOLAB aufgenommen unter Verwendung von Platinelektroden. Die Messkammer wurde mit 10 mL einer 0,1 M Lösung aus MeCN und $(^n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ befüllt. Der erhaltenen Cyclovoltammogramme wurden mit der Software NOVA (Version 1.6) der Firma METROHM AUTOLAB ausgewertet.

8.1.5.3. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (CHN) wurden an der zentralen Instrumentanalytik am Fachbereich Chemie mit einem HERAEUS CHN RAPID ANALYZER durchgeführt.

Bei der Anfertigung der Elementaranalysen stieß die zentrale Instrumentanalytik auf präparative Probleme. Trotz Abgabe reiner, vollständig charakterisierter Substanzen stimmten die erhaltenen Werte nicht mit den berechneten Werten überein, obwohl z. T. Kristalle abgegeben wurden, die aus NMR-Proben kristallisiert und mittels XRD vermessen wurden.

8.1.5.4. Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Spektren der Infrarotspektroskopie mittels Michelson-Interferometer (FTIR) wurden mit einem TENSOR-27 FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden mit der Software OPUS (Version 5.5 und Version 6.5) der Firma BRUKER ausgewertet. Für die Bandenstärke werden folgende Abkürzungen verwendet: w (schwach), m (mittel) und s (stark).

8.1.5.5. Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturen wurden mit einem SMART APEX Diffraktometer der Firma BRUKER aufgenommen. Das Diffraktometer wurde mit einer $I\mu$ S-Mikrofokusröhre der Firma INCOATEC an Stelle der üblichen Röntgenquelle betrieben, bei älteren Messungen (entsprechende vermerkt) wurde eine Standard-Vakuumpumpe verwendet. Die Kristalle wurden bei 100 K gemessen, sofern nicht anders angegeben. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software SHELXTL (Version 97-2)^[231,232], mit der Software PLATON (Version 231110)^[233,234] und mit der Software OLEX2 (Version 1.1)^[235] ausgewertet. Bei einigen Kristallen wurden die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle und ggf. Anionen aus dem HKL-Datensatz entfernt. Die Verfeinerung wurde dann mit dem von SQUEEZE erstellten HKL-Datensatz durchgeführt.^[204] Dies wurde bei der Beschreibung der Kristallstrukturen und in den Übersichtstabellen (siehe Kapitel C) vermerkt. Die erhaltenen CIF-Dateien wurden über das Internet-Portal der IUCr verifiziert. Zur Suche und zum Vergleich bekannter Kristallstrukturdaten wurde das Programm CONQUEST des Cambridge Crystallographic Data Centre (Version 1.13) verwendet.^[82]

8.1.5.6. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde durch die MS-Abteilung des Instituts für Organische Chemie durchgeführt. Die FAB-Spektren wurden mit einem 70-250 F Massenspektrometer der Firma VG ANALYTICAL gemessen, dabei wurde Xenon als Stoßgas und *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix verwendet. Die ESI-Spektren wurden mit einem FINNIGAN MAT 95 XL Spektrometer der Firma THERMOQUEST gemessen.

8.1.5.7. magnetische Kernresonanz (NMR)

Die NMR-Spektren wurden an einem AVANCE 400 400-MHz-Spektrometer der Firma BRUKER bei Raumtemperatur (außer Tieftemperaturmessungen) oder an einem GEMINI-2000BB 200-MHz-Spektrometer der Firma VARIAN gemessen. Die Frequenz des Spektrometers ist bei den Spektren angegeben. Die gemessenen Spektren wurden mit der Software MESTRE NOVA (Version 5.2.5) der Firma MESTRELAB RESEARCH und mit der Software TOPSPIN (Version 2.1) der Firma BRUKER ausgewertet.

Sofern nicht anders angegeben werden sämtliche NMR-Spektren der PP_3 -Komplexe analog zu Abbildung 8.1 (a) und der NP_3 -Komplexe analog zu Abbildung 8.1 (b) benannt. Äquivalente Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht beschriftet. Der fünfte Ligand (Acetonitril bzw. Hydrid) und das jeweilige Anion (Hexafluorophosphat bzw. Tetraphenylborat) werden hier nur beispielhaft angegeben und daher in grau abgebildet. Der PP_3 -Komplex wurde zur besseren Unterscheidbarkeit mit grünen Bezeichnern versehen, während

der NP_3 -Komplex mit blauen Bezeichnern versehen wurde. Das kongruente PP_3 - bzw. NP_3 -Grundgerüst ist in beiden Fällen in schwarz dargestellt. Die Benennung ist in beiden Nickelkomplexen analog.

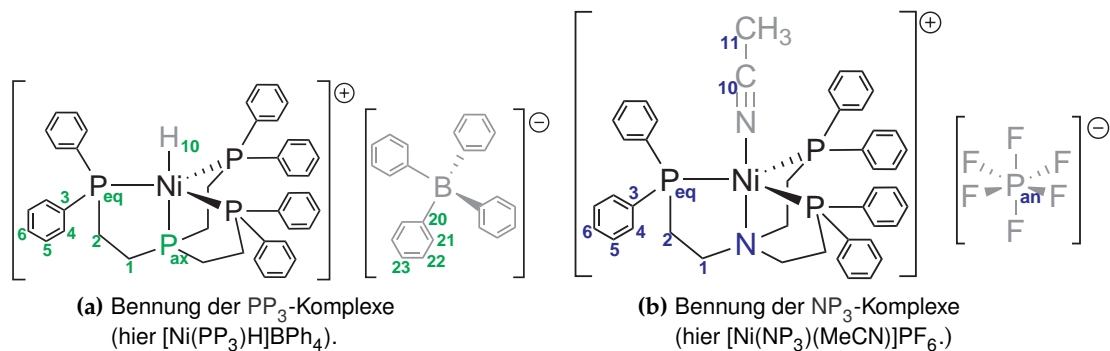


Abbildung 8.1.: Beispielhafte Benennung der NMR-Spektren der Nickelkomplexe.

Die Kohlenstoffatome des ^{13}C -Kohlenstoff-NMR (^{13}C -NMR) und, sofern am Kohlenstoffatom vorhanden, die Protonen des Proton-NMR (^1H -NMR) werden dabei mit arabischen Ziffern bezeichnet. Die Phosphoratome im ^{31}P -Phosphor-NMR (^{31}P -NMR) werden mit Kleinbuchstaben bezeichnet.

Sollten der Ligand oder vorhandene Anionen NMR-aktive Kerne tragen, werden die Atome im Falle von Kohlenstoff und Protonen beginnend mit 10 vom Nickelzentrum aus beschrieben (der Ligand und jedes Anion beginnen dabei mit der nächst höheren Zehnerzahl). Zur Benennung werden dabei nur die Kohlenstoffatome (oder Wasserstoffatome) verwendet, andere Atome werden übersprungen (siehe MeCN). Ein Phosphoratom im Anion wird mit „an“ gekennzeichnet.

Für das Aufspaltungsmuster der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qi (Quintett), sep (Septett) und dq (Dublett von Quartetts).

Den NMR-Proben werden in der Regel keine (externen) Standards (z. B. Tetramethylsilan) zur Kalibrierung zugefügt. Die chemische Verschiebung (δ -Skala) wird über das ^2H -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels kalibriert. Bei ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR wird in der Regel auf das (Rest-) Signal des Lösungsmittels an Hand literaturbekannter Werte kalibriert.^[236] Kleinere Signale im Bereich von 0,4 ppm – 0,0 ppm lassen sich auf Silikonöle in den verwendeten Spritzen zurück führen und sind nicht in den Auflistungen aufgeführt.

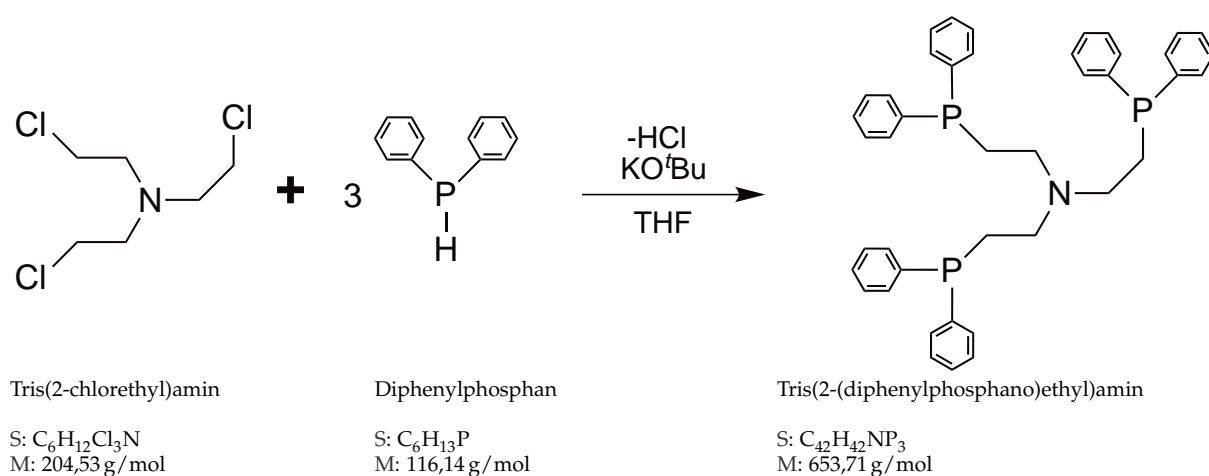
Die X-Kern-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, ^1H -NMR-entkoppelt gemessen. In den ^{31}P -NMR-Spektren ist die Breitbandentkopplung, insbesondere bei den Hydridokomplexen, nicht immer komplett.

8.2. Darstellung der Liganden

Die Darstellung des Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP_3) erfolgte anhand literaturbekannter Methoden.^[69] Das benötigte Tris(2-chlorethyl)amin ($\text{N}(\text{EtCl})_3$) wurde nach bekannter Vorschrift dargestellt.^[237]

Der Ligand Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3) wurde von ALDRICH und ACROS bezogen. Eine geringe Menge wurde nach bekannter Vorschrift dargestellt.^[61]

8.2.1. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin



Synthese

Es wurden 11,5 mg (61,8 mmol) Diphenylphosphan (HPPH_2) in 250 mL THF gelöst und zu der Lösung wurden 17,3 mg (154 mmol) Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) gegeben. Die zunächst farblose Lösung färbte sich dabei rot und wurde für 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 4,21 mg (17,5 mmol) $\text{N}(\text{EtCl})_3$ zur roten Lösung gegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei 85 °C refluxiert. Die Lösung färbte sich dabei langsam gelb und trübte sich ein. Die Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt und danach auf 700 mL Eiswasser gegeben und bei 0 °C für 24 h zur Kristallisation gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit kaltem Wasser (H_2O) und kaltem EtOH gewaschen. Anschließend wurde aus 100 mL EtOH umkristallisiert.

Charakterisierung:

Es wurden 9,34 mg (14,3 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 82 % bezogen auf $\text{N}(\text{EtCl})_3$.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7,29 – 7,16 (m, 30 H, **H₄, H₅, H₆**); 2,50 – 2,39 (m, 6 H, **H₁**); 1,96 – 1,86 (m, 6 H, **H₂**);

Weitere Signale: 7,26 (s, CHCl₃); 5,20 (s, DCM); 1,58 (s, H₂O); 1,17 (t, EtOH);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 138,5 (d, 6 C, **C₃**); 132,8 – 132,6 (m, 12 C, **C₅**); 128,7 – 128,3 (m, 18 C, **C₄, C₆**); 49,3 (d, 6 C, **C₂**); 25,3 (d, 6 C, **C₁**);

Weitere Signale: 77,1 (t, CDCl₃);

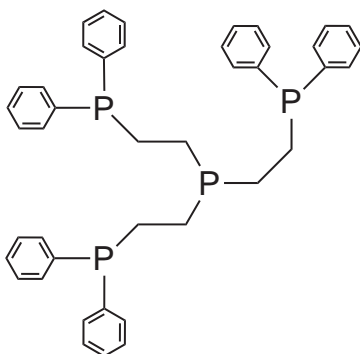
³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = –19,9 (s, 3 P, **P_{eq}**);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.1.1 auf Seite III.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3066m; 3048m; 2936m; 2902m; 2800m; 1585m; 1569w; 1480s; 1459m; 1432s; 1361w; 1330m; 1304m; 1278w; 1237m; 1187m; 1119m; 1068s; 1026m; 1000m; 979m; 861m; 785w; 738s; 696s; 526m; 511s; 477m; 430w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.1 auf Seite XXXIV.

8.2.2. Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan

S: C₄₂H₄₂P₄
M: 670,13 g/mol

Synthese

Das Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP₃) wurde direkt von ALDRICH bezogen. Das erhaltene PP₃ enthielt mehrere Verunreinigungen, die durch mehrfache Umkristallisation aus DCM abgetrennt wurden.

Charakterisierung

Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,38 – 7,27 (m, 30 H, H_4 , H_5 , H_6); 1,98 – 1,89 (m, 12 H, H_2); 1,48 – 1,39 (m, 12 H, H_1);

Weitere Signale: 7,26 (s, CHCl_3); 1,65 (H_2O); 1,28 (s, ^nHex); 0,89 (s, ^nHex);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ [ppm] = 138,3 – 138,1 (m, 12 C, C_3 , C_6); 132,9 – 128,4 (m, 24 C, C_4 , C_5); 23,3 (6 C, C_2); 21,2 (6 C, C_1);

Weitere Signale: 77,1 (CDCl_3);

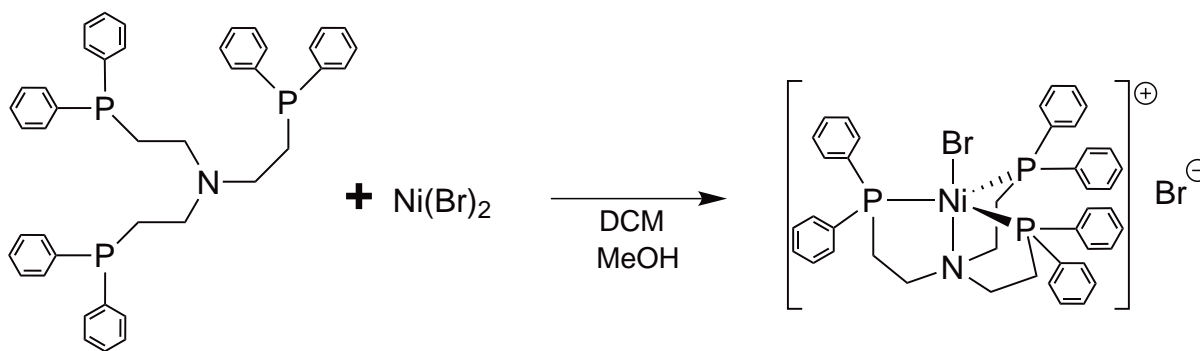
$^{31}\text{P-NMR}$ (Ac-d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = –12,75 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 26,6 \text{ Hz}$, P_{eq}); –16,82 (1 P, ax);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.1.2 auf Seite V.

8.3. Darstellung der NP₃-Komplexe

Die Darstellung der NP₃-Komplexe erfolgte auf Grundlage verschiedener literaturbekannter Methoden^[69,83,212,213,238,239]. Zur Optimierung der Ausbeute bzw. Reaktionsbedingungen wurden die Vorschriften variiert.

8.3.1. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (Verbindung 10)



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)-
amin

S: C₄₂H₄₂NP₃
M: 653,71 g/mol

Nickel(II)bromid (wasserfrei)

S: Br₂Ni
M: 218,50 g/mol

[Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)-
ethyl}amin)nickel(II)]bromid

S: C₄₂H₄₂Br₂NNiP₃
M: 872,21 g/mol

Synthese

Es wurden 150 mg (0,70 mmol) Nickel(II)bromid (wasserfrei) (NiBr₂) in 12,5 mL MeOH gelöst. Zu dieser Lösung wurden 350 mg (0,53 mmol) NP₃ in 5,0 mL DCM gegeben, dabei färbte sich die Lösung violett. Zu der Lösung wurden weitere 10 mL DCM gegeben und die Lösung für 36 h bei RT gerührt. Die Hälfte der Lösungsmittel wurde destillativ unter Vakuum entfernt und die Reaktionslösung zur Kristallisation für 48 h im Gefrierschrank bei -25 °C gelagert. Die Kristalle wurden filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 0,40 mg (0,46 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 87 % bezogen auf NP₃.

¹H-NMR (CD₃OD, 200 MHz): δ [ppm] = 7,44 – 7,22 (m, 18 H, H₆, H₄); 7,09 (t, 6 H, H₅); 3,12 – 2,92 (m, 12 H, H₁, H₂);

Weitere Signale: 4,85 (s, H₂O); 3,29 (s, MeOH); 1,84 (s, MeOH); 1,27 (s, "Hex);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3OD , 81 MHz): δ [ppm] = 35,3 (s, 3 P, P_{eq}); 35,1 (s, 3); P_{ax}

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.1 auf Seite VII.

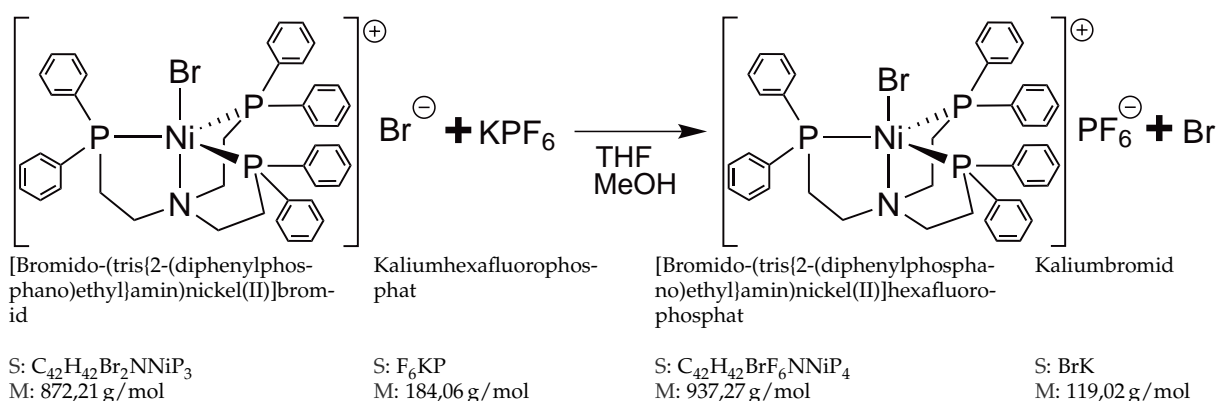
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051m; 2921m; 1618m; 1585m; 1571m; 1483s; 1452m; 1433s; 1333w; 1308w; 1273w; 1232w; 1180m; 1098s; 1072w; 1046m; 998m; 910w; 879w; 818s; 738s; 691s; 560s; 507s; 473m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.1 auf Seite XXXIV.

CHN-Analyse: gef. (ber.) C 57,39 % (57,84 %); H 5,08 % (4,84 %); N 1,47 % (1,61 %);

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.1 (S. LVII).

8.3.2. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 23)



Synthese

Es wurden 436 mg (0,500 mmol) von Verbindung 10 und 119 mg (0,649 mmol) Kaliumhexafluorophosphat (KPF_6) in 7,5 mL THF und 7,5 mL MeOH suspendiert und für 48 h gerührt. Der dunkelvioletten Lösung wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Feststoff wurde in MeOH umkristallisiert.

Charakterisierung:

Es wurden 438 mg (0,469 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 94 % bezogen auf $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}]\text{Br}$.

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ [ppm] = 7,40 (d, 12 H, $^3J_{H_4,H_5} = 7,6$ Hz, **H₄**); 7,32 (t, 6 H, **H₆**); 7,12 (t, 12 H, $^3J_{H_5,H_4} = 7,6$ Hz, **H₅**); 3,12 – 3,00 (m, 6 H, **H₁**, **H₂**);
 Weitere Signale: 7,80 – 7,64 (m, NP₃); 7,61 – 7,46 (m, NP₃); 4,85 (s, H₂O); 3,32 (s, MeOH); 3,32 – 3,32 (m, NP₃); 3,32 – 3,32 (m, NP₃); 1,30 (s, ⁿHex); 0,90 (s, ⁿHex);

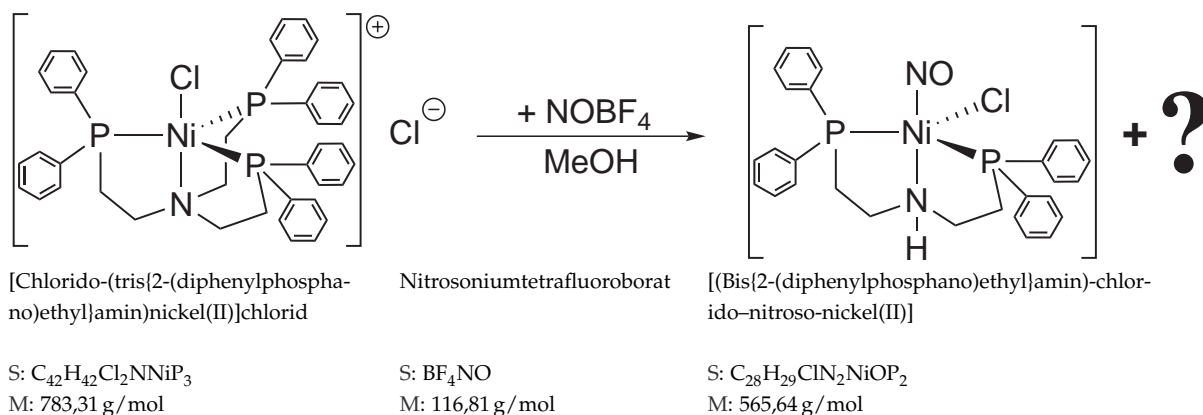
³¹P-NMR (CD₃OD, 162 MHz): δ [ppm] = 35,1 (s, 3 P, **P_{eq}**); –144,6 (s, 3 P, $^1J_{P_{an},F} = 710,3$ Hz, **P_{an}**);
 Weitere Signale: –20,3 (s, NP₃);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.2 auf Seite VIII.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3054m; 2926w; 2875w; 1963w; 1894w; 1810w; 1586w; 1572m; 1484s; 1452m; 1435s; 1333w; 1309m; 1273w; 1233m; 1181m; 1159w; 1099s; 1046w; 1028m; 999m; 981w; 911w; 857s; 737s; 691s; 557s; 507s; 472m; 424w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.2 auf Seite XXXV.

8.3.3. [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido-nitroso-nickel(II)] (Verbindung 20)



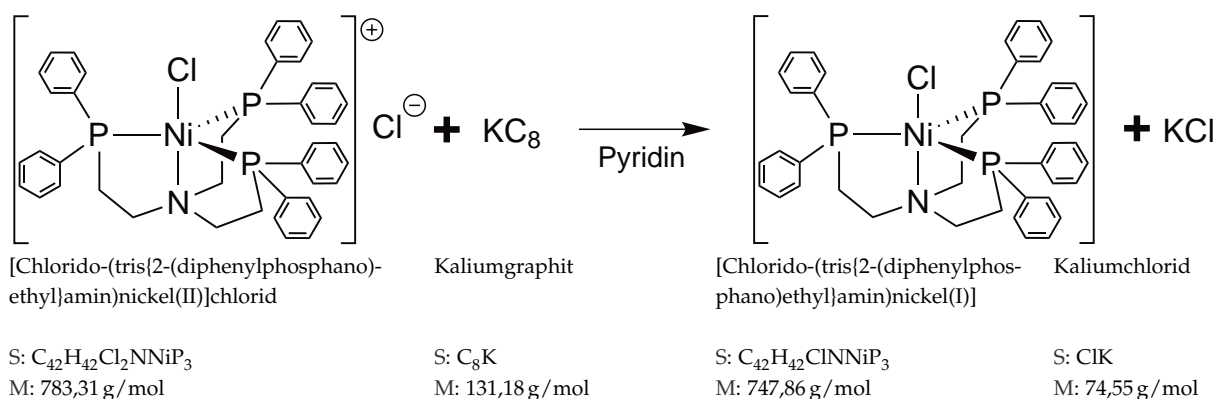
Synthese

Es wurden 230 mg (0,294 mmol) von Verbindung 24 in 20 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 98 mg (0,84 mmol) NOBF₄ hinzugegeben. Die rote Lösung wurde für 60 d zum Kristallisieren bei RT stehen gelassen.

Charakterisierung:

Es wurden einzelne goldene Kristalle erhalten, daher konnte keine Ausbeute bestimmt werden, da es sich um ein Nebenprodukt handelt. Bei diesem Nebenprodukt handelte es sich nicht um einen gewünschten Nickel(III)-Komplex, daher wurde auf weitere Analytik verzichtet.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.2 (S. LIX).

8.3.4. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] (Verbindung 17)**Synthese**

Es wurden 0,212 mg (0,271 mmol) von Verbindung 24 in 15 mL Pyridin suspendiert und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden zu der blauen Lösung 0,035 mg (0,26 mmol) Kaliumgraphit (KC₈) gegeben und die Suspension 72 h bei RT gerührt. Es bildete sich eine grünlich-graue Suspension. Anschließend wurde das Graphit mittels Laborzentrifuge abgetrennt. Die gelbe Lösung wurde dekantiert und bis zur Trockene eingengt.

Charakterisierung:

Es wurden 0,189 mg (0,252 mmol) eines gelben Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 93 % bezogen auf [Ni(NP₃)Cl]Cl.

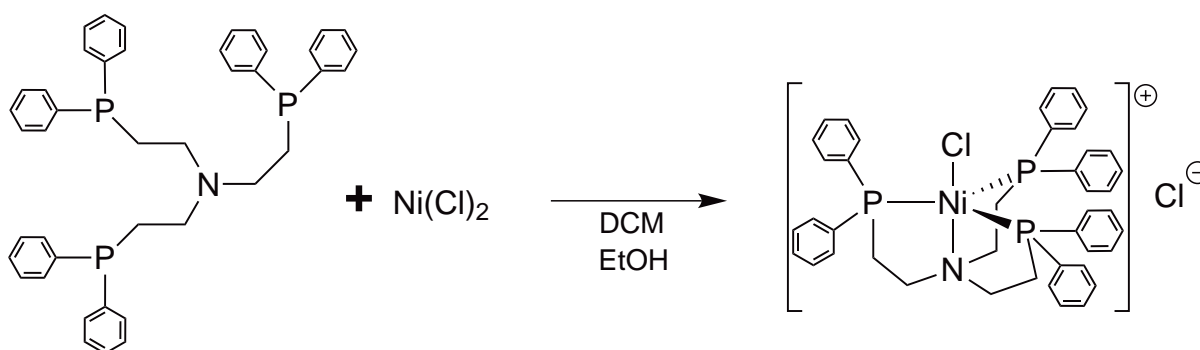
IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3050\text{w}; 2949\text{w}; 2926\text{m}; 2854\text{w}; 1602\text{m}; 1437\text{m}; 1310\text{s}; 1241\text{s}; 1155\text{s}; 1041\text{m}; 1024\text{m}; 985\text{s}; 808\text{m}; 745\text{m}; 720\text{m}; 699\text{m}; 640\text{m}; 626\text{m}; 555\text{s}; 507\text{s};$

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.3 auf Seite XXXVI.

CHN-Analyse: gef. (ber.) C 66,75 % (66,26 %); H 5,82 % (5,67 %); N 3,95 % (4,46 %); berechnet für [(PP₃)Ni(Cl)] · 2 Py · HCl;

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.3 (S. LXI).

8.3.5. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid (Verbindung 24)



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)-amin

Nickel(II)chlorid (wasserfrei)

[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid

S: C₄₂H₄₂NP₃
M: 653,71 g/mol

S: Cl₂Ni
M: 218,50 g/mol

S: C₄₂H₄₂Cl₂NNiP₃
M: 783,31 g/mol

Synthese

Es wurden 0,15 mg (0,23 mmol) NP₃ in 5 mL EtOH suspendiert und vorgelegt. 1,17 mg (0,49 mmol) Nickel(II)chlorid (wasserfrei) (NiCl₂) wurden in 10 mL EtOH gelöst und zu der Suspension gegeben, dabei färbte sich die Lösung blau. Die Lösung wurde für 1,5 h bei RT gerührt und anschließend mit 5 mL DCM versetzt. Nun wurde die Lösung für 36 h gerührt und das Lösungsmittel destillativ unter Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde in 5 mL MeOH aufgenommen, wobei ein weißer Feststoff verblieb. Nach nicht-erfolgter Kristallisation wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Charakterisierung:

Es wurden 0,165 mg (0,211 mmol) eines blauvioletten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 91 % bezogen auf NP₃.

¹H-NMR (CD₃OD, 200 MHz): δ [ppm] = 7,41 – 7,09 (m, 18 H, H₆, H₄, H₅); 3,72 – 3,56 (m, 6 H, H₂); 3,47 – 3,35 (m, 6 H, H₁);

Weitere Signale: 4,85 (s, H₂O); 3,33 (s, MeOH); 3,29 (s, MeOH); 1,27 (s, "Hex);

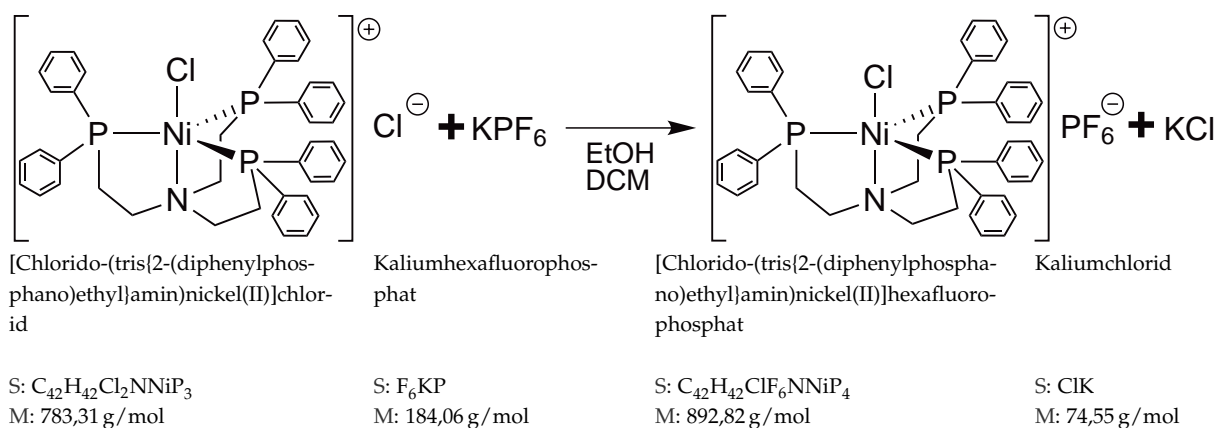
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3OD , 81 MHz): δ [ppm] = 35,1 (s, 3 P, P_{eq});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.3 auf Seite IX.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050m; 2924m; 1962w; 1891w; 1812w; 1619m; 1571m; 1483s; 1455m; 1433s; 1333w; 1308w; 1180m; 1099s; 1026m; 998m; 911w; 881w; 819s; 738s; 691s; 560s; 508s; 474m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.4 auf Seite XXXVII.

8.3.6. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorosphosphat (Verbindung 11)



Synthese

Es wurden 3987 mg (5,090 mmol) von Verbindung 24 in 20 mL DCM gelöst und dazu 1000 mg (5,433 mmol) KPF_6 gegeben. Nach 30 min Rühren bei RT wurden 20 mL EtOH hinzu gegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere 36 h gerührt und die Lösung wurde filtriert. Anschließend wurde die Lösung zur Kristallisation bei 4 °C gelagert.

Charakterisierung:

Es wurden 4453 mg (4,988 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 98 % bezogen auf Verbindung 24.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ [ppm] = 7,39 (d, 12 H, H_4); 7,28 (t, 6 H, H_6); 7,20 (t, 12 H, H_5); 3,68 (s, 6 H, H_1); 3,45 (s, 6 H, H_1);

Weitere Signale: 5,51 (s, DCM); 4,89 (s, H_2O); 4,89 (s, MeOH); 3,63 (q, EtOH); 1,31 (s, "Hex"); 1,20 (t, EtOH);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3OD , 162 MHz): δ [ppm] = 35,1 (s, 3 P, P_{eq}); -144,6 (s, 3 P, $^1J_{\text{P}_{\text{an}},\text{F}} = 710,3$ Hz, P_{an});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.4 auf Seite X.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057w; 2923w; 1969w; 1899w; 1818w; 1629m; 1484s; 1453m; 1435s; 1309w; 1181m; 1100s; 1028m; 910w; 839s; 738s; 691s; 558s; 509s; 472m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.5 auf Seite XXXVIII.

CHN-Analyse: gef. (ber.) C 56,29 % (56,50 %); H 5,06 % (4,74 %); N 1,74 % (1,57 %);

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073$ pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.5 (S. LXVII).

8.3.7. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 12)

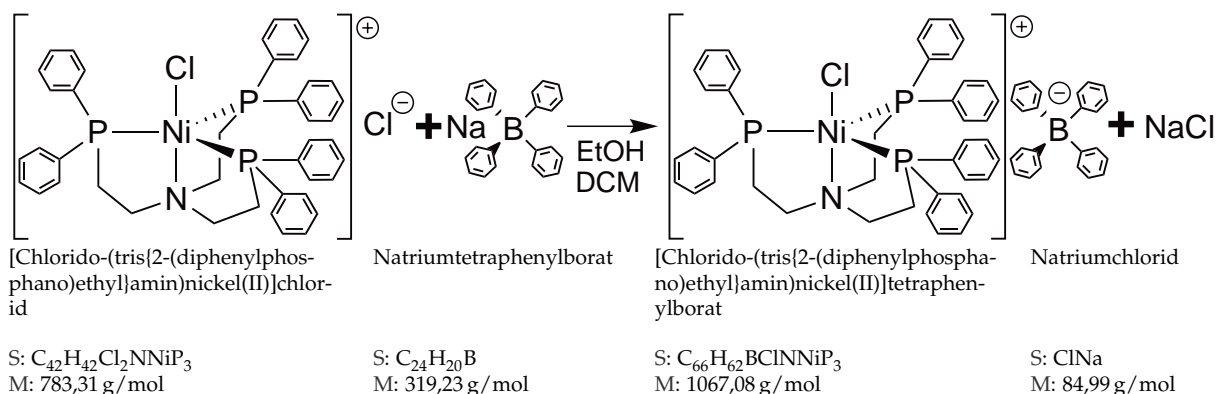


Abbildung 8.2.: Darstellung von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat

Synthese

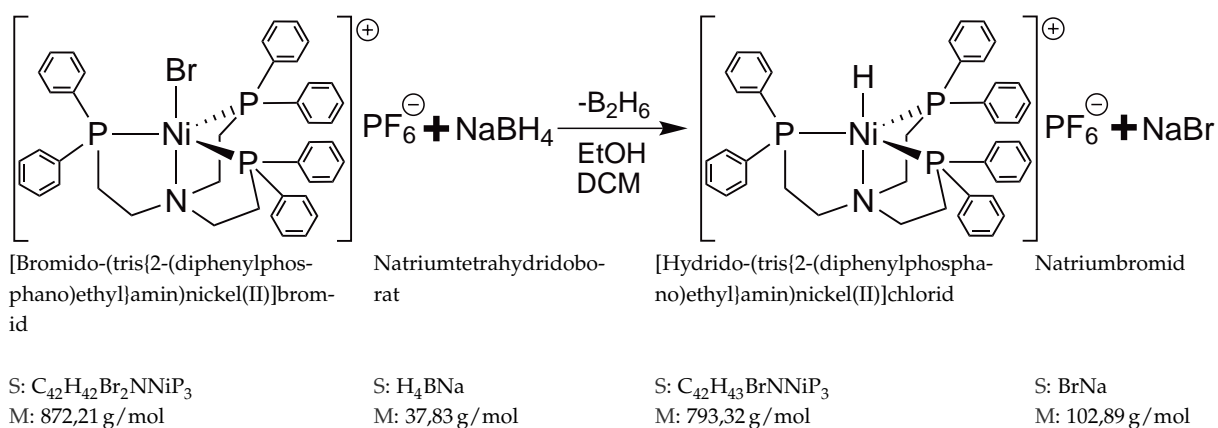
Es wurden 0,452 mg (0,577 mmol) Verbindung 24 in 5 mL DCM und 5 mL EtOH gelöst und unter Rühren 0,221 mg (0,692 mmol) Natriumtetraphenylborat ($\text{Na}[\text{BPh}_4]$) in 5 mL EtOH zugegeben. Die Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ auf die Hälfte verringert. Anschließend wurde die Lösung zur Kristallisation für 120 d bei 4°C zur Kristallisation gelagert.

Charakterisierung:

Es wurden 498 mg (0,467 mmol) eines hellblauen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 81 % bezogen auf Verbindung 29.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.4 (S. LXII).

8.3.8. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid (Verbindung 25)

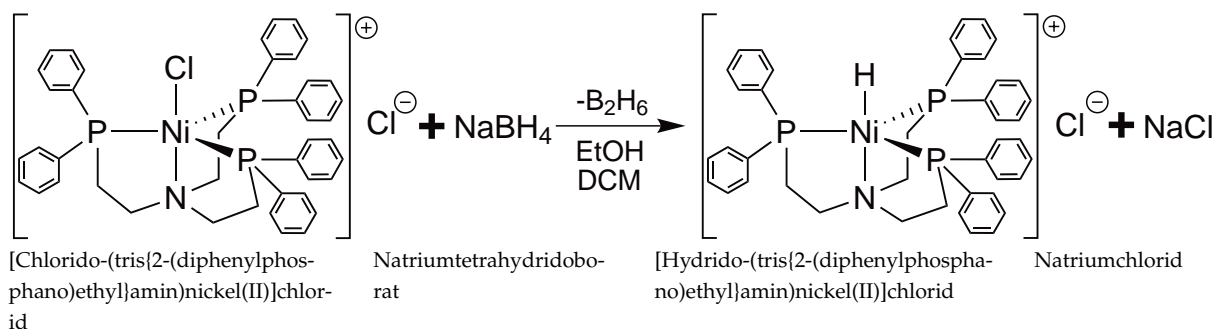
**Synthese**

Es wurden 294 mg (0,337 mmol) von Verbindung 10 in 10 mL DCM gelöst und anschließend wurden 20,3 mg (0,537 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ hinzugegeben. Es fiel ein gelber Feststoff aus. Die Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert.

Charakterisierung:

Es wurde ein gelber, unlöslicher Feststoff erhalten. Dieser war noch mit Nebenprodukten verunreinigt, der aber aufgrund seiner Löslichkeit nicht gereinigt werden konnte.

8.3.9. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid (Verbindung 26)



S: C₄₂H₄₂Cl₂NNiP₃
M: 783,31 g/mol

S: H₄BNa
M: 37,83 g/mol

S: C₄₂H₄₃ClNNiP₃
M: 748,87 g/mol

S: ClNa
M: 58,44 g/mol

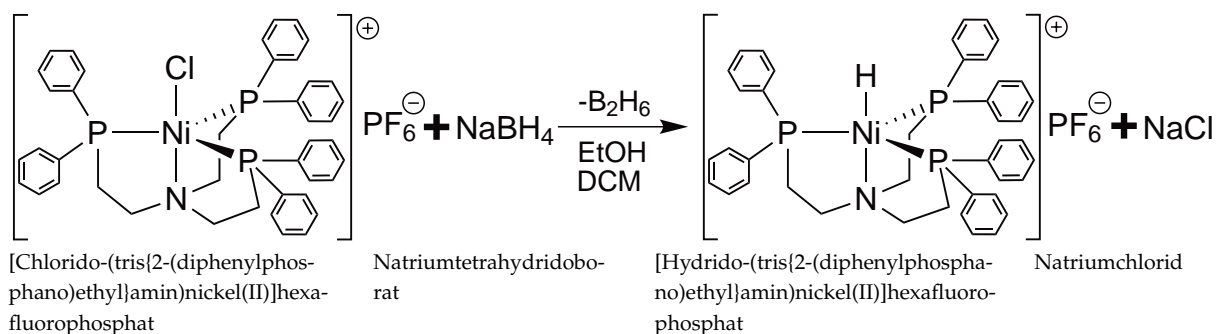
Synthese

Es wurden 0,394 mg (0,503 mmol) von Verbindung 24 in 5 mL DCM gelöst und zu dieser Lösung wurden 27,5 mg (0,727 mmol) Na[BH₄] in 10 mL EtOH gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 60 h gerührt, dabei färbte sich die Lösung orangefarben. Die Lösung wurde destillativ im Vakuum auf das halben Volumen eingengt und für 48 h im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Es fiel ein gelber Feststoff aus, der filtriert wurde.

Charakterisierung:

Es wurde ein gelber, unlöslicher Feststoff erhalten. Dieser war noch mit Nebenprodukten verunreinigt, aber aufgrund seiner Löslichkeit nicht gereinigt werden konnte.

8.3.10. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 1)



S: C₄₂H₄₂ClF₆NNiP₄
M: 892,82 g/mol

S: H₄BNa
M: 37,83 g/mol

S: C₄₂H₄₃F₆NNiP₄
M: 858,38 g/mol

S: ClNa
M: 58,44 g/mol

Synthese

Es wurden 462 mg (0,517 mmol) von Verbindung **11** in 5 mL DCM und 10 mL EtOH gelöst und zu dieser Lösung wurden 92 mg (2,4 mmol) Na[BH₄] in 5 mL EtOH gegeben, dabei färbte sich die Lösung grün. Die Reaktionslösung wurde für 16 h gerührt, während sich die Lösung langsam gelb färbte. Es entstand ein gelber Feststoff, der filtriert und mit 5 mL EtOH gewaschen wurde. Das Produkt war nur in DMSO löslich, zersetzt sich aber langsam in diesem Medium.

Charakterisierung:

Es wurden 0,214 mg (0,240 mmol) eines gelben, schwer löslichen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 46 % bezogen auf Verbindung **11**.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm] = 7,78 – 6,92 (m, 30 H, **H₄**, **H₅**, **H₆**); 3,23 – 2,99 (m, 6 H, **H₁**); 2,87 – 2,74 (m, 6 H, **H₂**); –23,41 (q, 1 H, ²J_{H₁₀,P_{eq}} = 37,5 Hz, **H₁₀**);
Weitere Signale: 3,42 (s, EtOH); 3,31 (s, H₂O); 2,48 (s, DMSO); 1,03 (s, EtOH);

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 81 MHz): δ [ppm] = 195,9 (sep, 1 P, ¹J_{P_{an},F} = 711 Hz, **P_{an}**); 31,5 (d, 3 P, ²J_{P_{eq},H₁₀} = 16 Hz, **P_{eq}**);
Weitere Signale: 28,9 (d, unbekannt); 11,3 (d, unbekannt);

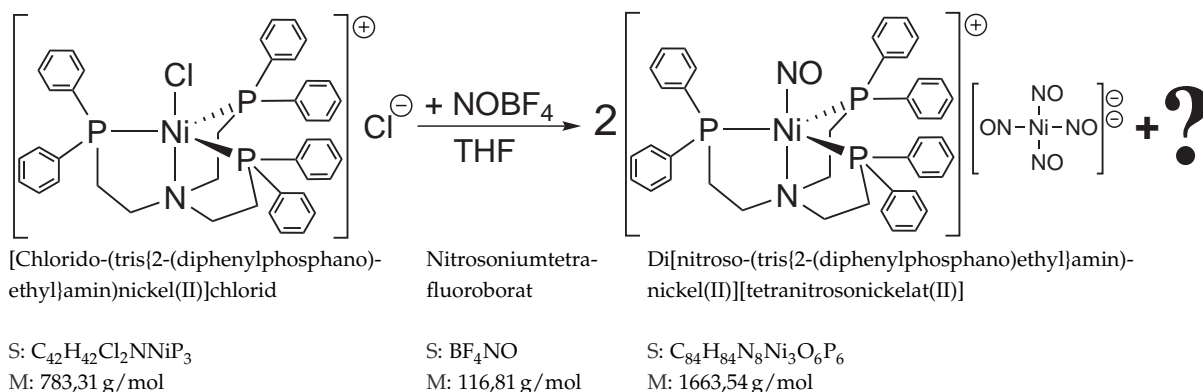
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.5 auf Seite XI.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3056w; 2922w; 1910w (Ni–H); 1617m; 1591m; 1484m; 1435s; 1311w; 1147m; 1123m; 1104m; 999m; 840s; 740s; 694s; 591m; 558s; 512s; 472m; 418w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.6 auf Seite XXXIX.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = 71,073 pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.6 (S. LXIX).

8.3.11. Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)][tetranitrosonickelat(II)] (Verbindung 19)



Synthese

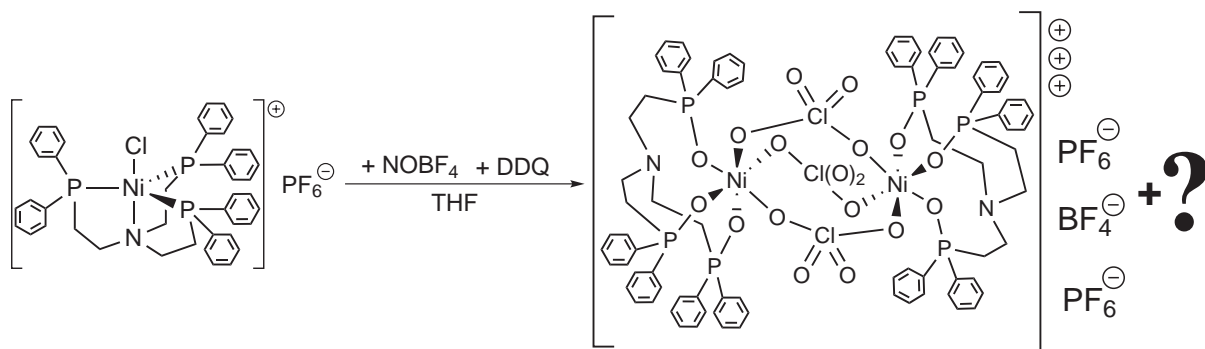
Es wurden 121 mg (0,154 mmol) von Verbindung 24 in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden 172 mg (1,47 mmol) NOBF₄ hinzugegeben. Nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung rot. Die rote Lösung wurde für mehrere Monate zum Kristallisieren bei RT stehen gelassen.

Charakterisierung:

Es wurden einzelne rote Kristalle erhalten, daher konnte keine Ausbeute bestimmt werden, da es sich um ein Nebenprodukt handelt. Bei diesem Nebenprodukt handelte es sich nicht um einen gewünschten Nickel(III)-Komplex, daher wurde auf weitere Analytik verzichtet.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.7 (S. LXX).

8.3.12. [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat (Verbindung 21)



[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat

S: $C_{42}H_{42}ClF_6NNiP_4$
M: 892,82 g/mol

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon

S: $C_8Cl_2N_2O_2$
M: 227,00 g/mol

Nitrosiumtetrafluoroborat

S: BF_4NO
M: 116,81 g/mol

[Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat

S: $C_{84}H_{84}BClF_{16}N_2Ni_2O_{18}P_8$
M: 2195,89 g/mol

Synthese

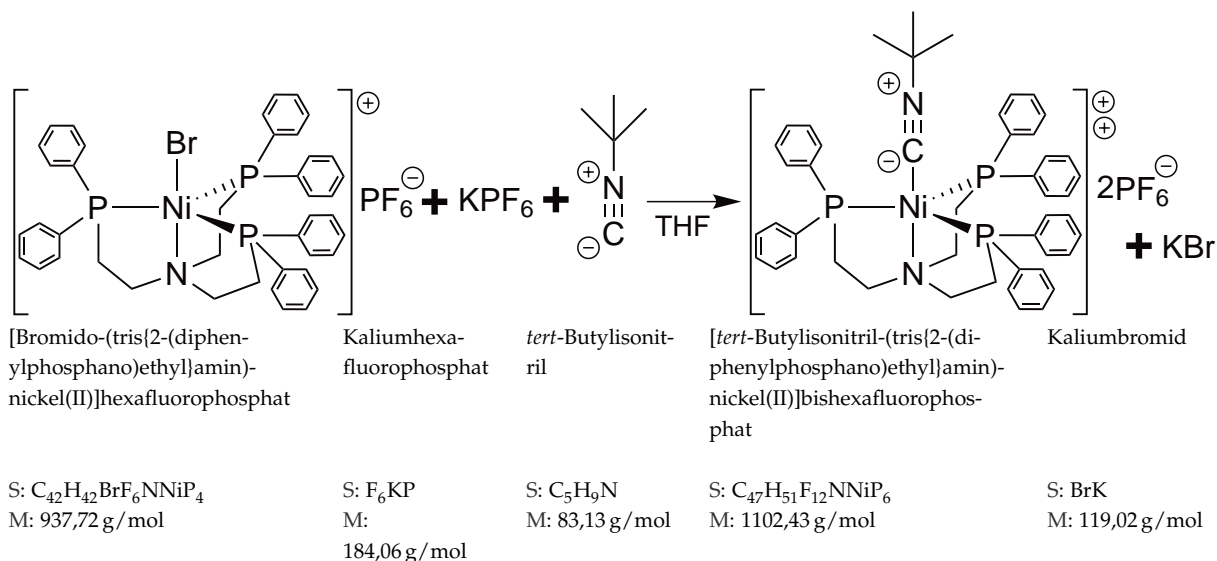
Es wurden 250 mg (0,280 mmol) von Verbindung 11 in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden 130 mg (0,573 mmol) DDQ hinzugegeben. Die Lösung wurde für 7 d gerührt. Da sich die Farbe der Lösung nicht änderte, wurden unter Rühren 65 mg (0,56 mmol) $NOBF_4$ hinzugegeben. Nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung rot. Die rote Lösung wurde für 60 d zum Kristallisieren bei RT stehen gelassen.

Charakterisierung:

Es wurden einzelne farblose Kristalle erhalten, daher konnte keine Ausbeute bestimmt werden, da es sich um ein Nebenprodukt handelt. Bei diesem Nebenprodukt handelte es sich nicht um einen gewünschten Nickel(III)-Komplex, daher wurde auf weitere Analytik verzichtet.

Kristallstruktur ($\lambda_{MoK\alpha} = 71,073$ pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.8 (S. LXXII).

8.3.13. [*tert*-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishexafluorophosphat (Verbindung 3)



Synthese

Es wurden 221 mg (0,235 mmol) von Verbindung 23 und 44,0 mg (0,239 mmol) KPF₆ in 15 mL THF suspendiert und für 30 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit 31,2 µL $\hat{=}$ 22,8 mg (0,275 mmol) *tert*-Butylisonitril (*t*BuNC) versetzt, dabei färbte sich die lilafarbene Lösung pflaumenrot. Die Lösung wurde für 240 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Dem Filtrat wurde destillativ das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff wurde aus THF umkristallisiert.

Charakterisierung:

Es wurden 0,234 mg (0,212 mmol) eines pflaumenroten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 90 % bezogen auf Verbindung 23.

¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ [ppm] = 7,59 – 7,40 (m, 12 H, H₅); 7,25 (t, 6 H, H₆); 7,07 (t, 12 H, H₄); 3,28 – 3,14 (m, 6 H, H₁); 3,02 (s, 6 H, H₂);
 Weitere Signale: 7,30 (s, C₆H₆); 3,61 (t, THF); 3,57 (s, THF); 1,77 (t, THF); 1,72 (s, THF);

³¹P-NMR (THF-d₈, 162 MHz): δ [ppm] = 20,7 (s, 3 P, P_{eq}); -144,2 (s, 3 P, ¹J_{P_{an},F_{an}} = 712 Hz, P_{an});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.2.7 auf Seite XIII.

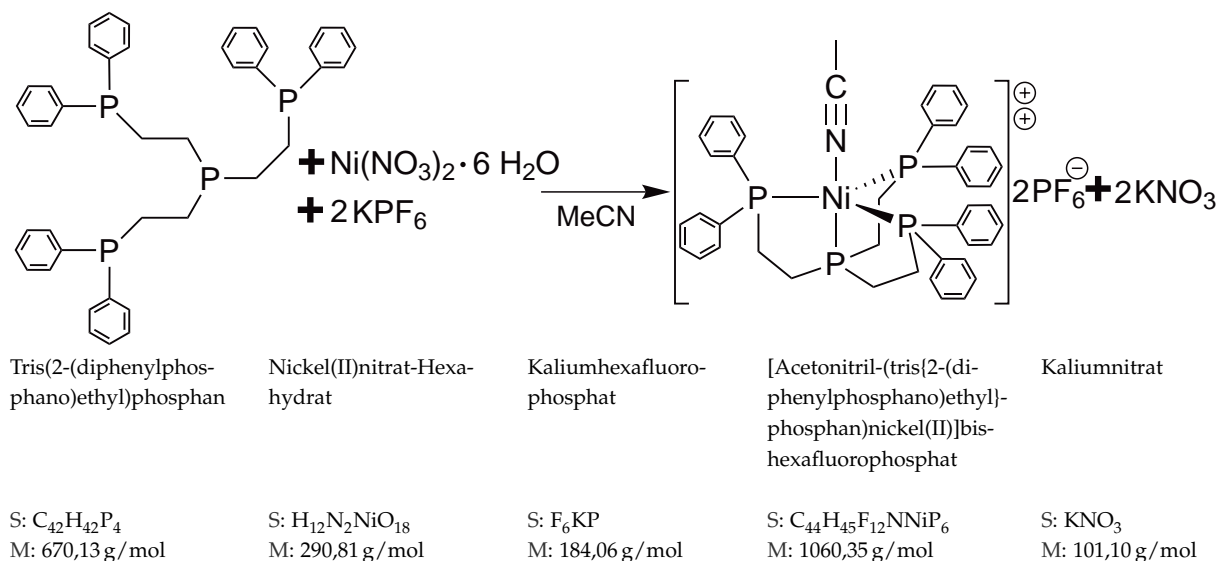
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3056m; 2926w; 2873w; 2109m ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1586w; 1572w; 1485m; 1456m; 1435s; 1334w; 1308w; 1274w; 1263w; 1232w; 1181m; 1100m; 1048m; 1000m; 912m; 840s; 739s; 692s; 558s; 508s; 472m; 434m; Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.2.8 auf Seite XLI.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.1.9 (S. LXXVI).

8.4. Darstellung der PP_3 -Komplexe

Die Darstellung der PP_3 -Komplexe erfolgte auf Grundlage verschiedener literaturbekannter Methoden^[29,60,62,63,70,216]. Zur Optimierung der Ausbeute bzw. Reaktionsbedingungen wurden die Vorschriften variiert und neuere Ergebnisse zur Darstellung ähnlicher Komplexe aufgenommen.^[28,61,147,209]

8.4.1. [Acetonitril-(tris[2-(diphenylphosphano)ethyl]phosphan)nickel(II)]bishaexafluorophosphat (Verbindung 6)



Synthese

Es wurden 149 mg (0,512 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 189 mg (1,03 mmol) KPF_6 in 10 mL MeCN suspendiert. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung aus 337 mg (0,502 mmol) PP_3 und 5 mL MeCN gegeben, dabei schlug die Farbe nach weinrot um. Die entstehende Lösung wurde für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter

Vakuum destillativ entfernt und der Rückstand in 5 mL MeCN aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter Vakuum destillativ vom Lösungsmittel befreit.

Charakterisierung:

Es wurden 528 mg (0,498 mmol) eines weinroten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 99 % bezogen auf PP_3 .

1H -NMR (CD_3CN , 400 MHz): δ [ppm] = 7,47 – 7,38 (m, 6 H, H_6); 7,29 – 7,15 (m, 24 H, H_4 , H_5); 2,93 – 2,77 (m, 12 H, H_1); 2,72 – 2,55 (m, 12 H, H_2);
Weitere Signale: 5,43 (s, DCM); 3,62 (s, MeOH); 2,41 (s, MeOH); 2,11 (s, H_2O); 1,94 (s, MeCN);

^{31}P -NMR (CD_3CN , 162 MHz): δ [ppm] = 146,8 (q, 1 P, $^2J_{P_{ax},P_{eq}} = 26,2$ Hz, P_{ax}); 44,8 (d, 3 P, $^2J_{P_{eq},P_{ax}} = 26,1$ Hz, P_{eq}); -144,4 (sep, 1 P, $^1J_{P_{an},F} = 708,2$ Hz, P_{an});

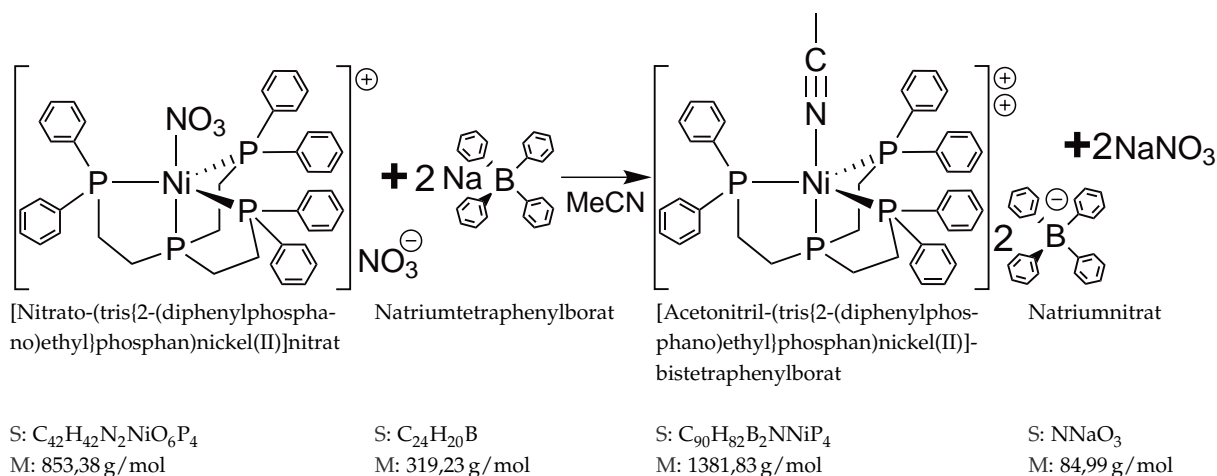
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.2 auf Seite XV.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057w; 2940w; 2288w ($C\equiv N$); 1978w; 1900w; 1816w; 1623w; 1484m; 1436s; 1309w; 1190w; 1098m; 1027w; 1000m; 848s; 834s; 740m; 714s; 558s; 518s; 483m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.1 auf Seite XLII.

MS (FAB): [m/z] = 747 (100 %, M^+ -MeCN); 914 (6 %, M^+); 841 (6 %, M^+ -P -MeCN); 728 (6 %, M^+ + H^+ - PF_6 -MeCN); 728 (6 %, M^+ + H^+ - PF_6 -MeCN -Ph);

8.4.2. [Acetonitril-(tris[2-(diphenylphosphano)ethyl]phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat (Verbindung 9)



Synthese

Es wurden 452 mg (0,530 mmol) von Verbindung 16 in 25 mL MeOH gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung aus 459,8 mg (1,440 mmol) Natriumtetraphenylborat (Na[BPh₄]) und 10 mL MeOH gegeben und nach vollständiger Zugabe wurden weitere 15 mL MeOH gegeben. Die entstandene Lösung wurde für 72 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt und der Rückstand in 15 mL MeCN aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und das Filtrat durch Verdampfen des Lösungsmittels langsam kristallisiert.

Charakterisierung:

Es wurden 717,7 mg (0,519 mmol) eines weinroten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 98 % bezogen auf Verbindung 16.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): δ [ppm] = 7,65 – 6,74 (m, 70 H, H₄, H₅, H₆, H₂₁, H₂₂, H₂₃); 2,77 – 2,61 (m, 6 H, H₁); 2,49 – 2,36 (m, 6 H, H₂); Weitere Signale: 6,37 (s, unbekannt); 5,03 (s, DCM); 2,31 (s, H₂O); 1,94 (s, MeCN); 1,91 (s, MeCN);

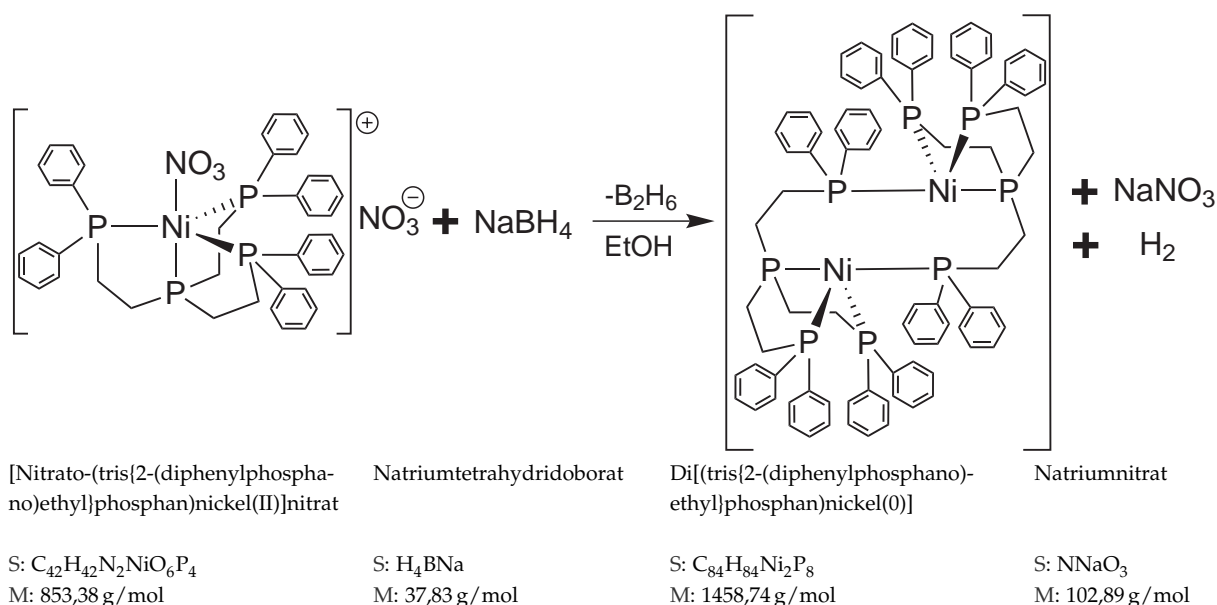
³¹P-NMR (CD₃CN, 162 MHz): δ [ppm] = 146,0 (q, 1 P, ²J_{P_{ax},P_{eq}} = 26,3 Hz, P_{ax}); 44,6 (d, 3 P, ²J_{P_{eq},P_{ax}} = 26,3 Hz, P_{eq}); 143,2 (q, unbekannt); 48,0 (d, unbekannt); 32,7 (q, unbekannt);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3054s; 3036s; 2998m; 2984m; 2909m; 2280w ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1954w; 1886w; 1817w; 1654w; 1579m; 1480s; 1435s; 1307m; 1267m; 1244s; 1183m; 1152m; 1125m; 1096s; 1069m; 1031m; 999m; 897w; 846m; 802w; 734s; 705s; 612s; 547m; 516s; 483m; 409w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.2 auf Seite XLIII.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.1 (S. LXXVII).

8.4.3. Di[[tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(0)] (Verbindung 18)



Synthese

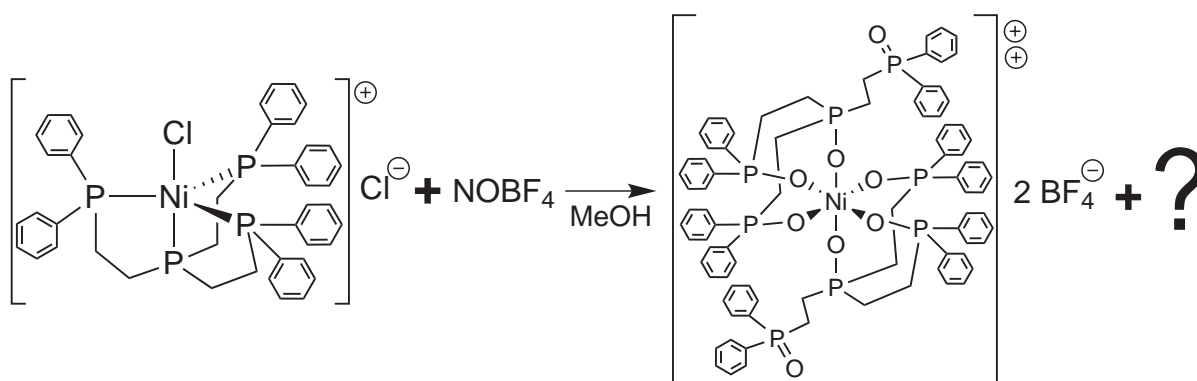
Es wurden 854 mg (1,00 mmol) von Verbindung 16 in 10 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 380 mg (10,0 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ gelöst in 5 mL MeOH hinzugegeben und die Lösung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Es bildete sich ein gelbbrauner Feststoff, der anschließend in Hexadeutero-DMSO (DMSO-d_6) gelöst wurde. Nach 1 d wurden aus der hellgelben Lösung orange, oktaedrische Kristalle erhalten.

Charakterisierung:

Es wurden orangefarbene Kristalle erhalten und eine Kristallstruktur angefertigt. Da es sich weder um einen gewünschten Hydridokomplex noch um einen Nickel(I)-Komplexe handelte, wurden keine weiteren analytischen Methoden angewandt. Nach weiterem Stehenlassen lösten sich die Kristalle wieder auf. Die Verbindung wurde in der Literatur schon vollständig charakterisiert.^[63]

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.9 (S. XCVII).

8.4.4. [Bis(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat (Verbindung 22)



[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid

Nitrosoniumtetrafluoroborat

[Bis(tris{2-(diphenylphosphanoxido)ethyl}phosphan)nickel(II)]ditetrafluoroborat

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_6\text{P}_4$
M: 853,38 g/mol

S: BF_4NO
M: 116,81 g/mol

S: $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{F}_8\text{NiO}_8\text{P}_8$
M: 1701,65 g/mol

Synthese

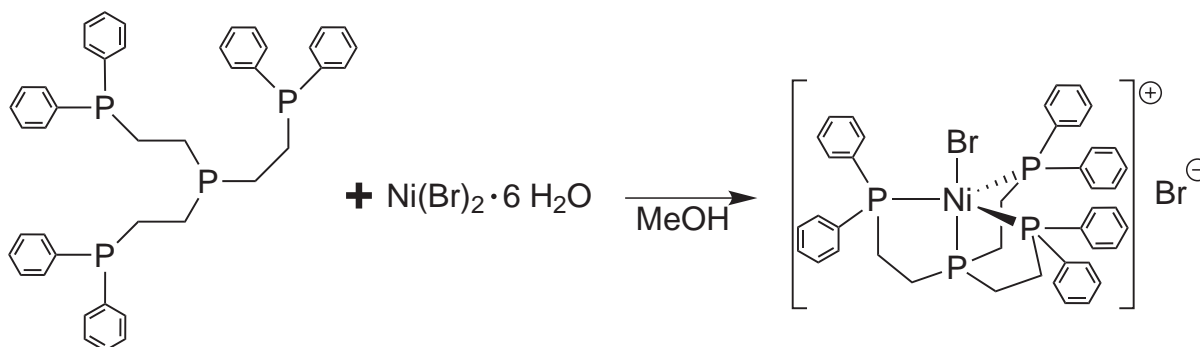
Es wurden 230 mg (0,287 mmol) von Verbindung 29 in 20 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 130 mg (1,11 mmol) NOBF_4 hinzugegeben. Die hellblaue Lösung wurde für 50 d zum Kristallisieren bei RT stehen gelassen.

Charakterisierung:

Es wurden einzelne rote Kristalle erhalten, daher konnte keine Ausbeute bestimmt werden, da es sich vermutlich um ein Nebenprodukt handelt. Bei diesem Nebenprodukt handelte es sich nicht um einen gewünschten Nickel(III)-Komplex, daher wurde auf weitere Analytik verzichtet.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.10 (S. XCIX).

8.4.5. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid (Verbindung 27)

Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)-
phosphanS: $C_{42}H_{42}P_4$
M: 670,13 g/mol

Nickel(II)bromid-Hexahydrat

S: $H_{12}Br_2NiO_6$
M: 326,59 g/mol[Bromido-(tris(2-(diphenylphosphano)-
ethyl)phosphan)nickel(II)]bromidS: $C_{42}H_{42}Br_2NiP_4$
M: 889,18 g/mol

Synthese

1131 mg (1,683 mmol) PP_3 und 416,0 mg (1,526 mmol) Nickel(II)bromid-Hexahydrat ($NiBr_2 \cdot 6H_2O$) wurden in 25 mL MeOH gelöst. Die Lösung wurde 10 min bei RT gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff in 10 mL MeOH gelöst und mit 4 mL n Hex und die Lösung wurde bei $-30^\circ C$ zur Kristallisation gelagert. Der entstandene Feststoff nach 14 d filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 1248 mg (1,1404 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 92 % bezogen auf $NiBr_2 \cdot 6H_2O$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ [ppm] = 7,42 – 7,39 (m, 12 H, H_4); 7,24 (t, 6 H, $^3J_{H_6,H_5} = 7,4$ Hz, H_6); 7,03 (t, 12 H, $^3J_{H_5,H_6} = 7,5$ Hz, H_5); 3,06 – 2,85 (m, 12 H, H_1); 2,85 – 2,47 (m, 12 H, H_2); Weitere Signale: 7,26 (s, $CDCl_3$); 3,45 (s, MeOH); 2,06 (s, H_2O); 1,29 (s, MeOH);

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81 MHz): δ [ppm] = 151,9 (q, 1 P, $^2J_{P_{ax},P_{eq}} = 24,4$ Hz, P_{ax}); 33,3 (d, 3 P, $^2J_{P_{eq},P_{ax}} = 24,3$ Hz, P_{eq});

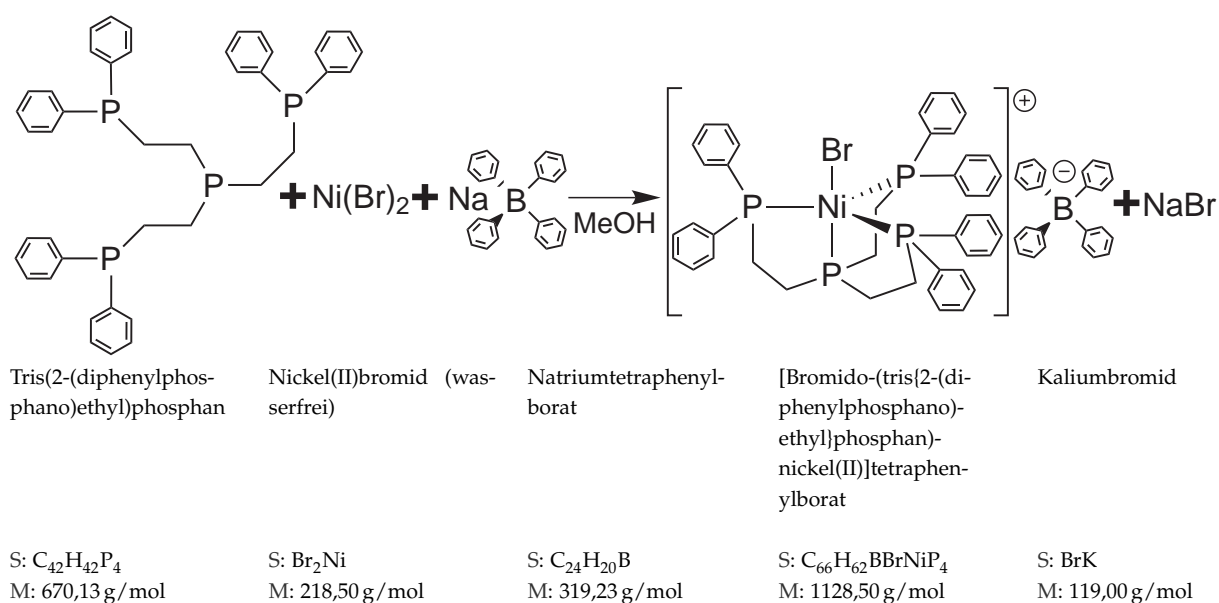
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.3 auf Seite XVI.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3054m; 2909m; 1971w; 1905w; 1827w; 1639m; 1590m; 1484m; 1437s; 1412m; 1312m; 1244m; 1177s; 1122s; 1071m; 1040m; 998m; 891m; 863m; 742s; 724s; 695s; 542s; 512s; 416w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.3 auf Seite XLIV.

CHN-Analyse: gef. (ber.) C 60,38 % (59,48 %); H 5,29 % (5,91 %);

8.4.6. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 13)



Synthese

Es wurden 165,1 mg (0,2464 mmol) PP₃ in 6 mL DCM gelöst und zu dieser Lösung wurden unter Rühren 53,8 mg (0,246 mmol) NiBr₂ suspendiert in 3 mL EtOH gegeben. Zu der entstandenen blauen Lösung wurden 118 mg (0,370 mmol) Na[BPh₄] suspendiert in 7 mL EtOH gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 10 mL DCM aufgenommen, wobei ein farbloser Feststoff übrig blieb. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat wurde unter Vakuum destillativ vom Lösungsmittel befreit.

Charakterisierung:

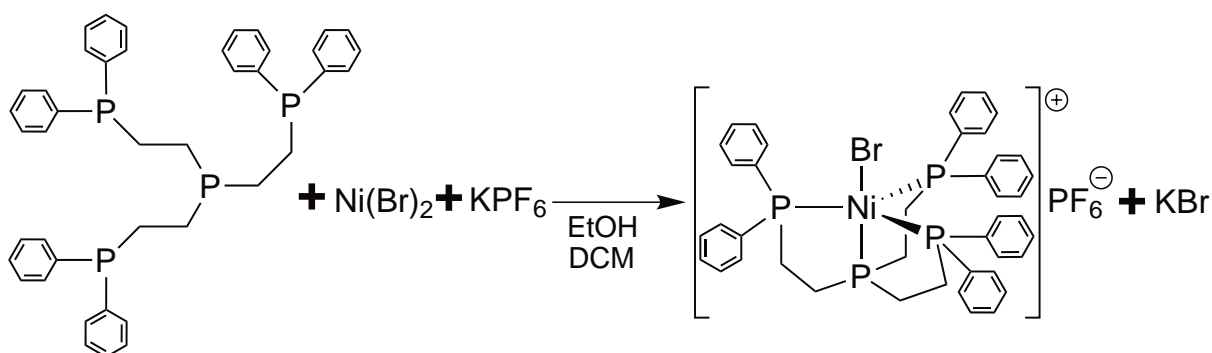
Es wurden 274 mg (0,243 mmol) eines blauen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 99 % bezogen auf PP₃.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055m; 2960w; 2911m; 1968w; 1899w; 1819w; 1627m; 1588m; 1572m; 1484s; 1433s; 1411s; 1336m; 1309m; 1274m; 1245m; 1182s; 1123s; 1097s; 1071m; 1027m; 999m; 864s; 826s; 752s; 732s; 700s; 558s; 524s; 484s; 418w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.4 auf Seite XLV.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.2 (S. LXXXII).

8.4.7. [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 28)



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan

Nickel(II)bromid (wasserfrei)

Kaliumhexafluorophosphat

[Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat

Kaliumbromid

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_4$
M: 670,13 g/mol

S: Br_2Ni
M: 218,50 g/mol

S: F_6KP
M: 184,06 g/mol

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{BrF}_6\text{NiP}_5$
M: 954,24 g/mol

S: BrK
M: 119,00 g/mol

Synthese

Es wurden 165,1 mg (0,2464 mmol) PP_3 in 6 mL DCM gelöst und zu dieser Lösung wurden unter Rühren 53,8 mg (0,246 mmol) Nickel(II)bromid (wasserfrei) suspendiert in 3 mL EtOH gegeben. Zu der entstandenen blauen Lösung wurden 68,3 mg (0,371 mmol) KPF_6 suspendiert in 7 mL EtOH gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h gerührt, das Lösungsmittel wurde unter Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 10 mL DCM aufgenommen, wobei ein farbloser Feststoff übrig blieb. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat wurde unter Vakuum destillativ vom Lösungsmittel befreit.

Charakterisierung:

Es wurden 232 mg (0,243 mmol) eines blauen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 99 % bezogen auf PP_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,41 – 7,30 (m, 12 H, \mathbf{H}_4); 7,26 (t, 6 H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_5} = 7,3$ Hz, \mathbf{H}_6); 7,06 (t, 12 H, $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 7,3$ Hz, \mathbf{H}_5); 2,79 – 2,58 (m, 12 H, $\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2$);
 Weitere Signale: 7,26 (s, CHCl_3); 5,29 (s, DCM); 3,48 (s, MeOH); 1,65 (s, H_2O); 1,26 (s, MeOH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 133,6 (2 C, $\mathbf{C}_3, \mathbf{C}_6$); 131,8 (2 C, \mathbf{C}_4); 130,1 (1 C, \mathbf{C}_6);
 128,6 (2 C, \mathbf{C}_5); 27,5 (2 C, $\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2$);
 Weitere Signale: 77,0 (t, CDCl_3);

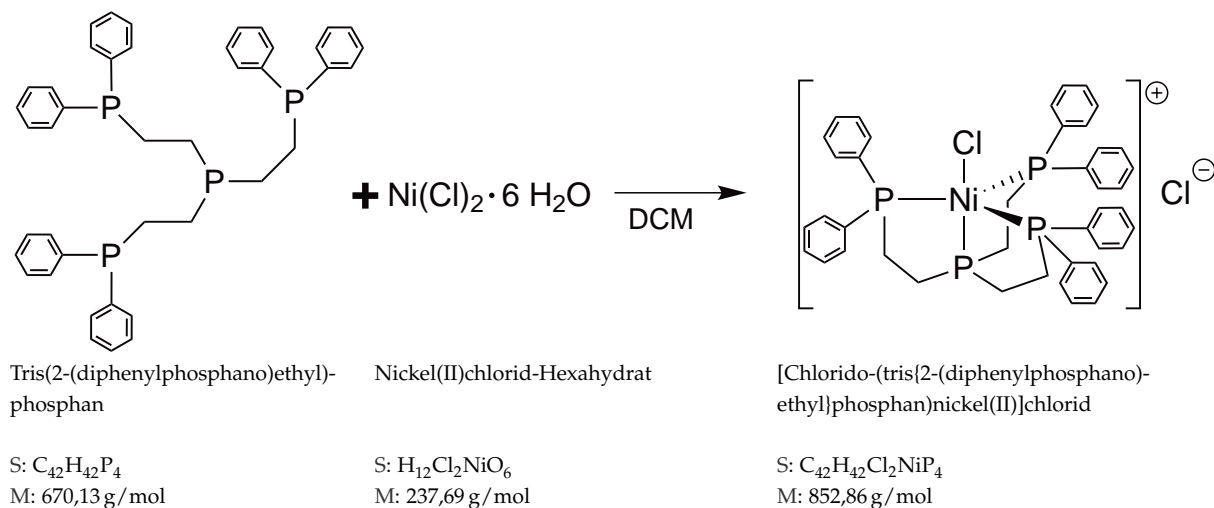
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 151,3 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 24,6$ Hz, \mathbf{P}_{ax}); 33,3 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 24,9$ Hz, \mathbf{P}_{eq}); –144,3 (sep, 1 P, $^1J_{\text{P}_{\text{an}},\text{F}} = 700,1$ Hz, \mathbf{P}_{an});
 Weitere Signale: –12,7 (PP_3); –17,1 (PP_3);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.4 auf Seite XVII.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055m; 2960w; 2911m; 1968w; 1899w; 1819w; 1627m; 1588m;
 1572m; 1484s; 1433s; 1411s; 1336m; 1309m; 1274m; 1245m; 1182s; 1123s; 1097s; 1071m;
 1027m; 999m; 864s; 826s; 752s; 732s; 700s; 558s; 524s; 484s; 418w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.5 auf Seite XLVI.

8.4.8. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid (Verbindung 29)



Synthese

1089 mg (1,624 mmol) PP_3 wurden in 15 mL DCM gelöst und zu einer Suspension aus 386,5 mg (1,329 mmol) Nickel(II)chlorid-Hexahydrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) in 15 mL DCM gegeben. Bei der Zugabe des Liganden färbte sich die entstehende Lösung langsam violett. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff in 3 mL MeOH gelöst und mit 10 mL n Hex. Die Lösung wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert und der entstandene Feststoff nach 14 d filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 944,0 mg (1,180 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 73 % bezogen auf PP_3 .

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 200 MHz): δ [ppm] = 7,42 – 7,29 (m, 12 H, H_4); 7,24 (t, 6 H, $^3J_{H_6,H_5} = 7,4$ Hz, H_6); 7,03 (t, 12 H, $^3J_{H_5,H_6} = 7,5$ Hz, H_5); 3,06 – 2,85 (m, 12 H, H_1); 2,85 – 2,47 (m, 12 H, H_2); Weitere Signale: 7,26 (s, $CDCl_3$); 3,45 (s, MeOH); 2,06 (s, H_2O); 1,29 (s, MeOH);

$^{31}\text{P-NMR}$ ($CDCl_3$, 81 MHz): δ [ppm] = 134,2 (q, 1 P, $^2J_{P_{ax},P_{eq}} = 26,1$ Hz, P_{ax}); 32,5 (d, 3 P, $^2J_{P_{eq},P_{ax}} = 26,7$ Hz, P_{eq});

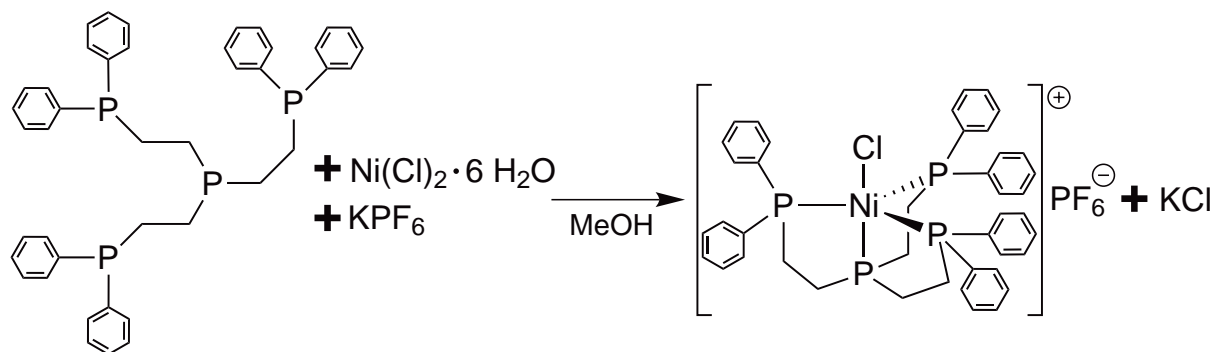
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.5 auf Seite XIX.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3003m; 2957m; 2909m; 2866m; 1893w; 1883w; 1802w; 1766w; 1595s; 1528s; 1462m; 1440m; 1406m; 1386s; 1353m; 1309s; 1253s; 1205s; 1173m; 1093m; 948m; 934m; 868m; 814m; 785s; 663m; 613m; 591m; 544m; 436m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.6 auf Seite XLVII.

MS (ESI): $[m/z]$ = 763 (100 %, M^+); 735 (20 %, $M^+ -CH_2CH_2$);

8.4.9. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 14)



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan

Nickel(II)chlorid-Hexahydrat

Kaliumhexafluorophosphat

[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat

Kaliumchlorid

S: C₄₂H₄₂P₄
M: 670,13 g/mol

S: H₁₂Cl₂NiO₆
M: 237,69 g/mol

S: F₆KP
M: 184,06 g/mol

S: C₄₂H₄₂ClF₆NiP₅
M: 909,79 g/mol

S: ClK
M: 74,55 g/mol

Synthese

In 25 mL MeOH wurden 414,0 mg (1,742 mmol) NiCl₂ · 6 H₂O und 1168 mg (1,741 mmol) PP₃ gegeben. Unter Rühren färbte sich die entstehende Lösung langsam violett. Nach 30 min wurden 352,6 mg (1,916 mmol) KPF₆ dazu gegeben und das Lösungsmittel nach weiteren 30 min unter Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff in 10 mL MeOH gelöst, für 3 h gerührt, die Lösung destillativ auf die Hälfte eingengt und mit 8 mL ⁿHex versetzt. Die Lösung wurde bei -30 °C zur Kristallisation gelagert und der entstandene Feststoff nach 14 d filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 1177,7 mg (1,109 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 74 % bezogen auf PP₃.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ [ppm] = 7,46 – 7,15 (m, 18H, H₄, H₆); 7,05 (t, 12H, ³J_{H₅,H₆} = 7,1 Hz, H₅); 2,79 – 2,41 (m, 12H, H₁, H₂);

Weitere Signale: 7,26 (s, CDCl₃); 3,48 (s, MeOH); 2,16 (s, Aceton); 1,56 (s, H₂O); 1,25 (s, ⁿHex); 0,99 (s, ⁿHex);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81 MHz): δ [ppm] = 144,7 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 27,0 \text{ Hz}$, P_{ax}); 32,4 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 27,0 \text{ Hz}$, P_{eq}); -144,2 (q, 1 P, $^1J_{\text{P}_{\text{an}},\text{F}} = 711,3 \text{ Hz}$, P_{ax});

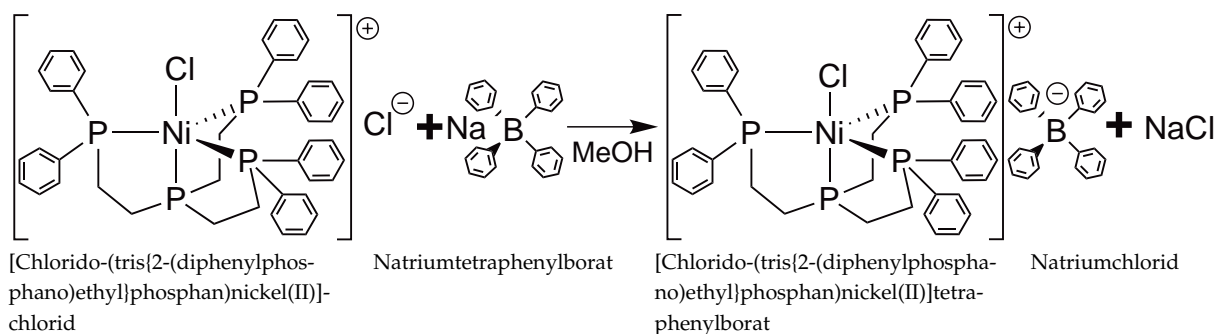
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.6 auf Seite XX.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055m; 3003w; 2987w; 2912w; 1965w; 1895w; 1818w; 1617w; 1572m; 1484s; 1435s; 1335w; 1308m; 1274w; 1242m; 1191m; 1160w; 1096s; 1071m; 1027m; 1000m; 860s; 740s; 723s; 692s; 617w; 558s; 515s; 484m; 408w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.7 auf Seite XLVIII.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.3 (S. LXXXIV).

8.4.10. [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (Verbindung 15)



[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid

Natriumtetraphenylborat

[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat

Natriumchlorid

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_6\text{P}_4$
M: 853,38 g/mol

S: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$
M: 319,23 g/mol

S: $\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{BClNiP}_4$
M: 792,38 g/mol

S: ClNa
M: 84,99 g/mol

Synthese

Es wurden 230 mg (0,287 mmol) von Verbindung 29 in 20 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 130 mg (0,301 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ hinzugegeben. Die hellblaue Lösung wurde für 18 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel destillativ unter Vakuum entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 10 mL dest. Aceton suspendiert und filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 154 mg (0,142 mmol) eines hellblauen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 49 % bezogen auf Verbindung 29.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,48 – 6,88 (m, 50 H, H_4 , H_5 , H_6 , H_{21} , H_{22} , H_{23}); 2,25 – 2,10 (m, 12 H, H_1 , H_2);

Weitere Signale: 5,30 (s, DCM); 3,75 (THF); 3,65 (s, MeOH); 2,17 (s, Aceton); 1,86 (s, THF); 1,59 (s, H_2O); 1,25 (^nHex); 0,88 (^nHex);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 138,8 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 27,6$ Hz, P_{ax}); 31,8 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 27,8$ Hz, P_{eq});

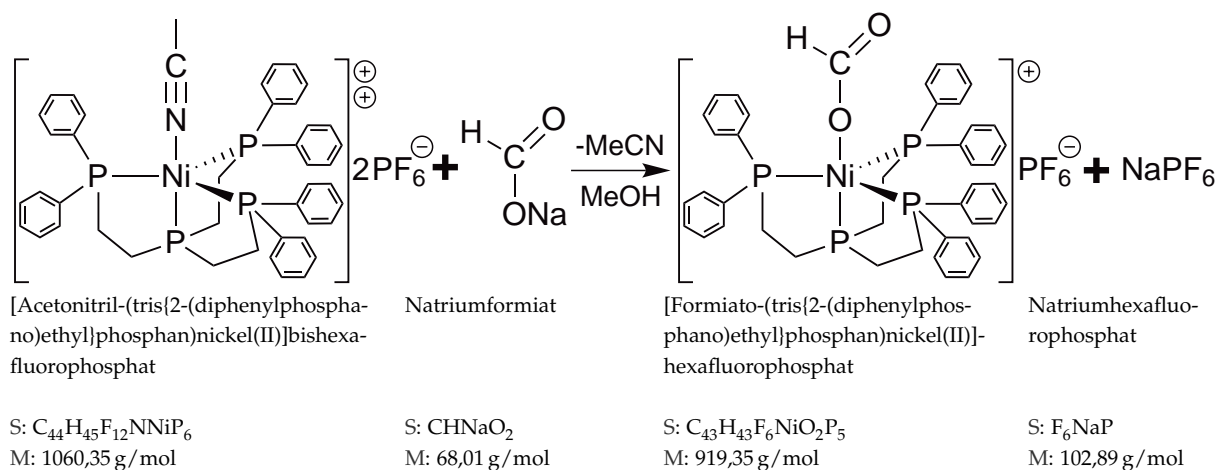
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.7 auf Seite XXI.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3054s; 3000m; 2984m; 2904m; 1960w; 1890w; 1818w; 1616w; 1579m; 1482s; 1435s; 1335w; 1307w; 1267m; 1242m; 1186m; 1150m; 1096s; 1069m; 1030m; 999m; 886w; 862m; 847m; 827m; 737s; 706s; 611s; 520s; 487m; 409w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.8 auf Seite XLIX.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073$ pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.4 (S. LXXXVI).

8.4.11. [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 8)



Synthese

Es wurden 523 mg (0,493 mmol) von Verbindung 6 und 512 mg (7,53 mmol) Natriumformiat (NaOCHO) in 30 mL MeOH gelöst. Die violette Lösung wurde 20 min bei RT gerührt und anschließend wurde die Lösung destillativ unter Vakuum auf 5 mL eingengt. Nun wurden 15 mL Toluol zu der Lösung gegeben und die Mischung wurde für 16 h gerührt. Die Lösung wurde erneut destillativ unter Vakuum auf 10 mL eingengt und anschließend filtriert. Das

Lösungsmittel wurde destillativ unter Vakuum aus dem Filtrat entfernt und der verbliebene Rückstand im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung:

Es wurden 426,9 mg (0,4644 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 94 % bezogen auf Verbindung 6.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz): δ [ppm] = 9,76 (d, 1 H, $^2J_{\text{H}_{10},\text{P}_{\text{ax}}} = 167,5$ Hz, H_{10}); 7,52 – 7,36 (m, 6 H, H_6); 7,36 – 7,03 (m, 24 H, H_4, H_5); 2,93 – 2,72 (m, 6 H, H_1); 2,72 – 2,48 (m, 6 H, H_2);
Weitere Signale: 2,17 (s, H_2O); 1,94 (s, MeCN);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): δ [ppm] = 132,1 (12 C, C_4, C_5); 130,3 (12 C, C_4, C_5); 29,4 (6 C, C_1, C_2); 26,2 (6 C, C_1, C_2);
Weitere Signale: 118,2 (MeCN); 1,2 (MeCN);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz): δ [ppm] = 146,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 26,3$ Hz, P_{ax}); 44,8 (d, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 26,3$ Hz, P_{eq}); -144,6 (sep, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{F}} = 708$ Hz, P_{an});
Weitere Signale: 32,9 (d, unbekannt);

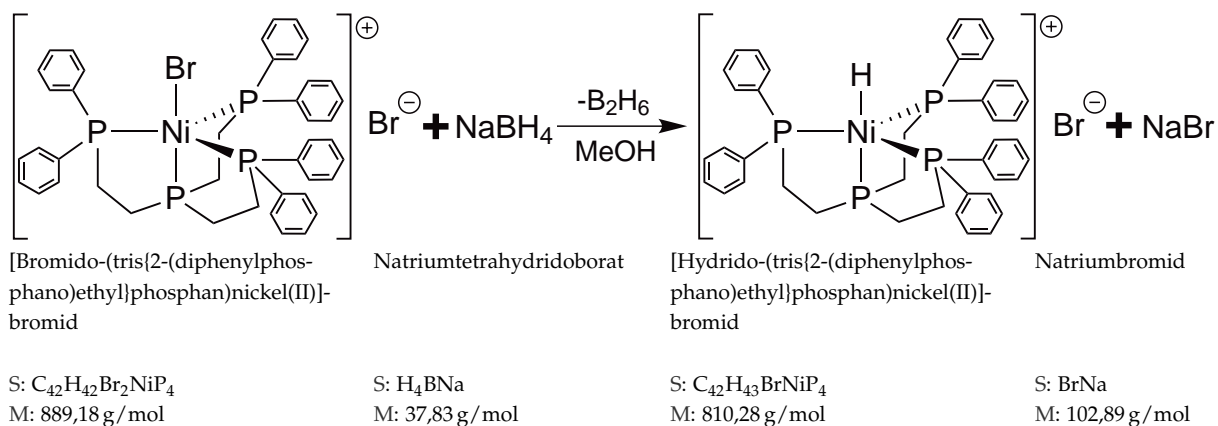
Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.13 auf Seite XXVIII.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057m; 2920w; 2806w; 1968w; 1899w; 1817w; 1622s (C=O); 1485m; 1436s; 1353w; 1291m; 1247m; 1190m; 1123w; 1097s; 1028w; 998w; 837s; 805m; 741m; 724m; 697s; 618w; 558s; 518s; 483m; 415w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.14 auf Seite LV.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073$ pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.5 (S. LXXXIX).

8.4.12. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid (Verbindung 4)



Synthese

Es wurden 288,5 mg (0,324 mmol) von Verbindung 27 in 5 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 61,0 mg (1,61 mmol) Na[BH₄] gelöst in 5 mL MeOH hinzugegeben und für 90 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Charakterisierung:

Es wurden 24 mg (0,030 mmol) eines braun-grünen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 9 % bezogen auf Verbindung 27.

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ [ppm] = 7,82 – 6,86 (m, 30 H, H₄, H₅, H₆); 2,88 – 2,32 (m, 12 H, H₁, H₂); –9,96 (dq, 1 H, ²J_{H₁₀,P_{ax}} = 147,8 Hz, ²J_{H₁₀,P_{eq}} = 27,0 Hz, H₁₀);

Weitere Signale: 4,88 (s, H₂O); 3,31 (s, MeOH); 1,98 (s, Aceton);

³¹P-NMR (CD₃OD, 162 MHz): δ [ppm] = 162,2 (q, 1 P, ²J_{P_{ax},P_{eq}} = 16,6 Hz, P_{ax}); 62,3 (d, 3 P, ²J_{P_{eq},P_{ax}} = 15,8 Hz, P_{ax});

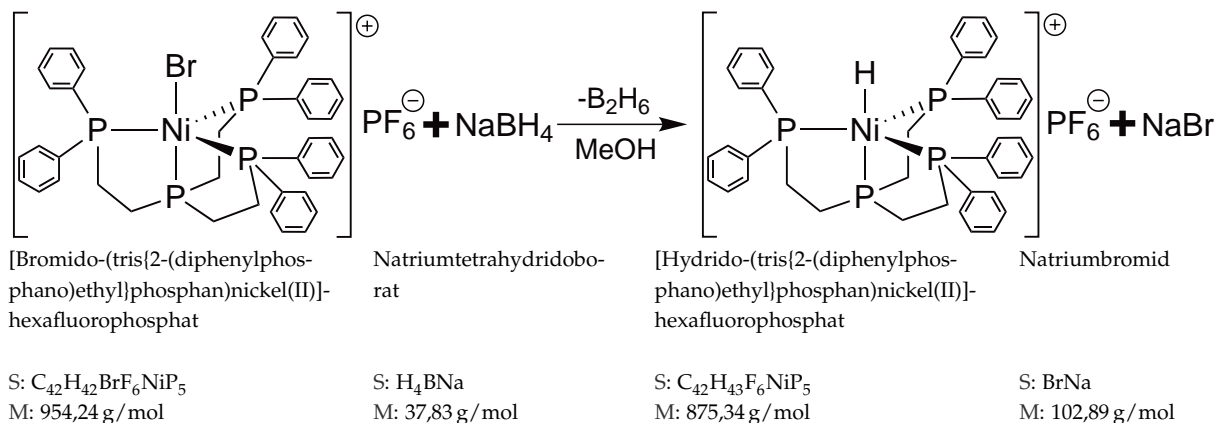
Weitere Signale: 155,1 (q, [Ni(PP₃)Br]Br); 54,8 (q, unbekannt); 36,2 (d, unbekannt); 34,8 (d, [Ni(PP₃)Br]Br);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.8 auf Seite XXII.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053m; 2940m; 2909m; 1870m (Ni–H); 1638m; 1617m; 1482m; 1434s; 1385m; 1306m; 1236m; 1157m; 1097s; 1026m; 998m; 889m; 864m; 826m; 805m; 759s; 745s; 724s; 703s; 589s; 518s; 487s; 411m;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.9 auf Seite L.

8.4.13. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (Verbindung 7)



Synthese

Es wurden 477,1 mg (0,50 mmol) von Verbindung 28 in 12 mL MeCN gelöst. Zu dieser Lösung wurden 22,7 mg (0,60 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ frisch suspendiert in 5 mL MeCN getropft. Die entstandene braune Suspension wurde anschließend filtriert und 8 mL des Lösungsmittels destillativ unter Vakuum entfernt. Die Lösung wurde bei -30°C zur Kristallisation gelagert und der entstandene Feststoff nach 3 d filtriert und anschließend im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung:

Es wurden 214,5 mg (0,245 mmol) eines gelben Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 49 % bezogen auf Verbindung 28.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz): δ [ppm] = 7,27 – 7,18 (m, 18 H, H_4, H_6); 7,07 (t, 12 H, $^3J_{\text{H}_5, \text{H}_6} = 7,5$ Hz, H_5); 2,75 – 2,48 (m, 12 H, H_1, H_2); –9,92 (dq, 1 H, $^2J_{\text{H}_{10}, \text{P}_{ax}} = 148,0$ Hz, $^2J_{\text{H}_{10}, \text{P}_{eq}} = 27,8$ Hz, H_{10});

Weitere Signale: 7,26 (s, CHCl_3); 5,47 (s, DCM); 3,67 (s, MeOH); 2,17 (s, H_2O); 1,97 (s, CD_3CN);

^{31}P -NMR (CD_3CN , 162 MHz): δ [ppm] = 160,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 15,8 \text{ Hz}$, P_{ax}); 61,6 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 17,6 \text{ Hz}$, P_{eq}); -144,6 (sep, 1 P, $^1J_{\text{P}_{\text{an}},\text{F}} = 715,6 \text{ Hz}$, P_{an});
 Weitere Signale: 33,8 (d, $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Br}]\text{PF}_6$);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.10 auf Seite XXIV.

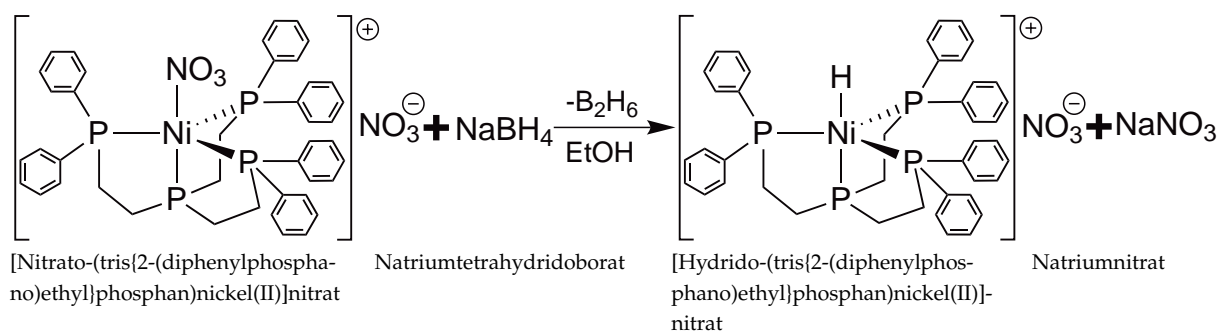
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055m; 2944w; 2913w; 1899m (Ni-H); 1483m; 1435s; 1419m; 1332w; 1306w; 1244w; 1189w; 1158w; 1100m; 1026m; 1000m; 841s; 800m; 755m; 741m; 720s; 701m; 589m; 558s; 528m; 518s; 487m; 411w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.11 auf Seite LII.

MS (FAB): $[m/z]$ = 729 (100 %, M^+); 307 (30 %, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 339 (14 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 - 2\text{Ph} - \text{CH}_2\text{CH}_2$); 512 (10 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 364 (10 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 - 2\text{Ph}$); 542 (7 %, $\text{M}^+ - \text{PPh}_2$);

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073 \text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.6 (S. XCI).

8.4.14. [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (Verbindung 5)



S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_6\text{P}_4$
 M: 853,38 g/mol

S: H_4BNa
 M: 37,83 g/mol

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NNiO}_3\text{P}_4$
 M: 792,38 g/mol

S: NNaO_3
 M: 84,99 g/mol

Synthese

Es wurden 171,5 mg (0,2009 mmol) von Verbindung 16 in 15 mL EtOH gelöst. Unter Rühren wurden 30,7 mg (0,811 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ gelöst in 5 mL EtOH tropfenweise hinzugegeben. Es bildete sich ein brauner Feststoff, der nicht weiter gereinigt wurde. Eine Umkristallisation aus MeOH war nicht erfolgreich und es wurde der gleiche braune Feststoff erhalten.

Charakterisierung:

Es wurden 17,4 mg (0,0220 mmol) eines gelben Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 11 % bezogen auf Verbindung **16**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ [ppm] = 7,88 – 6,95 (m, 30 H, $\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$); 2,93 – 2,35 (m, 12 H, H_1, H_2); –9,94 (dq, 1 H, $^2J_{\text{H}_{10}, \text{P}_{\text{ax}}} = 148,4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}_{10}, \text{P}_{\text{eq}}} = 27,6 \text{ Hz}$, H_{10});
Weitere Signale: 4,88 (s, H_2O); 3,60 (EtOH); 3,31 (s, MeOH); 2,13 (s, Aceton); 2,02 (PP_3); 1,16 (^nHex); 0,090 (^nHex);

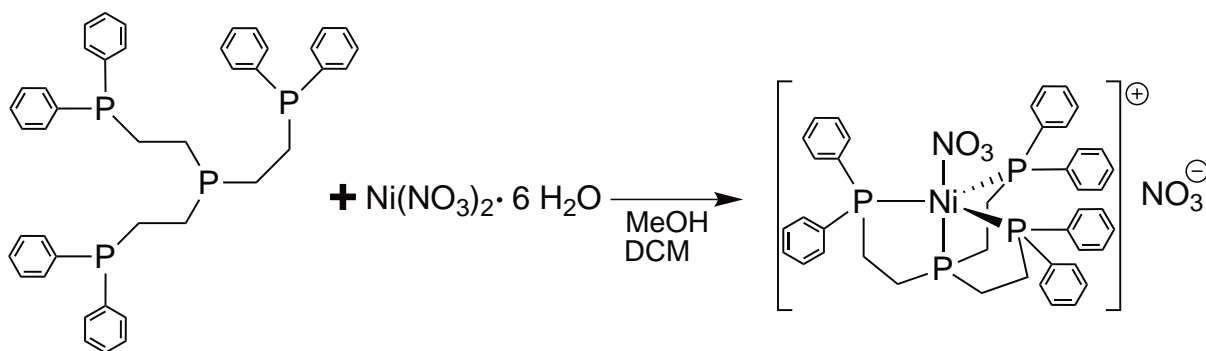
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3OD , 162 MHz): δ [ppm] = 126,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}}, \text{P}_{\text{eq}}} = 29,8 \text{ Hz}$, P_{ax}); 34,7 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}}, \text{P}_{\text{ax}}} = 29,8 \text{ Hz}$, P_{eq}); 126,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}}, \text{P}_{\text{eq}}} = 29,8 \text{ Hz}$, P_{ax}); 34,7 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}}, \text{P}_{\text{ax}}} = 29,8 \text{ Hz}$, P_{eq});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.9 auf Seite XXIII.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055m; 2944m; 2913m; 1898m (Ni–H); 1618m; 1483m; 1435s; 1307m; 1188m; 1158m; 1100s; 1026m; 1000m; 839s; 800m; 755m; 741s; 701s; 589m; 558s; 518s; 487m; 411w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.10 auf Seite LI.

8.4.15. [Nitrat-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat (Verbindung **16**)



Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)-
phosphan

Nickel(II)nitrat-Hexahydrat

[Nitrat-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-
phosphan)nickel(II)]nitrat

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_4$
M: 670,13 g/mol

S: $\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_8$
M: 290,81 g/mol

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiO}_6\text{P}_4$
M: 852,86 g/mol

Synthese

891,4 mg (1,329 mmol) PP_3 wurden in 15 mL DCM gelöst und zu einer Suspension aus 386,5 mg (1,329 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL MeOH gegeben. Bei der Zugabe des Liganden färbte sich die entstehende Lösung langsam violett. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff in 15 mL MeOH gelöst und mit 10 mL ^nHex überschichtet. Die Lösung wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert und der entstandene Feststoff nach 14 d filtriert.

Charakterisierung:

Es wurden 977,9 mg (1,145 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 86 % bezogen auf PP_3 .

$^1\text{H-NMR}$ (Ac-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,52 – 7,44 (m, 12 H, \mathbf{H}_4); 7,42 (t, 6 H, $^3J_{\text{H}_6,\text{H}_5} = 7,4\text{ Hz}$, \mathbf{H}_6); 7,20 (t, 12 H, $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 7,7\text{ Hz}$, \mathbf{H}_5); 3,07 – 2,91 (m, 12 H, \mathbf{H}_1); 2,74 – 2,59 (m, 12 H, \mathbf{H}_2); Weitere Signale: 2,96 (s, H_2O); 2,05 (qi, Ac-d_6); 1,29 (s, ^nHex); 0,87 (s, ^nHex);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz): δ [ppm] = 134,5 (6 C, \mathbf{C}_3); 133,0 (12 C, \mathbf{C}_4); 131,7 (6 C, \mathbf{C}_6); 130,1 (12 C, \mathbf{C}_5); 29,5 (6 C, \mathbf{C}_1); 27,1 (6 C, \mathbf{C}_2); Weitere Signale: 49,0 (CD_3OD);

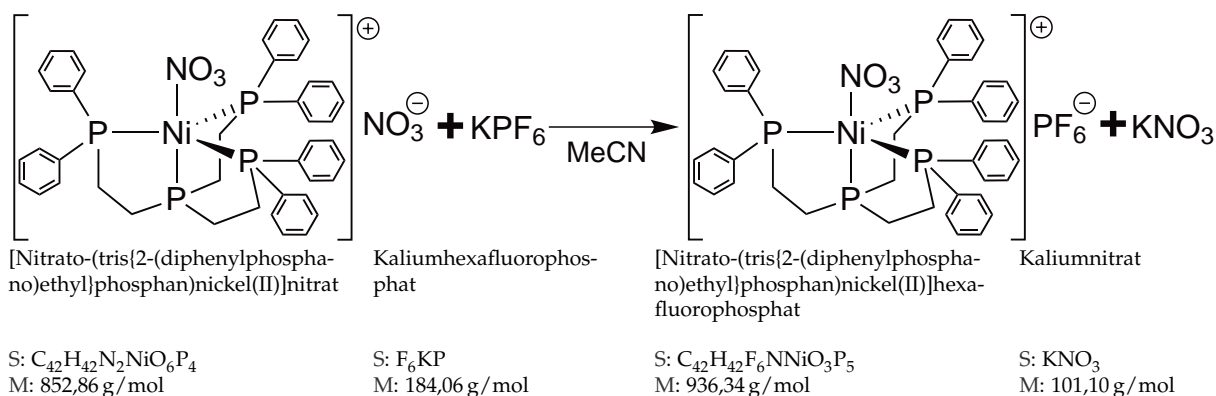
$^{31}\text{P-NMR}$ (Ac-d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = 126,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 29,8\text{ Hz}$, \mathbf{P}_{ax}); 34,7 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 29,8\text{ Hz}$, \mathbf{P}_{eq});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.11 auf Seite XXV.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3054m; 2955m; 2910m; 1971w; 1903w; 1829w; 1636m; 1589m; 1573m; 1484m; 1436s; 1384s; 1177s; 1121s; 1101s; 1071m; 1027m; 998m; 890m; 829m; 804m; 741s; 696s; 541s; 516s; 488m; 418w;

Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.12 auf Seite LIII.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073\text{ pm}$): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.7 (S. XCIII).



8.4.16. [Nitrate-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorosphat (Verbindung 30)

Synthese

236 mg (0,277 mmol) von Verbindung 16 wurden in 20 mL MeOH gelöst. Unter Rühren wurden 56,0 mg (0,304 mmol) KPF_6 hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 5 mL MeOH gelöst, mit 5 mL n -Hex überschichtet und zur Kristallisation in den Gefrierschrank bei -25°C gegeben. Es bildete sich ein Feststoff, der nach 7 d filtriert wurde.

Charakterisierung:

Es wurden 103,4 mg (0,109 mmol) eines violetten Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 40 % bezogen auf Verbindung 16.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ [ppm] = 7,51 – 7,00 (m, 30 H, H_4 , H_5 , H_6); 2,84 – 2,54 (m, 6 H, H_1); 2,54 – 2,22 (m, 6 H, H_2);

Weitere Signale: 5,32 (t, CD_2Cl_2); 3,45 (s, MeOH); 1,56 (s, H_2O); 1,27 (s, n -Hex); 1,10 (s, MeOH); 0,88 (s, n -Hex);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81 MHz): δ [ppm] = 121,6 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}},\text{P}_{\text{eq}}} = 31,3$ Hz, P_{ax}); 33,6 (d, 3 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}},\text{P}_{\text{ax}}} = 31,3$ Hz, P_{eq}); $-144,3$ (sep, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{an}},\text{F}_{\text{an}}} = 711,6$ Hz, P_{an});

Weitere Signale: 140,4 (q, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^+$); 32,2 (d, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PP}_3)\text{Cl}]^+$);

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.14 auf Seite XXX.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): δ [ppm] = 132,5 (6 C, C_6); 132,1 (12 C, C_4, C_5); 130,3 (12 C, C_4, C_5); 30,0 (12 C, C_1, C_2); 29,6 (3 C, C_{12});
 Weitere Signale: 118,2 (MeCN); 1,2 (MeCN);

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz): δ [ppm] = 169,5 (q, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}}, \text{P}_{\text{eq}}} = 25,6$ Hz, P_{ax}); 56,8 (d, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{eq}}, \text{P}_{\text{ax}}} = 25,9$ Hz, P_{eq}); -144,5 (sep, 1 P, $^2J_{\text{P}_{\text{ax}}, \text{F}} = 708$ Hz, P_{an});

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang im Abschnitt A.3.15 auf Seite XXXI.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059m; 2986m; 2935m; 2183s ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1971w; 1896w; 1811w; 1624w; 1574w; 1485m; 1436s; 1376w; 1309w; 1235w; 1181m; 1099m; 1026m; 1000m; 837s; 741s; 726m; 703m; 693s; 557s; 514s; 495m; 413w;

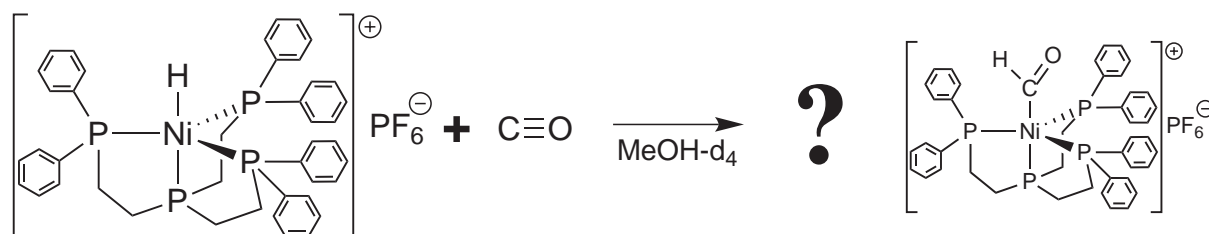
Das IR-Spektrum befindet sich im Anhang im Abschnitt B.3.15 auf Seite LVI.

Kristallstruktur ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71,073$ pm): Entspricht, siehe Abschnitt C.2.8 (S. XCV).

8.5. Untersuchungen zur Reaktivität verschiedener Komplexe gegenüber kleinen Molekülen

Es wurden unterschiedliche Protokolle angewandt um die Reaktivität der unterschiedlichen Komplexe hinsichtlich der Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid, der Hydrierung von *tert*-Butylisonitril, der Zersetzung von Ameisensäure und der Zersetzung von NaOCHO zu untersuchen. Im Folgenden sind die Protokolle beispielhaft aufgelistet nach denen die Reaktivitätsstudien durchgeführt wurden.

8.5.1. Untersuchung zur Reaktivität von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Kohlenstoffmonoxid



[Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat

Kohlenstoffmonoxid

S: $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{NiP}_5$
 M: 875,34 g/mol

S: CO
 M: 28,01 g/mol

Synthese

Der Laborautoklav wurde mit einer Lösung bestehend aus 100 mg (0,114 mmol) Verbindung 7 und 2 mL CD₃OD beladen. Der Deckel wurde fest verschraubt, Kohlenstoffmonoxid (CO) bis zu einem Druck von 40 bar aufgespresst und die Lösung für 72 h gerührt. Anschließend wurde der Überdruck langsam über 10 min abgelassen und der Deckel vom Autoklaven entfernt. Die vorhandene Reaktionslösung wurde nun möglichst schnell an Luft in ein NMR-Röhrchen überführt.

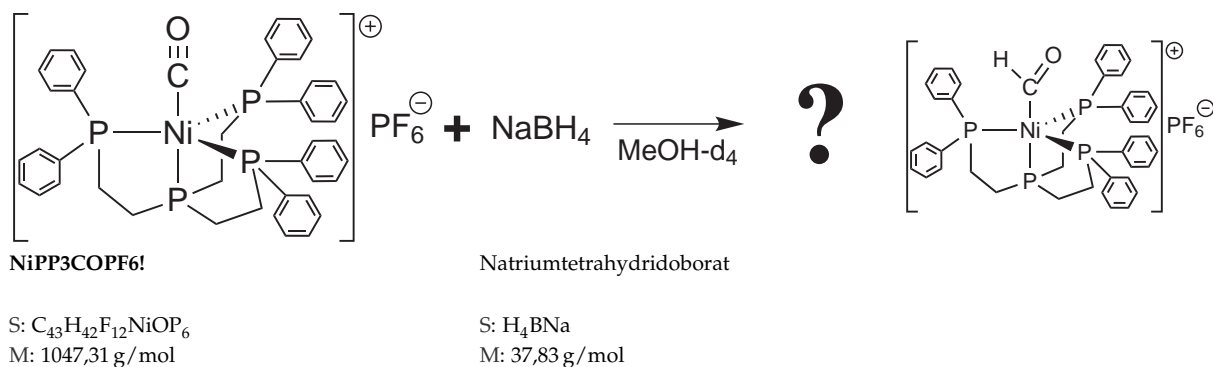
Varianten

Sowohl der Druck des zugegebenen CO als auch die Reaktionszeit wurden variiert. Es wurden Hydridokomplexe mit verschiedenen Anionen verwendet: Verbindung 4, Verbindung 5 und Verbindung 7. Neben CD₃OD wurden auch Ac-d₆ und CD₃CN als Lösungsmittel verwendet.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen, anschließend wurde in einer KBr-Flüssigkeitsküvette von 0,1 mL der Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen.

8.5.2. Untersuchung zur Reaktivität von [Carbonyl-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumtetrahydridoborat



Synthese

Der Laborautoklav wurde mit einer Lösung bestehend aus 100 mg (0,0955 mmol) Verbindung 6 und 2 mL CD₃CN beladen. Der Deckel wurde fest verschraubt, CO bis zu einem Druck von 40 bar aufgespresst und die Lösung für 6 h gerührt. Anschließend wurde der Überdruck

langsam über 5 min abgeblasen und der Deckel vom Autoklaven entfernt. Zu der Reaktionslösung wurden 4,0 mg (0,11 mmol) Na[BH₄] gegeben und der Deckel erneut verschraubt. Erneut wurde CO bis zu einem Druck von 40 bar aufgepresst und die Lösung für weitere 72 h gerührt. Anschließend wurde der Überdruck langsam über 10 min abgeblasen und der Deckel vom Autoklaven entfernt. Die vorhandene Reaktionslösung wurde nun möglichst schnell an Luft in ein NMR-Röhrchen überführt.

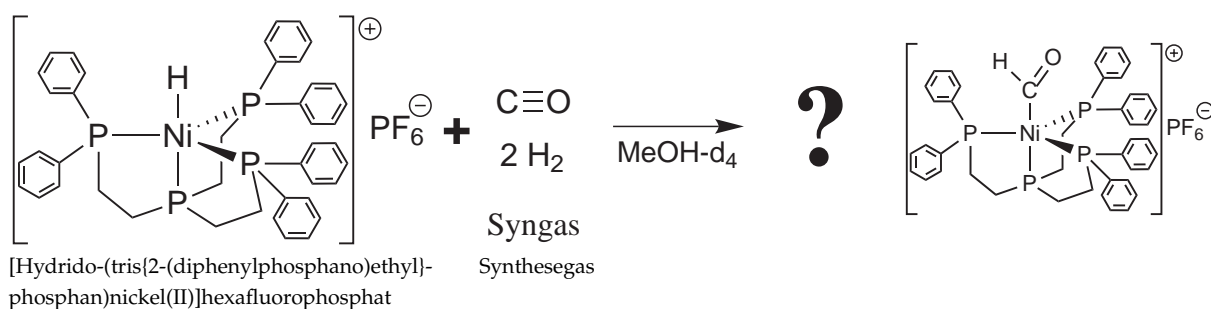
Varianten

Sowohl der Druck des zugegebenen CO als auch die Reaktionszeit wurden variiert. Es wurden auch der Acetonitrilkomplex Verbindung 9 verwendet. Neben CD₃CN wurde auch CD₃OD als Lösungsmittel verwendet.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen, anschließend wurde in einer KBr-Flüssigkeitsküvette von 0,1 mL der Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen.

8.5.3. Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Synthesegas



S: C₄₂H₄₃F₆NiP₅
M: 875,34 g/mol

S: CH₄O
M: 32,04 g/mol

Synthese

Der Laborautoklav wurde mit einer Lösung bestehend aus 100 mg (0,114 mmol) Verbindung 7 und 2 mL CD₃OD beladen. Der Deckel wurde fest verschraubt, Synthesegas (CO/H₂) bis zu einem Druck von 40 bar aufgepresst und die Lösung für 72 h gerührt. Anschließend wurde der Überdruck langsam über 10 min abgeblasen und der Deckel vom Autoklaven entfernt. Die vorhandene Reaktionslösung wurde nun möglichst schnell an Luft in ein NMR-Röhrchen überführt.

Varianten

Sowohl der Druck des zugegebenen CO/H₂ als auch die Reaktionszeit wurden variiert. Es wurden Hydridokomplexe mit verschiedenen Anionen verwendet: Verbindung 5 und Verbindung 7. Neben CD₃OD wurde auch CD₃CN als Lösungsmittel verwendet.

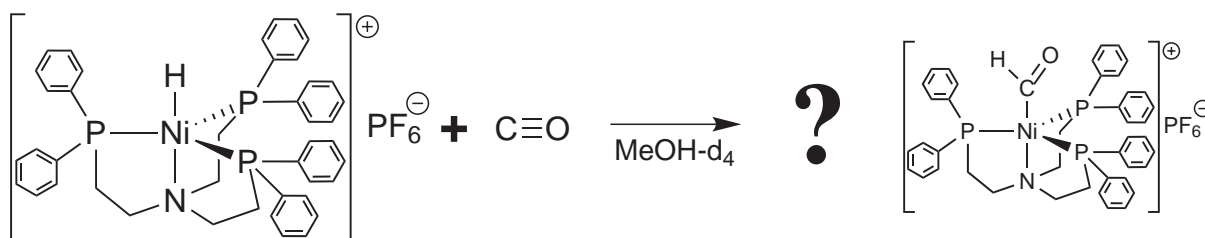
Analog zur Umsetzung mit Synthesegas wurden auch Umsetzungen mit einem Gemisch aus H₂ und CO₂ durchgeführt. Die Durchführung gleicht sich bis auf das verwendete Gasgemisch. Bei diesen Umsetzungen wurden ausschließlich NMR-Spektren aufgenommen.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen, anschließend wurde in einer KBr-Flüssigkeitsküvette von 0,1 mL der Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen.

8.5.4. Untersuchung zur

Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)] gegenüber Kohlenstoffmonoxid



[Hydrido-(tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin)nickel(II)]hexafluorophosphat

Kohlenstoffmonoxid

S: C₄₂H₄₃F₆NNiP₄
M: 858,38 g/mol

S: CO
M: 28,01 g/mol

Synthese

Der Laborautoklav wurde mit einer Suspension bestehend aus 100 mg (0,116 mmol) Verbindung 1 und 2 mL CD₃CN beladen. Der Deckel wurde fest verschraubt, Kohlenstoffmonoxid (CO) bis zu einem Druck von 40 bar aufgespresst und die Lösung für 72 h gerührt. Anschließend wurde der Überdruck langsam über 10 min abgelassen und der Deckel vom Autoklaven entfernt. Die vorhandene Reaktionslösung wurde nun möglichst schnell an Luft in ein NMR-Röhrchen überführt.

Varianten

Sowohl der Druck des zugegebenen CO als auch die Reaktionszeit wurden variiert. Neben CD₃CN wurde auch CD₃OD als Lösungsmittel verwendet.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen.

8.5.5. Untersuchung zur Reaktivität von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumtetrahydridoborat



[tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bisehexafluorophosphat

Natriumtetrahydridoborat

S: C₄₃H₄₂F₁₂NiOP₆
M: 1060,35 g/mol

S: H₄BNa
M: 37,83 g/mol

Synthese

In einem NMR-Röhrchen mit Young-Ventil wurde eine Lösung bestehend aus 60 mg (0,057 mmol) Verbindung 2 und 0,8 mL CD₃CN vorgelegt. Von der Reaktionslösung wurden NMR-Spektren gemessen. Zu der Reaktionslösung wurden 4,0 mg (0,11 mmol) Na[BH₄] gegeben und die Lösung kräftig geschüttelt. Anschließend wurden von der Reaktionslösung regelmäßig NMR-Spektren gemessen. Vor und nach jeder Messung wurde das Röhrchen erneut kräftig geschüttelt.

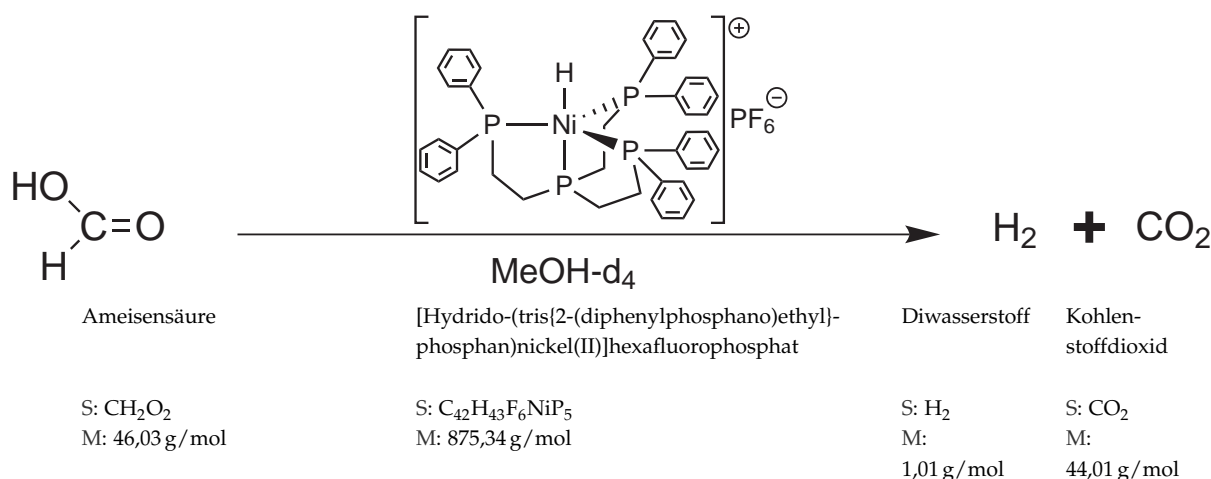
Varianten

Der Abstand der NMR-Messungen wurde variiert, außerdem wurden auch das NP₃-Derivat, Verbindung 3, eingesetzt.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen.

8.5.6. Untersuchung zur Reaktivität von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] und [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Ameisensäure in Schlenkkolben



Synthese

In einem 50-mL-Schlenkkolben wurde eine Lösung bestehend aus 200 mg (0,228 mmol) Verbindung 7 und 8 mL CD₃OD vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 80 µL $\hat{=}$ 98 mg (2,1 mmol) Ameisensäure (HCO₂H) gegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In regelmäßigen Abständen, zunächst alle 2 h, später einmal am Tag, wurde die Hitzezufuhr unterbrochen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur eine Probe von ca. 0,8 mL Reaktionslösung entnommen und in ein NMR-Röhrchen überführt.

Varianten

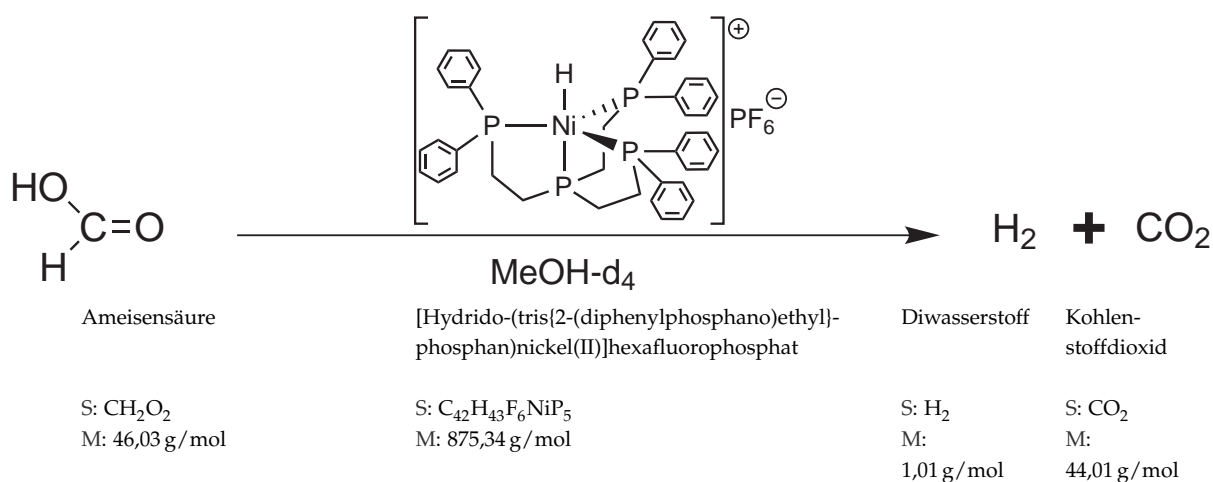
Der Abstand der Probenentnahmen und der Überschuss an HCO₂H wurde variiert. Außerdem wurden Hydridokomplexe mit verschiedenen Anionen und ein Formiatokomplex verwendet: Verbindung 4, Verbindung 5, Verbindung 7 und Verbindung 8. Neben CD₃OD wurde auch CD₃CN als Lösungsmittel verwendet.

Außerdem wurde über dieses Protokoll auch die Zersetzung von NaOCHO beobachtet- Dazu wurde Verbindung 6 in Lösung vorgelegt und diese mit der zehnfachen Menge NaOCHO versetzt. Auch Verbindung 6 wurde als Edukt verwendet.

Charakterisierungsmethoden

Die Lösung wurde mittels NMR vermessen, anschließend wurde in einer KBr-Flüssigkeitsküvette von 0,1 mL der Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen.

8.5.7. Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] und [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Ameisensäure im NMR-Röhrchen



Synthese

In einem NMR-Röhrchen mit Young-Ventil wurde eine Lösung bestehend aus 50 mg (0,057 mmol) Verbindung 7 und 0,8 mL CD₃OD vorgelegt. Von der Reaktionslösung wurden NMR-Spektren gemessen. Zu dieser Lösung wurden 20 µL $\hat{=}$ 24 mg (0,53 mmol) Ameisensäure (HCO₂H) gegeben und die Lösung kräftig geschüttelt. Anschließend wurden von der Reaktionslösung regelmäßig NMR-Spektren gemessen. Vor und nach jeder Messung wurde das Röhrchen erneut kräftig geschüttelt.

Varianten

Der Abstand der NMR-Messungen wurde variiert, außerdem wurden Hydridokomplexe mit verschiedenen Anionen und ein Formiatokomplex eingesetzt: Verbindung 4, Verbindung 5, Verbindung 7 und Verbindung 8. Neben CD₃OD wurden auch Ac-d₆ und CD₃CN als Lösungsmittel verwendet. Es wurden z. T. auch einfache NMR-Röhrchen verwendet und diese mit NESCO FILM versiegelt.

Charakterisierungsmethoden

Von der Reaktionslösung wurden NMR-Spektren gemessen.

8.5.8. Untersuchung zur Reaktivität von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid

Diese Untersuchungen wurden nach dem in Kapitel 8.5.3 vorgestellten Protokoll durchgeführt.

8.5.9. Untersuchung zur Reaktivität von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)] gegenüber Natriumformiat

Diese Untersuchungen wurden nach dem in Kapitel 8.5.6 vorgestellten Protokoll durchgeführt.

8.5.10. Untersuchung zum Zerfall von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]

Diese Untersuchungen wurden nach dem in Kapitel 8.5.7 vorgestellten Protokoll durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Pasel, R. Peters, M. Specht, *Forschungsverbund Sonnenenergie* **2000**, 46–53.
- [2] S. E. Schwartz, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 430–453.
- [3] M. Oppenheimer, A. Petsonk, *Climatic Change* **2005**, *73*, 195–226.
- [4] K. P. Shine, W. T. Sturges, *Science* **2007**, *315*, 1804–1805.
- [5] M. Balat, E. Kirtay, *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects* **2010**, *32*, 863–876.
- [6] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley VCH, Weinheim, *1.*, **2006**.
- [7] M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer, *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 387–396.
- [8] K. M. McGrath, G. K. Prakash, G. A. Olah, *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10*, 1063–1080.
- [9] S. K. Kamarudin, F. Achmad, W. R. W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6902–6916.
- [10] M. Berggren, 2010 Methanol and Derivatives Analysis, Techn. Ber., Methanol Market Services Asia Pte Ltd., **2010**.
- [11] A. Y. Rosovskii, *Heterogeneous Catalysis* **1987**, *6*, 253–8.
- [12] S. Kinnaird, G. Webb, G. C. Chinchin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2135–2145.
- [13] Y. N. Blokhina, A. Prochnow, M. Plöchl, C. Luckhaus, M. Heiermann, *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 2086–2092.
- [14] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, *102*, **2007**.
- [15] N. M. West, A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 881–898.
- [16] J. R. González-Velasco, M. P. González-Marcos, B. Pereda-Ayo, *Platinum Met. Rev.* **2010**, *54*, 103–111.
- [17] C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1145–1155.
- [18] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [19] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, *2.*, **2002**.
- [20] London Metal Exchange, 56 Leadenhall Street, London, UK, **2011**.
- [21] *Handbook of Chemistry & Physics*, (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Taylor&Francis, Boca Raton - London - New York, *87*, **2005**.
- [22] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [23] D. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, *1*, 197–204.

- [24] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 4., **2005**.
- [26] P. Stoppioni, P. Dapporto, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 718–725.
- [27] P. Stavropoulos, M. C. Muetterties, M. Carrie, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8485–8492.
- [28] N. A. Eckert, W. G. Dougherty, G. P. A. Yap, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9286–9287.
- [29] A. Miedaner, C. J. Curtis, S. A. Wander, P. A. Goodson, D. L. DuBois, *Organometallics* **1996**, *15*, 5185–5190.
- [30] D. L. Dubois, *Comments on Inorganic Chemistry* **1997**, *19*, 307–325.
- [31] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996.
- [32] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [33] J.-P. Lange, *Catalysis Today* **2001**, *64*, 3–8.
- [34] A. Mittasch, M. Pier, K. Winkler, *Synthetic Manufacture of Methanol (US 1569775)*, **1925**.
- [35] G. C. Chinchen, R. H. Logan, M. S. Spencer, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 69–88.
- [36] G. C. Chinchen, R. H. Logan, M. S. Spencer, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 89–96.
- [37] G. C. Chinchen, R. H. Logan, M. S. Spencer, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 97–103.
- [38] G. C. Chinchen, M. S. Spencer, K. C. Waugh, D. A. Whan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2193–212.
- [39] G. C. Chinchen, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 333–338.
- [40] S. Kinnaird, G. Webb, G. C. Chinchen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3399–3413.
- [41] O. Roelen, *ChED Chemie: Experiment + Didaktik* **1977**, *3*, 119–24.
- [42] L. A. Kushch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Moravsky, A. E. Shilov, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 729–733.
- [43] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 269–70.
- [44] P. J. Fagan, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6959–62.
- [45] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2716–24.
- [46] K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7051–64.
- [47] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121–127.
- [48] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 302–303.
- [49] M. D. Farnos, B. A. Woods, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3659–3663.
- [50] B. B. Wayland, A. Duttaahmed, B. A. Woods, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 142.
- [51] M. Wei, B. B. Wayland, *Organometallics* **1996**, *15*, 4681–4683.

- [52] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 136–141.
- [53] U. Pidun, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 522–540.
- [54] G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563.
- [55] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 4499–4516.
- [56] D. Mahajan, R. S. Sapienza, W. A. Slegeir, T. E. O'Hare, Homogeneous catalyst formulations for methanol production. (US 4992480), **1990**.
- [57] D. Mahajan, R. S. Sapienza, W. A. Slegeir, T. E. O'Hare, Homogeneous catalyst formulations for methanol production. (US 4935395), **1988**.
- [58] D. Mahajan, V. Krisdhasima, R. D. Sproull, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 848–853.
- [59] D. Mahajan, Liquid phase low temperature method for production of methanol from synthesis gas and catalyst formulations therefor. (US 20030158270), **2002**.
- [60] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1790–1795.
- [61] J. He, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, Germany, **2002**.
- [62] D. L. DuBois, A. Miedaner, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4642–4650.
- [63] T. Whyte, A. T. Casey, G. A. Williams, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2781–2787.
- [64] M. F. Lappert, *Chemical Reviews* **1956**, *56*, 959–1064.
- [65] A. Eilmes, P. Kubisiak, *Elect. Acta* **2011**, *56*, 3219–3224.
- [66] P. A. Dub, N. V. Belkova, O. A. Filippov, J.-C. Daran, L. M. Epstein, A. Lledós, E. S. Shubina, R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 189–201.
- [67] V. A. Levina, O. A. Filippov, E. I. Gutsul, N. V. Belkova, L. M. Epstein, A. Lledós, E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11234–11246.
- [68] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41–44.
- [69] L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5443–5446.
- [70] R. B. King, R. N. Kapoor, M. S. Saran, P. N. Kapoor, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1851–1860.
- [71] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. Innocenti, C. Mealli, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 922–929.
- [72] S. D. Ittel, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2589–2597.
- [73] Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193–233.
- [74] E. Singleton, H. E. Oosthuizen in *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 22, (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1983**, Kap. Metal Isocyanide Complexes, S. 209–310.
- [75] H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, R. F. Gerhard Erker, O. Meyer, K. Bergander, *Hel. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1692–1702.
- [76] W. J. Cherwinski, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1511–1515.
- [77] R. W. Stephany, W. Drenth, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1972**, *91*, 1453–1458.
- [78] J. Mautz, K. Heinze, H. Wadepohl, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1413–1422.
- [79] C. E. MacBeth, J. C. Thomas, T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4645–4662.
- [80] H. Hou, P. K. Gantzel, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2003**, *22*, 2817–2819.

- [81] L. Sacconi, P. Dapporto, P. Stoppioni, P. Innocenti, C. Benelli, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1669–1673.
- [82] Cambridge Crystallographic Data Centre, ConQuest, **2011**.
- [83] L. Sacconi, A. Orlandini, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2850–2859.
- [84] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376.
- [85] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [86] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, Chichester, **2009**.
- [87] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [88] J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. Journ. of Quant. Chem.* **1975**, *9*, 229–236.
- [89] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [90] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871.
- [91] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [92] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757–10816.
- [93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [95] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 319–331.
- [96] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [97] J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2006**, *102*, 203–226.
- [98] K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1–7.
- [99] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, **2004**.

- [100] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision A.02, **2009**.
- [101] D. Feller, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [102] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [103] U. Pidun, Diss., Philipps-Universität Marburg, **1997**.
- [104] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, April 19.
- [105] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439–493.
- [106] F. Neese, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 702–711.
- [107] R. D. J. III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, **2011**.
- [108] B. B. Wayland, S. L. V. Voorhees, C. Wilker, *Inorg. Chem.* **1986**, 4039–4042.
- [109] H. W. Bosch, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *12*, 900–901.
- [110] M. A. Lilga, J. A. Ibers, *Organometallics* **1985**, *4*, 590–598.
- [111] J. R. Bleeke, T. Thananattananachon, N. P. Rath, *Organometallics* **2008**, *27*, 2436–2446.
- [112] E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226–9227.
- [113] D. H. Ess, S. M. Bischof, J. Oxgaard, R. A. Periana, W. A. Goddard, *Organometallics* **2008**, *27*, 6440–6445.
- [114] G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1203–1208.
- [115] S. Sarkar, S. Li, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13569–13571.
- [116] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, *57*, 39–44.
- [117] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608–6630.
- [118] World Energy Outlook, Techn. Ber., International Energy Agency (OECD), **2010**.
- [119] S. Bond, T. Gül, S. Reimann, B. Buchmann, A. Wokaun, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1122–1135.
- [120] S. Joest, M. Fichtner, M. Wietschel, U. Bünger, C. Stiller, P. Schmidt, F. Merten, Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050, Techn. Ber., Deutsche Energie-Agentur GmbH, **2009**.
- [121] Targets for Onboard Hydrogen Storage System for Light-Duty Vehicles, Techn. Ber., U.S. Department of Energy, **2009**.

- [122] A. Züttel, M. Hirscher, B. Panella, K. Yvon, S.-i. Orimo, B. Bogdanović, M. Felderhoff, F. Schüth, A. Borgschulte, S. Goetze, S. Suda, M. T. Kelly in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, 1, 2008, Kap. Hydrogen Storage, S. 165–263.
- [123] W. Peschka, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 27–43.
- [124] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6559–6565.
- [125] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3197–3204.
- [126] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358.
- [127] A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 2008, 668–681.
- [128] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2007, 2613–2626.
- [129] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4026–4029.
- [130] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3752–3760.
- [131] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257.
- [132] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391–2405.
- [133] G. H. Coleman, D. Craig in *Organic Syntheses, Bd. 12*, (Hrsg.: R. L. Danheiser), CambridgeSoft, Cambridge (UK), 1932, Kap. p-TOLUALDEHYDE, S. 80.
- [134] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923b–924.
- [135] C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Polo, A. Vacca, F. Zanobini, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, 121, 543–549.
- [136] L. D. Field, E. T. Lawrenz, W. J. Shaw, P. Turner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5632–5638.
- [137] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9777–9780.
- [138] T. P. Rieckborn, E. Huber, E. Karakoc, M. H. Prosenc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 4757–4761.
- [139] W. O. Siegl, S. J. Lapporte, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2158–2165.
- [140] M. E. M. Berger, D. Assenbaum, N. Taccardi, E. Spiecker, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2011**, 13, 1411–1415.
- [141] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, 1, 751–758.
- [142] M. Y. Darensbourg, N. Walker, R. R. Burch, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 52–6.
- [143] K. Merz, M. Moreno, E. Löffler, L. Khodeir, A. Rittermeier, K. Fink, K. Kotsis, M. Muhler, M. Driess, *Chem. Commun.* **2008**, 73–75.
- [144] R. Fornika, E. Dinjus, H. Görls, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 145–155.
- [145] R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, 30, 499–510.
- [146] A. D. Burrows, *Science Progress* **2002**, 85, 199–217.
- [147] S.-I. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5136–5167.
- [148] S.-I. Aizawa, T. Kawamoto, K. Saito, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2191–2194.
- [149] S.-I. Aizawa, T. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 384–385.
- [150] S.-I. Aizawa, T. Kobayashi, T. Kawamoto, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2319–2326.

- [151] E. P. Kyba, R. E. Davis, M. A. Fox, C. N. Clubb, S. T. Liu, G. A. Reitz, V. J. Scheuler, R. P. Kashyap, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1647–1658.
- [152] A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 358–366.
- [153] H. J. Kitto, A. D. Rae, R. D. Webster, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8059–8070.
- [154] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [155] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum, Akad. Verlag, Berlin, **2003**.
- [156] L. C. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University, Ithaca, NY, **3.**, **1960**.
- [157] R. W. Taft, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 93–6.
- [158] A. F. Clifford, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1227–31.
- [159] J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284–9.
- [160] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [161] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–16.
- [162] M. Torrent-Sucarrat, F. D. Proft, P. Geerlings, P. W. Ayers, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8652–8660.
- [163] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 781–6.
- [164] P. W. Ayers, *Faraday Discussions* **2007**, *135*, 161–190.
- [165] D. C. Ghosh, N. Islam, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 40–51.
- [166] J. L. Reed, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7151–7158.
- [167] M. Uudsemaa, T. Tamm, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9997–10003.
- [168] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1–21.
- [169] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1899**, *19*, 158–178.
- [170] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München, **2.**, **2006**.
- [171] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [172] A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 894–908.
- [173] K. Ray, T. Petrenko, K. Wiegardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566.
- [174] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, 20110711.
- [175] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [176] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [177] J. T. Ciszewski, D. Y. Mikhaylov, K. V. Holin, M. K. Kadirov, Y. H. Budnikova, O. Sinyashin, D. A. Vicic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8630–8635.
- [178] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1996**.
- [179] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1628.
- [180] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelson, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 885–891.
- [181] D. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 491–522.
- [182] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1978**, *34*, 909–921.

- [183] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, **2006**.
- [184] C. F. Matta, R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1141–1152.
- [185] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9–15.
- [186] R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2896–2901.
- [187] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1940–1951.
- [188] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2902–2905.
- [189] J. Poater, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2889–2895.
- [190] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [191] J. Overgaard, F. K. Larsen, B. Schiøtt, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11088–11099.
- [192] N. Castillo, R. J. Boyd, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 271–280.
- [193] M. Menzinger, R. L. Wolfgang, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 446–452.
- [194] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722–725.
- [195] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801–3807.
- [196] T. C. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [197] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- [198] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [199] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [200] J.-P. Klöckner, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, Germany, **2007**.
- [201] C. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2377–2380.
- [202] F. Cecconi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2263–2268.
- [203] E. Karakoc, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, Germany, **2010**.
- [204] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [205] D. Savoia, C. Trombini, A. Umami-Ronchi, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1887–1896.
- [206] B. Rao, T. A. Anderson, A. Redder, W. A. Jackson, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2961–2967.
- [207] M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6690–6691.
- [208] A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8337–8339.
- [209] T. Werner, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, Germany, **2005**.
- [210] L. Sacconi, C. Ghilardi, C. Mealli, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1380–1386.
- [211] M. D. Vaira, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 493–496.
- [212] P. Dapporto, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 61–66.
- [213] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Sabat, *Organometallics* **1986**, *5*, 1670–1675.
- [214] C. Mealli, A. Orlandini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3020–3022.

- [215] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 109–120.
- [216] W. H. Hohman, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 616–623.
- [217] C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, A. Orlandini, D. M. Proserpio, A. Cinquantini, P. Zanello, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 441–454.
- [218] M. D. Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1518–1524.
- [219] M. D. Vaira, P. Stoppioni, J. A. McCleverty, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 277.
- [220] J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1952–1957.
- [221] R. S. Gall, N. G. Connelly, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4017–4019.
- [222] Y. Wang, J.-L. Chang, K. Jiang, F. Ma, F. Wang, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m2230–m2231.
- [223] T. He, X.-P. Li, Y. Liu, Z.-Q. Yu, W. Wang, C.-Y. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6156–6159.
- [224] S. Huzinaga, Y. Sakai, E. Miyoshi, S. Narita, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3319–3325.
- [225] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333–8336.
- [226] P. J. Stephens, K. J. Jalkanen, R. W. Kawiecki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6518–6529.
- [227] S. J. Higgins, W. Levason, D. J. Wilkes, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, 1–6.
- [228] J. M. Corker, J. Evans, W. Levason, M. D. Spicer, P. Andrews, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 331–4.
- [229] L. R. Gray, S. J. Higgins, W. Levason, M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 459–467.
- [230] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentrcek, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, *259*, 340–343.
- [231] G. M. Sheldrick, *SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis*, **1998**.
- [232] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [233] A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [234] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, **2010**.
- [235] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [236] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [237] J. P. Mason, D. J. Gasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2816–2817.
- [238] L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2235–2236.
- [239] M. I. Garcia-Seijo, A. Habtemariam, P. del Socorro Murdoch, R. O. Gould, M. E. Garcia-Fernandez, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *335*, 52–60.
- [240] Sigma-Aldrich Inc., *Sigma-Aldrich Online Product Catalogue*, **2011**.
- [241] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *GESTIS-Stoffdatenbank*, **2011**.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Gewünschte bzw. erzwungene Geometrie der NP ₃ - und PP ₃ -Nickel-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden.	3
2.1. Reaktionspfad früher Übergangsmetallkomplexe.	7
2.2. Gleichgewicht des Hydrido-Porphyrino-Rhodium-Systems.	8
2.3. Vorgeschlagerener Katalysezyklus zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid.	8
2.4. Schematische Darstellung des Energieverlaufs bei der Methanolsynthese. Energie der CO-Bindung in grau.	9
2.5. WALSH-Diagramm von quadratisch-pyramidalen d ⁶ -Metall- und trigonalbipyramidalen d ⁸ -Metall-Komplexen.	10
2.6. ¹ H-NMR-Spektrum von [Ni(PP ₃)H] ⁺ . Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.	12
2.7. ³¹ P-NMR-Spektrum von [Ni(PP ₃)H] ⁺ . Die Abbildung stellt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche dar.	13
2.8. Schema zur Wasserstoffwanderung bei der Addition von CO an [Ni(NP ₃)H] ⁺	16
2.9. Darstellungen der Struktur b9_1 von Verbindung 1 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	17
2.10. Darstellungen der Struktur tw001 von Verbindung 2 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	21
2.11. Darstellungen der Struktur tw001 von Verbindung 2 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	22
2.12. Asymmetrische Einheit der Struktur b41_1 von Verbindung 3 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	23
2.13. Darstellungen der Struktur b41_1 von Verbindung 3 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	24
2.14. ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktion von [Ni(PP ₃)H]NO ₃ mit ^t BuNC. Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.	28
2.15. ¹ H-NMR-Spektrum der Reaktion von [Ni(PP ₃)H]NO ₃ mit ^t BuNC. Die Abbildung zeigt jeweils das Gesamtspektrum und Detailausschnitte ausgewählter Bereiche.	29
2.16. Schematische Darstellung der Umsetzung eines ^t BuNC-Komplexes mit Na[BH ₄].	30
3.1. Reaktionssequenz der HRh(CO) ₄ -katalysierten Hydrierung von CO. Beschriftung der Komplexe nach U. PIDUN und G. FRENKING unterhalb.	41
3.2. Vergleich der Energien aus den Arbeiten von U. PIDUN et al. mit den eigenen Berechnungen (inklusive ZPE-Korrektur). Die Bezeichnungen für die Schritte entsprechen denen aus Abbildung 3.1.	43
3.3. Gleichgewicht zwischen den Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an Carbonylliganden. (Angabe der VE und Bezeichnung von U. PIDUN et al. unterhalb der Moleküle [1, 9a]).	45
3.4. Verwendetes Schema zur Berechnung der Zwischenprodukte bei der Methanolkatalyse (exemplarisch mit 3 Carbonylliganden). Bezeichnung von U. PIDUN unterhalb der Komplexe.	45

3.5. Reaktionsweg entlang des normalen, des Methoxido- (m) und des Carben-Reaktionspfades (c).	46
3.6. Erhaltene Grundzustandsenergien für das $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ -System. (Methoxidokomplexe in cyan ; Carbenkomplexe in magenta).	47
3.7. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid nach D. L. THORN.	51
3.8. Verwendetes Schema zur Berechnung der Zwischenprodukte bei der Methanolkatalyse an $\text{HIr}(\text{PMe}_3)_n$. (exemplarisch mit 3 PMe_3 -Liganden [L])	52
3.9. Gleichgewicht zwischen den Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an PMe_3 -Liganden. (Angabe der VE unterhalb der Moleküle)	52
3.10. Energieprofil der Grundzustände für das Iridium- PMe_3 -System. Die Linien verbinden Zwischenzustände mit gleicher Anzahl an PMe_3 -Liganden und geben kein Reaktionsprofil wieder. Die Zwischenstufen F, Ht und J sind in cyan angegeben.	54
3.11. Berechnetes Energieprofil für die Gesamtreaktion zur Bildung von Methanol aus Synthesegas an Iridium-Trimethylphosphan-Komplexen. Grundzustände sind in rot dargestellt und Übergangszustände in cyan	56
3.12. Strukturen der Komplexe A4 , B4 , B3	57
3.13. Strukturen der Komplexe C3H₂ , C3 , D3	58
3.14. Strukturen der Komplexe D4 , E4 , E3	59
3.15. Strukturen der Komplexe G3 , H3 , TS_{H3}	61
3.16. Strukturen der Komplexe J3 , J4 , TS_{J4}	63
3.17. Konfiguration des ersten Cluster-Aufbaus.	66
3.18. Konfiguration des ersten Cluster-Aufbaus.	67
4.1. CO_2 -neutraler Zyklus zur Wasserstoffspeicherung in Ameisensäure-Amin-Addukten.	77
4.2. Zyklus der Ameisensäurezersetzung an $[(\text{PP}_3)\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ -Komplexen.	78
4.3. ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von HCO_2H an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{Br}$ nach 2 d gemessen in CD_3OD . In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der HCO_2H -Protonen und b) des Hydrido-Protons gezeigt.	80
4.4. ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$ nach 8 d gemessen in Hexadeutero-Aceton. In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der Ameisensäure-Protonen und b) des Hydrido-Protons gezeigt.	81
4.5. ^{31}P -NMR-Spektrum der katalytischen Zersetzung von HCO_2H an $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{H}]\text{PF}_6$ nach 8 d gemessen in Hexadeutero-Aceton. In den beiden Ausschnitten sind die Signale a) der axialen Phosphoratome und b) der restlichen Phosphoratome hervorgehoben.	82
4.6. Diagramm der Zersetzung von HCO_2H	84
4.7. Bildung und Zerfall eines Formiatokomplexes aus einem Acetonitrilkomplex.	85
4.8. ^1H -NMR-Spektren der katalytischen Zersetzung von NaOCHO an Verbindung 6 . Das obere Spektrum (rot) wurde direkt nach Zugabe von NaOCHO aufgenommen. Das nächste Spektrum (grün) wurde nach 3,5 d aufgenommen. Das darunter liegende Spektrum (blau) wurde nach 10 d aufgenommen. Das untere Spektrum (schwarz) zeigt Verbindung 8	86
4.9. Darstellungen der Struktur fs01 von Verbindung 7 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	88
4.10. Darstellungen der Struktur tw_054a von Verbindung 8 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	90
4.11. Schematische Darstellung der zwei verschiedenen Fehlordnungen an den Lösungsmittelmolekülen. In rot und blau sind die gestapelten Toluolmoleküle dargestellt. In grün ist die Fehlordnung der Methylgruppe dargestellt.	90

4.12. Detail-Darstellungen der Kristallstruktur tw_054a von Verbindung 8 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	91
4.13. Asymmetrische Einheit der Struktur tw015a von Verbindung 9 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	93
4.14. Detail-Darstellungen der Struktur tw015a von Verbindung 9 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	94
4.15. Detail-Darstellungen der Struktur tw015a von Verbindung 9 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	94
4.16. Schematische Darstellung zweier Bindungsmodi der Formiatoliganden. Zur Übersichtlichkeit sind das Wasserstoffatom grün und die Sauerstoffatome rot eingefärbt.	96
4.17. Zersetzung eines Formiatoliganden über einen „Arm-off-Arm-on“-Mechanismus an einem PP_3 -Komplex. Zur Übersichtlichkeit wurden das Wasserstoffatom grün , die Sauerstoffatome rot und das „aktive“ Phosphoratom orange eingefärbt. Als Zentralmetall (M) werden Nickel, Palladium und Platin betrachtet.	98
5.1. Mesomere Grenzstrukturen eines Komplexes mit dem nicht-unschuldigen Dithiolenliganden.	104
5.2. Schema der Umpolung am Beispiel eines Methyliganden.	105
5.3. Darstellung der Elektronendichte eines Phenylrings mit kritischen Punkten (\blacktriangle) nach der QTAIM. Nicht alle Positionen wurden beschriftet.	108
5.4. Darstellungen der Struktur b3_3 von Verbindung 10 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	113
5.5. Detaillierte Darstellung der Fehlordnungen des freien Bromidanions und der Methanolmoleküle in der Struktur b3_3 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	113
5.6. Darstellungen der Struktur b131 von Verbindung 11 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	116
5.7. Darstellungen der Struktur p6_1t von Verbindung 12 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	117
5.8. Detaillierte Darstellungen der Fehlordnungen an den CH_2 -Brücken und an einem Phenylring in der Struktur p6_1t . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	118
5.9. Darstellungen der Struktur tw014 von Verbindung 13 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	120
5.10. Darstellungen der Struktur tw_no3pf6 von Verbindung 14 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	122
5.11. Darstellungen der Struktur tw030 von Verbindung 15 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	123
5.12. Darstellungen der Struktur tw002c von Verbindung 16 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	125
5.13. Darstellungen der Fehlordnungen in der Struktur tw002c . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	126
5.14. Darstellungen der Struktur tyt3-2 von Verbindung 17 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	129

5.15. Darstellungen der Struktur is001 von Verbindung 18 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	131
5.16. Darstellungen der Struktur b_66_1 von Verbindung 19 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	133
5.17. Darstellungen der Struktur b30_3 von Verbindung 20 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	135
5.18. Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung 21 .	136
5.19. Darstellungen der Struktur b33_1 von Verbindung 21 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.	137
5.20. Reaktionsschema zur Darstellung von Verbindung 22 .	139
5.21. Darstellungen der Struktur hm_03 von Verbindung 22 . Die ORTEP-Ansicht zeigt die Atome bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Zur Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt. Die Sauerstoffatome tragen die gleiche Nummer, wie die an ihnen gebundenen Phosphoratome.	139
5.22. Grenzstrukturen drei NO-Liganden unterschiedlicher Ladung.	147
5.23. WALSH-Diagramm der Nickelkomplexe. Von links nach rechts steigt die Oxidationsstufe beginnend mit Nickel(I) bis zu Nickel(III) an.	157
5.24. Analysen der Elektronendichte von Verbindung 17 ($[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$) (a – c) und von Verbindung 11 ($[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$) (e–g) gewonnen aus der Multipolverfeinerung beider Komplexe. Legende: a / e: $\rho(r)$, Elektronendichte; b / f: $\nabla^2\rho(r)$, zweite Ableitung der Elektronendichte; c / g: $\Delta(\rho)$, Deformationsdichte; d / h: Schema der dargestellten Ebene.	159
5.25. Isoflächen der reduzierten Fukuifunktion aus der Oxidation von Nickel(I) zu Nickel(II) der $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexe. Flächen steigender Elektronendichte sind blau dargestellt, Flächen sinkender Elektronendichte gelb dargestellt. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht ausgelassen.	160
5.26. Werte der kondensierten Fukuifunktion aus den Rechnungen an $\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}$ [$10 \cdot 10^{-3}$]. links: Differenz von Nickel(II) zu Nickel(I); rechts: Differenz von Nickel(III) zu Nickel(II).	161
5.27. Übersichtsvoltammogramm von $\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}$ in $\text{MeCN}/(^t\text{Bu})_4\text{NPF}_6$. Vergleichsvoltammogramm mit $[\text{FeCp}_2]$ in dunkelgrau, Voltammogramm des Lösungsmittels hellgrau.	164
6.1. Verwendete und kristallisierte Hydrido- und Isonitrilkomplexe.	169
6.2. Zyklus der Methanolsynthese an den berechneten Modellsystemen.	170
6.3. Zyklus der Ameisensäurezersetzung über zwei Bindungsmodi des Formiatoliganden (unten).	170
6.4. Änderungen zwischen Nickel(I) und Nickel(II) an $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ -Komplexen.	171
7.1. Used and crystallised hydrido and isonitrile complexes.	173
7.2. Cycle of the methanol synthesis on the calculated systems.	174
7.3. Cycle of the decomposition of formic acid via two binding modes of the formate ligand.	174
7.4. Differences between nickel(I) and nickel(II) on $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$ complexes.	175
8.1. Beispielhafte Benennung der NMR-Spektren der Nickelkomplexe.	183
8.2. Darstellung von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]tetraphenylborat.	193

Tabellenverzeichnis

2.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b9_1	18
2.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw001	22
2.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b41_1	25
2.4. Vergleich ausgewählte Bindungslängen der Dikationen.	26
2.5. Vergleich ausgewählte Bindungswinkel der Dikationen.	26
3.1. Abweichung der Energien verschiedener Basissatz-Methoden-Kombinationen von experimentellen Daten.	42
4.1. Zersetzung von Ameisensäure bei RT.	84
4.2. Zersetzung von NaOCHO an Verbindung 6 bei RT in Äquivalenten bezogen auf das eingesetzte $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}](\text{PF}_6)_2$	87
4.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall fs01	88
4.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw_054a	92
4.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw015a	95
4.6. Energiedifferenz zwischen den Modi des Formiatoliganden ($\Delta H_{\text{OO-OH}}$).	97
4.7. Energieaufwand zur Abtrennung eines äquatorialen Phosphorliganden.	99
5.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b3_3	114
5.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b131	116
5.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall p6_1t	119
5.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw014	121
5.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw_no3pf6	122
5.6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw030	124
5.7. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tw002c	127
5.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall tyt3-2	129
5.9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall is001	131
5.10. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b_66_1	134
5.11. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b30_3	135
5.12. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall b33_1	138
5.13. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Kristall hm_03	140
5.14. Ausgewählte Bindungslängen der NP_3 -Komplexe im Vergleich.	142
5.15. Ausgewählte Bindungswinkel der NP_3 -Komplexe im Vergleich.	142
5.16. Ausgewählte Bindungslängen der PP_3 -Komplexe im Vergleich.	143
5.17. Ausgewählte Bindungswinkel der PP_3 -Komplexe im Vergleich.	144
5.18. Vergleich ausgewählter Struktur- und Bindungsparameter der NP_3 -Strukturen vom CCDC.	149
5.19. Vergleich ausgewählter Struktur- und Bindungsparameter der PP_3 -Strukturen vom CCDC.	151
5.20. Vergleich ausgewählter Bindungsparameter der Nitrosokomplexe.	152
5.21. Ausgewählte Bindungslängen der Chlorido- NP_3 -Komplexe im Vergleich.	154
5.22. Ausgewählte Bindungslängen der gemessenen und berechneten Bromido- NP_3 - Chlorido- PP_3 -Komplexe im Vergleich.	154

5.23. Ausgewählte Bindungswinkel der Chlorido-NP ₃ -Komplexe im Vergleich.	155
5.24. Ausgewählte Bindungswinkel der gemessenen und berechneten Bromido-NP ₃ - Chlorido-PP ₃ -Komplexe im Vergleich.	156
5.25. MULLIKEN-Ladungen der berechneten NP ₃ -Komplexe und PP ₃ -Komplexe.	157
5.26. APT-Ladungen der berechneten NP ₃ -Komplexe und PP ₃ -Komplexe.	158
5.27. Position und Elektronendichte der bindungskritischen Punkte (BCP) der axialen Liganden der [Ni(NP ₃)Cl]-Komplexe. Auf der Geometrie des Ni ^{II} -Komplexes basierende Rechnungen sind mit <i>sPE</i> bezeichnet. Links ist der BCP zwischen Nickel und Chlor definiert, rechts der BCP zwischen Nickel und Stickstoff.	162
5.28. Elektronendichte und Ladung innerhalb des QTAIM-Bassins des Chloratoms bzw. des Nickelatoms von [Ni(NP ₃)Cl] und [Ni(PP ₃)Cl].	163

Anhang

A. NMR-Spektren

A.1. NMR-Spektren der Liganden

A.1.1. NMR-Spektren von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin

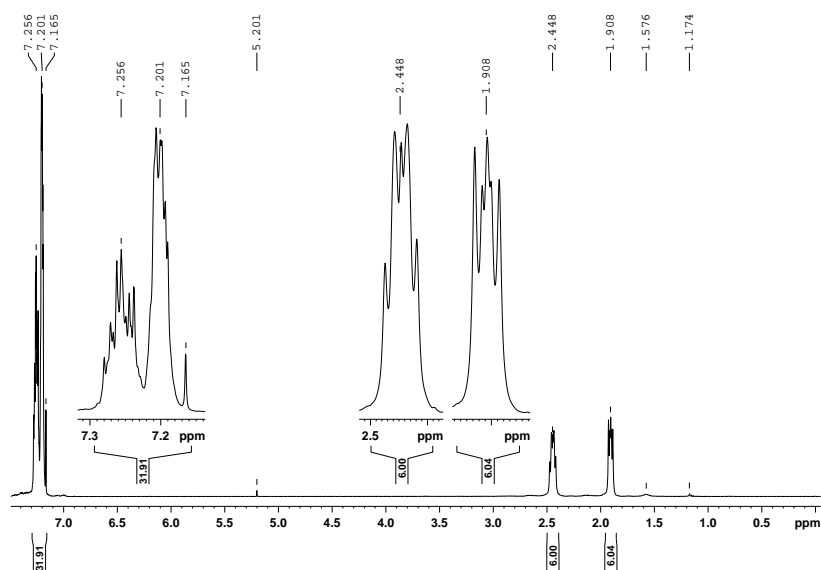


Abbildung A.1.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin in Deutero- CHCl_3 .

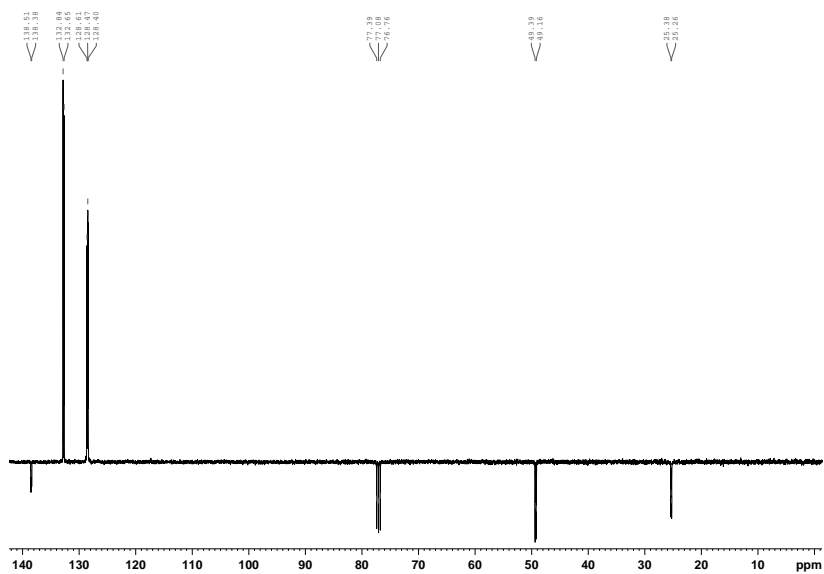


Abbildung A.2.: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin in Deutero- CHCl_3 .

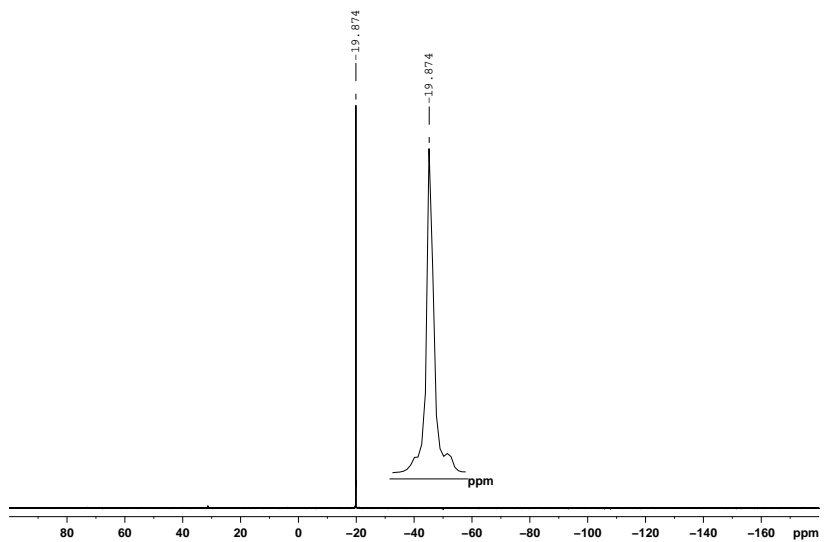


Abbildung A.3.: ^{31}P -NMR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin in Deutero- CHCl_3 .

A.1.2. NMR-Spektren von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan

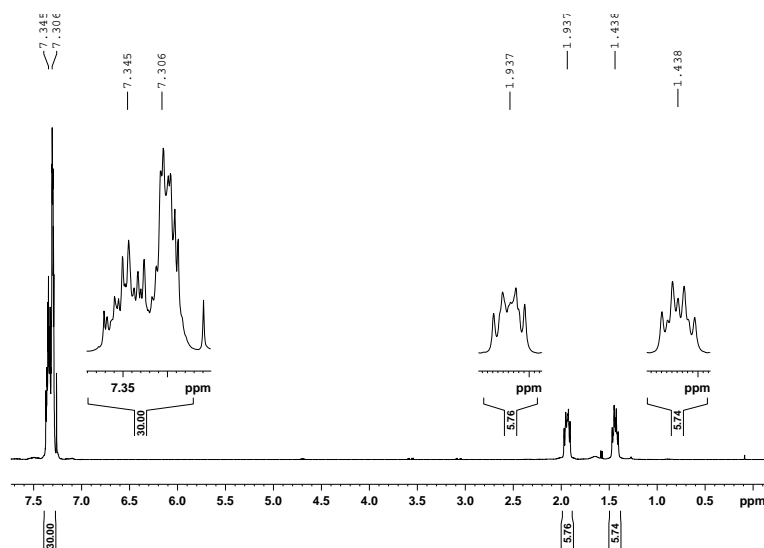


Abbildung A.4.: ^1H -NMR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan in Deutero- CHCl_3 .

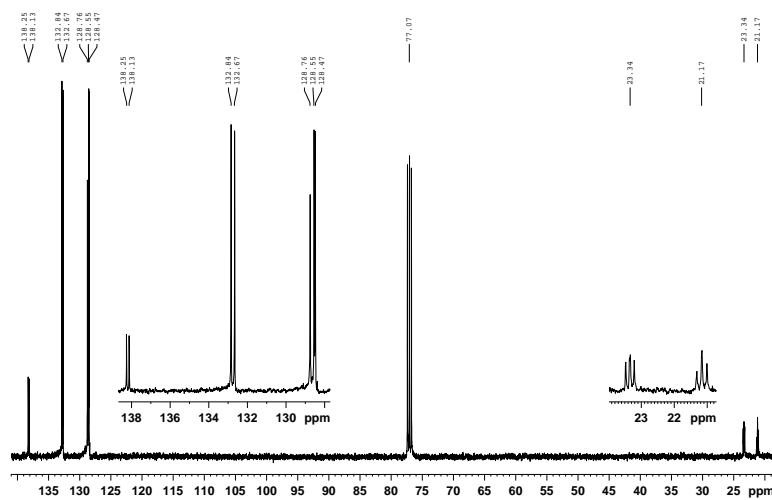


Abbildung A.5.: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan in Deutero- CHCl_3 .

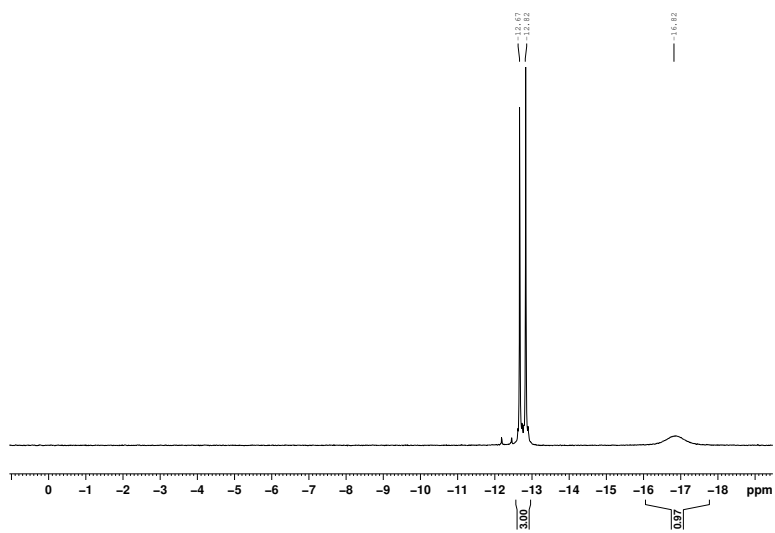


Abbildung A.6.: ^{31}P -NMR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan in Deutero- CHCl_3 .

A.2. NMR-Spektren der NP_3 -Komplexe

A.2.1. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid

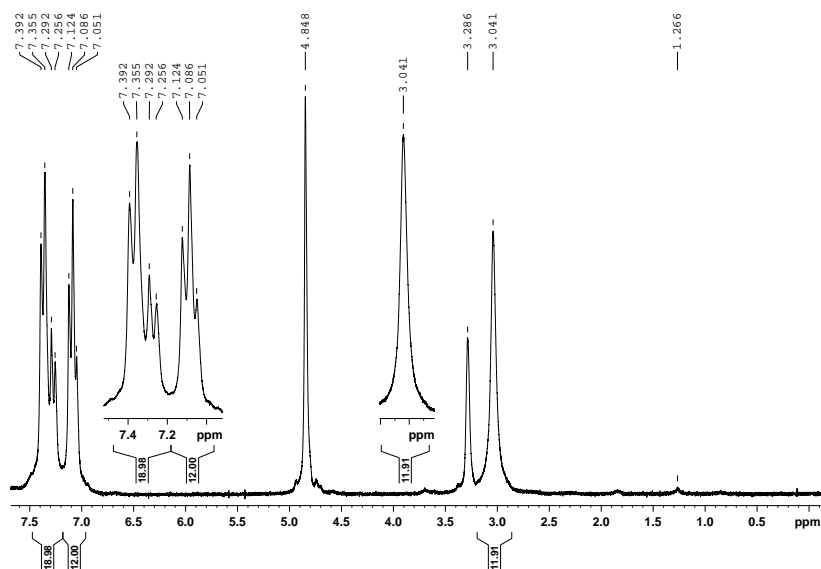


Abbildung A.7.: 1H -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bromid in Tetradeutero-MeOH.

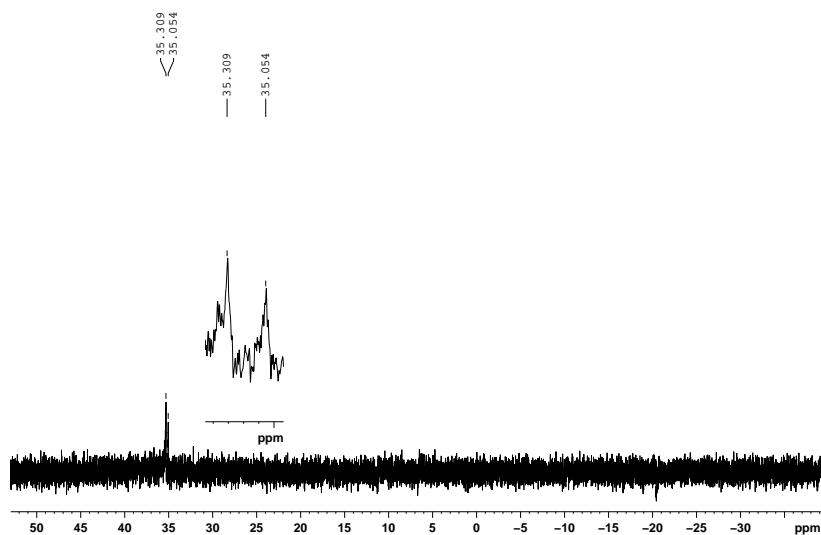


Abbildung A.8.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bromid in Tetradeutero-MeOH.

A.2.2. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat

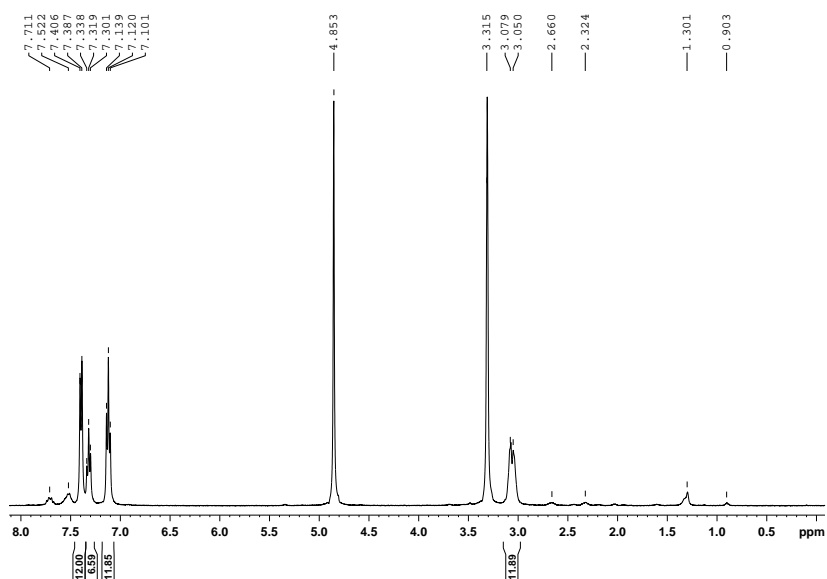


Abbildung A.9.: ^1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Tetradeutero-MeOH.

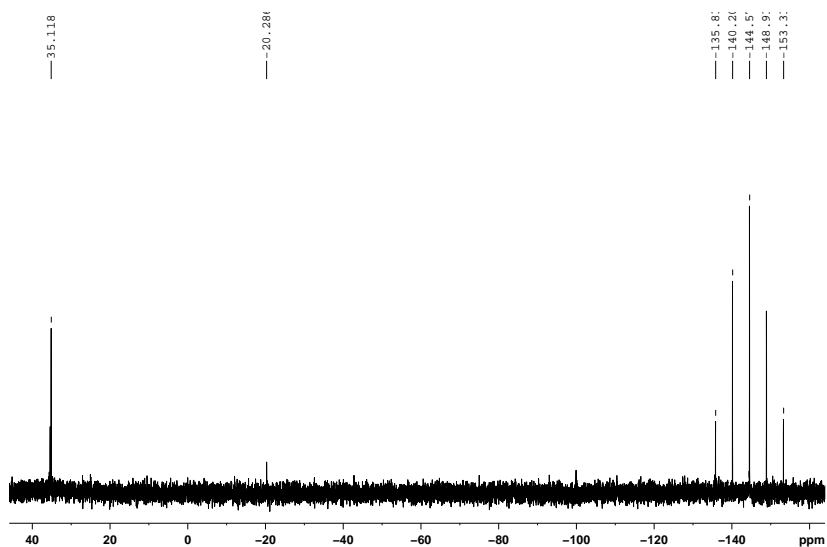


Abbildung A.10.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Tetradeutero-MeOH.

**A.2.3. NMR-Spektren von
[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid**

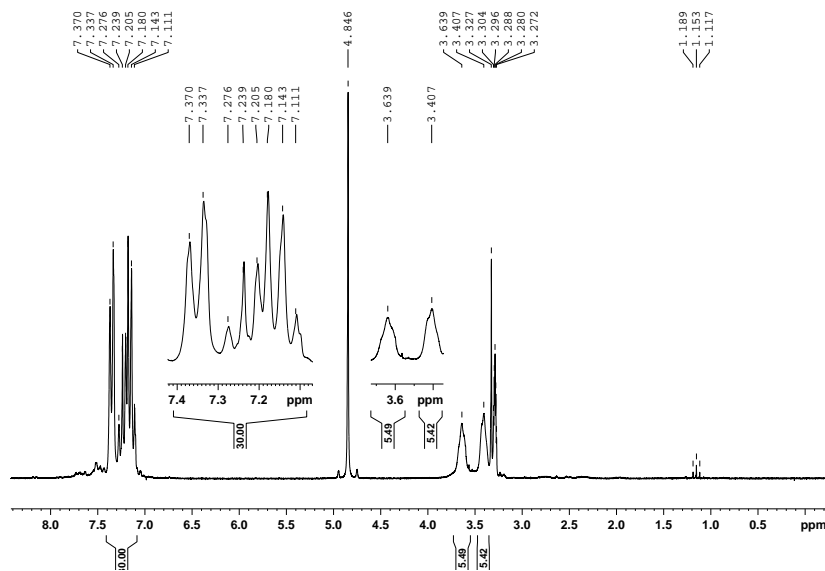


Abbildung A.11.: 1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Tetradeutero-MeOH.

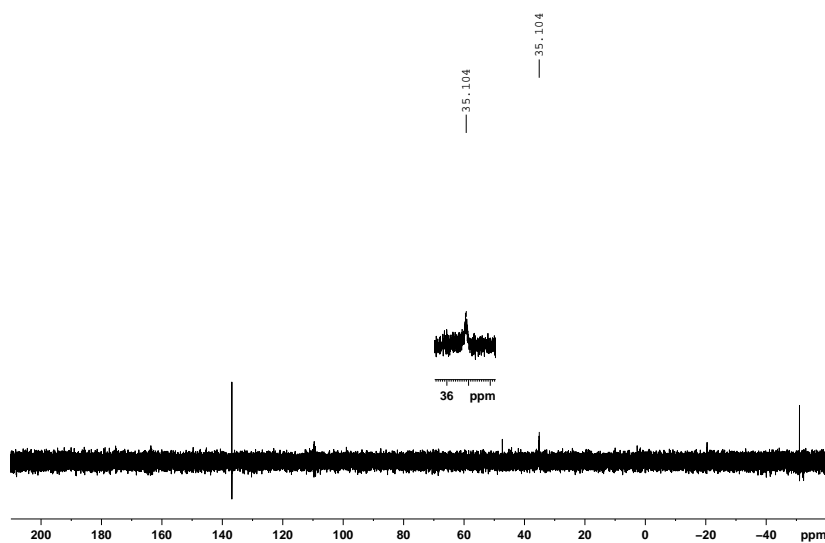


Abbildung A.12.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]chlorid in Tetradeutero-MeOH.

A.2.4. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat

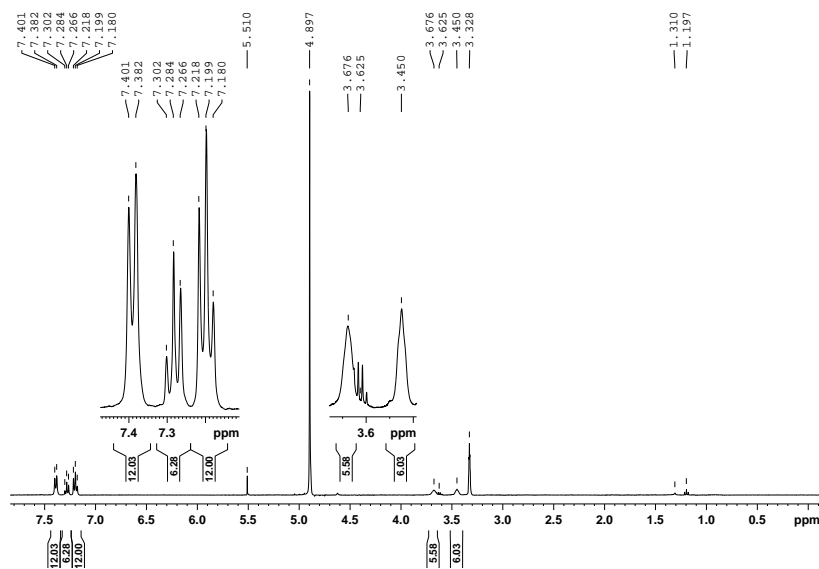


Abbildung A.13.: ^1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Tetradeutero-MeOH.

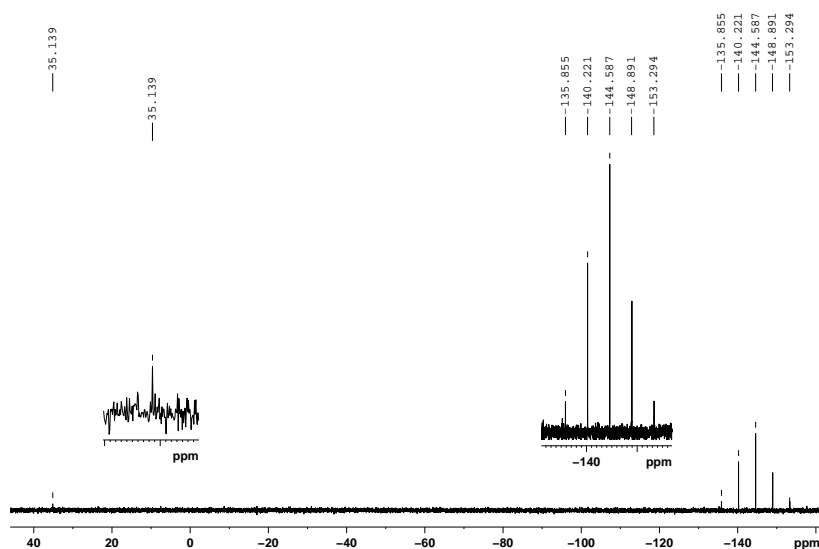


Abbildung A.14.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Tetradeutero-MeOH.

A.2.5. NMR-Spektren von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat

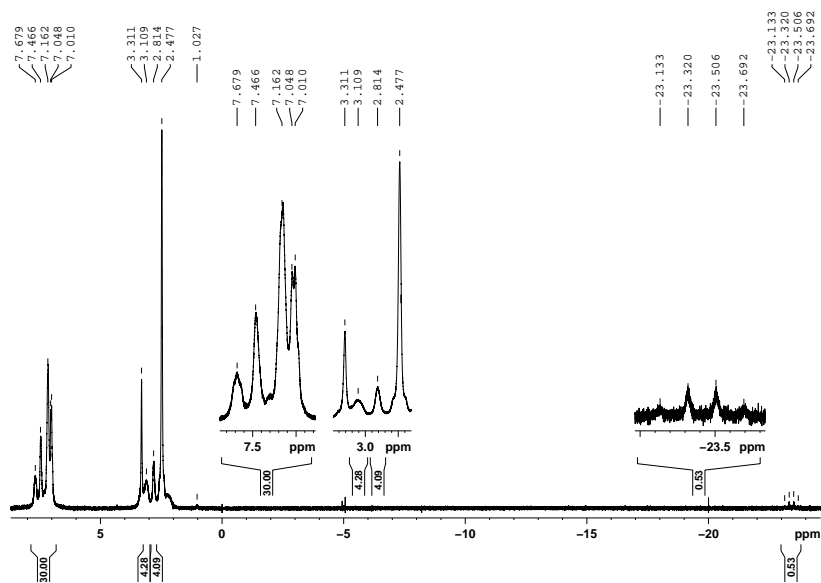


Abbildung A.15.: 1H -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Hexadeutero-DMSO.

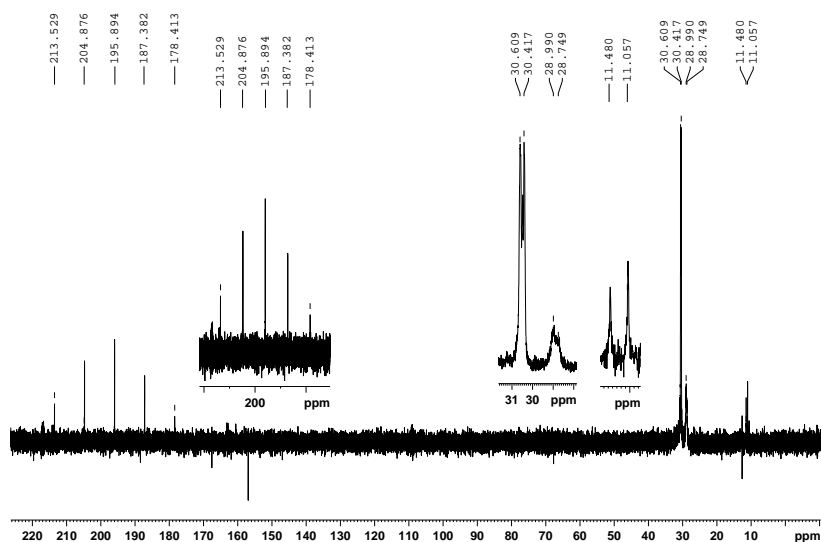


Abbildung A.16.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Hexadeutero-DMSO.

A.2.6. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]nitrat

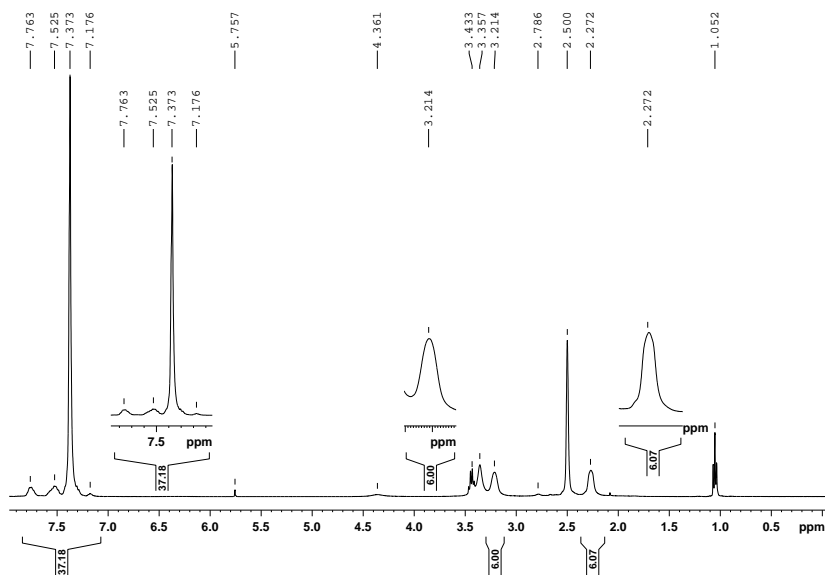


Abbildung A.17.: ^1H -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]nitrat in Hexadeutero-DMSO.

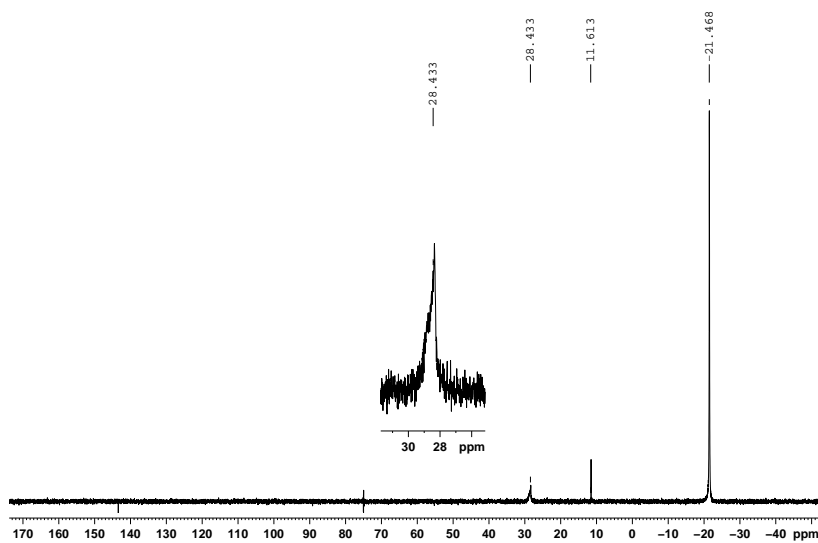


Abbildung A.18.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]nitrat in Hexadeutero-DMSO.

A.2.7. NMR-Spektren von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]bishaftafluorophosphat

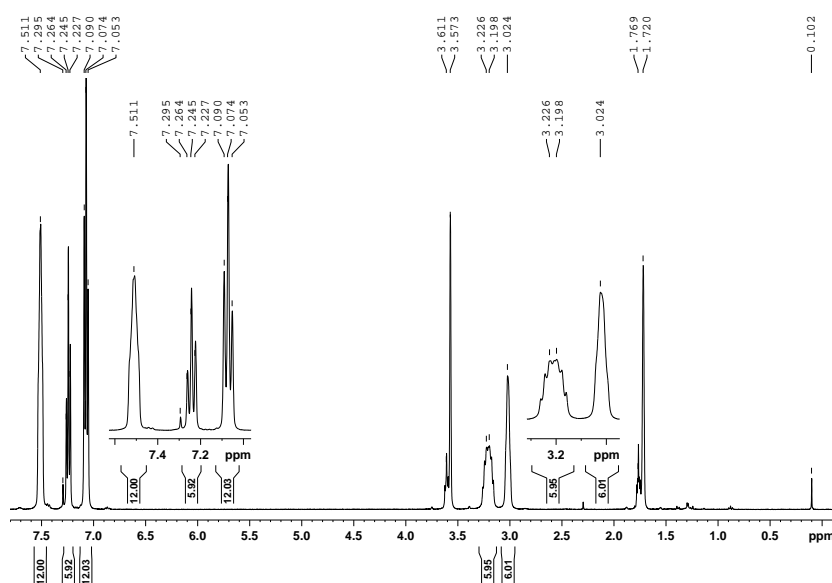


Abbildung A.19.: 1H -NMR-Spektrum von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]bishaftafluorophosphat in Oktadeutero-THF.

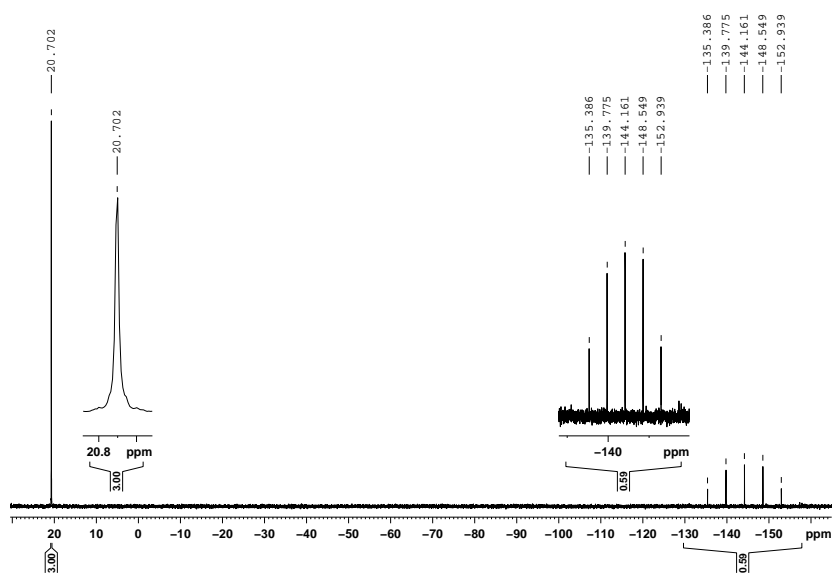


Abbildung A.20.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]bishaftafluorophosphat in Oktadeutero-THF.

A.3. NMR-Spektren der PP_3 -Komplexe

A.3.1. NMR-Spektren von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat

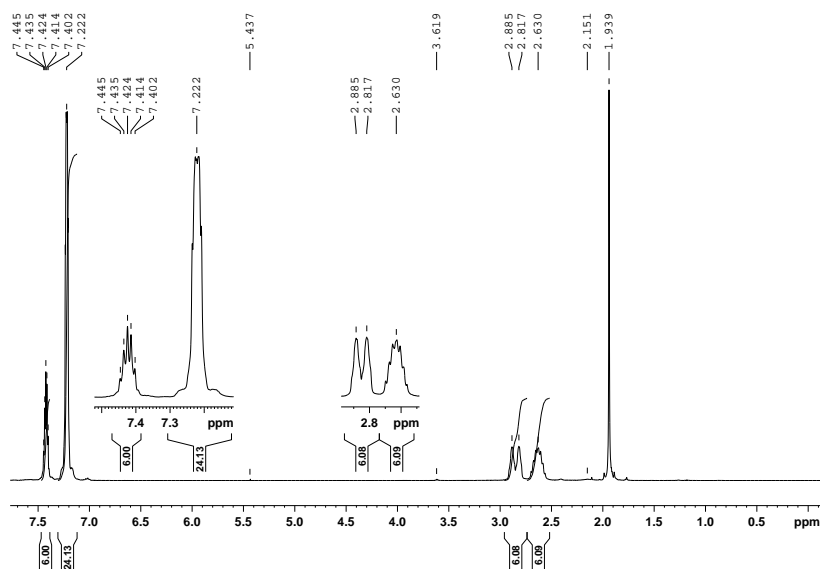


Abbildung A.21.: 1H -NMR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

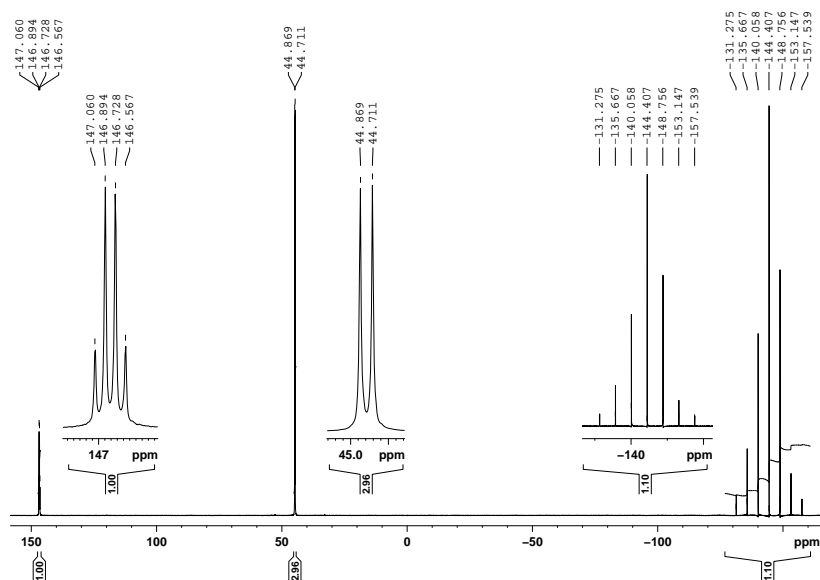


Abbildung A.22.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

A.3.2. NMR-Spektren von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat

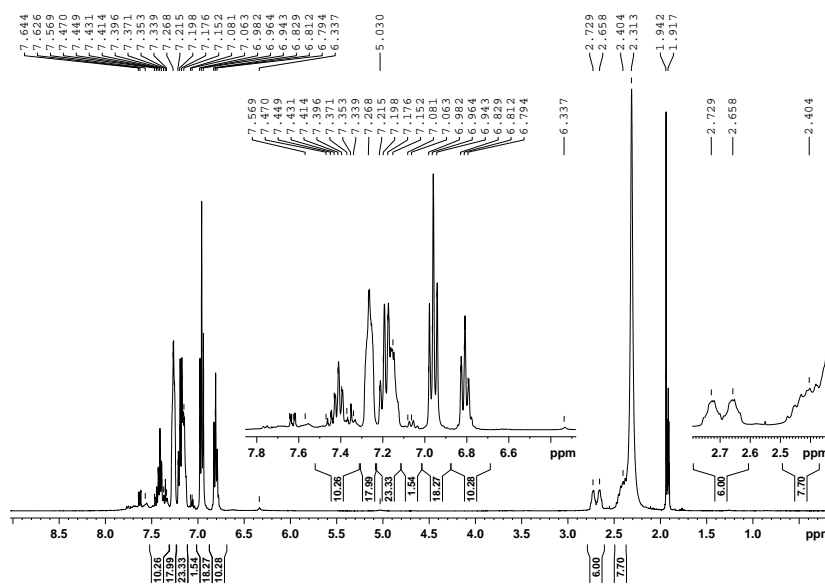


Abbildung A.23.: 1H -NMR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat in Trideutero-MeCN.

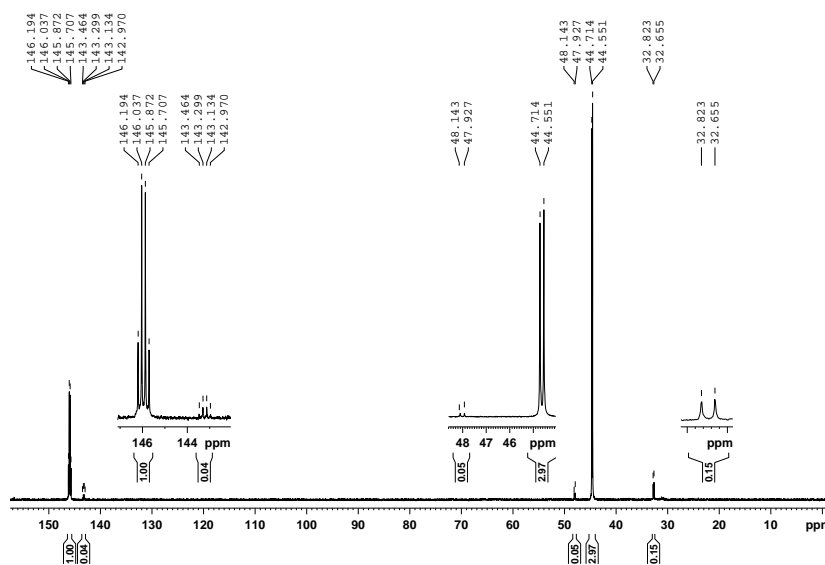


Abbildung A.24.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat in Trideutero-MeCN.

A.3.3. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid

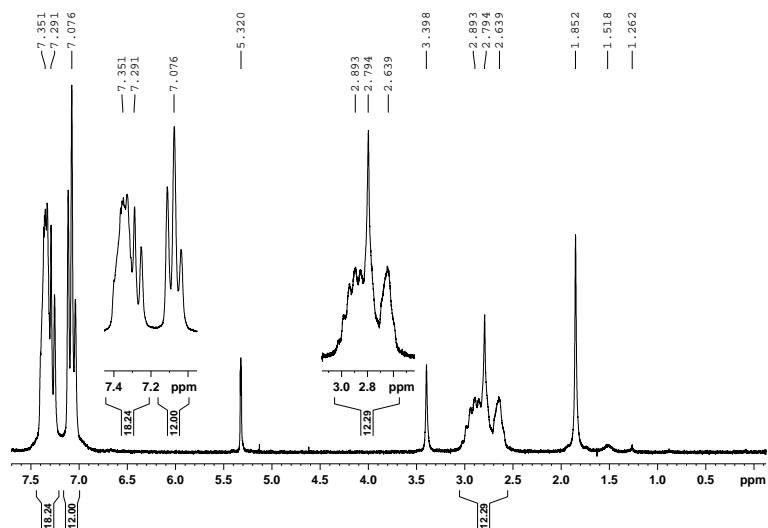


Abbildung A.25.: ^1H -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid in Dideutero-DCM.

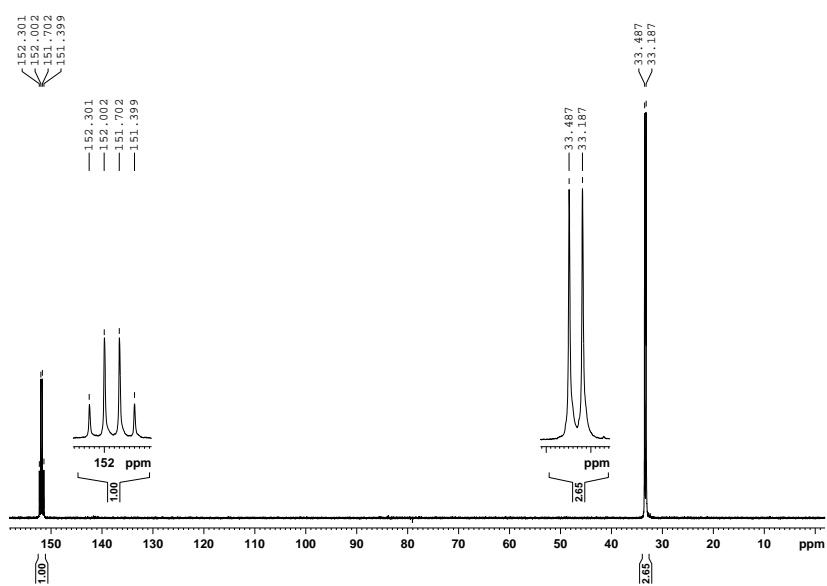


Abbildung A.26.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid in Deutero- CHCl_3 .

A.3.4. NMR-Spektren von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

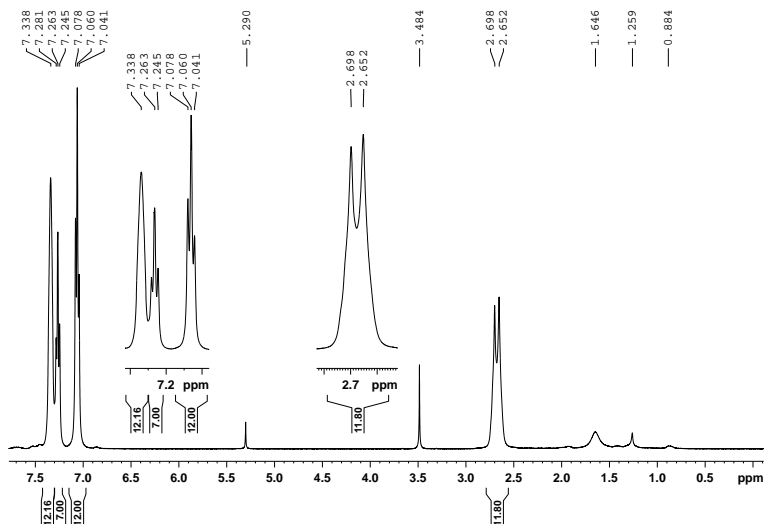


Abbildung A.27.: 1H -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Deutero- $CHCl_3$.

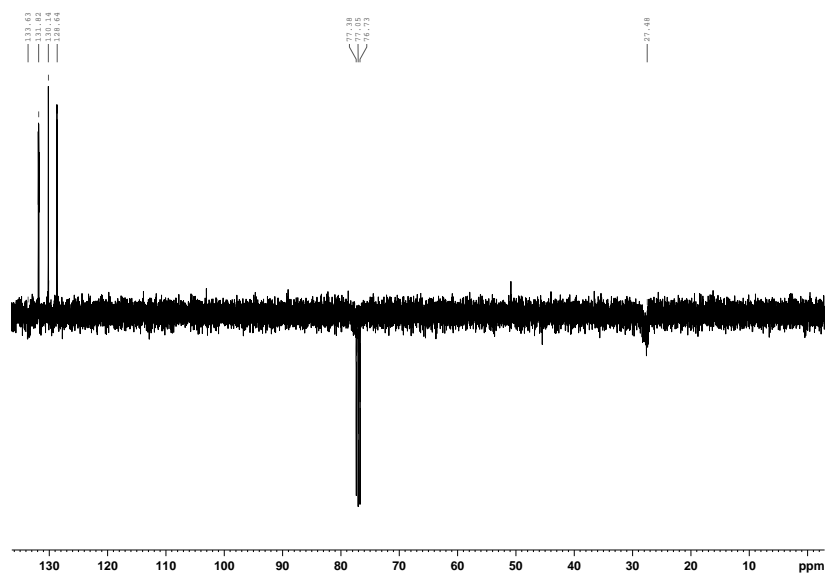


Abbildung A.28.: ^{13}C -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid in Deutero- $CHCl_3$.

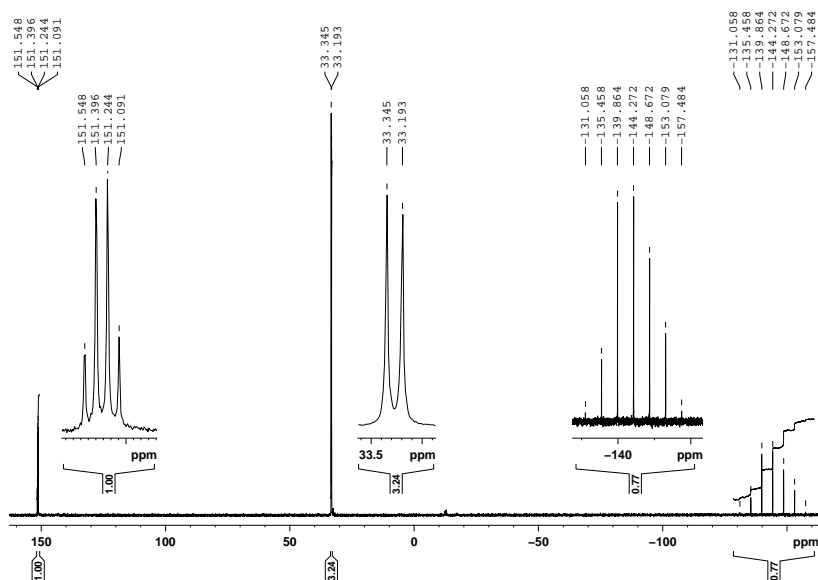


Abbildung A.29.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Bromido-(tris[2-(diphenyl)phosphano)ethyl]-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Deutero- CHCl_3 .

**A.3.5. NMR-Spektren von
[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid**

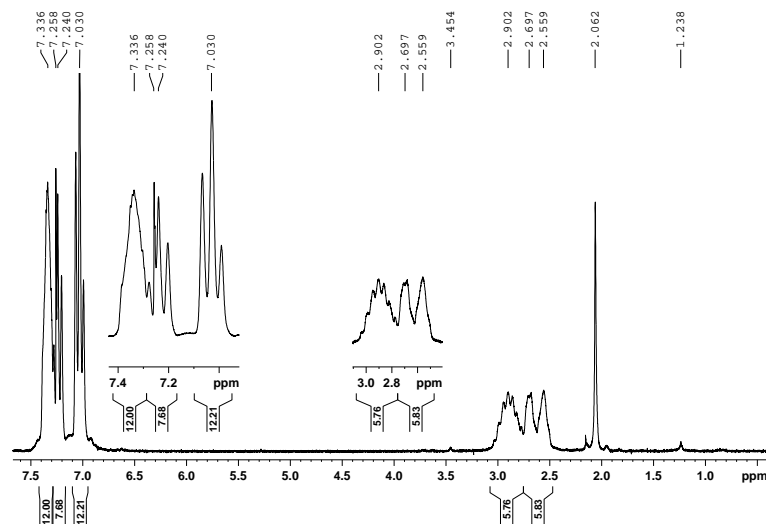


Abbildung A.30.: 1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]chlorid in Deutero- $CHCl_3$.

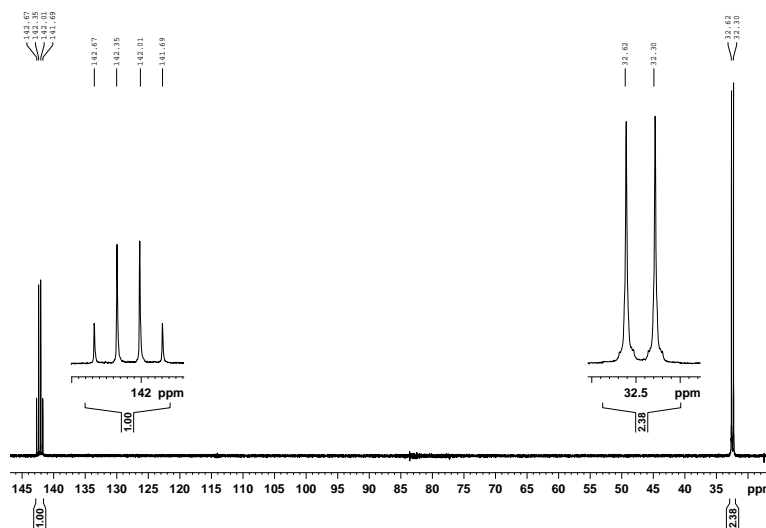


Abbildung A.31.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]chlorid in Deutero- $CHCl_3$.

A.3.6. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat

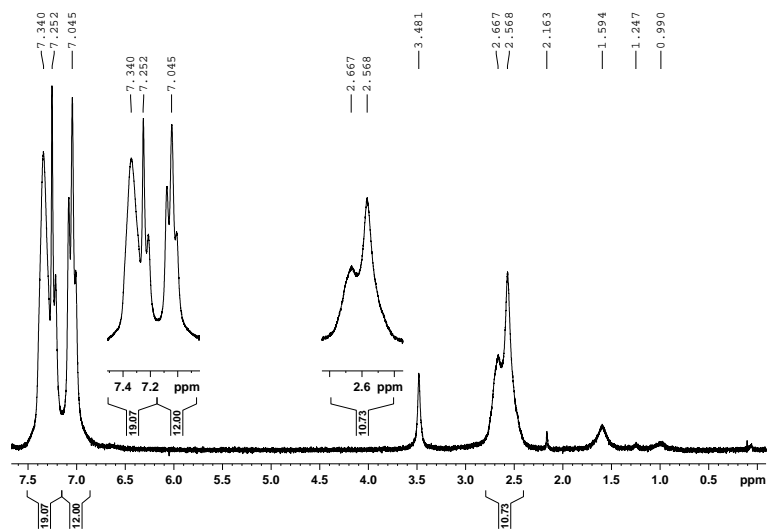


Abbildung A.32.: ^1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Deutero- CHCl_3 .

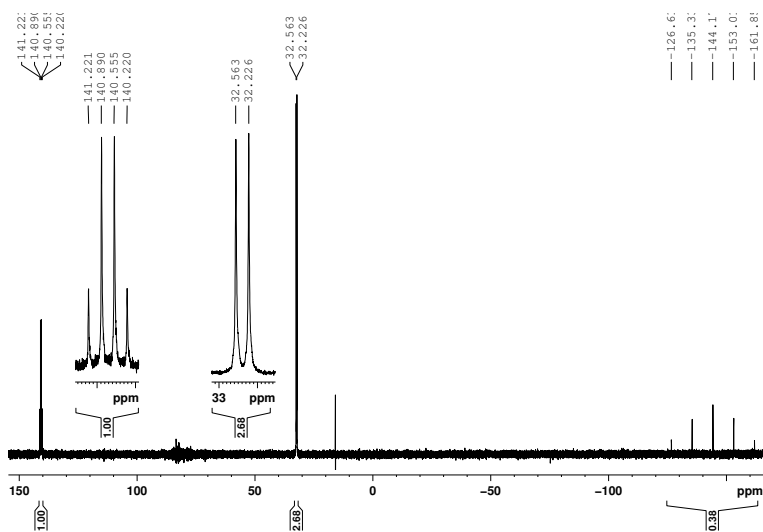


Abbildung A.33.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Deutero- CHCl_3 .

A.3.7. NMR-Spektren von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetraphenylborat

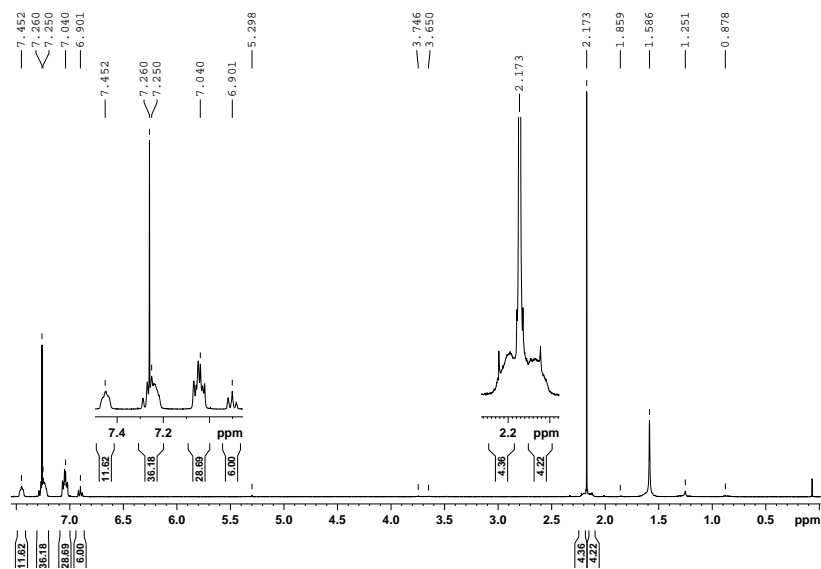


Abbildung A.34.: 1H -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat in Trideutero-MeCN.

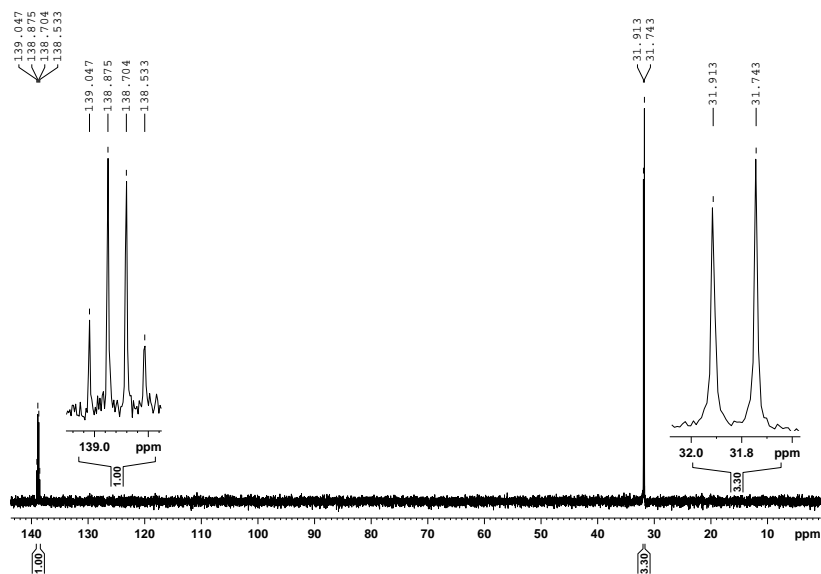


Abbildung A.35.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat in Trideutero-MeCN.

A.3.8. NMR-Spektren von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid

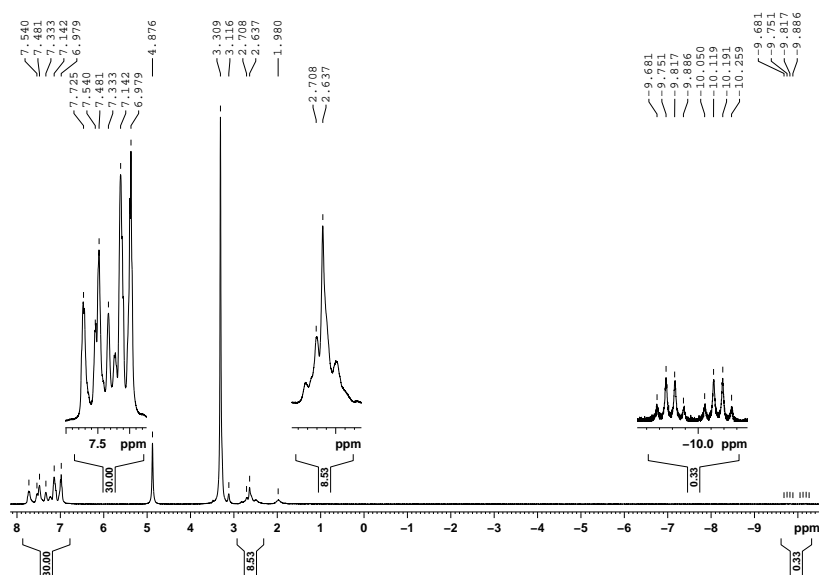


Abbildung A.36.: ^1H -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid in Tetradeutero-MeOH.

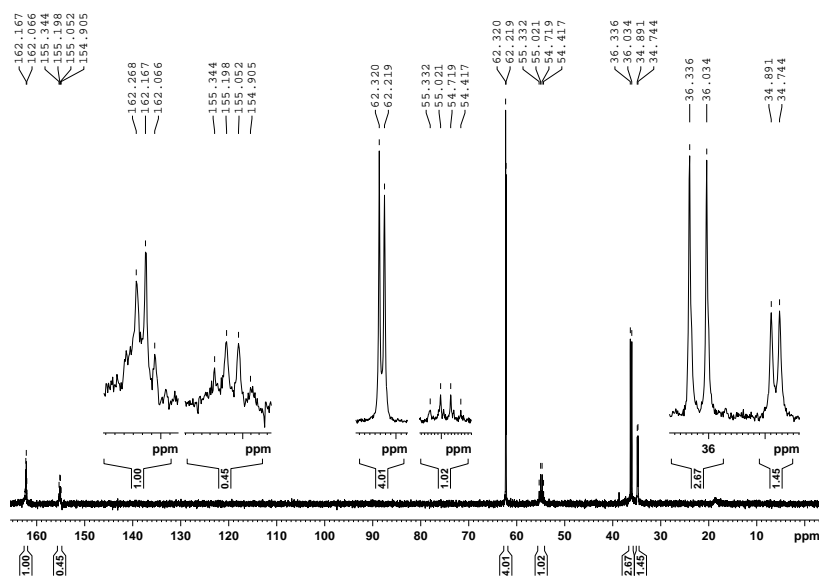


Abbildung A.37.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid in Tetradeutero-MeOH.

A.3.9. NMR-Spektren von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat

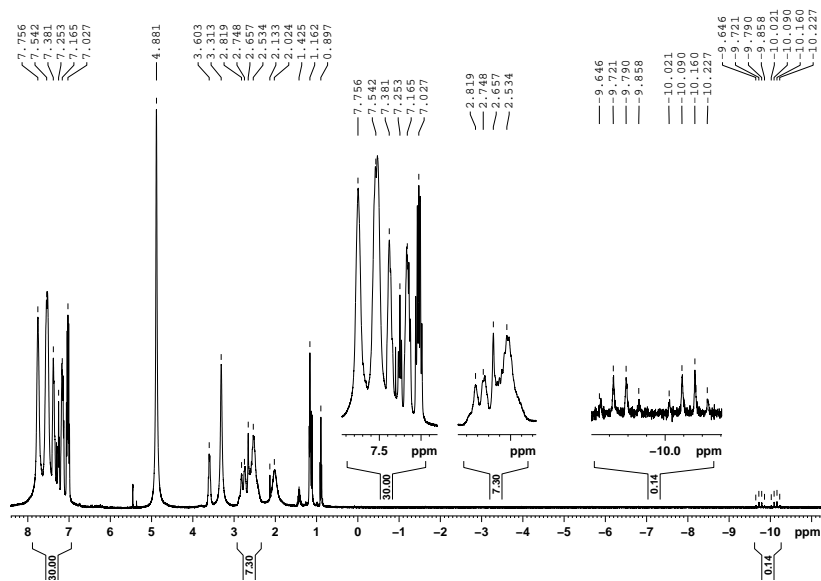


Abbildung A.38.: 1H -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat in Tetradeutero-MeOH.

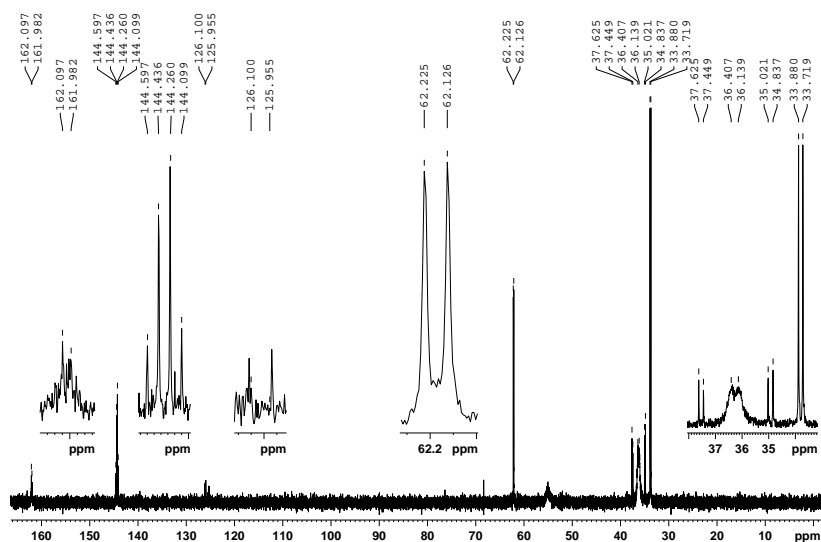


Abbildung A.39.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat in Tetradeutero-MeOH.

A.3.10. NMR-Spektren von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

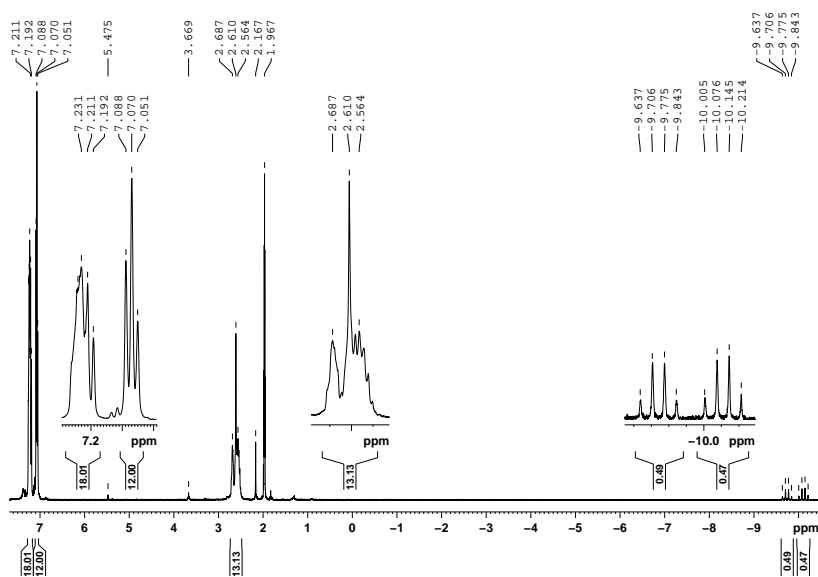


Abbildung A.40.: ^1H -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

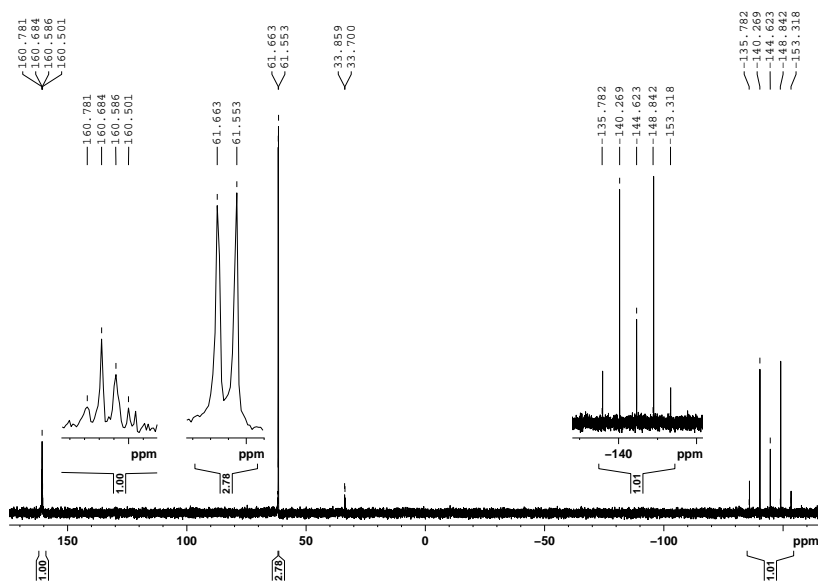


Abbildung A.41.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

**A.3.11. NMR-Spektren von
[Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat**

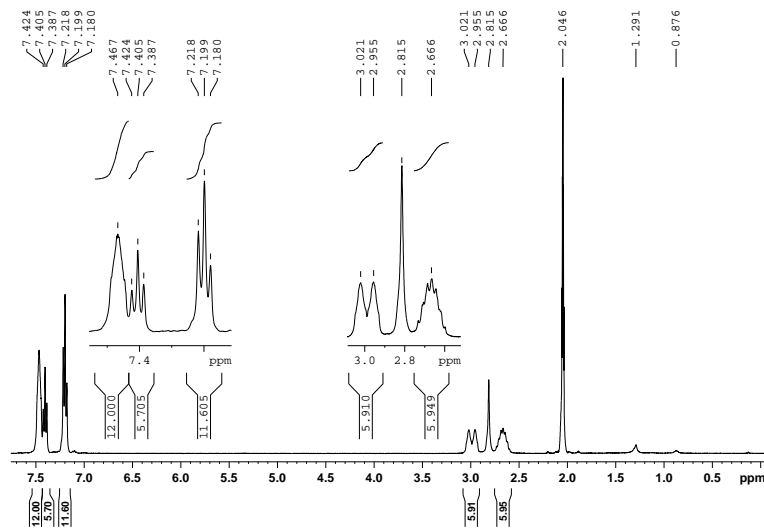


Abbildung A.42.: 1H -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat in Hexadeutero-Aceton.

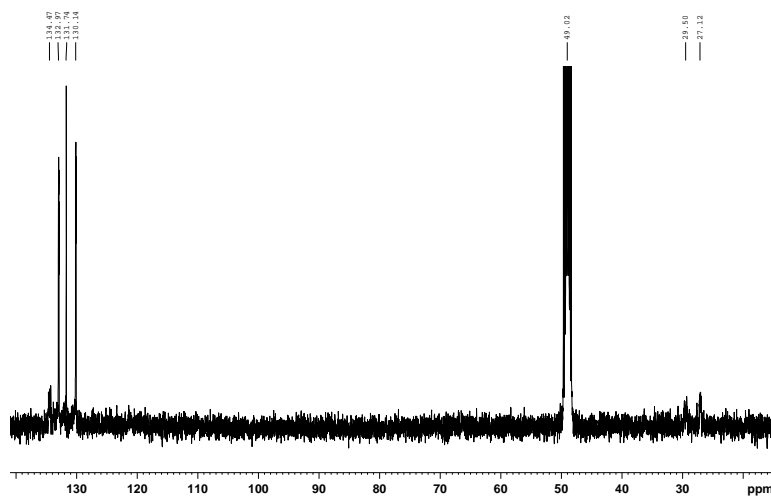


Abbildung A.43.: ^{13}C -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat in Tetradeutero-MeOH.

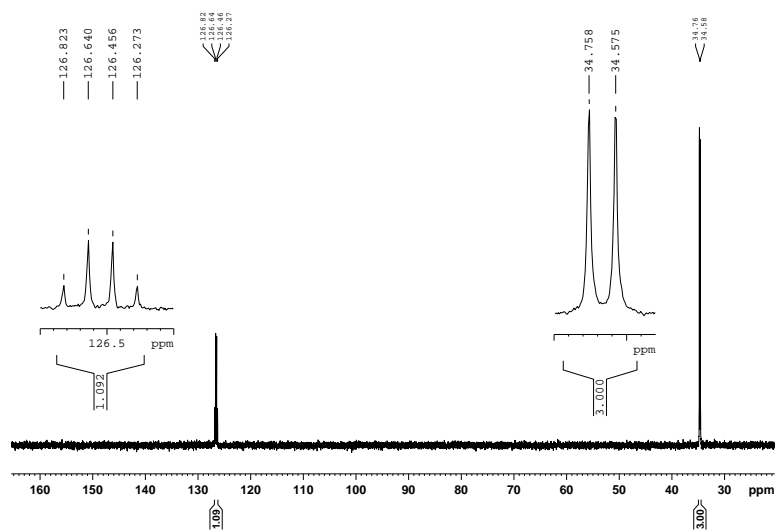


Abbildung A.44.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris[2-(diphenylphosphano)ethyl]-phosphan)nickel(II)]nitrat in Hexadeutero-Aceton.

A.3.12. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetraphenylborat

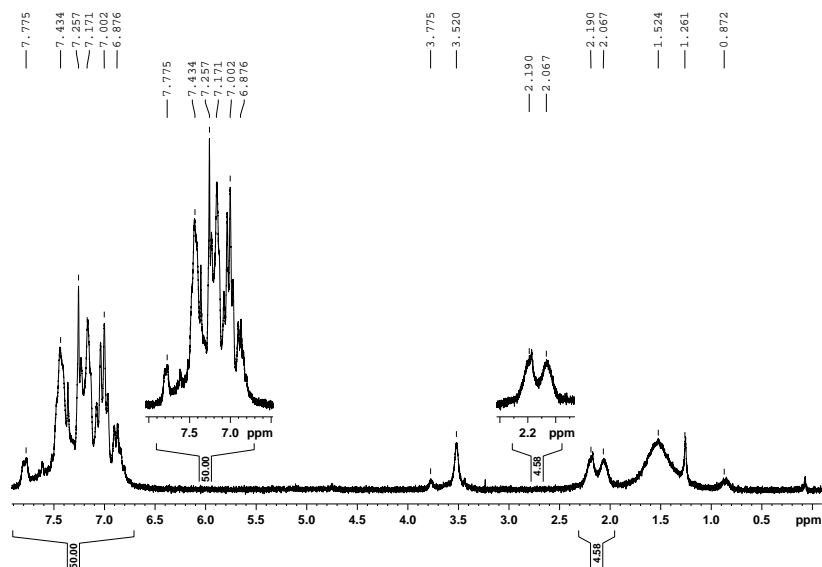


Abbildung A.45.: 1H -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetraphenylborat in Deutero- $CHCl_3$.

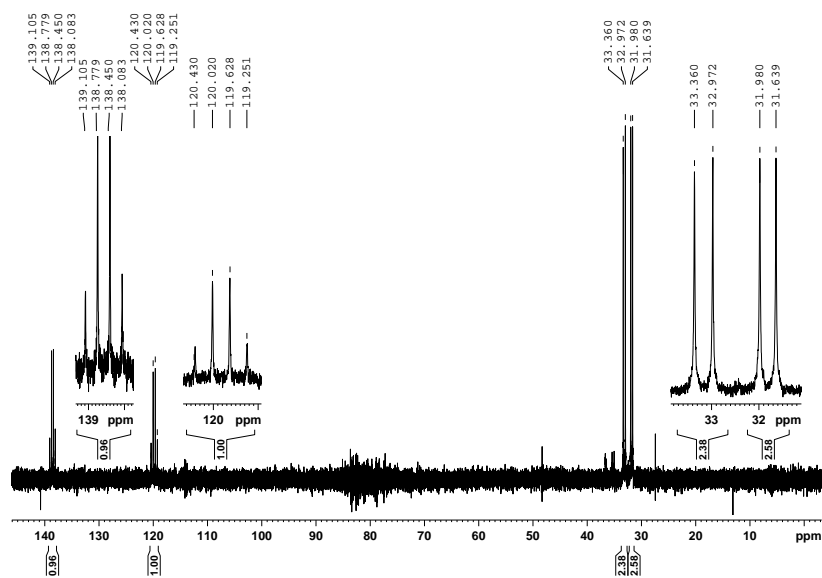


Abbildung A.46.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetraphenylborat in Deutero- $CHCl_3$.

A.3.13. NMR-Spektren von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

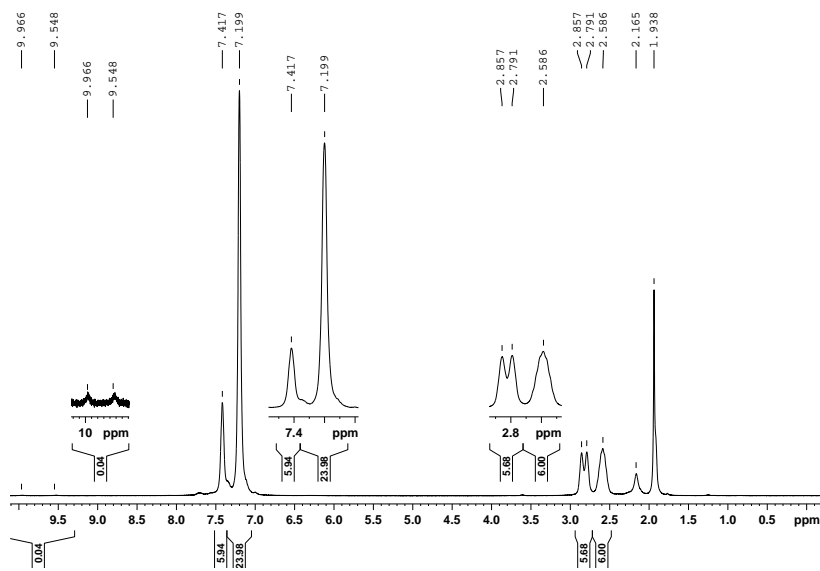


Abbildung A.47.: ^1H -NMR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

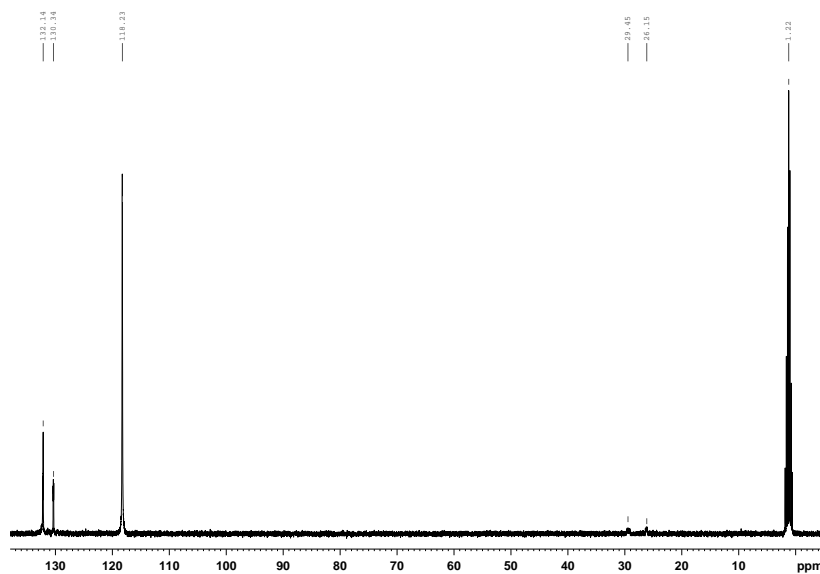


Abbildung A.48.: ^{13}C -NMR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

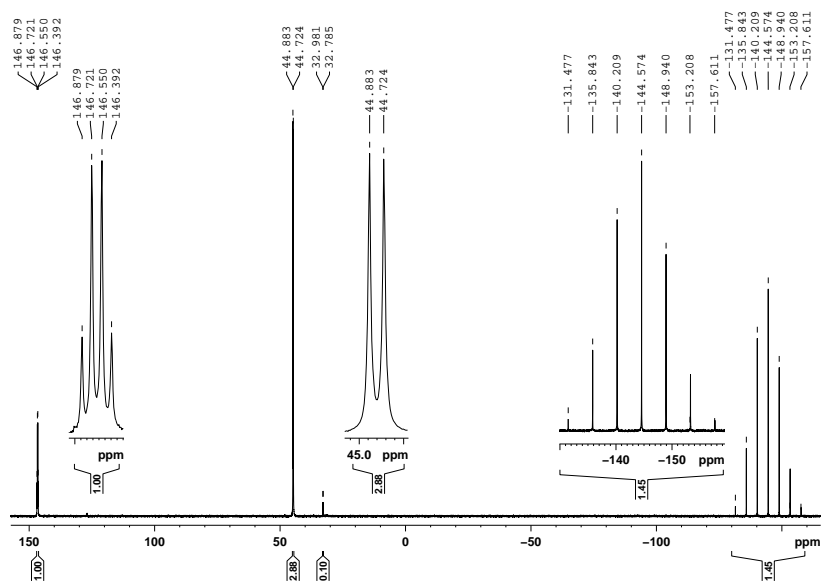


Abbildung A.49.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

A.3.14. NMR-Spektren von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

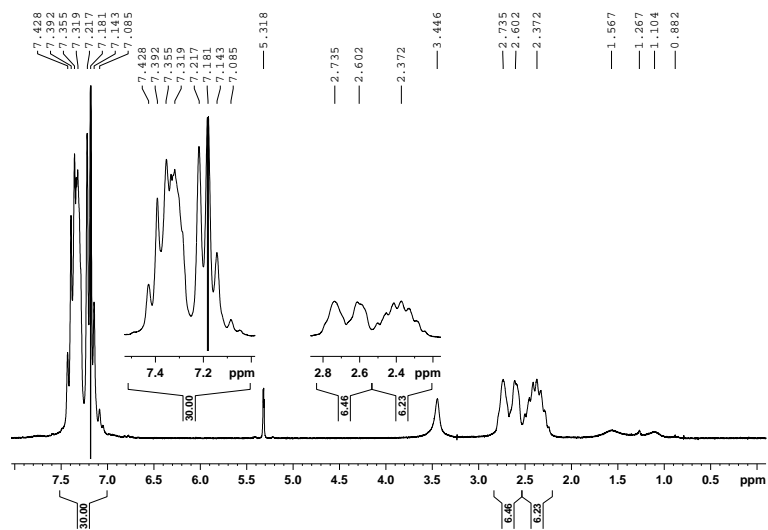


Abbildung A.50.: ^1H -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Dideutero-DCM.

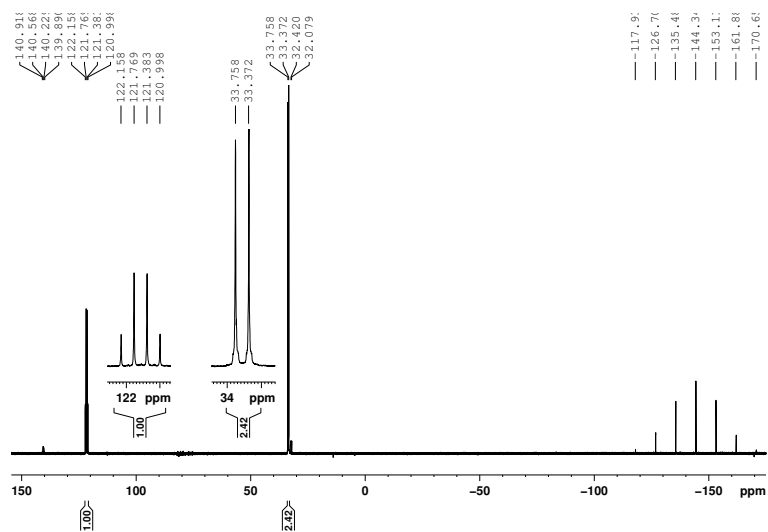


Abbildung A.51.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Dideutero-DCM.

A.3.15. NMR-Spektren von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bischexafluorophosphat

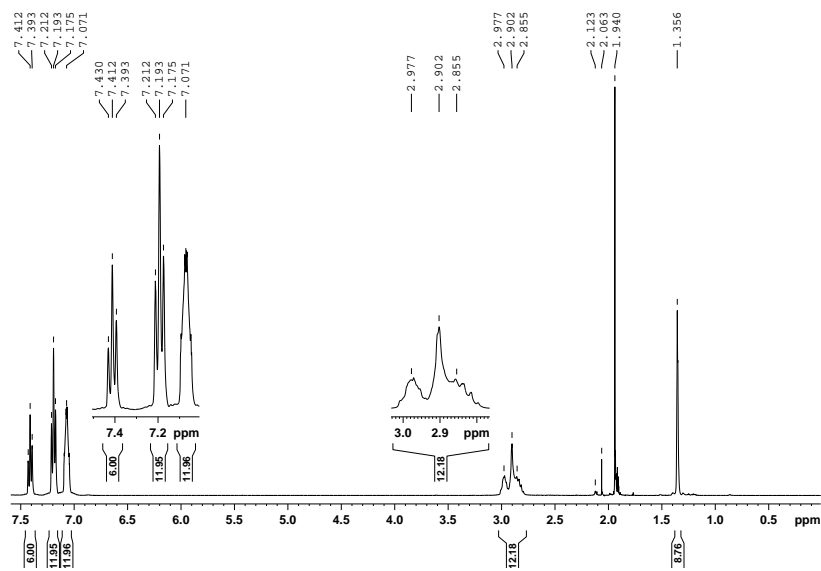


Abbildung A.52.: 1H -NMR-Spektrum von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bischexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

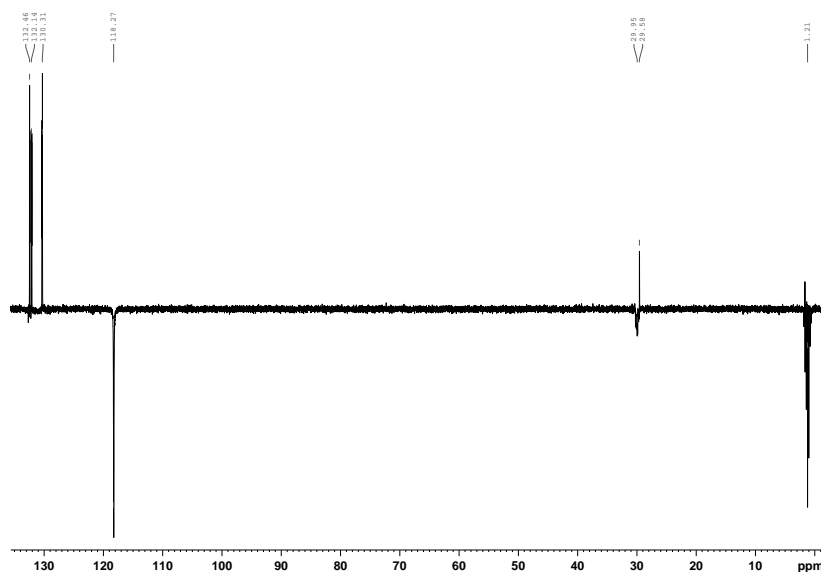


Abbildung A.53.: ^{13}C -NMR-Spektrum von [*tert*-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bischexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

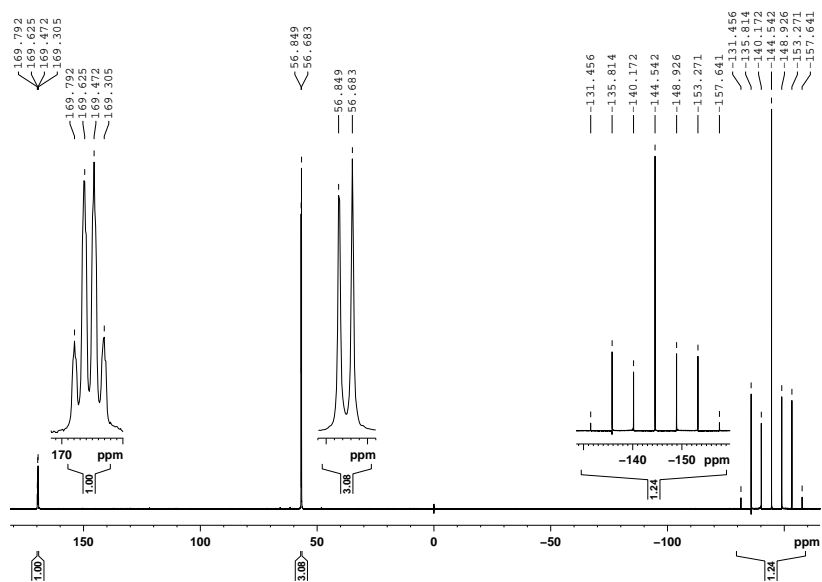


Abbildung A.54.: ^{31}P -NMR-Spektrum von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat in Trideutero-MeCN.

B. IR-Spektren

B.1. IR-Spektren der Liganden

B.1.1. IR-Spektrum von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin

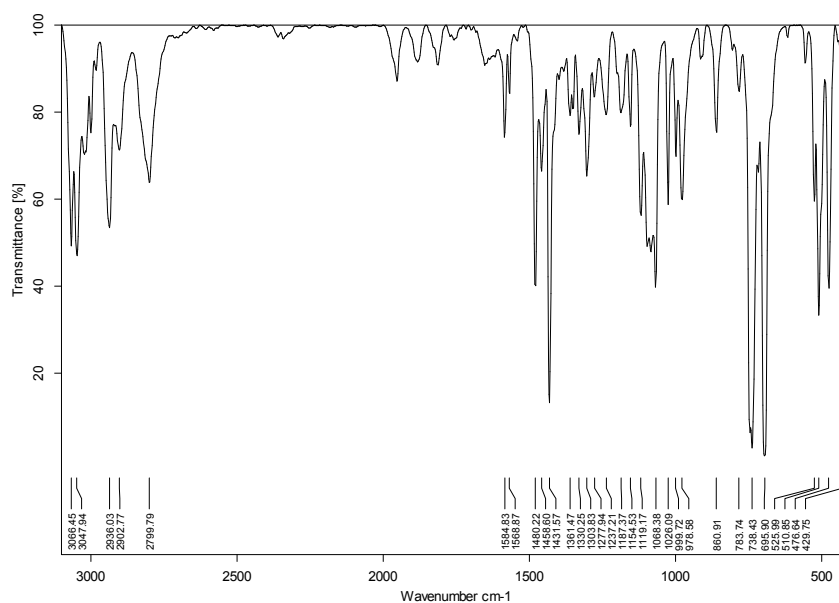


Abbildung B.1.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-bromid in Kaliumbromid.

B.2. IR-Spektren der NP_3 -Komplexe

B.2.1. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bromid

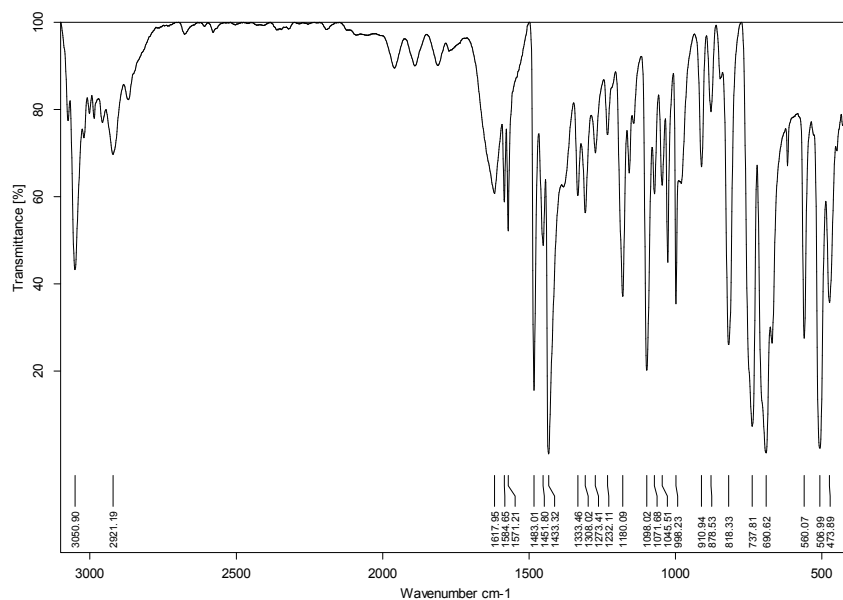


Abbildung B.2.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-bromid in Kaliumbromid.

B.2.2. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat

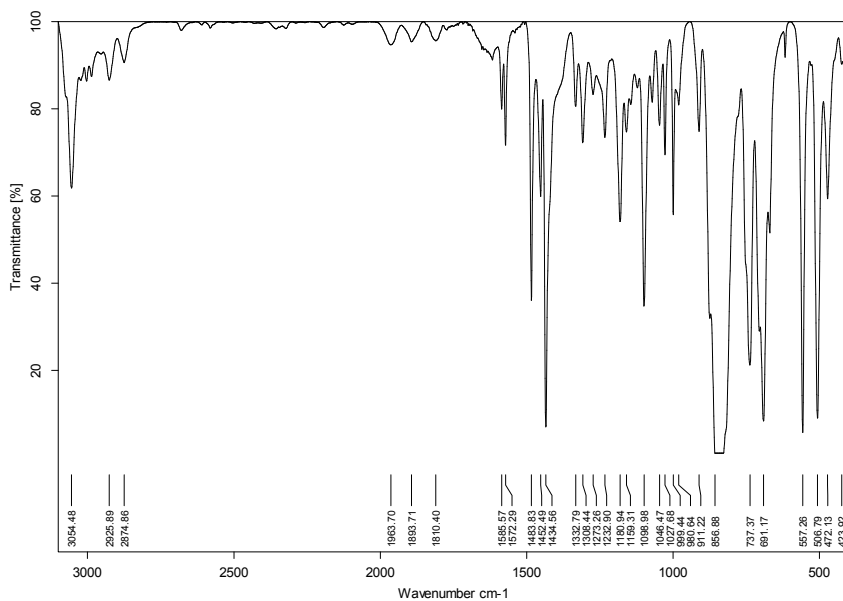


Abbildung B.3.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.2.3. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)]

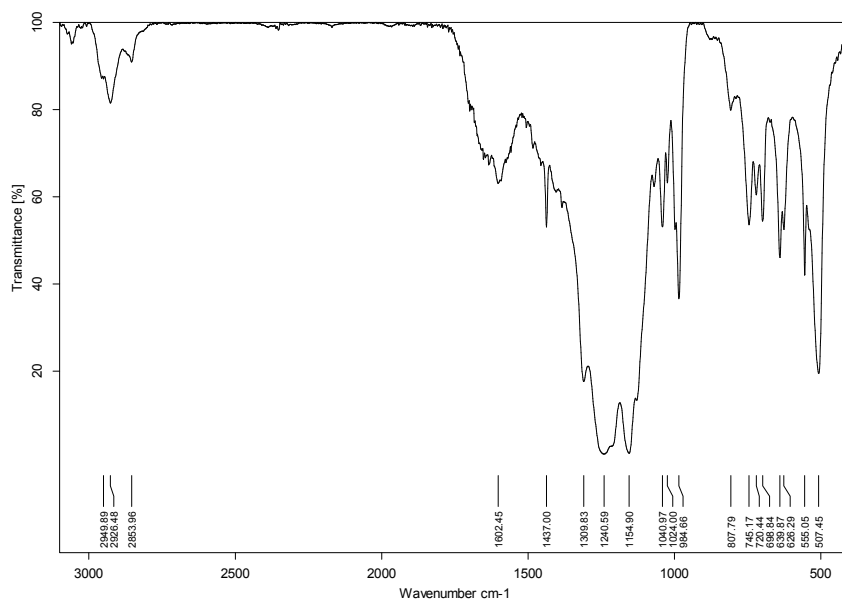


Abbildung B.4.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(I)] in Kaliumbromid.

**B.2.4. IR-Spektrum von
[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]chlorid**

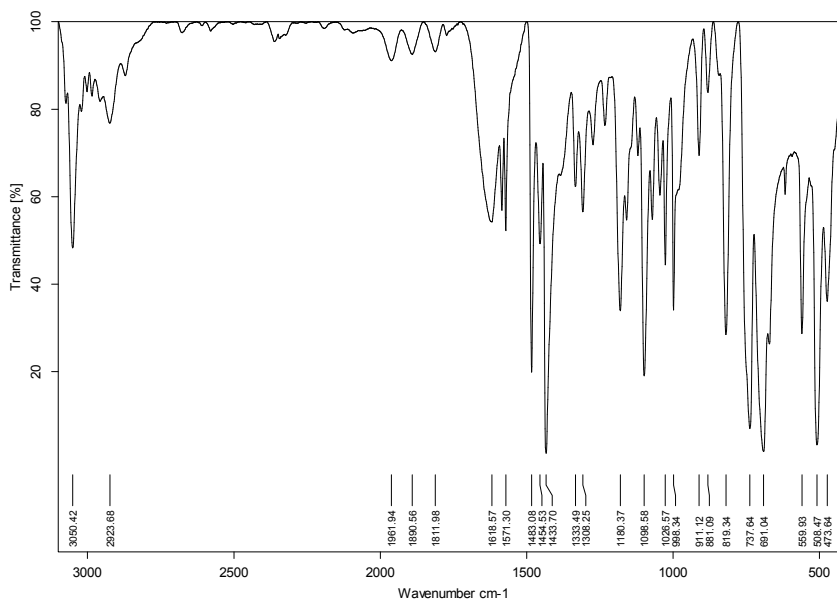


Abbildung B.5.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-chlorid in Kaliumbromid.

B.2.5. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat

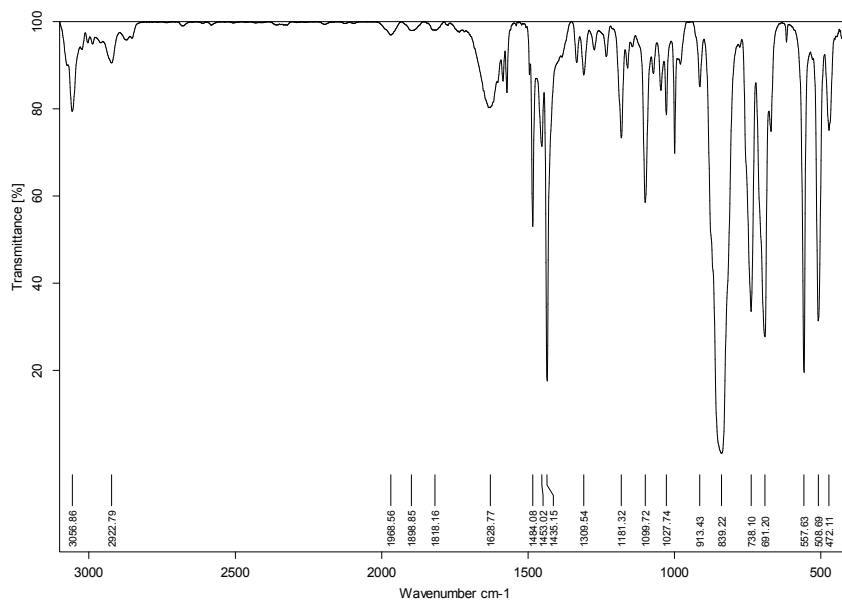


Abbildung B.6.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.2.6. IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat

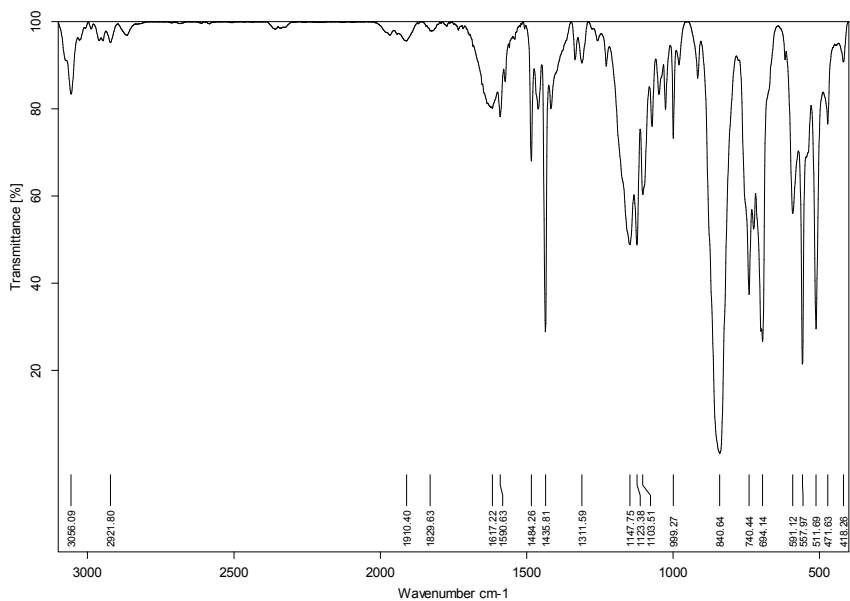


Abbildung B.7.: IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]-hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

**B.2.7. IR-Spektrum von
[Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]nitrat**

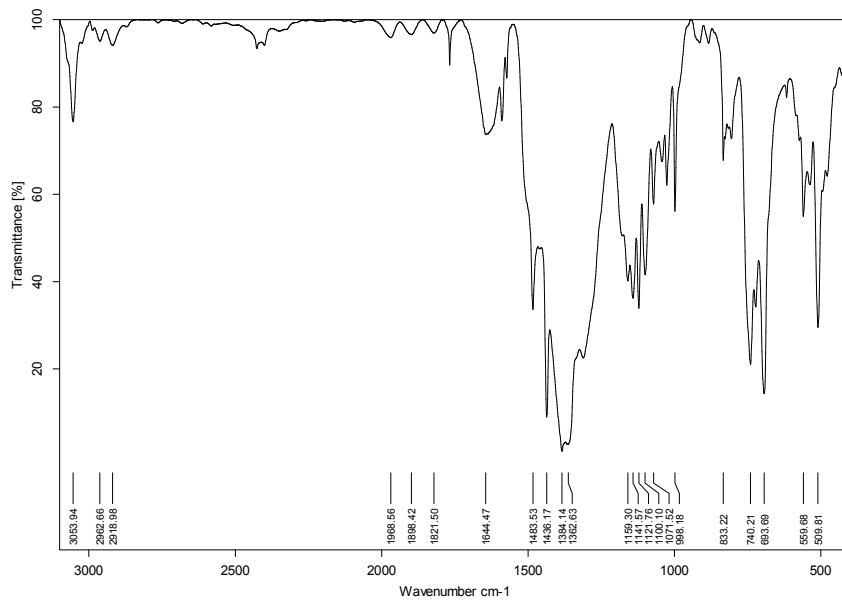


Abbildung B.8.: IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]nitrat in Kaliumbromid.

B.2.8. IR-Spektrum von [tert-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bishexafluorophosphat

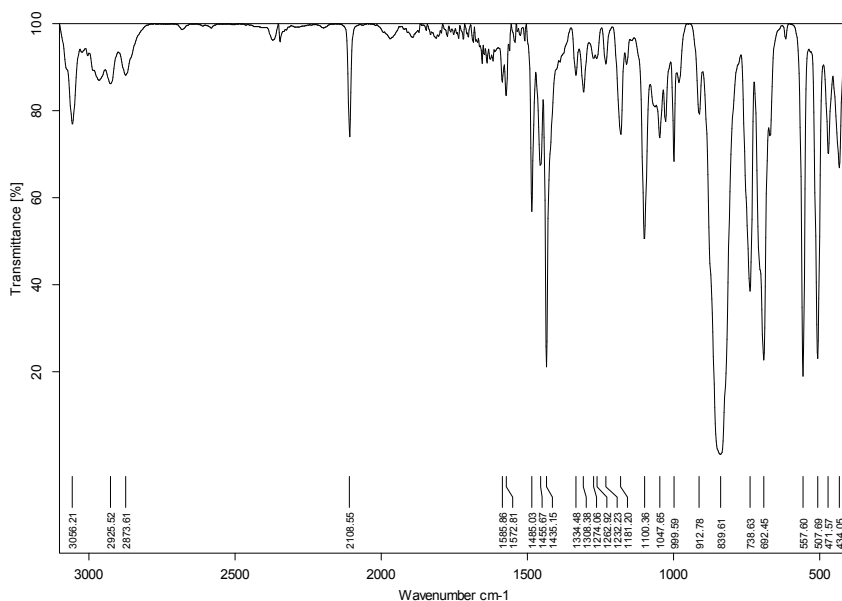


Abbildung B.9.: IR-Spektrum von [tert-Butylisocyanid-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-nickel(II)]bishexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.3. IR-Spektren der PP_3 -Komplexe

B.3.1. IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat

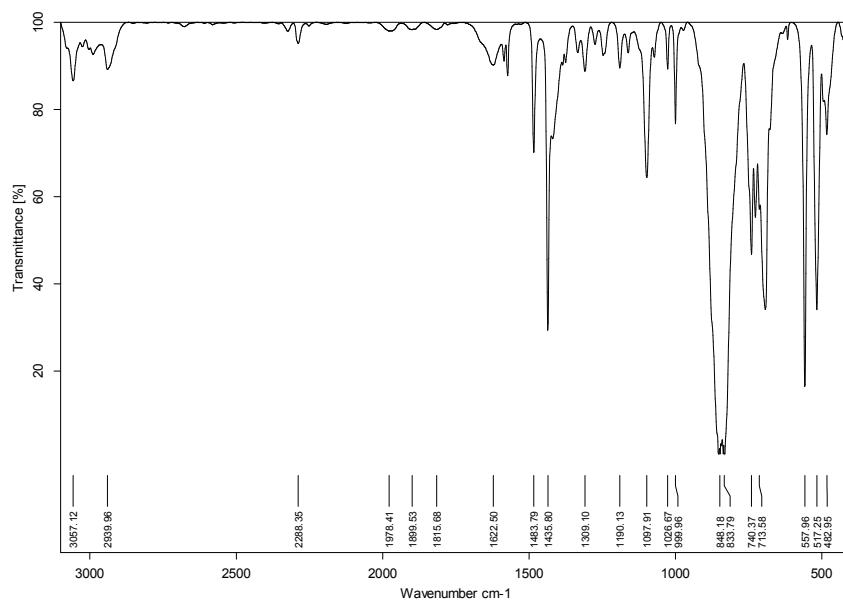


Abbildung B.10.: IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bishexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.3.2. IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bistetraphenylborat

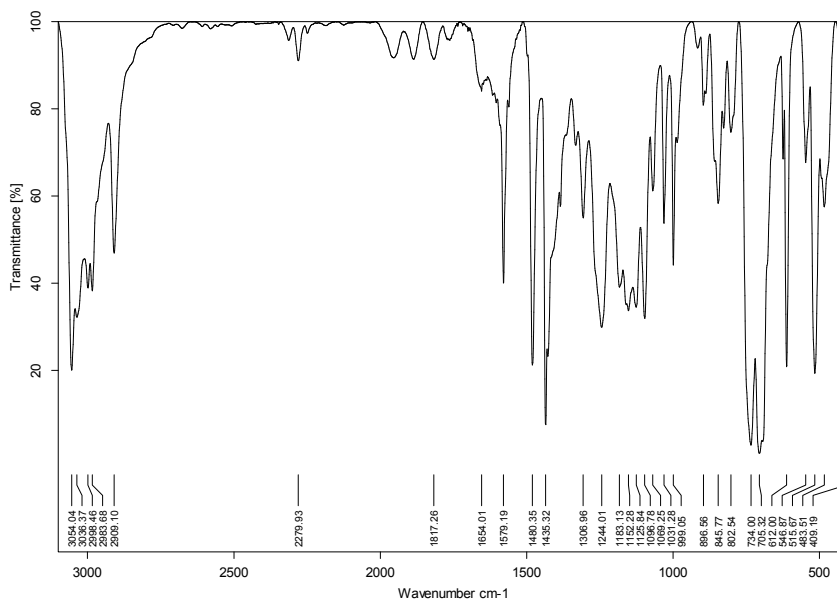


Abbildung B.11.: IR-Spektrum von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bistetraphenylborat in Kaliumbromid

**B.3.3. IR-Spektrum von
[Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid**

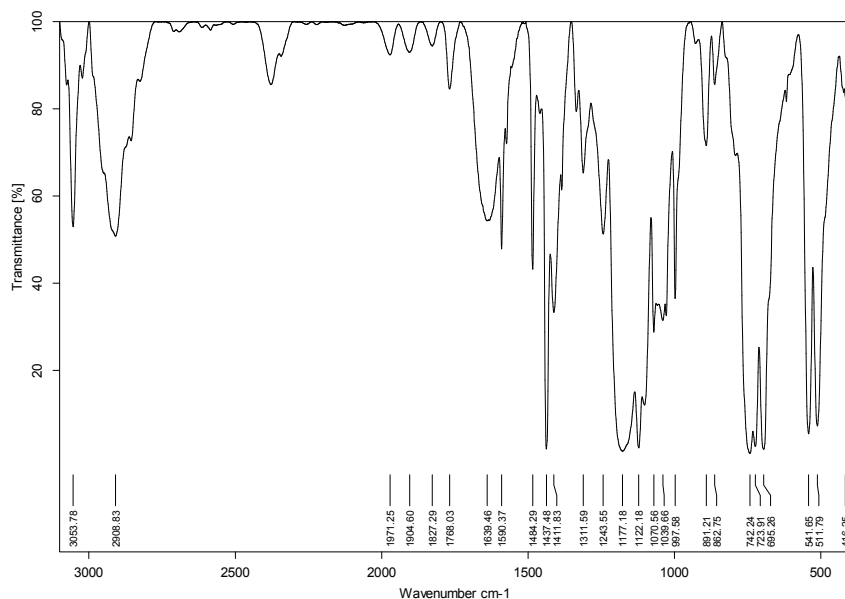


Abbildung B.12.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bromid in Kaliumbromid.

B.3.4. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetrphenylborat

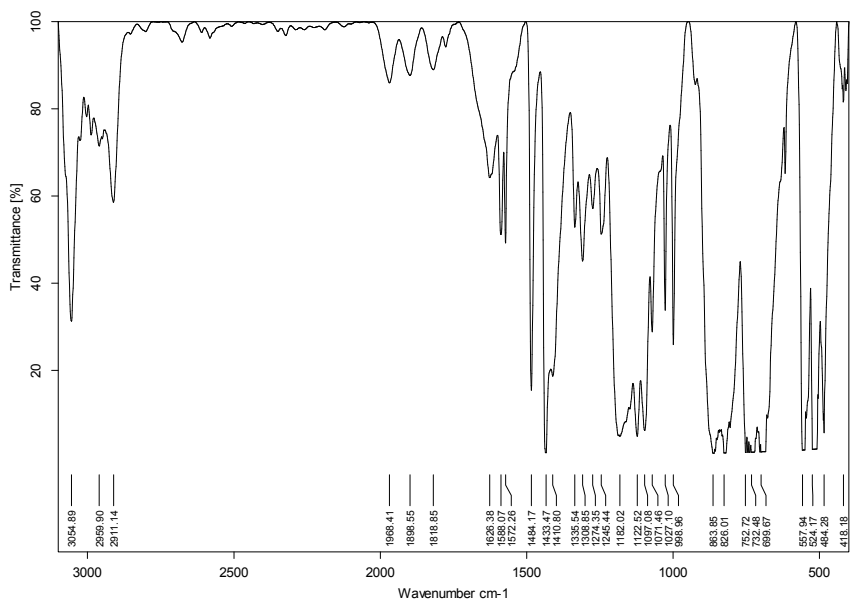


Abbildung B.13.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]tetrphenylborat in Kaliumbromid.

B.3.5. IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

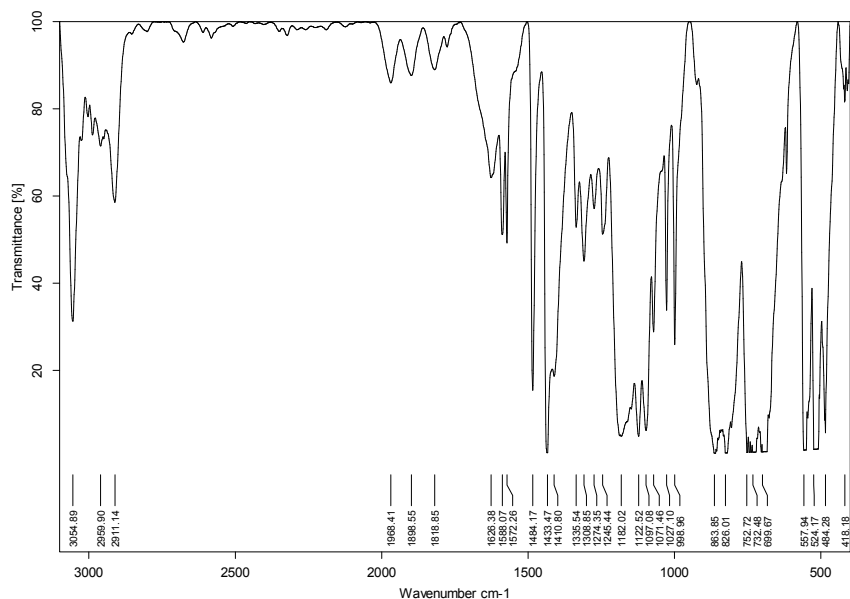


Abbildung B.14.: IR-Spektrum von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

**B.3.6. IR-Spektrum von
[Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]chlorid**

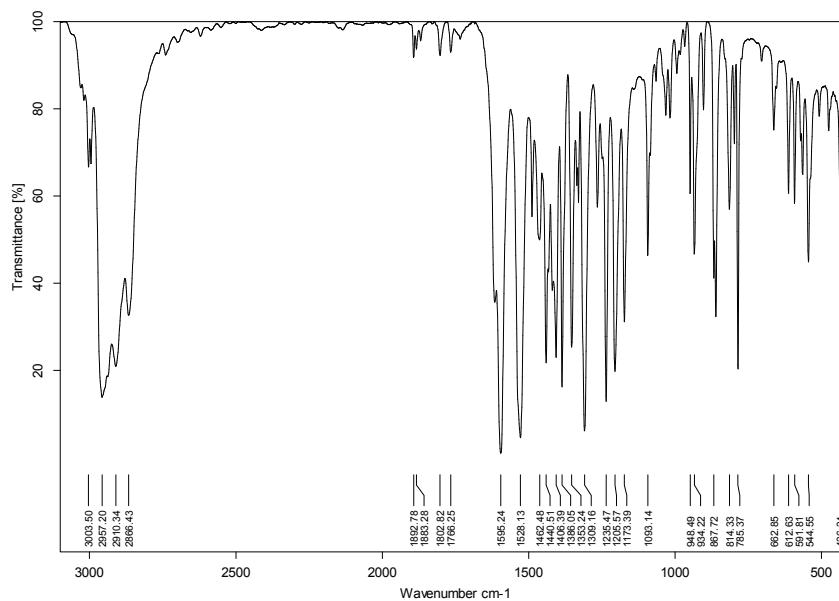


Abbildung B.15.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]chlorid in Kaliumbromid.

B.3.7. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

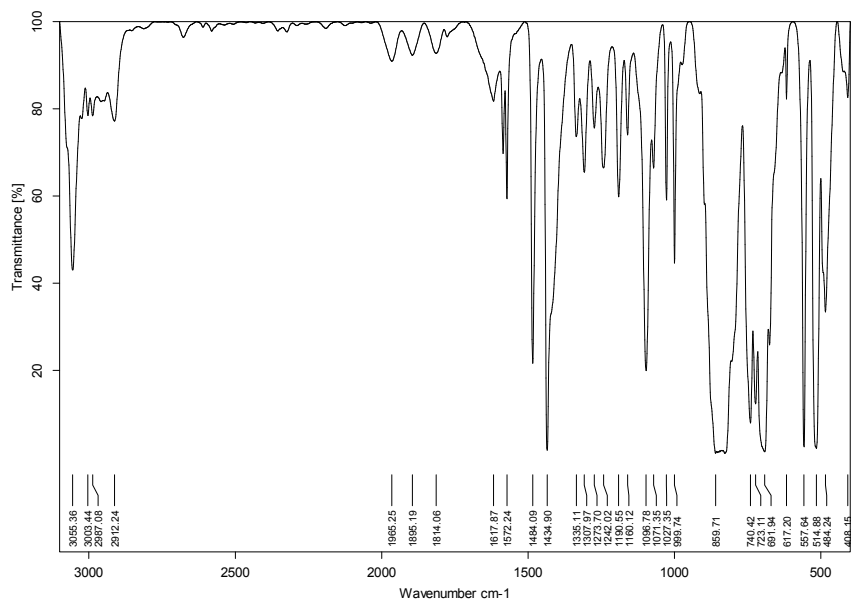


Abbildung B.16.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.3.8. IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]teträphenylborat

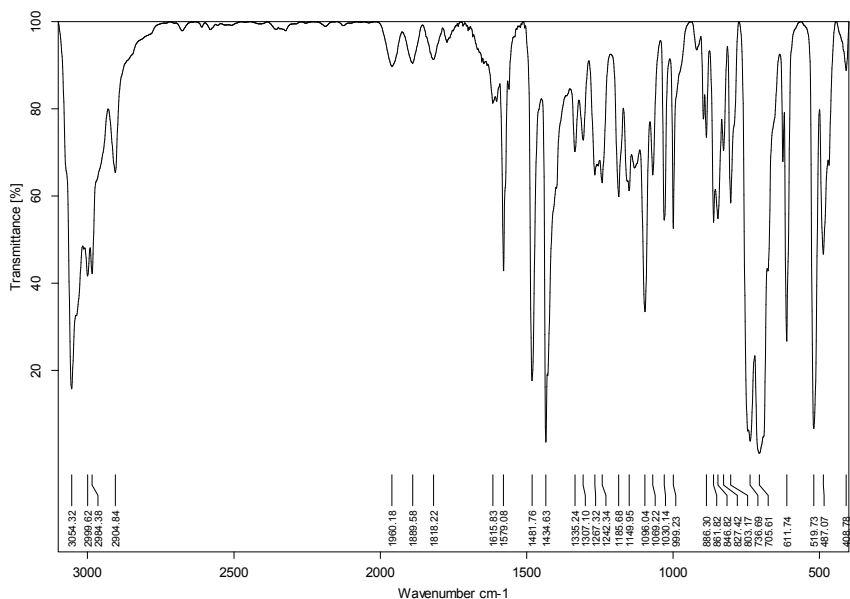


Abbildung B.17.: IR-Spektrum von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]teträphenylborat in Kaliumbromid.

**B.3.9. IR-Spektrum von
[Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bromid**

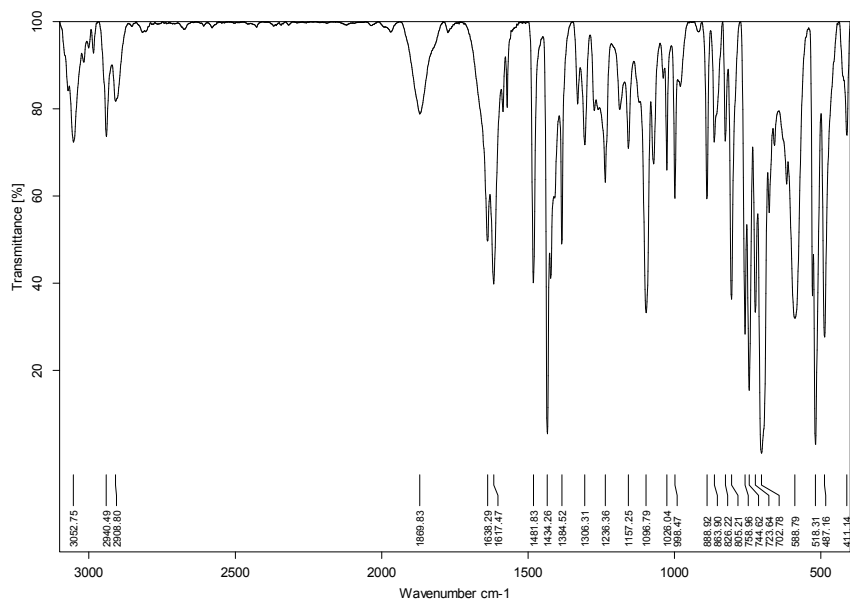


Abbildung B.18.: IR-Spektrum von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]bromid in Kaliumbromid.

**B.3.10. IR-Spektrum von
[Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat**

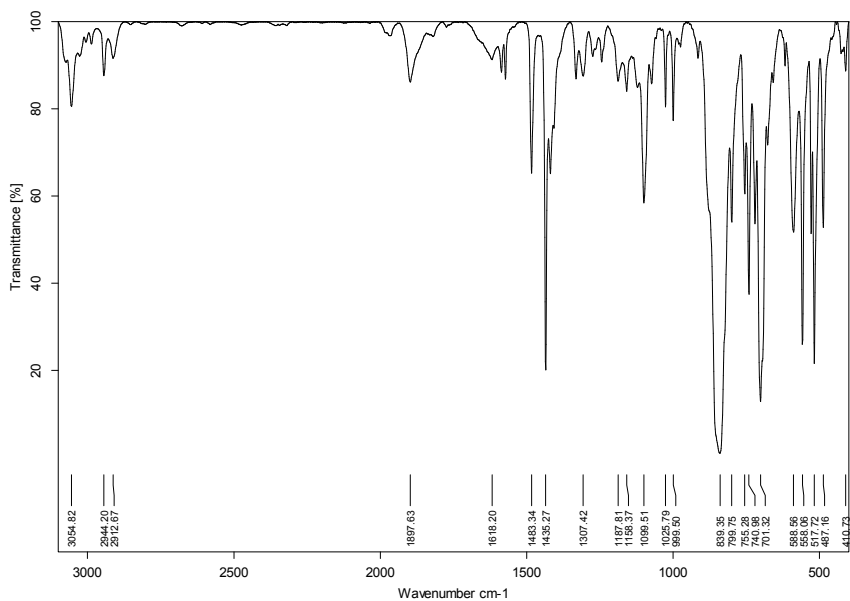


Abbildung B.19.: IR-Spektrum von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]nitrat in Kaliumbromid.

B.3.11. IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

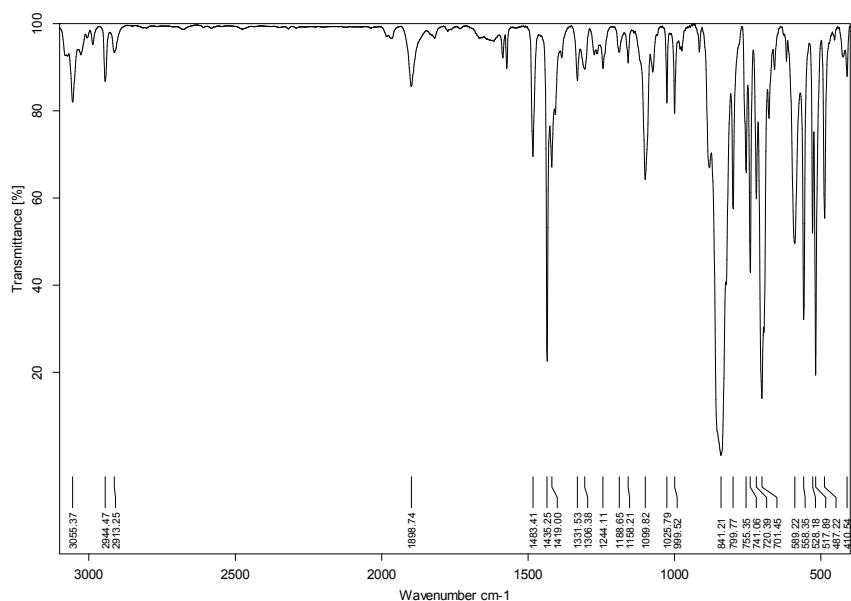


Abbildung B.20.: IR-Spektrum von [Hyrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

**B.3.12. IR-Spektrum von
[Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]nitrat**

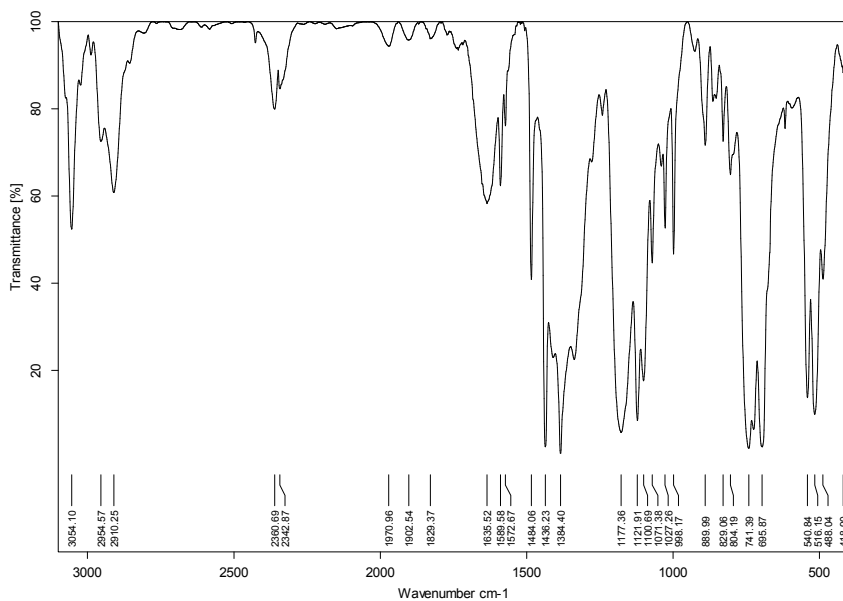


Abbildung B.21.: IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]nitrat in Kaliumbromid.

B.3.13. IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

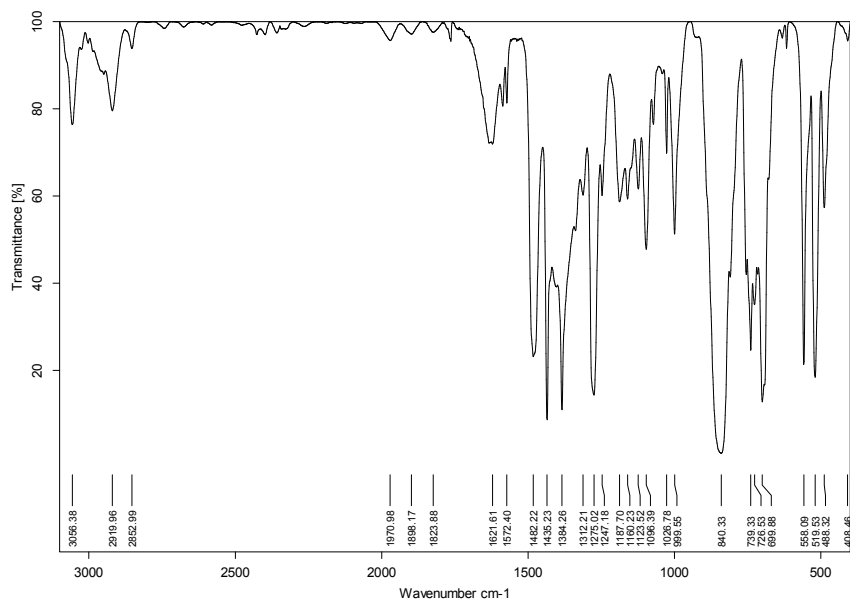


Abbildung B.22.: IR-Spektrum von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.3.14. IR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat

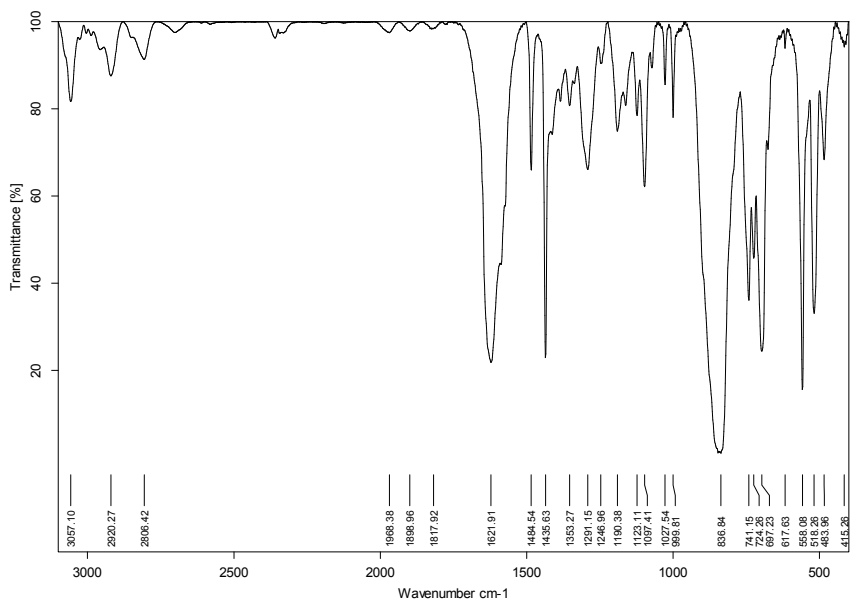


Abbildung B.23.: IR-Spektrum von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphan)ethyl}phosphan)-nickel(II)]hexafluorophosphat in Kaliumbromid.

B.3.15. IR-Spektrum von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat

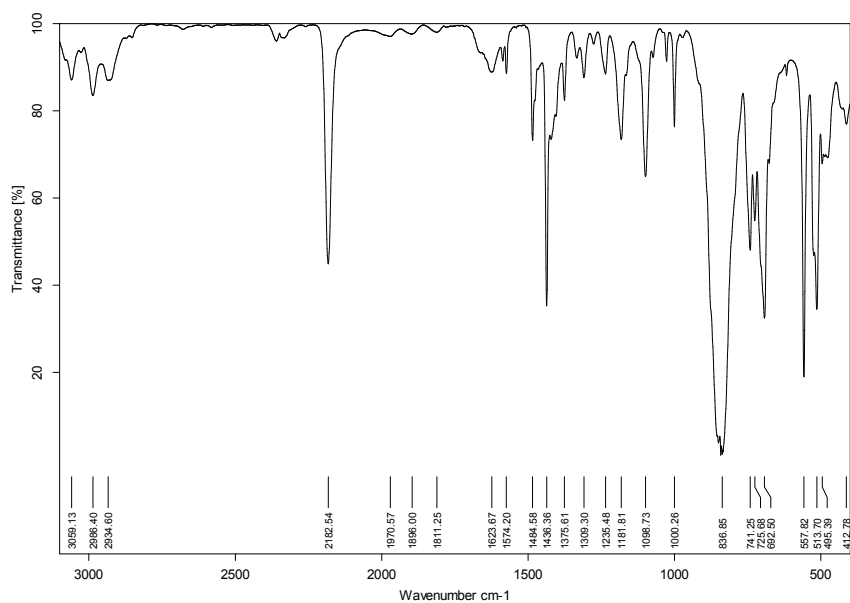


Abbildung B.24.: IR-Spektrum von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat in Kaliumbromid.

C. Daten der Kristallstrukturen

C.1. Kristallographische Daten der NP₃-Komplexe

C.1.1. Kristallographische Daten von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]bromid (**10**)

Tabelle C.1.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **10** / [Ni(NP₃)Br]Br (**b3_3**).

Identifizierungscode (Messcode)	b3_3	
Empirische Formel	2 (C ₄₂ H ₄₂ Br ₂ NNiP ₃) · 4 $\frac{3}{4}$ (CH ₄ O) · $\frac{1}{2}$ (H ₂ O)	
Masse der Formel	1905,34 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1340,5(3) pm	$\alpha = 69,472(2)^\circ$
	b = 1738,8(4) pm	$\beta = 76,822(2)^\circ$
	c = 2232,6(5) pm	$\gamma = 68,466(2)^\circ$
Volumen	4,504(2) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,405 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	2,349 mm ⁻¹	
F(000)	1953	
Größe des Kristalls	0,48 mm × 0,10 mm × 0,07 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	2,01° – 25,00°	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$	
Gesammelte Reflexe	36195	
Unabhängige Reflexe	15752 [R(int) = 4,94 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,4 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,8528 und 0,3985	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	15752 / 6 / 1016	
Güte der Anpassung an F ²	1,028	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 4,97 %, wR2 = 11,73 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 8,50 %, wR2 = 13,17 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	1,270 e · Å ⁻³ und -0,480 e · Å ⁻³	

Tabelle C.2.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **b3_3**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4393(1)	2800(1)	4316(1)	15(1)
Br(1)	5044(1)	1473(1)	4062(1)	23(1)
P(1)	3906(1)	2200(1)	5377(1)	17(1)
P(2)	3121(1)	3346(1)	3641(1)	19(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
P(3)	6018(1)	2975(1)	4038(1)	16(1)
N(1)	3857(3)	3946(3)	4497(2)	16(1)
C(1)	3370(4)	3168(3)	5650(2)	20(1)
C(2)	2549(4)	4465(3)	3682(3)	23(1)
C(3)	5757(4)	4019(3)	4173(3)	20(1)
C(4)	3006(4)	3945(3)	5066(2)	19(1)
C(5)	3383(4)	4662(3)	3918(2)	19(1)
C(6)	4748(4)	4169(3)	4647(3)	20(1)
C(10)	4825(4)	1390(3)	5951(3)	21(1)
C(11)	5612(5)	700(4)	5767(3)	30(1)
C(12)	6256(5)	23(4)	6217(3)	40(2)
C(13)	6098(6)	45(4)	6850(3)	39(2)
C(14)	5351(6)	732(4)	7027(3)	38(2)
C(15)	4714(5)	1402(4)	6585(3)	31(1)
C(20)	2791(4)	1753(3)	5569(2)	17(1)
C(21)	3022(5)	879(4)	5634(3)	24(1)
C(22)	2199(5)	522(4)	5784(3)	30(1)
C(23)	1136(5)	1023(4)	5859(3)	31(1)
C(24)	892(5)	1904(4)	5769(2)	24(1)
C(25)	1711(4)	2263(4)	5631(2)	20(1)
C(30)	1958(5)	2981(4)	3770(3)	27(1)
C(31)	1987(5)	2146(4)	4105(3)	24(1)
C(32)	1099(5)	1864(4)	4182(3)	31(1)
C(33)	175(6)	2434(5)	3917(4)	51(2)
C(34)	145(7)	3271(6)	3585(6)	94(4)
C(35)	1020(6)	3544(5)	3511(5)	72(3)
C(40)	3564(4)	3421(4)	2791(3)	22(1)
C(41)	3838(5)	4141(4)	2356(3)	29(1)
C(42)	4154(5)	4182(4)	1712(3)	38(2)
C(43)	4225(5)	3510(5)	1493(3)	43(2)
C(44)	3970(5)	2786(4)	1927(3)	38(2)
C(45)	3647(5)	2738(4)	2571(3)	29(1)
C(50)	6740(4)	3100(3)	3226(2)	18(1)
C(51)	7563(5)	3467(4)	3054(3)	27(1)
C(52)	8083(5)	3611(4)	2432(3)	36(2)
C(53)	7788(5)	3391(4)	1978(3)	32(1)
C(54)	6973(5)	3023(4)	2144(3)	28(1)
C(55)	6443(4)	2882(3)	2769(3)	23(1)
C(60)	7040(4)	2189(3)	4555(3)	17(1)
C(61)	7821(4)	1513(3)	4352(3)	19(1)
C(62)	8549(4)	875(4)	4765(3)	25(1)
C(63)	8521(5)	913(4)	5379(3)	28(1)
C(64)	7738(5)	1583(4)	5581(3)	35(2)
C(65)	7003(5)	2217(4)	5174(3)	29(1)
Ni(2)	677(1)	8348(1)	1686(1)	16(1)
Br(2)	410(1)	9691(1)	884(1)	24(1)
P(11)	-1081(1)	8448(1)	1789(1)	19(1)
P(12)	1487(1)	8779(1)	2214(1)	17(1)
P(13)	1787(1)	7538(1)	1024(1)	19(1)
N(2)	871(3)	7239(3)	2408(2)	19(1)
C(101)	-1139(4)	7528(4)	2511(3)	24(1)
C(102)	1707(4)	7860(3)	2954(2)	19(1)
C(103)	2084(5)	6458(3)	1624(3)	23(1)
C(104)	-169(4)	7294(4)	2863(3)	23(1)
C(105)	1761(4)	7062(3)	2802(3)	20(1)
C(106)	1137(5)	6488(3)	2161(3)	24(1)
C(110)	-1616(4)	8291(3)	1172(3)	20(1)
C(111)	-1354(4)	8717(4)	529(3)	24(1)
C(112)	-1756(5)	8639(4)	47(3)	28(1)

C.1. Kristallographische Daten der NP₃-Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
C(113)	-2406(5)	8117(4)	194(3)	32(2)
C(114)	-2666(5)	7695(4)	831(3)	34(2)
C(115)	-2281(5)	7789(4)	1322(3)	27(1)
C(120)	-2108(4)	9405(4)	1957(3)	21(1)
C(121)	-2456(5)	9462(4)	2582(3)	30(1)
C(122)	-3205(5)	10 218(4)	2694(3)	35(2)
C(123)	-3591(5)	10 929(4)	2184(3)	33(2)
C(124)	-3252(5)	10 879(4)	1559(3)	35(2)
C(125)	-2518(5)	10 124(4)	1446(3)	29(1)
C(130)	795(5)	9734(3)	2496(2)	22(1)
C(131)	1333(5)	9982(4)	2823(3)	28(1)
C(132)	813(5)	10 706(4)	3041(3)	35(2)
C(133)	-249(5)	11 184(4)	2928(3)	32(2)
C(134)	-792(5)	10 929(4)	2614(3)	30(1)
C(135)	-268(4)	10 203(4)	2395(3)	24(1)
C(140)	2810(4)	8911(3)	1868(2)	18(1)
C(141)	2869(4)	9718(4)	1473(3)	24(1)
C(142)	3865(5)	9829(4)	1187(3)	31(1)
C(143)	4801(5)	9138(4)	1291(3)	31(1)
C(144)	4741(5)	8335(4)	1686(3)	30(1)
C(145)	3753(4)	8222(4)	1971(3)	24(1)
C(150)	3112(5)	7633(4)	624(3)	28(1)
C(151)	3275(5)	8432(4)	404(3)	35(2)
C(152)	4248(6)	8532(6)	52(3)	51(2)
C(153)	5061(6)	7815(6)	-64(3)	51(2)
C(154)	4914(5)	7018(6)	162(3)	49(2)
C(155)	3935(5)	6914(5)	504(3)	37(2)
C(160)	1257(4)	7431(4)	385(3)	22(1)
C(161)	1317(5)	8007(4)	-232(3)	27(1)
C(162)	913(5)	7951(4)	-730(3)	32(2)
C(163)	424(5)	7334(4)	-616(3)	34(2)
C(164)	348(5)	6766(4)	-9(3)	34(2)
C(165)	751(5)	6816(4)	495(3)	27(1)
Br(10)	4499(1)	6490(1)	3620(1)	27(1)
Br(11)	-211(1)	5324(1)	4421(1)	59(1)
O(310)	4355(3)	5853(3)	2441(2)	32(1)
C(311)	5374(5)	5682(5)	2073(3)	41(2)
O(320)	3862(7)	5172(4)	121(3)	101(3)
C(321)	3419(6)	5785(5)	-428(4)	58(2)
O(330)	8751(6)	3810(5)	5569(3)	71(2)
C(331)	8447(10)	3624(6)	5099(6)	74(4)
Br(12)	-66(4)	5115(3)	1839(2)	129(2)
Br(13)	1609(7)	4239(4)	492(4)	135(3)
C(341)	-2476(7)	5733(5)	3077(5)	80(3)
O(340)	-3152(5)	6631(4)	2814(3)	38(2)
O(34A)	-1362(9)	5367(9)	3210(7)	43(4)
O(350)	-2426(9)	7627(7)	-1140(5)	69(3)
C(351)	-1876(12)	7988(10)	-1738(6)	57(4)
O(360)	2445(18)	4205(14)	401(9)	56(6)
C(361)	2030(20)	4371(18)	-182(11)	43(7)
O(400)	1180(14)	4929(9)	-801(7)	198(8)
O(370)	110(20)	5670(20)	4419(14)	96(10)
C(371)	-640(20)	5710(20)	4026(14)	46(7)

C.1.2. Kristallographische Daten von [(Bis{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)-chlorido-nitroso-nickel(II)] (20)

Tabelle C.3.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **20** / $[\text{Ni}(\text{NP}_2)\text{Cl}(\text{NO})]$ (**b30_3**).

Identifizierungscode (Messcode)	b30_3	
Empirische Formel	$(\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{NiOP}_2) \cdot \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{O})$	
Masse der Formel	$575,65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1681,57(3) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1114,46(2) pm	$\beta = 65,019(1)^\circ$
	c = 1418,64(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2,658\,32(8) \text{ nm}^3$	
Z	3	
Dichte (berechnet)	$1,079 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,700 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	900	
Größe des Kristalls	$0,10 \text{ mm} \times 0,10 \text{ mm} \times 0,10 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$2,19^\circ - 32,50^\circ$	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$	
Gesammelte Reflexe	68410	
Unabhängige Reflexe	9585 [R(int) = 3,64 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 32,50^\circ$	99,6 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9303 und 0,9303	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F^2	
Messwerte / Einschr. / Parameter	9585 / 0 / 323	
Güte der Anpassung an F^2	1,058	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 3,75 \%$, $wR2 = 9,07 \%$	
R Indizes (alle Messwerte)	$R1 = 5,63 \%$, $wR2 = 10,08 \%$	
Größtes Differenzsignal und -loch	$0,581 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ und $-0,868 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle C.4.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm^2] in **b30_3**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2183(1)	6161(1)	5119(1)	15(1)
P(1)	1695(1)	4359(1)	5114(1)	17(1)
P(2)	2899(1)	7704(1)	5515(1)	16(1)
N(1)	1626(1)	6399(1)	6335(1)	17(1)
C(1)	955(1)	4496(2)	6039(1)	21(1)
C(2)	2324(1)	8314(2)	6492(1)	20(1)
C(4)	1345(1)	5281(2)	6793(1)	20(1)
C(5)	2028(1)	7222(2)	7024(1)	20(1)
C(11)	1179(1)	3742(2)	4095(1)	25(1)
C(12)	1099(1)	4436(2)	3281(1)	33(1)
C(13)	651(1)	3995(3)	2519(2)	48(1)
C(14)	283(1)	2895(3)	2577(2)	52(1)
C(15)	369(1)	2200(3)	3377(2)	52(1)
C(16)	826(1)	2613(2)	4150(2)	37(1)
C(21)	2405(1)	3224(2)	5513(1)	19(1)
C(22)	3125(1)	3121(2)	5036(1)	21(1)
C(23)	3689(1)	2276(2)	5317(1)	25(1)
C(24)	3541(1)	1534(2)	6081(1)	25(1)
C(25)	2835(1)	1634(2)	6567(1)	26(1)
C(26)	2268(1)	2472(2)	6283(1)	23(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(31)	3858(1)	7274(2)	6026(1)	17(1)
C(32)	4202(1)	6184(2)	5760(1)	22(1)
C(33)	4938(1)	5837(2)	6138(1)	25(1)
C(34)	5323(1)	6559(2)	6793(1)	24(1)
C(35)	4974(1)	7625(2)	7085(1)	24(1)
C(36)	4245(1)	7990(2)	6701(1)	21(1)
C(41)	3079(1)	8883(2)	4669(1)	18(1)
C(42)	2487(1)	9730(2)	4459(1)	20(1)
C(43)	2604(1)	10 571(2)	3756(1)	22(1)
C(44)	3297(1)	10 566(2)	3235(1)	25(1)
C(45)	3883(1)	9722(2)	3434(2)	29(1)
C(46)	3778(1)	8882(2)	4148(1)	24(1)
N(50)	2786(1)	5867(2)	4070(1)	26(1)
O(51)	3182(1)	5626(2)	3429(1)	34(1)
Cl(1)	960(1)	7448(1)	4449(1)	32(1)
O(100)	443(3)	4926(5)	280(5)	91(2)

C.1.3. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(I)] (17)

Tabelle C.5.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 17 / [Ni^I(NP₃)Cl] (**b131**).

Identifizierungscode (Messcode)	tyt3-2	
Empirische Formel	(C ₄₂ H ₄₂ ClNiP ₃)	
Masse der Formel	747,84 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	P ₆ ₃	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1334,75(1) pm	α = 90°
	b = 1334,75(1) pm	β = 90°
	c = 1180,81(2) pm	γ = 120°
Volumen	1,821 84(4) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,363 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,769 mm ⁻¹	
F(000)	782	
Größe des Kristalls	0,16 mm × 0,07 mm × 0,07 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	1,76° – 27,46°	
Indexbereich	–17 ≤ h ≤ 17, –17 ≤ k ≤ 17, –15 ≤ l ≤ 15	
Gesammelte Reflexe	21364	
Unabhängige Reflexe	2797 [R(int) = 5,15 %]	
Vollständigkeit bis θ = 27,46°	100,0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9510 und 0,8888	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	2797 / 1 / 145	
Güte der Anpassung an F ²	1,176	
Letzte R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 3,80 %, wR2 = 8,36 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 4,01 %, wR2 = 8,47 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,370 e · Å ⁻³ und –0,425 e · Å ⁻³	

Tabelle C.6.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm^2] in **b131**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
N(1)	3333	6667	4597(5)	41(1)
P(1)	4833(1)	8468(1)	6330(1)	34(1)
Ni(1)	3333	6667	6564(1)	32(1)
Cl(1)	3333	6667	8664(1)	32(1)
C(1)	4063(3)	7870(3)	4172(3)	46(1)
C(2)	5187(3)	8515(3)	4822(4)	48(1)
C(11)	4553(2)	9672(2)	6475(3)	29(1)
C(12)	3637(2)	9509(2)	7175(3)	30(1)
C(13)	3379(2)	10 389(2)	7324(3)	32(1)
C(14)	4030(2)	11 439(2)	6765(3)	38(1)
C(15)	4944(2)	11 615(2)	6079(3)	40(1)
C(16)	5212(2)	10 742(2)	5937(3)	35(1)
C(21)	6226(3)	9086(2)	7057(4)	43(1)
C(22)	6225(3)	9202(3)	8230(4)	46(1)
C(23)	7247(3)	9662(3)	8858(5)	60(1)
C(24)	8288(3)	10 012(3)	8291(5)	64(2)
C(25)	8304(3)	9889(3)	7139(5)	64(2)
C(26)	7280(2)	9436(2)	6517(5)	48(1)

C.1.4. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]tetraphenylborat (12)**Tabelle C.7.:** Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **12** / $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (**p6_1t**).

Identifizierungscode (Messcode)	p6_1t	
Empirische Formel	$3(\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{ClNiP}_3)$	
Masse der Formel	$1067,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1928,1(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 5415,7(6) pm	$\beta = 115,918(1)^\circ$
	c = 1711,4(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$16,07(1) \text{ nm}^3$	
Z	12	
Dichte (berechnet)	$1,323 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,545 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	6720	
Größe des Kristalls	$0,24 \text{ mm} \times 0,10 \text{ mm} \times 0,07 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$1,91^\circ - 27,50^\circ$	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 24, -69 \leq k \leq 70, -22 \leq l \leq 22$	
Gesammelte Reflexe	178502	
Unabhängige Reflexe	36726 [R(int) = 8,94 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,50^\circ$	99,5 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9628 und 0,8803	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F^2	
Messwerte / Einschr. / Parameter	36726 / 0 / 2037	
Güte der Anpassung an F^2	1,005	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 5,20 \%, wR2 = 9,48 \%$	

R Indizes (alle Messwerte) R1 = 10,19 %, wR2 = 11,38 %
 Größtes Differenzsignal und -loch 0,730 e · Å⁻³ und -0,658 e · Å⁻³

Tabelle C.8.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **p6_1t**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2284(1)	1554(1)	327(1)	21(1)
Cl(1)	1175(1)	1753(1)	-140(1)	29(1)
P(1)	2263(1)	1610(1)	-966(1)	21(1)
P(2)	2968(1)	1839(1)	1383(1)	26(1)
P(3)	1853(1)	1221(1)	804(1)	24(1)
N(1)	3277(1)	1370(1)	667(2)	21(1)
C(1)	3092(2)	1420(1)	-870(2)	26(1)
C(4A)	3301(2)	1245(1)	-101(2)	19(1)
C(4B)	3625(5)	1440(2)	-11(6)	23(2)
C(2A)	3929(5)	1684(1)	1830(4)	24(1)
C(2B)	3928(13)	1749(3)	1637(13)	24(1)
C(5A)	3961(3)	1532(1)	1099(3)	21(1)
C(5B)	3883(6)	1476(2)	1504(8)	30(3)
C(3)	2690(2)	1017(1)	1117(2)	30(1)
C(6A)	3382(2)	1158(1)	1337(3)	21(1)
C(6B)	3183(6)	1117(2)	650(7)	23(2)
C(11)	3086(2)	2158(1)	1140(2)	30(1)
C(12)	2519(2)	2328(1)	1053(2)	39(1)
C(13)	2597(3)	2574(1)	868(2)	58(1)
C(14)	3255(3)	2645(1)	769(2)	68(2)
C(15)	3803(3)	2474(1)	836(3)	64(1)
C(16)	3727(2)	2234(1)	1024(2)	46(1)
C(21)	2434(2)	1914(1)	-1298(2)	22(1)
C(22)	2196(2)	2126(1)	-1018(2)	25(1)
C(23)	2699(2)	2380(1)	-1800(2)	31(1)
C(24)	2325(2)	2358(1)	-1273(2)	29(1)
C(25)	2793(2)	1940(1)	-1847(2)	27(1)
C(26)	2927(2)	2172(1)	-2088(2)	31(1)
C(31)	1079(2)	1031(1)	34(2)	26(1)
C(32)	-66(2)	735(1)	-1187(2)	34(1)
C(33)	490(2)	631(1)	-445(2)	37(1)
C(34)	506(2)	1133(1)	-708(2)	30(1)
C(35)	1062(2)	777(1)	165(2)	34(1)
C(36)	-66(2)	987(1)	-1319(2)	33(1)
C(41)	1441(2)	1498(1)	-1925(2)	22(1)
C(42)	688(2)	1160(1)	-2792(2)	32(1)
C(43)	1299(2)	1246(1)	-2052(2)	28(1)
C(44)	940(2)	1662(1)	-2539(2)	26(1)
C(45)	319(2)	1575(1)	-3278(2)	31(1)
C(46)	203(2)	1323(1)	-3408(2)	32(1)
C(51)	1666(2)	1225(1)	1767(2)	24(1)
C(52)	2250(2)	1300(1)	2557(2)	28(1)
C(53)	2148(2)	1295(1)	3311(2)	32(1)
C(54)	966(2)	1148(1)	1736(2)	32(1)
C(55)	866(2)	1141(1)	2497(2)	38(1)
C(56)	1459(2)	1213(1)	3280(2)	36(1)
C(61)	2774(2)	1873(1)	2326(2)	26(1)
C(62)	2011(2)	1884(1)	2195(2)	30(1)
C(63)	3361(2)	1889(1)	3169(2)	32(1)
C(64)	1836(2)	1913(1)	2893(2)	34(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
C(65)	3184(2)	1916(1)	3867(2)	38(1)
C(66)	2423(2)	1929(1)	3727(2)	40(1)
Ni(2)	8479(1)	1823(1)	160(1)	25(1)
Cl(2)	9644(1)	1667(1)	561(1)	32(1)
P(11)	7834(1)	1531(1)	-909(1)	32(1)
P(12)	8544(1)	1731(1)	1455(1)	26(1)
P(13)	8775(1)	2173(1)	-335(1)	29(1)
N(2)	7450(1)	1975(1)	-122(2)	28(1)
C(11A)	6842(15)	1592(3)	-1155(17)	27(4)
C(11B)	6854(7)	1670(2)	-1299(8)	25(2)
C(14A)	6861(5)	1879(2)	-964(7)	27(2)
C(14B)	6808(3)	1800(1)	-553(4)	30(1)
C(102)	7692(2)	1891(1)	1415(2)	34(1)
C(15A)	7134(5)	1861(2)	558(6)	29(2)
C(15B)	7428(3)	2087(1)	658(3)	30(1)
C(103)	7920(2)	2364(1)	-538(2)	37(1)
C(16A)	7482(6)	2228(2)	-46(7)	32(2)
C(16B)	7272(3)	2202(1)	-769(3)	29(1)
C(111)	9356(2)	1839(1)	2432(2)	26(1)
C(112)	10 499(2)	1764(1)	3764(2)	32(1)
C(113)	9885(2)	1676(1)	3020(2)	30(1)
C(114)	10 589(2)	2015(1)	3924(2)	34(1)
C(115)	9469(2)	2093(1)	2593(2)	34(1)
C(116)	10 078(2)	2179(1)	3337(2)	35(1)
C(121)	8421(2)	1409(1)	1668(2)	26(1)
C(122)	8764(2)	1226(1)	1388(2)	32(1)
C(123)	7981(2)	1342(1)	2102(2)	35(1)
C(124)	8670(2)	980(1)	1528(2)	34(1)
C(125)	8211(2)	913(1)	1921(2)	38(1)
C(126)	7870(2)	1096(1)	2220(2)	40(1)
C(131)	8004(2)	1535(1)	-1871(2)	30(1)
C(132)	7415(2)	1497(1)	-2704(2)	37(1)
C(133)	7578(2)	1492(1)	-3413(2)	41(1)
C(134)	8325(2)	1524(1)	-3306(2)	41(1)
C(135)	8912(2)	1561(1)	-2489(2)	37(1)
C(136)	8753(2)	1569(1)	-1772(2)	32(1)
C(141)	8882(2)	2185(1)	-1341(2)	31(1)
C(142)	8262(2)	2213(1)	-2155(2)	45(1)
C(143)	8374(2)	2216(1)	-2906(2)	50(1)
C(144)	9104(2)	2191(1)	-2850(2)	44(1)
C(145)	9727(2)	2160(1)	-2049(2)	37(1)
C(146)	9615(2)	2155(1)	-1298(2)	32(1)
C(151)	9572(2)	2368(1)	375(2)	29(1)
C(152)	10 136(2)	2282(1)	1161(2)	33(1)
C(153)	10 729(2)	2436(1)	1694(2)	37(1)
C(154)	10 770(2)	2676(1)	1445(2)	32(1)
C(155)	9616(2)	2610(1)	139(2)	37(1)
C(156)	10 206(2)	2764(1)	665(2)	39(1)
C(161)	7781(2)	1199(1)	-752(2)	30(1)
C(162)	8399(2)	1053(1)	-687(2)	37(1)
C(163)	8387(2)	800(1)	-581(2)	41(1)
C(164)	7147(2)	831(1)	-597(2)	46(1)
C(165)	7158(2)	1085(1)	-699(2)	38(1)
C(166)	7758(2)	687(1)	-537(2)	42(1)
Ni(3)	2213(1)	132(1)	5676(1)	20(1)
Cl(3)	1292(1)	-22(1)	5971(1)	28(1)
P(21)	1880(1)	516(1)	5833(1)	21(1)
P(22)	3046(1)	-138(1)	6576(1)	22(1)
P(23)	1700(1)	-12(1)	4233(1)	21(1)

C.1. Kristallographische Daten der NP_3 -Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
N(3)	3101(1)	281(1)	5509(2)	21(1)
C(201)	2537(2)	70(1)	4051(2)	23(1)
C(202)	3834(2)	131(1)	5912(2)	25(1)
C(203)	3948(2)	18(1)	6773(2)	27(1)
C(204)	3313(2)	536(1)	5910(2)	26(1)
C(205)	2608(2)	700(1)	5678(2)	26(1)
C(206)	2889(2)	303(1)	4555(2)	23(1)
C(211)	869(2)	127(1)	3336(2)	23(1)
C(212)	123(2)	58(1)	3184(2)	29(1)
C(213)	299(2)	416(1)	2144(2)	38(1)
C(214)	-431(2)	339(1)	1990(2)	32(1)
C(215)	946(2)	313(1)	2815(2)	31(1)
C(216)	-517(2)	159(1)	2515(2)	32(1)
C(221)	3074(2)	-195(1)	7633(2)	24(1)
C(222)	3252(2)	-424(1)	8042(2)	28(1)
C(223)	3138(2)	-256(1)	9280(2)	33(1)
C(224)	3275(2)	-454(1)	8862(2)	31(1)
C(225)	2930(2)	1(1)	8059(2)	37(1)
C(226)	2979(2)	-28(1)	8880(2)	43(1)
C(231)	970(2)	662(1)	5146(2)	24(1)
C(232)	323(2)	521(1)	4650(2)	27(1)
C(233)	-366(2)	637(1)	4117(2)	34(1)
C(234)	-412(2)	891(1)	4083(2)	33(1)
C(235)	227(2)	1032(1)	4571(2)	32(1)
C(236)	919(2)	919(1)	5099(2)	29(1)
C(241)	3084(2)	-438(1)	6139(2)	25(1)
C(242)	2523(2)	-610(1)	6039(2)	31(1)
C(243)	3642(2)	-498(1)	5847(2)	30(1)
C(244)	3620(2)	-725(1)	5464(2)	37(1)
C(245)	3069(2)	-893(1)	5386(2)	35(1)
C(246)	2518(2)	-838(1)	5677(2)	38(1)
C(251)	1524(2)	-338(1)	3963(2)	23(1)
C(252)	829(2)	-709(1)	3987(2)	33(1)
C(253)	1183(2)	-836(1)	3555(2)	34(1)
C(254)	1701(2)	-717(1)	3327(2)	33(1)
C(255)	1875(2)	-469(1)	3526(2)	29(1)
C(256)	1012(2)	-463(1)	4204(2)	28(1)
C(261)	1999(2)	580(1)	6931(2)	24(1)
C(262)	2691(2)	667(1)	7580(2)	29(1)
C(263)	2790(2)	686(1)	8433(2)	37(1)
C(264)	2208(2)	619(1)	8642(2)	40(1)
C(265)	1508(2)	536(1)	8001(2)	39(1)
C(266)	1406(2)	515(1)	7148(2)	29(1)
B(400)	6359(2)	1768(1)	3060(2)	27(1)
C(401)	7341(1)	1719(1)	3566(1)	24(1)
C(402)	7604(1)	1501(1)	4027(1)	26(1)
C(403)	8390(1)	1452(1)	4449(1)	28(1)
C(404)	8914(1)	1623(1)	4411(1)	26(1)
C(405)	8650(1)	1842(1)	3950(1)	27(1)
C(406)	7864(1)	1890(1)	3528(1)	26(1)
C(40A)	7185(11)	1742(5)	3574(17)	40
C(40B)	7556(15)	1945(4)	4082(19)	57(11)
C(40C)	8355(16)	1948(4)	4536(17)	59(11)
C(40D)	8783(11)	1748(5)	4481(18)	56(13)
C(40E)	8412(14)	1545(4)	3973(18)	58(12)
C(40F)	7613(14)	1542(4)	3520(15)	28(7)
C(411)	5950(2)	1494(1)	2845(2)	27(1)
C(412)	5486(2)	1400(1)	3218(2)	30(1)
C(413)	5183(2)	1162(1)	3046(2)	37(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
C(414)	5335(2)	1007(1)	2504(2)	40(1)
C(415)	5790(2)	1090(1)	2118(2)	40(1)
C(416)	6090(2)	1328(1)	2293(2)	33(1)
C(421)	6102(2)	1932(1)	2157(2)	26(1)
C(422)	6316(2)	2181(1)	2184(2)	32(1)
C(423)	6098(2)	2326(1)	1446(2)	35(1)
C(424)	5628(2)	2233(1)	636(2)	35(1)
C(425)	5392(2)	1989(1)	574(2)	36(1)
C(426)	5632(2)	1842(1)	1316(2)	31(1)
C(441)	6098(2)	1917(1)	3726(2)	32(1)
C(442)	5470(2)	2079(1)	3441(2)	27(1)
C(443)	5197(2)	2183(1)	4003(2)	34(1)
C(444)	5547(2)	2125(1)	4874(2)	46(1)
C(445)	6184(3)	1972(1)	5187(2)	58(1)
C(446)	6456(2)	1873(1)	4625(2)	48(1)
B(500)	3426(2)	136(1)	2072(2)	23(1)
C(501)	3809(2)	-98(1)	2746(2)	25(1)
C(502)	4138(2)	-82(1)	3656(2)	24(1)
C(503)	4444(2)	-286(1)	4193(2)	26(1)
C(504)	4441(2)	-517(1)	3844(2)	33(1)
C(505)	4117(2)	-539(1)	2946(2)	39(1)
C(506)	3808(2)	-336(1)	2419(2)	34(1)
C(511)	3384(2)	381(1)	2609(2)	22(1)
C(512)	3370(2)	802(1)	3602(2)	25(1)
C(513)	2684(2)	699(1)	2997(2)	24(1)
C(514)	2697(2)	493(1)	2521(2)	22(1)
C(515)	4059(2)	699(1)	3700(2)	26(1)
C(516)	4060(2)	496(1)	3208(2)	26(1)
C(521)	2558(2)	53(1)	1367(2)	22(1)
C(522)	2061(2)	-77(1)	1621(2)	32(1)
C(523)	2239(2)	114(1)	482(2)	26(1)
C(524)	1311(2)	-139(1)	1054(2)	37(1)
C(525)	1023(2)	-80(1)	179(2)	34(1)
C(526)	1493(2)	46(1)	-105(2)	32(1)
C(531)	3945(2)	208(1)	1549(2)	23(1)
C(532)	4806(2)	112(1)	881(2)	32(1)
C(533)	4743(2)	349(1)	556(2)	34(1)
C(534)	4413(2)	45(1)	1358(2)	29(1)
C(535)	4290(2)	518(1)	722(2)	31(1)
C(536)	3905(2)	448(1)	1212(2)	29(1)
B(600)	4491(2)	1454(1)	7206(2)	25(1)
C(601)	3547(2)	1475(1)	6822(2)	24(1)
C(602)	3087(2)	1308(1)	7012(2)	27(1)
C(603)	3139(2)	1666(1)	6248(2)	31(1)
C(604)	2290(2)	1328(1)	6663(2)	32(1)
C(605)	2344(2)	1688(1)	5895(2)	35(1)
C(606)	1909(2)	1519(1)	6099(2)	36(1)
C(611)	4812(2)	1281(1)	8086(2)	25(1)
C(612)	5115(2)	1369(1)	8939(2)	27(1)
C(613)	5309(2)	1216(1)	9661(2)	34(1)
C(614)	5216(2)	965(1)	9552(2)	37(1)
C(615)	4748(2)	1022(1)	8016(2)	33(1)
C(616)	4937(2)	866(1)	8720(2)	37(1)
C(621)	4824(2)	1740(1)	7404(2)	22(1)
C(622)	5259(2)	1847(1)	7014(2)	26(1)
C(623)	4643(2)	1900(1)	7931(2)	28(1)
C(624)	5313(2)	2243(1)	7688(2)	33(1)
C(625)	5501(2)	2092(1)	7153(2)	31(1)
C(626)	4880(2)	2143(1)	8078(2)	30(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(631)	4739(2)	1338(1)	6480(2)	24(1)
C(632)	4313(2)	1378(1)	5582(2)	28(1)
C(633)	5454(2)	1223(1)	6722(2)	27(1)
C(634)	5316(2)	1214(1)	5257(2)	32(1)
C(635)	5739(2)	1162(1)	6130(2)	31(1)
C(636)	4595(2)	1321(1)	4986(2)	35(1)

C.1.5. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (**11**)

Tabelle C.9.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **11** / [Ni(NP₃)Cl]PF₆ (**b131**).

Identifizierungscode (Messcode)	b131	
Empirische Formel	(C ₄₂ H ₄₂ ClF ₆ NNiP ₄) · (C ₇ H ₈)	
Masse der Formel	984,94 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1300,26(3) pm b = 1419,93(4) pm c = 1456,00(4) pm	$\alpha = 78,716(1)^\circ$ $\beta = 65,019(1)^\circ$ $\gamma = 66,410(1)^\circ$
Volumen	2,2319(1) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,466 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,700 mm ⁻¹	
F(000)	1020	
Größe des Kristalls	0,58 mm × 0,20 mm × 0,20 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	1,54° – 30,00°	
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 20	
Gesammelte Reflexe	128457	
Unabhängige Reflexe	12620 [R(int) = 10,16 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 30,00^\circ$	97,0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,8727 und 0,6870	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	12620 / 0 / 559	
Güte der Anpassung an F ²	1,049	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 2,79 %, wR2 = 7,74 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 2,91 %, wR2 = 7,83 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,498 e · Å ⁻³ und -0,386 e · Å ⁻³	

Tabelle C.10.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **b131**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	9152(1)	3396(1)	2330(1)	11(1)
Cl(1)	9102(1)	4686(1)	1199(1)	17(1)
N(1)	9089(1)	2255(1)	3387(1)	12(1)
P(1)	7239(1)	4283(1)	3289(1)	12(1)
P(2)	9793(1)	2203(1)	1169(1)	12(1)
P(3)	10775(1)	3417(1)	2572(1)	12(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
C(1)	7792(1)	2314(1)	4010(1)	14(1)
C(2)	6952(1)	3388(1)	4387(1)	15(1)
C(3)	9775(1)	1203(1)	2936(1)	14(1)
C(4)	9492(1)	1141(1)	2041(1)	15(1)
C(5)	9645(1)	2306(1)	4094(1)	14(1)
C(6)	10916(1)	2357(1)	3518(1)	15(1)
C(11)	6779(1)	5524(1)	3796(1)	14(1)
C(12)	6798(1)	6375(1)	3122(1)	18(1)
C(13)	6511(1)	7331(1)	3467(1)	22(1)
C(14)	6211(1)	7446(1)	4489(1)	23(1)
C(15)	6176(1)	6611(1)	5165(1)	22(1)
C(16)	6456(1)	5653(1)	4822(1)	17(1)
C(21)	6136(1)	4472(1)	2743(1)	14(1)
C(51)	12270(1)	3221(1)	1574(1)	14(1)
C(22)	6354(1)	3680(1)	2167(1)	18(1)
C(23)	5542(1)	3756(1)	1743(1)	23(1)
C(24)	4500(1)	4632(1)	1887(1)	23(1)
C(25)	4282(1)	5431(1)	2444(1)	20(1)
C(26)	5096(1)	5359(1)	2868(1)	16(1)
C(31)	9094(1)	2333(1)	277(1)	14(1)
C(32)	8998(1)	3190(1)	-391(1)	17(1)
C(33)	8448(1)	3314(1)	-1071(1)	19(1)
C(34)	7986(1)	2590(1)	-1087(1)	20(1)
C(35)	8069(1)	1742(1)	-420(1)	21(1)
C(36)	8623(1)	1607(1)	258(1)	18(1)
C(41)	11422(1)	1712(1)	414(1)	13(1)
C(42)	12169(1)	729(1)	601(1)	16(1)
C(43)	13416(1)	376(1)	31(1)	19(1)
C(44)	13934(1)	1001(1)	-728(1)	19(1)
C(45)	13200(1)	1992(1)	-900(1)	18(1)
C(46)	11953(1)	2351(1)	-336(1)	17(1)
C(52)	12330(1)	3977(1)	793(1)	17(1)
C(53)	13439(1)	3936(1)	19(1)	21(1)
C(54)	14498(1)	3131(1)	16(1)	22(1)
C(55)	14441(1)	2372(1)	777(1)	21(1)
C(56)	13332(1)	2408(1)	1559(1)	18(1)
C(61)	10579(1)	4528(1)	3169(1)	14(1)
C(62)	9658(1)	5459(1)	3137(1)	16(1)
C(63)	9540(1)	6339(1)	3521(1)	19(1)
C(64)	10346(1)	6289(1)	3936(1)	20(1)
C(65)	11257(1)	5362(1)	3982(1)	22(1)
C(66)	11384(1)	4482(1)	3596(1)	20(1)
P(10)	17329(1)	1212(1)	-3109(1)	17(1)
F(11)	16262(1)	1831(1)	-2137(1)	34(1)
F(12)	16397(1)	1459(1)	-3645(1)	35(1)
F(13)	17593(1)	2250(1)	-3615(1)	27(1)
F(14)	17085(1)	169(1)	-2610(1)	27(1)
F(15)	18421(1)	588(1)	-4086(1)	24(1)
F(16)	18284(1)	962(1)	-2585(1)	25(1)
C(91)	17498(1)	-452(1)	-7659(1)	27(1)
C(92)	16511(1)	130(1)	-6857(1)	27(1)
C(93)	18613(1)	-989(1)	-7581(1)	30(1)
C(94)	17803(2)	-373(1)	-5902(1)	30(1)
C(95)	16680(2)	163(1)	-5980(1)	29(1)
C(96)	18771(1)	-947(1)	-6707(1)	32(1)
C(97)	15292(2)	707(2)	-6941(2)	46(1)

C.1.6. Kristallographische Daten von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)]hexafluorophosphat (1)

Tabelle C.11.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 1 / [Ni(NP₃)H]PF₆ (b9_1).

Identifizierungscode (Messcode)	b9_1	
Empirische Formel	(C ₄₂ H ₄₃ F ₆ NNiP ₄)	
Masse der Formel	858,36 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1716,14(8) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1276,10(8) pm	$\beta = 90,271(2)^\circ$
	c = 1814,1(1) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3,9728(4) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,435 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,710 mm ⁻¹	
F(000)	1776	
Größe des Kristalls	0,15 mm × 0,10 mm × 0,08 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	1,99° – 30,00°	
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25	
Gesammelte Reflexe	40269	
Unabhängige Reflexe	12620 [R(int) = 3,82 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 30,00^\circ$	100,0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9487 und 0,8992	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	11336 / 2 / 487	
Güte der Anpassung an F ²	1,022	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 3,59 %, wR2 = 7,32 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 4,66 %, wR2 = 7,65 %	
Absoluter Strukturparameter (FLACK)	0,009(7)	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,521 e · Å ⁻³ und -0,524 e · Å ⁻³	

Tabelle C.12.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in b9_1. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	376(1)	4463(1)	3735(1)	15(1)
P(1)	1668(1)	4353(1)	3681(1)	17(1)
P(2)	-379(1)	3349(1)	3098(1)	16(1)
P(3)	-171(1)	5766(1)	4363(1)	16(1)
N(1)	413(1)	5439(1)	2803(1)	20(1)
C(1)	1851(1)	5439(2)	3041(1)	24(1)
C(2)	-203(1)	3890(2)	2179(1)	22(1)
C(3)	-435(1)	6599(2)	3576(1)	22(1)
C(4)	1206(1)	5421(2)	2460(1)	25(1)
C(5)	-176(1)	5082(2)	2241(1)	22(1)
C(6)	226(1)	6546(2)	3018(1)	22(1)
C(10)	2335(1)	4555(2)	4448(1)	21(1)
C(11)	2252(2)	3911(2)	5064(1)	28(1)
C(12)	2728(2)	4026(2)	5678(2)	35(1)
C(13)	3288(2)	4810(3)	5684(2)	45(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(14)	3356(2)	5471(3)	5088(2)	58(1)
C(15)	2894(2)	5337(2)	4470(2)	41(1)
C(20)	2078(1)	3198(2)	3229(1)	18(1)
C(21)	1731(1)	2237(2)	3395(1)	21(1)
C(22)	2013(1)	1318(2)	3083(1)	25(1)
C(23)	2635(1)	1354(2)	2599(1)	23(1)
C(24)	2984(1)	2301(2)	2428(1)	27(1)
C(25)	2712(1)	3222(2)	2749(1)	23(1)
C(30)	-237(1)	1940(2)	3000(1)	18(1)
C(31)	-196(2)	1337(2)	3638(1)	26(1)
C(32)	-97(2)	258(2)	3596(2)	35(1)
C(33)	-48(2)	-233(2)	2917(2)	32(1)
C(34)	-84(2)	365(2)	2279(2)	35(1)
C(35)	-183(2)	1442(2)	2320(1)	28(1)
C(40)	-1440(1)	3398(2)	3220(1)	17(1)
C(41)	-1713(1)	3375(2)	3944(1)	23(1)
C(42)	-2510(1)	3388(2)	4090(2)	29(1)
C(43)	-3037(1)	3425(2)	3513(2)	29(1)
C(44)	-2775(2)	3438(2)	2792(2)	32(1)
C(45)	-1980(2)	3416(2)	2648(1)	27(1)
C(50)	-1061(1)	5635(2)	4896(1)	19(1)
C(51)	-1083(1)	4823(2)	5407(1)	22(1)
C(52)	-1745(2)	4648(2)	5827(1)	28(1)
C(53)	-2395(2)	5283(2)	5739(2)	30(1)
C(54)	-2378(2)	6088(2)	5225(2)	41(1)
C(55)	-1714(2)	6262(2)	4803(2)	35(1)
C(60)	415(1)	6616(2)	4964(1)	18(1)
C(61)	1027(1)	6168(2)	5360(1)	22(1)
C(62)	1475(1)	6777(2)	5840(1)	28(1)
C(63)	1322(2)	7825(2)	5924(1)	31(1)
C(64)	719(2)	8283(2)	5531(2)	34(1)
C(65)	260(2)	7680(2)	5059(1)	27(1)
P(10)	311(1)	2083(1)	5806(1)	20(1)
F(1)	98(1)	889(1)	5623(1)	33(1)
F(2)	-417(1)	2464(1)	5324(1)	28(1)
F(3)	522(1)	3281(1)	5984(1)	35(1)
F(4)	1034(1)	1707(2)	6295(1)	51(1)
F(5)	849(1)	2121(1)	5092(1)	33(1)
F(6)	-237(1)	2037(1)	6519(1)	39(1)

C.1.7. Kristallographische Daten von Di[nitroso-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-amin)nickel(II)][tetranitrosonickelat(II)] (19)

Tabelle C.13.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **11** / [Ni(NP₃)Cl]PF₆ (**b_66_1**).

Identifizierungscode (Messcode)	b_66_1	
Empirische Formel	$\frac{1}{2}(\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{Ni}_3\text{O}_6\text{P}_6) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	
Masse der Formel	849,79 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1020,10(2) pm	$\alpha = 95,832(1)^\circ$
	b = 1032,65(2) pm	$\beta = 103,573(1)^\circ$
	c = 1987,05(3) pm	$\gamma = 104,163(1)^\circ$
Volumen	1,944 58(6) nm ³	

Z	2
Dichte (berechnet)	1,451 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0,905 mm ⁻¹
F(000)	886
Größe des Kristalls	0,26 mm × 0,12 mm × 0,06 mm
Winkelbereich (θ) der Messung	2,06° – 30,00°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	47038
Unabhängige Reflexe	11192 [R(int) = 2,36 %]
Vollständigkeit bis θ = 30,00°	98,5%
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²
Messwerte / Einschr. / Parameter	11192 / 3 / 499
Güte der Anpassung an F ²	1,034
Letzte R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 3,67 %, wR2 = 10,45 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 4,19 %, wR2 = 10,83 %
Größtes Differenzsignal und -loch	0,445 e · Å ⁻³ und -0,783 e · Å ⁻³

Tabelle C.14.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **b_66_1**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4179(1)	1552(1)	2531(1)	16(1)
P(1)	4213(1)	3313(1)	1944(1)	16(1)
P(2)	5465(1)	125(1)	2381(1)	17(1)
P(3)	2559(1)	1153(1)	3150(1)	18(1)
O(71)	6425(2)	3255(2)	3788(1)	36(1)
N(1)	2666(2)	391(2)	1676(1)	18(1)
N(70)	5564(2)	2590(2)	3301(1)	27(1)
C(1)	3274(2)	2388(2)	1066(1)	20(1)
C(2)	993(2)	442(2)	2415(1)	22(1)
C(3)	4103(2)	-1272(2)	1779(1)	24(1)
C(4)	2110(2)	1234(2)	1156(1)	20(1)
C(5)	1423(2)	-419(2)	1884(1)	23(1)
C(6)	3210(2)	-605(2)	1279(1)	22(1)
C(11)	3150(2)	4364(2)	2193(1)	17(1)
C(12)	2145(2)	4738(2)	1706(1)	26(1)
C(13)	1393(2)	5569(2)	1930(1)	31(1)
C(14)	1629(2)	6033(2)	2639(1)	26(1)
C(15)	2634(2)	5667(2)	3129(1)	25(1)
C(16)	3388(2)	4833(2)	2907(1)	22(1)
C(21)	5734(2)	4575(2)	1855(1)	19(1)
C(22)	5828(2)	4909(2)	1204(1)	29(1)
C(23)	6977(2)	5926(2)	1158(1)	32(1)
C(24)	8014(2)	6606(2)	1754(1)	28(1)
C(25)	7929(2)	6276(2)	2406(1)	29(1)
C(26)	6794(2)	5257(2)	2456(1)	24(1)
C(31)	6755(2)	684(2)	1898(1)	22(1)
C(32)	7073(2)	-228(2)	1434(1)	28(1)
C(33)	7983(3)	253(3)	1033(1)	41(1)
C(34)	8580(3)	1631(3)	1098(2)	52(1)
C(35)	8311(3)	2541(3)	1574(2)	51(1)
C(36)	7400(2)	2069(2)	1976(2)	35(1)
C(41)	6386(2)	-561(2)	3091(1)	20(1)
C(42)	5942(2)	-1902(2)	3186(1)	29(1)
C(43)	6644(2)	-2334(2)	3772(1)	33(1)
C(44)	7795(2)	-1453(2)	4260(1)	28(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(45)	8262(2)	-118(2)	4161(1)	25(1)
C(46)	7557(2)	325(2)	3585(1)	22(1)
C(51)	2578(2)	-178(2)	3688(1)	23(1)
C(52)	1338(2)	-909(2)	3826(1)	28(1)
C(53)	1402(3)	-1854(2)	4275(1)	35(1)
C(54)	2672(3)	-2067(2)	4598(1)	36(1)
C(55)	3899(3)	-1355(2)	4458(1)	31(1)
C(56)	3846(2)	-416(2)	4000(1)	25(1)
C(61)	2148(2)	2412(2)	3718(1)	21(1)
C(62)	815(2)	2609(2)	3596(1)	28(1)
C(63)	530(2)	3541(2)	4065(1)	33(1)
C(64)	1581(2)	4290(2)	4648(1)	30(1)
C(65)	2920(2)	4120(2)	4765(1)	26(1)
C(66)	3205(2)	3178(2)	4309(1)	23(1)
O(120)	4839(2)	8591(2)	-143(1)	54(1)
Ni(2)	0	5000	0	20(1)
O(101)	-490(2)	7721(2)	296(1)	35(1)
O(111)	3090(2)	6396(2)	248(1)	46(1)
N(100)	-313(2)	6708(2)	192(1)	31(1)
N(110)	1904(2)	5856(2)	142(1)	34(1)

C.1.8. Kristallographische Daten von [Tri(μ -perchlorato)-di(tris{2-(diphenylphosphanoxy)ethyl}amin)-dinickel(III)]tetrafluoroboratbishexafluorophosphat (21)

Tabelle C.15.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 21 / $[\text{Ni}_2(\text{NOF}_3)_2\mu(\text{ClO}_4)_3](\text{PF}_6)_2(\text{BF}_4)$ (**b33_1**).

Identifizierungscode (Messcode)	b33_1	
Empirische Formel	$(\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{BClF}_{16}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_{18}\text{P}_8) \cdot 7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	
Masse der Formel	$2700,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1970,4(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 2796,6(2) pm	$\beta = 100,440(3)^\circ$
	c = 2293,0(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$12,426(2) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,444 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,564 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	5608	
Größe des Kristalls	$0,30 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,02 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$1,80^\circ - 25,00^\circ$	
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 33, 0 \leq l \leq 27$	
Gesammelte Reflexe	21877	
Unabhängige Reflexe	21877 [R(int) = 13,98 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9888 und 0,8491	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F^2	
Messwerte / Einschr. / Parameter	21877 / 7 / 1522	
Güte der Anpassung an F^2	1,015	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 7,38\%, wR2 = 17,93\%$	
R Indizes (alle Messwerte)	$R1 = 13,47\%, wR2 = 22,69\%$	
Größtes Differenzsignal und -loch	$1,090 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und $-0,823 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle C.16.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($U(eq)$) [$10^{-1} pm^2$] in **b131**. $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	$U(eq)$
Ni(1)	6989(1)	2957(1)	4928(1)	29(1)
P(1)	8371(1)	3322(1)	4258(1)	33(1)
O(1)	7806(2)	3208(2)	4582(2)	36(1)
P(2)	7751(1)	3599(1)	6203(1)	34(1)
O(2)	7468(2)	3293(2)	5689(2)	34(1)
P(3)	7952(1)	1968(1)	5533(1)	30(1)
O(3)	7611(2)	2394(2)	5225(2)	33(1)
N(1)	8946(3)	2952(2)	5670(2)	29(1)
C(1)	9163(3)	3443(3)	4776(3)	40(2)
C(2)	8582(3)	3375(2)	6553(3)	38(2)
C(3)	9093(3)	3348(2)	6127(3)	35(2)
C(4)	8874(3)	2034(2)	5623(3)	33(2)
C(5)	9150(3)	2473(2)	5973(3)	33(2)
C(6)	9393(3)	3028(3)	5196(3)	38(2)
C(11)	7207(4)	3595(2)	6754(3)	40(2)
C(12)	6535(4)	3434(2)	6589(3)	45(2)
C(13)	6087(4)	3427(3)	6994(4)	56(2)
C(14)	6327(6)	3596(3)	7571(4)	69(3)
C(15)	6991(6)	3749(3)	7736(4)	71(3)
C(16)	7442(5)	3750(3)	7333(3)	55(2)
C(21)	7882(3)	4201(2)	5972(3)	37(2)
C(22)	8154(4)	4552(3)	6372(3)	47(2)
C(23)	8278(4)	5001(3)	6160(4)	60(2)
C(24)	8150(4)	5099(3)	5565(4)	53(2)
C(25)	7883(4)	4746(3)	5165(3)	48(2)
C(26)	7743(3)	4297(2)	5363(3)	36(2)
C(31)	8552(3)	2823(3)	3819(3)	36(2)
C(32)	8209(4)	2396(3)	3866(3)	44(2)
C(33)	8353(4)	1996(3)	3567(4)	58(2)
C(34)	8841(5)	2018(4)	3204(4)	68(3)
C(35)	9173(5)	2430(4)	3145(4)	76(3)
C(36)	9044(4)	2841(3)	3453(4)	59(2)
C(41)	8179(3)	3849(2)	3810(3)	34(2)
C(42)	7495(4)	4001(3)	3680(3)	42(2)
C(43)	7325(4)	4403(3)	3334(3)	50(2)
C(44)	7829(4)	4653(3)	3117(3)	50(2)
C(45)	8509(4)	4502(3)	3247(3)	51(2)
C(46)	8687(4)	4107(2)	3595(3)	41(2)
C(51)	7736(3)	1432(2)	5114(3)	32(2)
C(52)	8133(4)	1016(2)	5196(3)	40(2)
C(53)	7938(4)	618(3)	4849(3)	46(2)
C(54)	7342(4)	629(3)	4417(3)	43(2)
C(55)	6941(4)	1034(2)	4336(3)	40(2)
C(56)	7133(3)	1438(2)	4680(3)	36(2)
C(61)	7752(3)	1907(2)	6263(3)	30(1)
C(62)	7994(4)	1529(3)	6635(3)	58(2)
C(63)	7854(5)	1512(3)	7206(3)	68(3)
C(64)	7479(4)	1858(3)	7404(3)	44(2)
C(65)	7221(4)	2230(3)	7048(3)	43(2)
C(66)	7367(3)	2252(2)	6470(3)	37(2)
Ni(10)	4651(1)	2935(1)	4192(1)	28(1)
P(101)	3695(1)	1960(1)	3707(1)	32(1)
O(101)	4075(2)	2421(2)	3688(2)	35(1)
P(102)	3424(1)	3336(1)	4940(1)	30(1)
O(102)	3886(2)	2996(2)	4690(2)	33(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
P(103)	3889(1)	3609(1)	3015(1)	31(1)
O(103)	4087(2)	3407(2)	3629(2)	33(1)
N(10)	2723(3)	2963(2)	3542(2)	31(1)
C(91)	2714(3)	3542(2)	4384(3)	34(2)
C(92)	3111(3)	3320(2)	2636(3)	34(2)
C(93)	2558(3)	3303(2)	3024(3)	37(2)
C(94)	2355(3)	3123(2)	4029(3)	35(2)
C(95)	2814(3)	2078(2)	3787(3)	35(2)
C(96)	2493(3)	2462(2)	3353(3)	35(2)
C(101)	3036(3)	3024(2)	5483(3)	31(2)
C(102)	2433(4)	2507(3)	6283(3)	54(2)
C(103)	3232(3)	2546(3)	5609(3)	41(2)
C(104)	2251(4)	2975(3)	6162(3)	55(2)
C(105)	2914(4)	2293(3)	6009(3)	49(2)
C(106)	2547(3)	3236(3)	5763(3)	44(2)
C(111)	3703(3)	4234(2)	3095(3)	33(2)
C(112)	3409(4)	4512(3)	2618(3)	48(2)
C(113)	3297(4)	4992(3)	2695(4)	56(2)
C(114)	3481(4)	5199(3)	3246(4)	50(2)
C(115)	3767(4)	4923(3)	3729(3)	43(2)
C(116)	3879(3)	4440(2)	3651(3)	37(2)
C(121)	4531(3)	3560(2)	2551(3)	32(2)
C(122)	4389(4)	3359(3)	1994(3)	49(2)
C(123)	4907(4)	3324(3)	1651(3)	55(2)
C(124)	5559(4)	3479(3)	1871(3)	46(2)
C(125)	5697(4)	3684(3)	2430(3)	45(2)
C(126)	5188(4)	3724(3)	2770(3)	44(2)
C(131)	3826(3)	3860(2)	5300(3)	29(1)
C(132)	3524(3)	4309(2)	5229(3)	37(2)
C(133)	3829(4)	4700(2)	5539(3)	42(2)
C(134)	4458(3)	4648(2)	5923(3)	38(2)
C(135)	4767(3)	4200(2)	5997(3)	36(2)
C(136)	4468(3)	3810(2)	5691(3)	31(1)
C(141)	3650(3)	1653(2)	3008(3)	32(2)
C(142)	3980(3)	1855(3)	2578(3)	39(2)
C(143)	3586(4)	1199(3)	1930(3)	44(2)
C(144)	3255(4)	1004(3)	2357(3)	47(2)
C(145)	3288(4)	1235(2)	2893(3)	41(2)
C(146)	3945(4)	1621(3)	2039(3)	40(2)
C(151)	4063(3)	1544(2)	4275(3)	33(2)
C(152)	3726(4)	1407(3)	4727(3)	43(2)
C(153)	4034(4)	1082(3)	5151(3)	53(2)
C(154)	4678(4)	902(3)	5133(3)	49(2)
C(155)	5019(4)	1038(3)	4673(3)	45(2)
C(156)	4712(4)	1352(2)	4247(3)	39(2)
Cl(1)	6000(1)	2580(1)	3700(1)	39(1)
O(11)	6291(2)	2670(2)	3129(2)	33(1)
O(12)	5390(2)	2890(2)	3679(2)	32(1)
O(13)	5759(2)	2057(1)	3567(2)	29(1)
O(14)	6576(2)	2565(2)	4203(2)	34(1)
Cl(2)	5613(1)	2464(1)	5314(1)	39(1)
O(21)	5124(2)	2425(2)	4746(2)	31(1)
O(22)	5215(2)	2617(1)	5807(2)	25(1)
O(23)	6242(2)	2754(2)	5384(2)	33(1)
O(24)	5806(2)	1950(1)	5535(2)	27(1)
Cl(3)	5799(1)	3766(1)	4668(1)	37(1)
O(31)	5919(2)	4085(2)	5232(2)	30(1)
O(32)	5642(2)	4168(1)	4197(2)	26(1)
O(33)	6462(2)	3554(2)	4599(2)	32(1)

C.1. Kristallographische Daten der NP₃-Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
O(34)	5162(2)	3486(2)	4668(2)	31(1)
P(40)	10797(1)	2769(1)	7255(1)	71(1)
F(41)	10871(2)	2648(3)	7944(2)	96(2)
F(42)	10153(2)	2403(3)	7113(2)	109(3)
F(43)	11442(2)	3115(2)	7388(2)	64(1)
F(44)	10269(3)	3182(3)	7323(2)	107(2)
F(45)	11306(2)	2337(2)	7186(2)	69(1)
F(46)	10717(2)	2883(2)	6558(2)	60(1)
P(50)	2297(1)	4126(1)	932(1)	50(1)
F(51)	3067(2)	3987(2)	1273(2)	59(1)
F(52)	2344(2)	3716(2)	456(2)	58(1)
F(53)	2012(3)	3751(2)	1346(2)	83(2)
F(54)	1547(3)	4259(2)	613(2)	85(2)
F(55)	2624(3)	4495(2)	531(2)	73(1)
F(56)	2269(3)	4539(2)	1406(2)	81(2)
F(501)	11238(2)	3891(2)	3684(2)	67(1)
F(502)	11204(3)	3753(2)	4637(3)	81(2)
F(503)	10344(3)	4169(2)	4094(3)	102(2)
F(504)	10438(4)	3391(2)	3928(3)	122(3)
B(50)	10788(5)	3797(4)	4060(6)	70(3)
O(300)	5639(3)	537(2)	3362(2)	57(1)
C(310)	5187(4)	-246(3)	3290(4)	62(2)
C(320)	5049(4)	544(3)	2906(4)	59(2)
C(330)	5707(5)	82(3)	3617(4)	66(2)
C(340)	4885(4)	33(3)	2732(3)	57(2)
O(200)	2002(4)	1039(3)	3692(3)	92(2)
C(210)	1478(7)	377(5)	3177(5)	101(4)
C(220)	1550(6)	274(4)	3856(5)	97(4)
C(230)	1526(6)	922(5)	3167(5)	109(4)
C(240)	1813(6)	748(4)	4148(5)	102(4)
O(700)	3273(4)	-9(3)	3368(3)	90(2)
C(710)	3610(5)	-155(3)	4384(4)	65(2)
C(720)	3466(5)	-630(3)	4058(4)	67(2)
C(730)	3112(6)	-482(4)	3458(4)	85(3)
C(740)	3510(6)	214(3)	3905(4)	80(3)
O(800)	9582(3)	1069(2)	6470(3)	76(2)
C(810)	9536(6)	949(8)	7063(7)	192(10)
C(820)	10662(6)	1080(6)	7087(6)	127(5)
C(840)	10201(7)	757(7)	7386(6)	163(7)
C(830)	10288(6)	1170(5)	6462(6)	122(5)
O(900)	231(3)	2949(2)	71(3)	69(2)
C(910)	1295(5)	2750(4)	-148(5)	90(3)
C(920)	920(6)	2976(7)	-643(5)	152(7)
C(930)	270(7)	3173(8)	-426(7)	197(10)
C(940)	912(5)	2853(5)	333(5)	95(4)
O(400)	9950(7)	4476(10)	5798(7)	293(12)
C(401)	11108(8)	4360(7)	5887(8)	146(6)
C(402)	10572(8)	4604(8)	5578(7)	206(12)
C(403)	10780(10)	4135(7)	6326(16)	320(20)
C(404)	10067(10)	4283(6)	6244(16)	290(20)
O(500)	11064(5)	-774(3)	7191(4)	139(4)
C(501)	11346(10)	-438(7)	6799(8)	211(10)
C(502)	10912(9)	-280(8)	6205(7)	202(9)
C(503)	10299(9)	-554(7)	6289(7)	220(13)
C(504)	10368(6)	-750(7)	6925(8)	340(20)

C.1.9. Kristallographische Daten von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}amin)nickel(II)]bishexafluorophosphat (3)

Tabelle C.17.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **3** / $[\text{Ni}(\text{NP}_3)(^t\text{BuNC})](\text{PF}_6)_2$ (**b41_1**).

Identifizierungscode (Messcode)	b41_1	
Empirische Formel	$(\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{NiP}_5)$	
Masse der Formel	$1085,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1365,4(3) pm b = 1402,7(3) pm c = 2498,8(5) pm	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,909(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4,785(2) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,507 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,656 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2232	
Größe des Kristalls	$0,30 \text{ mm} \times 0,30 \text{ mm} \times 0,30 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$1,66^\circ - 27,00^\circ$	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -31 \leq l \leq 31$	
Gesammelte Reflexe	41140	
Unabhängige Reflexe	10366 [R(int) = 8,87%]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,00^\circ$	99,3%	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F^2	
Messwerte / Einschr. / Parameter	10366 / 0 / 607	
Güte der Anpassung an F^2	1,031	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 5,59 %, wR2 = 12,95 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 9,41 %, wR2 = 15,01 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	$0,749 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und $-1,037 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle C.18.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm^2] in **b41_1**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2909(1)	2005(1)	1279(1)	18(1)
P(1)	2550(1)	1817(1)	403(1)	19(1)
P(2)	2032(1)	3188(1)	1672(1)	20(1)
P(3)	4089(1)	1285(1)	1760(1)	20(1)
N(1)	3898(2)	2978(2)	1088(1)	20(1)
C(1)	2860(3)	4192(3)	1566(2)	25(1)
C(2)	3884(3)	3807(3)	1477(2)	25(1)
C(3)	3500(3)	2589(3)	130(1)	22(1)
C(4)	3716(3)	3384(3)	533(1)	23(1)
C(5)	4926(3)	2578(3)	1101(1)	22(1)
C(6)	5143(3)	2046(3)	1618(2)	25(1)
C(11)	4419(3)	95(3)	1535(1)	22(1)
C(12)	5040(3)	-15(3)	1104(2)	29(1)
C(13)	5202(3)	-922(3)	899(2)	33(1)
C(14)	4764(3)	-1708(3)	1116(2)	32(1)
C(15)	4145(3)	-1598(3)	1548(2)	32(1)
C(16)	3984(3)	-703(3)	1758(2)	26(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(21)	1882(3)	3027(3)	2388(1)	22(1)
C(22)	1065(3)	2530(3)	2565(1)	22(1)
C(23)	967(3)	2321(3)	3105(2)	26(1)
C(24)	1678(3)	2607(3)	3470(2)	29(1)
C(25)	2491(3)	3105(3)	3298(2)	30(1)
C(26)	2597(3)	3324(3)	2761(2)	27(1)
C(31)	4037(3)	1152(3)	2479(1)	22(1)
C(32)	4899(3)	1204(3)	2784(2)	27(1)
C(33)	4874(3)	1021(3)	3330(2)	31(1)
C(34)	4015(4)	764(3)	3571(2)	34(1)
C(35)	3159(3)	709(3)	3267(2)	32(1)
C(36)	3164(3)	923(3)	2722(2)	26(1)
C(41)	1392(3)	2282(3)	152(1)	23(1)
C(42)	1276(3)	3240(3)	14(2)	29(1)
C(43)	-421(4)	2955(4)	-213(2)	45(1)
C(44)	368(4)	3564(4)	-169(2)	40(1)
C(45)	-311(3)	2012(4)	-66(2)	39(1)
C(46)	585(3)	1667(3)	120(2)	30(1)
C(51)	830(3)	3581(3)	1442(1)	22(1)
C(52)	580(3)	4543(3)	1449(2)	28(1)
C(53)	-353(3)	4819(3)	1286(2)	33(1)
C(54)	-1033(3)	4147(3)	1118(2)	32(1)
C(55)	-790(3)	3192(3)	1119(2)	28(1)
C(56)	138(3)	2911(3)	1276(1)	24(1)
C(61)	2624(3)	680(3)	60(1)	22(1)
C(62)	2351(3)	610(3)	-480(1)	23(1)
C(63)	2425(3)	-245(3)	-751(2)	26(1)
C(64)	2760(3)	-1046(3)	-483(2)	27(1)
C(65)	3020(3)	-997(3)	53(2)	29(1)
C(66)	2958(3)	-132(3)	325(2)	24(1)
C(70)	2069(3)	1065(3)	1443(1)	22(1)
N(71)	1542(2)	444(2)	1541(1)	24(1)
C(72)	873(3)	-350(3)	1660(2)	26(1)
C(73)	765(4)	-387(3)	2266(2)	37(1)
C(74)	1337(3)	-1257(3)	1447(2)	34(1)
C(75)	-96(3)	-122(3)	1376(2)	41(1)
P(11)	3375(1)	6102(1)	121(1)	25(1)
F(11)	4262(2)	6848(2)	87(1)	33(1)
F(12)	3915(2)	5572(2)	605(1)	43(1)
F(13)	2493(2)	5352(2)	152(1)	52(1)
F(14)	2853(2)	6779(2)	539(1)	54(1)
F(15)	2837(2)	6637(2)	-360(1)	65(1)
F(16)	3910(2)	5424(2)	-290(1)	56(1)
P(21)	7870(1)	1528(1)	2392(1)	29(1)
F(21)	7143(3)	2412(2)	2362(1)	68(1)
F(22)	6998(2)	826(2)	2233(2)	74(1)
F(23)	8531(3)	605(3)	2443(1)	76(1)
F(24)	8119(4)	1613(3)	1788(1)	98(2)
F(25)	7570(4)	1415(3)	2993(1)	92(1)
F(26)	8715(2)	2222(3)	2546(2)	96(2)

C.2. Kristallographische Daten der PP_3 -Komplexe

C.2.1. Kristallographische Daten von [Acetonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]bistetraphenylborat (9)

Tabelle C.19.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **9** / $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{MeCN}](\text{BPh}_4)_2$ (**tw015a**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw015a	
Empirische Formel	$2(\text{C}_{92}\text{H}_{85}\text{B}_2\text{NNiP}_4) \cdot 4 \frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$	
Masse der Formel	$3002,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Pn	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 1364,09(7) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2542,9(1) \text{ pm}$	$\beta = 100,906(1)^\circ$
	$c = 2407,5(1) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	8,2001(7) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	$1,216 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,364 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3166	
Größe des Kristalls	0,50 mm × 0,05 mm × 0,05 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	$1,82^\circ - 27,50^\circ$	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -32 \leq k \leq 33, -31 \leq l \leq 30$	
Gesammelte Reflexe	91607	
Unabhängige Reflexe	36797 [R(int) = 6,85 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,50^\circ$	99,5 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9820 und 0,8391	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F^2	
Messwerte / Einschr. / Parameter	36797 / 2 / 1985	
Güte der Anpassung an F^2	1,008	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 5,62 %, wR2 = 10,51 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 9,73 %, wR2 = 12,30 %	
Absoluter Strukturparameter (FLACK)	0,00 ^a	
Größte Differenzsignalspitze und -loch	$0,523 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und $-0,384 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle C.20.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm^2] in **tw015a**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4956(1)	3883(1)	1785(1)	19(1)
P(1)	5606(1)	4670(1)	2119(1)	19(1)
P(2)	4122(1)	3891(1)	826(1)	19(1)
P(3)	4688(1)	3179(1)	2329(1)	21(1)
P(4)	3586(1)	4198(1)	1978(1)	19(1)
C(1)	4812(3)	4923(2)	2590(2)	22(1)
C(2)	3115(3)	4358(2)	846(2)	24(1)
C(3)	3422(3)	3233(2)	2468(2)	24(1)
C(4)	3747(3)	4868(2)	2257(2)	24(1)
C(5)	2621(3)	4219(2)	1342(2)	23(1)
C(6)	3137(3)	3809(2)	2511(2)	24(1)
C(11)	6881(3)	4650(2)	2517(2)	22(1)
C(12)	7118(3)	4314(2)	2981(2)	28(1)
C(13)	8092(3)	4274(2)	3278(2)	31(1)
C(14)	8846(3)	4558(2)	3098(2)	30(1)
C(15)	8623(3)	4893(2)	2637(2)	29(1)
C(16)	7649(3)	4940(2)	2344(2)	25(1)

^aDie Struktur wurde als racemischer Zwilling mit einer Verteilung von 1:1 verfeinert (TWIN), der Strukturparameter (FLACK) muss daher 0 sein. Die Verteilung wurde zuvor getestet (BASF).

C.2. Kristallographische Daten der PP_3 -Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
C(21)	5641(3)	5181(2)	1602(2)	20(1)
C(22)	5975(3)	5042(2)	1107(2)	25(1)
C(23)	6145(3)	5427(2)	725(2)	28(1)
C(24)	5958(3)	5948(2)	827(2)	31(1)
C(25)	5608(3)	6088(2)	1305(2)	29(1)
C(26)	5458(3)	5710(2)	1695(2)	25(1)
C(31)	3418(3)	3319(2)	501(2)	21(1)
C(32)	2840(3)	3361(2)	-43(2)	32(1)
C(33)	2276(3)	2935(2)	-280(2)	38(1)
C(34)	2298(3)	2467(2)	10(2)	32(1)
C(35)	2855(3)	2429(2)	545(2)	29(1)
C(36)	3414(3)	2857(2)	790(2)	27(1)
C(41)	4705(3)	4124(2)	252(2)	21(1)
C(42)	4258(3)	4516(2)	-117(2)	26(1)
C(43)	4711(3)	4686(2)	-556(2)	29(1)
C(44)	5610(3)	4473(2)	-630(2)	29(1)
C(45)	6067(3)	4084(2)	-261(2)	27(1)
C(46)	5611(3)	3910(2)	174(2)	24(1)
C(51)	5528(3)	3174(2)	3015(2)	24(1)
C(52)	6448(3)	2928(2)	3059(2)	31(1)
C(53)	7130(4)	2928(2)	3573(2)	39(1)
C(54)	6879(4)	3177(2)	4037(2)	41(1)
C(55)	5971(4)	3424(2)	3989(2)	41(1)
C(56)	5285(3)	3420(2)	3488(2)	31(1)
C(61)	4796(3)	2504(2)	2095(2)	24(1)
C(62)	4272(4)	2106(2)	2320(2)	36(1)
C(63)	4380(4)	1587(2)	2161(2)	48(1)
C(64)	5001(4)	1462(2)	1790(2)	42(1)
C(65)	5523(3)	1849(2)	1570(2)	34(1)
C(66)	5417(3)	2374(2)	1718(2)	27(1)
N(70)	6270(3)	3654(1)	1734(1)	23(1)
C(71)	7100(3)	3580(2)	1825(2)	23(1)
C(72)	8182(3)	3501(2)	1966(2)	28(1)
B(100)	4808(3)	7134(2)	3332(2)	20(1)
C(111)	3925(3)	7098(1)	3713(2)	22(1)
C(112)	2964(3)	6906(2)	3518(2)	27(1)
C(113)	2232(3)	6870(2)	3839(2)	34(1)
C(114)	2448(3)	7034(2)	4399(2)	34(1)
C(115)	3392(3)	7222(2)	4625(2)	34(1)
C(116)	4107(3)	7245(2)	4292(2)	27(1)
C(121)	5482(3)	7676(2)	3514(2)	20(1)
C(122)	5072(3)	8128(2)	3718(2)	26(1)
C(123)	5612(3)	8597(2)	3840(2)	27(1)
C(124)	6580(4)	8629(2)	3757(2)	35(1)
C(125)	7005(4)	8196(2)	3549(2)	36(1)
C(126)	6470(3)	7732(2)	3438(2)	29(1)
C(131)	5510(3)	6607(2)	3438(2)	22(1)
C(132)	5509(3)	6253(2)	3887(2)	27(1)
C(133)	6126(3)	5813(2)	3974(2)	35(1)
C(134)	6779(3)	5703(2)	3607(2)	35(1)
C(135)	6789(3)	6034(2)	3158(2)	30(1)
C(136)	6174(3)	6471(2)	3076(2)	26(1)
C(141)	4329(3)	7162(2)	2651(2)	22(1)
C(142)	4351(3)	7610(2)	2314(2)	23(1)
C(143)	3991(3)	7613(2)	1734(2)	26(1)
C(144)	3585(3)	7158(2)	1463(2)	29(1)
C(145)	3533(3)	6709(2)	1785(2)	29(1)
C(146)	3906(3)	6716(2)	2361(2)	23(1)
B(200)	4220(4)	9748(2)	963(2)	39(1)

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
C(211)	3184(3)	10 064(2)	649(2)	37(1)
C(212)	3117(4)	10 607(2)	629(2)	50(1)
C(213)	2235(4)	10 873(2)	417(2)	50(1)
C(214)	1384(4)	10 610(2)	213(2)	55(2)
C(215)	1399(4)	10 056(2)	214(2)	61(2)
C(216)	2286(4)	9797(2)	428(2)	51(1)
C(221)	4331(4)	9186(2)	639(2)	43(1)
C(222)	3688(4)	8755(2)	650(2)	45(1)
C(223)	3757(5)	8292(2)	366(2)	58(2)
C(224)	4504(5)	8236(2)	36(2)	58(2)
C(225)	5148(5)	8647(3)	22(2)	66(2)
C(226)	5061(4)	9106(2)	311(2)	50(1)
C(231)	5220(4)	10 102(2)	980(2)	49(1)
C(232)	5429(5)	10 362(2)	497(3)	77(2)
C(233)	6318(6)	10 619(3)	495(4)	103(3)
C(234)	7039(5)	10 650(2)	968(4)	96(3)
C(235)	6878(5)	10 412(2)	1459(4)	80(2)
C(236)	5980(4)	10 144(2)	1458(3)	54(2)
C(241)	4100(3)	9649(2)	1621(2)	31(1)
C(242)	4455(3)	9202(2)	1940(2)	32(1)
C(243)	4475(4)	9159(2)	2509(2)	37(1)
C(244)	4115(4)	9559(2)	2798(2)	49(1)
C(245)	3729(4)	10 006(2)	2504(2)	53(2)
C(246)	3726(4)	10 050(2)	1935(2)	43(1)
Ni(3)	208(1)	8551(1)	2487(1)	22(1)
P(31)	-417(1)	7741(1)	2246(1)	22(1)
P(32)	461(1)	9189(1)	1858(1)	26(1)
P(33)	1032(1)	8672(1)	3426(1)	27(1)
P(34)	1584(1)	8217(1)	2337(1)	25(1)
C(301)	405(3)	7435(2)	1825(2)	27(1)
C(302)	1731(3)	9102(2)	1717(2)	31(1)
C(303)	2117(4)	8239(2)	3488(2)	51(2)
C(304)	1465(3)	7522(2)	2164(2)	31(1)
C(305)	2023(4)	8525(2)	1747(2)	31(1)
C(306)	2569(3)	8288(2)	2955(2)	36(1)
C(311)	-460(3)	7287(1)	2818(2)	21(1)
C(312)	-367(3)	6740(2)	2761(2)	27(1)
C(313)	-503(3)	6412(2)	3201(2)	32(1)
C(314)	-732(3)	6616(2)	3688(2)	30(1)
C(315)	-817(3)	7151(2)	3754(2)	28(1)
C(316)	-671(3)	7485(2)	3324(2)	27(1)
C(321)	-1678(3)	7721(2)	1844(2)	26(1)
C(322)	-2457(3)	7505(2)	2070(2)	30(1)
C(323)	-3430(3)	7514(2)	1759(2)	36(1)
C(324)	-3626(4)	7731(2)	1231(2)	44(1)
C(325)	-2861(4)	7940(2)	999(2)	49(1)
C(326)	-1885(4)	7943(2)	1303(2)	41(1)
C(331)	-403(3)	9112(2)	1186(2)	32(1)
C(332)	-150(4)	8832(2)	741(2)	43(1)
C(333)	-846(5)	8746(2)	250(2)	59(2)
C(334)	-1804(5)	8941(2)	202(2)	64(2)
C(335)	-2046(4)	9234(2)	640(3)	63(2)
C(336)	-1369(4)	9321(2)	1130(2)	46(1)
C(341)	363(3)	9889(2)	1997(2)	31(1)
C(342)	-294(4)	10 070(2)	2321(2)	53(2)
C(343)	-382(4)	10 606(2)	2411(3)	68(2)
C(344)	184(4)	10 958(2)	2178(3)	57(2)
C(345)	823(4)	10 785(2)	1852(2)	50(1)
C(346)	929(4)	10 252(2)	1760(2)	39(1)

C.2. Kristallographische Daten der PP_3 -Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
C(351)	1807(6)	9230(3)	3666(3)	24(2)
C(352)	1424(6)	9708(3)	3443(3)	44(4)
C(353)	1908(8)	10 174(2)	3630(4)	56(5)
C(354)	2775(8)	10 162(3)	4041(4)	58(5)
C(355)	3158(6)	9684(4)	4264(3)	63(5)
C(356)	2674(6)	9218(3)	4076(3)	44(3)
C(35A)	1290(9)	9401(3)	3609(4)	24(6)
C(35B)	838(8)	9670(3)	3997(4)	55(4)
C(35C)	1029(9)	10 202(3)	4095(5)	63(5)
C(35D)	1672(9)	10 466(3)	3807(5)	44(5)
C(35E)	2124(9)	10 197(4)	3420(5)	53(5)
C(35F)	1933(9)	9665(4)	3321(4)	47(5)
C(35R)	1413(13)	9351(5)	3598(7)	23(9)
C(35S)	670(10)	9732(7)	3493(7)	51(6)
C(35T)	891(12)	10 251(6)	3649(7)	64(7)
C(35U)	1854(14)	10 390(5)	3909(8)	57(10)
C(35V)	2597(10)	10 009(7)	4014(8)	68(9)
C(35W)	2377(11)	9490(6)	3859(8)	59(6)
C(361)	478(3)	8511(2)	4030(2)	26(1)
C(362)	938(3)	8178(2)	4461(2)	34(1)
C(363)	503(4)	8079(2)	4927(2)	43(1)
C(364)	-382(4)	8313(2)	4969(2)	50(1)
C(365)	-855(4)	8635(3)	4548(2)	62(2)
C(366)	-434(4)	8734(2)	4076(2)	43(1)
N(370)	-1098(3)	8790(1)	2519(1)	25(1)
C(371)	-1931(4)	8872(2)	2439(2)	32(1)
C(372)	-3010(3)	8968(2)	2311(2)	46(1)
B(400)	10 382(3)	5344(2)	976(2)	24(1)
C(411)	9774(3)	4797(2)	792(2)	22(1)
C(412)	10 147(3)	4363(2)	545(2)	22(1)
C(413)	9600(3)	3903(2)	410(2)	26(1)
C(414)	8653(3)	3857(2)	538(2)	26(1)
C(415)	8256(3)	4276(2)	787(2)	31(1)
C(416)	8798(3)	4734(2)	905(2)	27(1)
C(421)	9582(3)	5831(2)	818(2)	33(1)
C(422)	9247(4)	5983(2)	251(3)	68(2)
C(423)	8537(4)	6374(3)	85(3)	81(2)
C(424)	8124(4)	6627(2)	494(3)	69(2)
C(425)	8390(4)	6480(2)	1059(3)	59(2)
C(426)	9103(3)	6076(2)	1212(2)	39(1)
C(431)	10 816(3)	5324(2)	1661(2)	23(1)
C(432)	11 210(3)	5775(2)	1974(2)	28(1)
C(433)	11 570(3)	5761(2)	2555(2)	36(1)
C(434)	11 561(3)	5294(2)	2855(2)	38(1)
C(435)	11 181(3)	4848(2)	2569(2)	32(1)
C(436)	10 820(3)	4866(2)	1990(2)	25(1)
C(441)	11 299(3)	5432(2)	625(2)	24(1)
C(442)	12 240(3)	5630(1)	873(2)	22(1)
C(443)	12 987(3)	5746(1)	565(2)	27(1)
C(444)	12 809(3)	5666(1)	-13(2)	27(1)
C(445)	11 907(3)	5456(2)	-278(2)	28(1)
C(446)	11 186(3)	5338(2)	42(2)	28(1)
B(500)	10 947(4)	2551(2)	3163(2)	29(1)
C(511)	10 779(3)	3057(2)	3550(2)	27(1)
C(512)	10 123(3)	3052(2)	3937(2)	34(1)
C(513)	10 021(4)	3475(2)	4289(2)	38(1)
C(514)	10 588(4)	3921(2)	4275(2)	39(1)
C(515)	11 249(3)	3945(2)	3908(2)	36(1)
C(516)	11 328(3)	3521(2)	3549(2)	32(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(521)	12 007(3)	2249(2)	3444(2)	33(1)
C(522)	12 818(4)	2512(2)	3769(2)	41(1)
C(523)	13 751(4)	2284(2)	3938(2)	53(2)
C(524)	13 921(4)	1772(2)	3790(2)	56(2)
C(525)	13 139(4)	1497(2)	3484(2)	52(1)
C(526)	12 204(4)	1728(2)	3324(2)	41(1)
C(531)	9969(3)	2154(2)	3124(2)	31(1)
C(532)	9877(4)	1793(2)	3544(2)	43(1)
C(533)	9002(4)	1506(2)	3529(2)	53(1)
C(534)	8205(4)	1563(2)	3100(2)	50(1)
C(535)	8266(4)	1909(2)	2665(2)	41(1)
C(536)	9138(3)	2196(2)	2683(2)	34(1)
C(541)	11 017(3)	2713(2)	2508(2)	24(1)
C(542)	10 655(3)	3185(2)	2249(2)	25(1)
C(543)	10 645(3)	3295(2)	1681(2)	28(1)
C(544)	11 005(3)	2926(2)	1343(2)	31(1)
C(545)	11 361(3)	2455(2)	1584(2)	32(1)
C(546)	11 373(3)	2356(2)	2152(2)	30(1)
N(601)	1301(5)	7868(2)	437(3)	92(2)
C(602)	1189(5)	7423(3)	478(3)	74(2)
C(603)	1087(5)	6846(2)	557(3)	84(2)
N(611)	-1929(5)	9874(2)	3217(3)	80(2)
C(612)	-1946(5)	10 036(2)	3638(3)	72(2)
C(613)	-1988(11)	10 238(5)	4182(4)	223(8)
N(621)	3857(3)	4544(2)	3715(2)	46(1)
C(622)	3644(4)	4889(2)	3966(2)	53(2)
C(623)	3411(4)	5354(3)	4287(3)	86(2)
N(631)	7343(4)	2624(2)	974(2)	58(1)
C(632)	7976(4)	2313(2)	1049(2)	48(1)
C(633)	8775(5)	1934(2)	1126(3)	71(2)
N(641)	3605(8)	8735(5)	4873(4)	77(3)
C(642)	3656(11)	9175(6)	4939(7)	95(5)
C(643)	3608(18)	9727(7)	4933(16)	280(20)

C.2.2. Kristallographische Daten von [Bromido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (**13**)

Tabelle C.21.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **13** / [Ni(PP₃)Br]BPh₄ (**tw014**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw014	
Empirische Formel	(C ₆₆ H ₆₂ BBrNiP ₄) · 2 (C ₂ H ₃ N)	
Masse der Formel	1210,57 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1010,8(2) pm b = 1643,5(3) pm c = 1896,9(4) pm	$\alpha = 100,88(3)^\circ$ $\beta = 95,61(3)^\circ$ $\gamma = 93,92(3)^\circ$
Volumen	3,068(1) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,311 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1,115 mm ⁻¹	
F(000)	1260	
Größe des Kristalls	0,48 mm × 0,20 mm × 0,07 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	1,81° – 27,50°	

Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -24 \leq l \leq 24$
Gesammelte Reflexe	69922
Unabhängige Reflexe	14012 [R(int) = 4,72 %]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,50^\circ$	99,4 %
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²
Messwerte / Einschr. / Parameter	14012 / 0 / 714
Güte der Anpassung an F ²	0,922
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 3,66 %, wR2 = 8,10 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 5,34 %, wR2 = 8,55 %
Größtes Differenzsignal und -loch	0,940 e · Å ⁻³ und -0,635 e · Å ⁻³

Tabelle C.22.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **tw014**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Br(1)	2660(1)	3347(1)	3845(1)	24(1)
Ni(1)	1714(1)	3520(1)	2688(1)	15(1)
P(1)	-170(1)	2740(1)	2763(1)	17(1)
P(2)	3371(1)	2934(1)	2084(1)	17(1)
P(3)	1870(1)	4958(1)	2905(1)	16(1)
P(4)	780(1)	3595(1)	1636(1)	17(1)
C(1)	-1456(2)	2967(1)	2090(1)	20(1)
C(2)	2654(2)	2586(1)	1137(1)	22(1)
C(3)	1584(2)	5243(1)	2016(1)	19(1)
C(4)	-806(2)	2954(1)	1396(1)	21(1)
C(5)	1855(2)	3281(1)	931(1)	21(1)
C(6)	418(2)	4656(1)	1589(1)	20(1)
C(11)	-952(2)	2815(1)	3597(1)	19(1)
C(12)	-1953(2)	3347(1)	3744(1)	23(1)
C(13)	-2550(2)	3388(2)	4377(1)	28(1)
C(14)	-2161(2)	2906(2)	4868(1)	29(1)
C(15)	-1159(2)	2382(2)	4732(1)	28(1)
C(16)	-554(2)	2338(1)	4102(1)	23(1)
C(21)	-41(2)	1621(1)	2492(1)	19(1)
C(22)	-1098(2)	1092(2)	2094(1)	31(1)
C(23)	-999(3)	241(2)	1919(2)	38(1)
C(24)	149(3)	-93(2)	2144(1)	32(1)
C(25)	1204(2)	425(2)	2538(1)	30(1)
C(26)	1122(2)	1281(1)	2708(1)	25(1)
C(31)	4241(2)	2059(1)	2300(1)	18(1)
C(32)	4025(2)	1268(1)	1867(1)	25(1)
C(33)	4720(2)	620(2)	2047(1)	31(1)
C(34)	5621(2)	755(2)	2658(1)	30(1)
C(35)	5841(2)	1536(2)	3099(1)	31(1)
C(36)	5148(2)	2187(1)	2923(1)	25(1)
C(41)	4760(2)	3704(1)	2060(1)	18(1)
C(42)	5340(2)	3777(2)	1433(1)	24(1)
C(43)	6378(2)	4392(2)	1459(1)	29(1)
C(44)	6837(2)	4930(2)	2100(2)	29(1)
C(45)	6284(2)	4855(1)	2726(1)	25(1)
C(46)	5249(2)	4245(1)	2706(1)	20(1)
C(51)	3318(2)	5653(1)	3362(1)	20(1)
C(52)	3822(2)	6319(2)	3079(2)	32(1)
C(53)	4877(2)	6858(2)	3466(2)	41(1)
C(54)	5442(2)	6739(2)	4120(2)	39(1)
C(55)	4963(2)	6074(2)	4407(1)	33(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(56)	3896(2)	5535(2)	4030(1)	25(1)
C(61)	550(2)	5430(1)	3392(1)	18(1)
C(62)	131(2)	6199(2)	3300(1)	29(1)
C(63)	-783(2)	6575(2)	3724(1)	33(1)
C(64)	-1269(2)	6200(2)	4253(1)	30(1)
C(65)	-879(2)	5438(2)	4342(1)	28(1)
C(66)	29(2)	5047(1)	3911(1)	23(1)
B(100)	1728(2)	7643(2)	1057(1)	20(1)
C(101)	2260(2)	6715(1)	850(1)	19(1)
C(102)	1551(2)	6047(1)	349(1)	20(1)
C(103)	2067(2)	5288(1)	123(1)	23(1)
C(104)	3351(2)	5166(1)	387(1)	24(1)
C(105)	4092(2)	5804(2)	881(1)	27(1)
C(106)	3552(2)	6554(1)	1108(1)	24(1)
C(111)	2428(2)	8233(1)	552(1)	21(1)
C(112)	3158(2)	7920(2)	-17(1)	23(1)
C(113)	3701(2)	8415(2)	-455(1)	28(1)
C(114)	3542(2)	9257(2)	-341(1)	30(1)
C(115)	2846(3)	9595(2)	224(1)	32(1)
C(116)	2318(2)	9095(1)	659(1)	27(1)
C(121)	2200(2)	8043(1)	1924(1)	23(1)
C(122)	3486(2)	8448(2)	2162(1)	31(1)
C(123)	3923(3)	8763(2)	2888(2)	40(1)
C(124)	3087(3)	8693(2)	3411(2)	42(1)
C(125)	1819(3)	8307(2)	3205(1)	37(1)
C(126)	1395(3)	7990(1)	2477(1)	28(1)
C(131)	77(2)	7597(1)	925(1)	21(1)
C(132)	-648(2)	8203(1)	668(1)	24(1)
C(133)	-2034(2)	8195(2)	639(1)	27(1)
C(134)	-2773(2)	7566(2)	847(1)	31(1)
C(135)	-2114(2)	6942(2)	1093(1)	31(1)
C(136)	-726(2)	6964(1)	1133(1)	25(1)
N(90)	3309(4)	9621(2)	5494(2)	105(1)
C(91)	2246(5)	9771(3)	5748(2)	81(1)
C(92)	965(4)	9976(2)	6047(2)	79(1)
N(80)	8324(3)	8514(2)	4801(2)	98(1)
C(81)	7404(4)	8664(2)	5147(2)	67(1)
C(82)	6198(4)	8868(2)	5547(2)	75(1)

C.2.3. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (14)

Tabelle C.23.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 14 / [Ni(PP₃)Cl]PF₆ (**tw_no3pf6**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw_no3pf6	
Empirische Formel	(C ₄₂ H ₄₂ ClF ₆ NiP ₅) · (C ₃ H ₆ O)	
Masse der Formel	967,84 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1034,6(2) pm	α = 90°
	b = 2085,1(5) pm	β = 103,912(2)°
	c = 2069,9(5) pm	γ = 90°
Volumen	4,334(2) nm ³	
Z	4	

Dichte (berechnet)	1,483 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0,756 mm ⁻¹
F(000)	2000
Größe des Kristalls	0,38 mm × 0,10 mm × 0,05 mm
Winkelbereich (θ) der Messung	1,95° – 27,00°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	42279
Unabhängige Reflexe	9443 [R(int) = 8,74 %]
Vollständigkeit bis θ = 27,00°	99,7 %
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Max. und min. Transmission	0,9632 und 0,7622
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²
Messwerte / Einschr. / Parameter	9443 / 0 / 534
Güte der Anpassung an F ²	1,016
Letzte R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 4,35 %, wR2 = 7,78 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 9,47 %, wR2 = 9,68 %
Größtes Differenzsignal und -loch	0,667 e · Å ⁻³ und -0,530 e · Å ⁻³

Tabelle C.24.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) [10⁻¹ pm²] in **tw_no3pf6**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4163(1)	7262(1)	9002(1)	15(1)
P(1)	6162(1)	6726(1)	9270(1)	15(1)
P(2)	3791(1)	7881(1)	8072(1)	17(1)
P(3)	2847(1)	7405(1)	9721(1)	17(1)
P(4)	5245(1)	8074(1)	9500(1)	17(1)
Cl(1)	2983(1)	6430(1)	8481(1)	20(1)
C(1)	6897(3)	7826(2)	9969(2)	20(1)
C(2)	5426(3)	8695(2)	8910(2)	21(1)
C(3)	4418(3)	8446(2)	10 090(2)	22(1)
C(4)	7457(3)	7337(1)	9552(2)	19(1)
C(5)	4153(3)	8710(2)	8350(2)	21(1)
C(6)	3749(3)	7914(2)	10 401(2)	22(1)
C(10)	6371(3)	6175(1)	9974(2)	17(1)
C(11)	7632(3)	5950(2)	10 302(2)	21(1)
C(12)	7766(3)	5514(2)	10 817(2)	23(1)
C(13)	6658(4)	5295(2)	11 013(2)	26(1)
C(14)	5412(4)	5512(2)	10 690(2)	28(1)
C(15)	5269(3)	5949(2)	10 170(2)	21(1)
C(20)	6823(3)	6237(2)	8688(2)	17(1)
C(21)	8079(3)	6341(2)	8574(2)	23(1)
C(22)	8555(4)	5953(2)	8137(2)	27(1)
C(23)	7778(4)	5461(2)	7807(2)	27(1)
C(24)	6535(4)	5348(2)	7917(2)	24(1)
C(25)	6049(3)	5732(2)	8358(2)	21(1)
C(30)	4944(3)	7696(2)	7551(2)	19(1)
C(31)	5646(3)	8164(2)	7293(2)	23(1)
C(32)	6530(3)	7987(2)	6915(2)	24(1)
C(33)	6718(3)	7341(2)	6793(2)	25(1)
C(34)	6014(3)	6877(2)	7031(2)	23(1)
C(35)	5131(3)	7051(2)	7411(2)	21(1)
C(40)	2193(3)	7910(2)	7461(2)	20(1)
C(41)	1358(3)	8445(2)	7402(2)	26(1)
C(42)	169(3)	8460(2)	6918(2)	31(1)
C(43)	-207(4)	7946(2)	6496(2)	34(1)
C(44)	586(4)	7404(2)	6564(2)	33(1)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(45)	1780(3)	7386(2)	7046(2)	26(1)
C(50)	1320(3)	7838(2)	9334(2)	18(1)
C(51)	842(3)	8355(2)	9636(2)	27(1)
C(52)	-289(4)	8688(2)	9307(2)	34(1)
C(53)	-967(4)	8495(2)	8679(2)	32(1)
C(54)	-535(3)	7972(2)	8380(2)	29(1)
C(55)	614(3)	7648(2)	8702(2)	22(1)
C(60)	2278(3)	6725(2)	10 126(2)	17(1)
C(61)	2796(3)	6588(2)	10 800(2)	20(1)
C(62)	2438(3)	6034(2)	11 077(2)	22(1)
C(63)	1559(3)	5604(2)	10 696(2)	23(1)
C(64)	1020(3)	5743(2)	10 029(2)	24(1)
C(65)	1372(3)	6296(2)	9746(2)	20(1)
P(10)	7775(1)	9744(1)	10 797(1)	24(1)
F(11)	8376(2)	10 180(1)	11 436(1)	39(1)
F(12)	7166(2)	9315(1)	10 154(1)	44(1)
F(13)	9199(2)	9652(2)	10 678(1)	71(1)
F(14)	7590(3)	10 355(1)	10 350(1)	85(1)
F(15)	7980(4)	9126(1)	11 242(1)	108(1)
F(16)	6352(3)	9835(2)	10 918(2)	121(2)
O(100)	-3535(3)	9653(1)	7830(1)	41(1)
C(101)	-2804(4)	10 087(2)	8072(2)	33(1)
C(102)	-3120(6)	10 503(2)	8603(2)	68(2)
C(103)	-1561(4)	10 232(2)	7850(2)	51(1)

C.2.4. Kristallographische Daten von [Chlorido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]tetraphenylborat (15)

Tabelle C.25.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 15 / $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (**tw030**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw030	
Empirische Formel	$(\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{BClNiP}_4) \cdot 3 (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot 4 (\text{CH}_4\text{O})$	
Masse der Formel	$1386,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 1003,72(4) \text{ pm}$ $b = 1628,90(7) \text{ pm}$ $c = 1879,49(8) \text{ pm}$	$\alpha = 98,820(1)^\circ$ $\beta = 95,715(1)^\circ$ $\gamma = 94,436(1)^\circ$
Volumen	$3,0080(2) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	$1,197 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,511 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1136	
Größe des Kristalls	$0,54 \text{ mm} \times 0,46 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$2,21^\circ - 25,00^\circ$	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 22$	
Gesammelte Reflexe ^b	56972	
Unabhängige Reflexe	10567	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	

^bDie Verfeinerung basiert auf einem geänderten HKL-Datensatz mit 10567 Reflexen, die mit Hilfe von SQUEEZE aus den Originaldaten erstellt wurden.

Messwerte / Einschr. / Parameter	10567 / 105 / 1303
Güte der Anpassung an F^2	0,933
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 3,90 %, wR2 = 10,63 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 5,76 %, wR2 = 11,17 %
Absoluter Strukturparameter (FLACK)	-0,10(2) ^c
Größtes Differenzsignal und -loch	0,447 e · Å ⁻³ und -0,557 e · Å ⁻³

Tabelle C.26.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm²] in **tw030**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4063(1)	3199(1)	2710(1)	20(1)
Cl(1)	4946(4)	3048(2)	3826(2)	30(1)
P(1)	2186(4)	2382(2)	2782(2)	20(1)
P(2)	5713(4)	2604(2)	2118(2)	21(1)
P(3)	4242(3)	4638(2)	2896(2)	20(1)
P(4)	3119(3)	3292(2)	1657(2)	20(1)
C(1)	950(13)	2636(9)	2124(8)	27(3)
C(2)	5032(14)	2239(9)	1165(8)	27(3)
C(3)	3952(15)	4917(9)	2020(8)	35(4)
C(4)	1462(12)	2643(8)	1458(7)	17(3)
C(5)	4167(14)	3004(8)	951(8)	26(3)
C(6)	2805(14)	4342(8)	1627(7)	23(3)
C(11)	1428(14)	2371(9)	3609(8)	24(3)
C(12)	1849(14)	1888(9)	4086(8)	22(3)
C(13)	1151(16)	1920(11)	4782(8)	38(4)
C(14)	264(16)	2412(10)	4942(8)	31(3)
C(15)	-162(16)	2998(11)	4442(9)	40(4)
C(16)	417(16)	2962(9)	3806(9)	33(4)
C(21)	2345(15)	1278(9)	2522(8)	23(3)
C(22)	3550(15)	976(9)	2769(9)	30(3)
C(23)	3647(17)	112(10)	2551(11)	43(5)
C(24)	2489(16)	-414(9)	2096(9)	33(3)
C(25)	1530(20)	-92(9)	1896(9)	45(5)
C(26)	1341(17)	788(9)	2053(9)	36(4)
C(31)	6573(13)	1710(8)	2356(8)	22(3)
C(32)	7370(16)	1840(10)	3061(10)	35(4)
C(33)	8194(15)	1167(9)	3180(10)	43(4)
C(34)	8024(16)	397(10)	2701(10)	43(4)
C(35)	7118(14)	286(9)	2059(8)	25(3)
C(36)	6497(15)	951(9)	1925(9)	32(4)
C(41)	7151(13)	3392(8)	2066(8)	21(3)
C(42)	7644(14)	3895(8)	2757(8)	27(3)
C(43)	8662(12)	4550(9)	2734(9)	25(3)
C(44)	9254(15)	4660(10)	2131(10)	34(4)
C(45)	8723(15)	4039(9)	1438(8)	27(3)
C(46)	7762(14)	3506(9)	1464(8)	27(4)
C(51)	5703(9)	5318(6)	3361(6)	25(4)
C(52)	6253(10)	5216(6)	4054(6)	27(3)
C(53)	7358(11)	5762(7)	4409(6)	38(4)
C(54)	7837(11)	6414(6)	4097(8)	45(4)
C(55)	7332(11)	6506(6)	3422(8)	45(4)
C(56)	6260(12)	5964(8)	3038(7)	43(4)

^cDie Reflexe des racemischen Zwillings wurde bei der Erstellung der geänderten HKL-Daten zusammengefasst (s. o.), daher muss der Strukturparameter 0 sein. In den Originaldaten beträgt die Zwillingsverteilung 1:1 (getestet mittels TWIN und BASF).

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
C(61)	2853(13)	5070(8)	3400(8)	21(3)
C(62)	2384(14)	4709(10)	3896(8)	30(4)
C(63)	1430(15)	5127(10)	4318(8)	32(3)
C(64)	1076(14)	5806(10)	4241(8)	31(3)
C(65)	1572(16)	6211(9)	3733(9)	36(4)
C(66)	2484(16)	5889(9)	3324(9)	41(4)
Ni(2)	10680(1)	6289(1)	7214(1)	18(1)
Cl(2)	9794(4)	6436(2)	6107(2)	31(1)
P(11)	12565(4)	7110(2)	7153(2)	20(1)
P(12)	10503(4)	4858(2)	7036(2)	20(1)
P(167)	9013(4)	6883(2)	7820(2)	18(1)
P(14)	11608(3)	6193(2)	8283(2)	17(1)
C(101)	13940(13)	6867(8)	7816(7)	17(3)
C(122)	14265(15)	6570(9)	6147(9)	30(4)
C(102)	10751(11)	4526(7)	7953(6)	13(3)
C(111)	12410(16)	8228(9)	7454(8)	25(3)
C(103)	9797(14)	7190(9)	8757(8)	23(3)
C(112)	13470(16)	8779(9)	7851(8)	34(4)
C(105)	11960(13)	5107(7)	8398(7)	16(3)
C(113)	13384(18)	9586(11)	8068(10)	48(4)
C(106)	10500(13)	6531(8)	8980(6)	20(3)
C(121)	13346(14)	7065(9)	6298(8)	20(3)
C(126)	13013(15)	7625(10)	5782(8)	36(4)
C(125)	13477(16)	7600(10)	5210(9)	32(4)
C(124)	14504(16)	7009(11)	5061(9)	41(4)
C(123)	14835(16)	6564(10)	5516(9)	35(4)
C(104)	13154(14)	6821(9)	8552(8)	25(3)
C(114)	12023(19)	9908(11)	7752(10)	52(5)
C(115)	11130(20)	9428(11)	7377(11)	46(5)
C(116)	11288(16)	8594(10)	7229(10)	37(4)
C(161)	8138(14)	7758(9)	7593(8)	23(3)
C(162)	8285(14)	8517(8)	8071(8)	25(3)
C(163)	7467(15)	9148(9)	7815(9)	40(4)
C(164)	6720(16)	9039(9)	7179(9)	35(4)
C(165)	6689(16)	8320(11)	6733(9)	47(4)
C(166)	7304(15)	7677(9)	6976(9)	30(3)
C(151)	7638(13)	6130(8)	7847(7)	19(3)
C(152)	7077(14)	6048(8)	8503(8)	22(3)
C(153)	5962(13)	5332(9)	8437(9)	30(4)
C(154)	5565(15)	4896(9)	7853(9)	25(3)
C(155)	6087(16)	4981(9)	7203(9)	31(4)
C(156)	7140(13)	5573(8)	7244(7)	18(3)
C(141)	9046(8)	4171(5)	6574(5)	23(3)
C(146)	8546(9)	4319(5)	5893(5)	38(4)
C(145)	7520(9)	3776(7)	5481(4)	43(4)
C(144)	6994(8)	3086(6)	5750(6)	49(5)
C(143)	7494(10)	2939(5)	6430(7)	53(5)
C(142)	8521(10)	3481(6)	6842(5)	33(4)
C(131)	11789(14)	4377(9)	6584(7)	24(3)
C(132)	12193(13)	3616(9)	6683(8)	26(3)
C(133)	13117(17)	3204(11)	6263(10)	45(4)
C(134)	13667(16)	3602(11)	5745(10)	45(4)
C(135)	13316(15)	4481(11)	5653(9)	38(4)
C(136)	12444(15)	4827(10)	6071(8)	27(3)
C(201)	14603(14)	7716(8)	11846(8)	21(3)
C(202)	13838(15)	7645(9)	12403(8)	29(3)
C(203)	14301(17)	7924(10)	13150(8)	40(4)
C(204)	15495(18)	8298(9)	13367(9)	42(4)
C(205)	16343(17)	8386(10)	12835(10)	41(4)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(206)	15 917(14)	8080(8)	12 073(7)	28(3)
C(211)	14 808(13)	7965(9)	10 479(8)	24(3)
C(212)	14 700(15)	8789(9)	10 622(8)	35(4)
C(213)	15 302(16)	9389(9)	10 173(8)	30(4)
C(214)	15 894(16)	9086(9)	9632(9)	32(4)
C(215)	16 061(14)	8187(9)	9477(8)	25(3)
C(216)	15 530(14)	7689(9)	9925(8)	27(4)
C(221)	14 608(13)	6430(9)	10 788(8)	19(3)
C(222)	15 933(13)	6277(8)	11 068(7)	15(3)
C(223)	16 451(15)	5490(9)	10 836(8)	29(4)
C(224)	15 749(14)	4878(9)	10 353(8)	29(4)
C(225)	14 437(15)	5003(9)	10 078(8)	28(4)
C(226)	13 890(14)	5785(8)	10 289(7)	20(3)
C(231)	12 468(12)	7307(8)	10 864(6)	12(3)
C(232)	11 640(15)	6653(9)	11 044(8)	23(3)
C(233)	10 275(14)	6623(8)	11 023(8)	26(3)
C(234)	9572(16)	7280(10)	10 759(9)	30(4)
C(235)	10 351(13)	7944(8)	10 570(7)	18(3)
C(236)	11 810(13)	7908(9)	10 611(8)	31(4)
B(200)	14 102(15)	7342(10)	11 019(9)	16(3)
C(301)	12 329(15)	2193(9)	9069(8)	30(4)
C(302)	13 135(13)	2827(9)	8840(7)	18(3)
C(303)	14 543(14)	2842(10)	8904(8)	29(4)
C(304)	15 157(15)	2228(10)	9134(9)	27(3)
C(305)	14 428(16)	1611(9)	9365(8)	37(4)
C(306)	13 069(13)	1554(8)	9335(7)	17(3)
C(311)	9928(13)	1528(8)	9424(7)	20(3)
C(312)	9977(13)	630(7)	9317(7)	18(3)
C(313)	9514(15)	164(9)	9741(9)	34(4)
C(314)	8783(14)	487(10)	10 354(8)	29(3)
C(315)	8656(14)	1265(10)	10 454(8)	30(4)
C(316)	9214(12)	1820(9)	10 020(8)	22(3)
C(321)	10 156(14)	1794(9)	8068(8)	26(3)
C(322)	11 044(15)	1854(9)	7514(8)	25(3)
C(323)	10 637(15)	1552(9)	6799(9)	28(3)
C(324)	9252(15)	1171(9)	6593(8)	35(4)
C(325)	8433(17)	1100(8)	7114(9)	32(4)
C(326)	8875(14)	1374(7)	7804(8)	25(3)
C(331)	10 075(15)	3090(8)	9159(8)	22(3)
C(332)	8798(15)	3287(9)	8914(8)	30(4)
C(333)	8269(13)	3993(8)	9122(8)	22(3)
C(334)	9075(14)	4625(8)	9617(7)	23(3)
C(335)	10 339(13)	4485(8)	9882(7)	18(3)
C(336)	10 807(13)	3740(9)	9658(7)	22(3)
B(300)	10 620(18)	2132(10)	8967(10)	26(4)

C.2.5. Kristallographische Daten von [Formiato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (**8**)

Tabelle C.27.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **8** / $[Ni(PP_3)(OCHO)]PF_6$ (**tw_054a**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw_054a
Empirische Formel	$(C_{43}H_{43}F_6NiO_2P_5) \cdot 2(C_7H_8)$
Masse der Formel	$1103,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	103(2) K
Wellenlänge	71,073 pm

Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1741,43(9) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1882,2(1) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 3145,07(16) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	10,3087(9) nm ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1,422 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,596 mm ⁻¹	
F(000)	4592	
Größe des Kristalls	0,26 mm × 0,18 mm × 0,024 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	2,05° – 27,50°	
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22, -24 \leq k \leq 24, -40 \leq l \leq 40$	
Gesammelte Reflexe	154809	
Unabhängige Reflexe	11836 [R(int) = 13,74 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27,50^\circ$	100,0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	11836 / 25 / 700	
Güte der Anpassung an F ²	1,022	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 6,19 %, wR2 = 14,81 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 11,78 %, wR2 = 18,40 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,889 e · Å ⁻³ und -0,650 e · Å ⁻³	

Tabelle C.28.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm²] in **tw_054a**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3903(1)	2311(1)	1322(1)	28(1)
P(1)	3843(1)	3361(1)	917(1)	28(1)
P(2)	5170(1)	2067(1)	1416(1)	29(1)
P(3)	2844(1)	1660(1)	1406(1)	28(1)
P(4)	4009(1)	1749(1)	730(1)	29(1)
C(1)	3921(2)	2370(2)	287(1)	32(1)
C(2)	4267(2)	3081(2)	407(1)	32(1)
C(1)	4941(2)	1305(2)	681(1)	34(1)
C(4)	5555(2)	1748(2)	907(1)	33(1)
C(5)	3253(2)	1088(2)	651(1)	33(1)
C(6)	2532(2)	1351(2)	880(1)	32(1)
C(11)	1480(3)	4255(2)	505(2)	40(1)
C(12)	2123(3)	4379(3)	254(2)	44(1)
C(13)	1549(2)	3878(2)	877(2)	39(1)
C(14)	2838(3)	4118(2)	380(1)	39(1)
C(15)	2264(2)	3611(2)	1000(2)	35(1)
C(16)	2910(2)	3722(2)	747(1)	32(1)
C(21)	5549(3)	4848(3)	1071(2)	46(1)
C(22)	5175(3)	5397(3)	1267(2)	49(1)
C(23)	5158(2)	4234(2)	959(1)	37(1)
C(24)	4402(3)	5344(2)	1360(2)	44(1)
C(25)	3996(3)	4732(2)	1254(1)	37(1)
C(26)	4372(2)	4173(2)	1045(1)	30(1)
C(11)	7058(3)	3358(3)	1562(2)	58(2)
C(12)	6576(3)	2793(3)	1449(2)	50(1)
C(13)	6777(3)	3900(3)	1809(2)	46(1)
C(14)	5533(2)	3348(2)	1819(1)	36(1)
C(15)	6021(3)	3894(2)	1937(2)	40(1)
C(16)	5809(2)	2791(2)	1573(1)	31(1)

C.2. Kristallographische Daten der PP_3 -Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
C(41)	5729(2)	729(2)	1701(1)	36(1)
C(42)	5825(3)	208(3)	2008(2)	43(1)
C(43)	5562(3)	310(3)	2420(2)	42(1)
C(44)	5191(3)	937(3)	2519(2)	43(1)
C(45)	5092(3)	1461(2)	2217(1)	38(1)
C(46)	5360(2)	1362(2)	1804(1)	30(1)
C(51)	1431(3)	2565(2)	2286(2)	43(1)
C(52)	724(3)	2545(3)	1630(2)	43(1)
C(53)	772(3)	2719(3)	2057(2)	45(1)
C(54)	1346(2)	2209(2)	1426(2)	39(1)
C(55)	2052(2)	2243(2)	2087(1)	36(1)
C(56)	2014(2)	2062(2)	1658(1)	32(1)
C(61)	3181(3)	-497(2)	2073(2)	42(1)
C(62)	2406(3)	535(2)	1949(1)	38(1)
C(63)	2512(3)	-131(2)	2130(2)	42(1)
C(64)	3778(3)	-201(2)	1833(2)	41(1)
C(65)	3679(2)	463(2)	1654(1)	35(1)
C(66)	2988(2)	833(2)	1701(1)	30(1)
O(81)	3838(2)	2618(2)	1909(1)	52(1)
C(82)	3591(3)	3190(3)	2050(2)	53(1)
O(83)	3665(4)	3505(4)	2381(2)	38(2)
O(8A)	3327(7)	3612(6)	1822(3)	39(3)
O(8B)	3652(9)	3191(8)	2443(3)	36(4)
P(10)	4077(1)	4250(1)	4289(1)	43(1)
F(11)	4807(1)	4583(2)	4057(1)	50(1)
F(12)	4501(2)	3504(2)	4302(1)	93(1)
F(13)	3695(2)	5022(2)	4294(1)	80(1)
F(14)	4444(2)	4408(2)	4739(1)	92(1)
F(15)	3700(2)	4102(2)	3845(1)	84(1)
F(16)	3352(2)	3920(2)	4522(1)	99(1)
C(101)	2711(4)	897(3)	3697(2)	47(2)
C(102)	2780(4)	1101(3)	4120(2)	54(2)
C(103)	3181(4)	1715(4)	4225(2)	56(3)
C(104)	3512(4)	2126(3)	3907(3)	78(4)
C(105)	3443(4)	1922(3)	3484(2)	74(4)
C(106)	3042(4)	1308(4)	3379(2)	58(3)
C(107)	3047(15)	1059(10)	2925(3)	208(13)
C(111)	3479(9)	2083(8)	3648(6)	74(10)
C(112)	3622(8)	2132(9)	3215(6)	83(9)
C(113)	3361(10)	1604(11)	2942(5)	220(40)
C(114)	2956(12)	1027(9)	3102(6)	85(10)
C(115)	2812(11)	978(7)	3536(6)	95(12)
C(116)	3074(9)	1506(9)	3809(5)	71(6)
C(117)	2950(20)	1434(17)	4281(5)	116(14)
C(121)	1812(2)	1929(2)	-200(1)	59(2)
C(122)	1490(2)	2510(1)	7(1)	61(2)
C(123)	876(2)	2413(2)	284(1)	63(2)
C(124)	584(2)	1735(2)	353(1)	62(2)
C(125)	906(2)	1155(1)	146(1)	62(2)
C(126)	1520(2)	1252(2)	-130(1)	62(2)
C(127)	546(5)	431(3)	166(3)	50(3)
C(128)	1828(7)	621(4)	-366(4)	87(9)
C(129)	-82(12)	1633(6)	650(8)	66(8)

C.2.6. Kristallographische Daten von [Hydrido-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]hexafluorophosphat (7)

Tabelle C.29.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **7 /**
[Ni(PP₃)H]PF₆ (fs01).

Identifizierungscode (Messcode)	fs01	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₃ F ₆ NiP ₅	
Masse der Formel	875,32 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	103(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1665,00(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1298,99(5) pm	$\beta = 90,050(2)^\circ$
	c = 1871,50(7) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4,0477(3) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,436 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,735 mm ⁻¹	
F(000)	1808	
Größe des Kristalls	0,23 mm × 0,19 mm × 0,10 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	2,18° – 32,50°	
Indexbereich	–25 ≤ h ≤ 25, –19 ≤ k ≤ 19, –28 ≤ l ≤ 27	
Gesammelte Reflexe	44882	
Unabhängige Reflexe	11751 [R(int) = 5,67 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 32,50^\circ$	86,0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9321 und 0,8468	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	11751 / 2 / 491	
Güte der Anpassung an F ²	0,929	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 5,12 %, wR2 = 10,16 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 7,92 %, wR2 = 11,23 %	
Absoluter Strukturparameter	0,00(1)	
Größte Differenzsignalspitze und -loch	0,573 e · Å ⁻³ und –0,314 e · Å ⁻³	

Tabelle C.30.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm²] in **fs01**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
P(1)	7104(1)	5495(1)	9344(1)	32(1)
P(2)	9036(1)	4216(1)	9995(1)	30(1)
P(3)	9147(1)	6509(1)	8764(1)	31(1)
P(4)	8383(1)	4432(1)	8496(1)	37(1)
C(1)	6777(3)	4367(3)	8812(2)	45(1)
C(2)	9411(3)	3306(2)	9315(2)	41(1)
C(3)	9011(3)	6123(3)	7820(2)	43(1)
C(4)	7346(3)	4262(3)	8173(2)	49(1)
C(5)	8774(3)	3159(3)	8752(2)	43(1)
C(6)	9013(3)	4949(3)	7775(2)	48(1)
C(10)	6703(2)	6610(2)	8864(2)	33(1)
C(11)	6147(2)	6565(3)	8303(2)	38(1)
C(12)	5886(2)	7458(3)	7969(2)	42(1)
C(13)	6181(2)	8414(3)	8183(2)	41(1)
C(14)	6719(2)	8472(3)	8742(2)	40(1)
C(15)	6991(2)	7575(3)	9083(2)	39(1)
C(20)	6464(2)	5489(3)	10 141(2)	39(1)
C(21)	5818(3)	4839(5)	10 204(3)	69(2)
C(22)	5357(4)	4853(7)	10 812(4)	99(2)
C(23)	5543(3)	5529(5)	11 369(3)	74(2)

Atome	x	y	z	U(eq)
C(24)	6190(3)	6195(3)	11 309(3)	54(1)
C(25)	6660(2)	6163(3)	10 693(2)	39(1)
C(30)	8439(2)	3408(2)	10 598(2)	32(1)
C(31)	7815(2)	3873(3)	10 972(2)	41(1)
C(32)	7373(3)	3308(3)	11 475(2)	48(1)
C(33)	7541(3)	2302(3)	11 595(2)	46(1)
C(34)	8171(4)	1818(3)	11 222(3)	61(1)
C(35)	8596(3)	2384(3)	10 731(2)	47(1)
C(40)	9903(2)	4484(2)	10 552(2)	34(1)
C(41)	9881(2)	5346(3)	10 998(2)	36(1)
C(42)	10 521(3)	5572(3)	11 435(2)	42(1)
C(43)	11 200(3)	4946(3)	11 440(2)	50(1)
C(44)	11 221(3)	4094(4)	10 994(3)	65(1)
C(45)	10 589(3)	3857(3)	10 562(3)	53(1)
C(50)	10 239(2)	6464(2)	8921(2)	37(1)
C(51)	10 510(2)	6674(3)	9619(2)	41(1)
C(52)	11 323(3)	6662(3)	9783(3)	50(1)
C(53)	11 886(2)	6439(3)	9270(3)	46(1)
C(54)	11 629(3)	6250(3)	8580(3)	51(1)
C(55)	10 815(3)	6261(3)	8399(2)	45(1)
C(60)	8993(2)	7906(2)	8759(2)	35(1)
C(61)	8877(2)	8407(2)	9408(2)	36(1)
C(62)	8807(3)	9476(3)	9424(3)	44(1)
C(63)	8842(3)	10 026(3)	8785(3)	52(1)
C(64)	8959(3)	9548(3)	8156(3)	59(1)
C(65)	9048(3)	8481(3)	8141(2)	53(1)
P(10)	8534(1)	8089(1)	11 660(1)	36(1)
F(1)	8622(2)	9255(2)	11 454(2)	62(1)
F(2)	9281(2)	7792(2)	11 161(2)	59(1)
F(3)	7779(2)	8352(3)	12 123(2)	91(1)
F(4)	7982(2)	7939(2)	10 962(2)	65(1)
F(5)	9103(2)	8267(3)	12 314(2)	85(1)
F(6)	8428(3)	6911(2)	11 857(2)	89(1)

C.2.7. Kristallographische Daten von [Nitrato-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan)nickel(II)]nitrat (16)

Tabelle C.31.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **16** / $[Ni(PP_3)(NO_3)]NO_3$ (**tw002**).

Identifizierungscode (Messcode)	tw002	
Empirische Formel	$(C_{42}H_{42}N_2NiO_6P_4) \cdot 2 \frac{1}{2} (C_3H_6O)$	
Masse der Formel	$998,58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/m$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1013,1(4) pm b = 3938(2) pm c = 1033,7(4) pm	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104,108(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4,00(1) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,365 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,689 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1714	
Größe des Kristalls	$0,50 \text{ mm} \times 0,17 \text{ mm} \times 0,05 \text{ mm}$	
Winkelbereich (θ) der Messung	$2,03^\circ - 25,00^\circ$	

Indexbereich	$-12 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 46, 0 \leq l \leq 12$
Gesammelte Reflexe ^d	24849
Unabhängige Reflexe	7153
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9%
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²
Messwerte / Einschr. / Parameter	7153 / 30 / 505
Güte der Anpassung an F ²	1,039
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 10,13 %, wR2 = 22,42 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 15,37 %, wR2 = 24,54 %
Größtes Differenzsignal und -loch	1,005 e · Å ⁻³ und -0,935 e · Å ⁻³

Tabelle C.32.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **tw002**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	7784(1)	6240(1)	4680(1)	40(1)
P(1)	5837(3)	6549(1)	4478(2)	57(1)
P(2)	8356(2)	5959(1)	6716(2)	33(1)
P(3)	9281(2)	6313(1)	3391(2)	37(1)
P(4)	8806(3)	6668(1)	5753(2)	51(1)
C(1)	6350(13)	6978(3)	4755(14)	92(4)
C(2)	8849(8)	6292(2)	7961(8)	42(2)
C(3)	10 728(10)	6554(3)	4370(9)	64(3)
C(4)	7477(14)	6988(2)	5928(11)	82(4)
C(5)	9693(9)	6548(2)	7432(8)	49(2)
C(6)	10 079(12)	6847(2)	5005(9)	66(3)
C(10)	4462(6)	6533(3)	2882(6)	84(4)
C(11)	3833(8)	6227(2)	2429(8)	120(6)
C(12)	2861(8)	6214(3)	1221(8)	136(7)
C(13)	2517(8)	6508(4)	467(6)	197(14)
C(14)	3146(10)	6814(3)	920(8)	169(11)
C(15)	4119(9)	6826(2)	2128(9)	132(7)
C(20)	4848(7)	6431(2)	5651(6)	30(2)
C(21)	4420(8)	6659(2)	6472(8)	40(2)
C(22)	3667(9)	6546(3)	7340(9)	57(3)
C(23)	3393(9)	6215(3)	7449(11)	66(3)
C(24)	3794(8)	5987(3)	6665(12)	65(3)
C(25)	4541(8)	6088(2)	5770(9)	46(2)
C(30)	7222(7)	5689(2)	7399(8)	37(2)
C(31)	6850(8)	5764(3)	8530(8)	64(3)
C(32)	6061(9)	5537(4)	9069(9)	78(4)
C(33)	5610(9)	5241(3)	8409(11)	72(4)
C(34)	5945(9)	5166(3)	7245(12)	62(3)
C(35)	6753(8)	5388(2)	6736(11)	59(3)
C(40)	9867(8)	5685(2)	6997(8)	38(2)
C(41)	10 705(9)	5630(3)	8270(9)	56(3)
C(42)	11 741(10)	5403(3)	8465(11)	64(3)
C(43)	11 969(8)	5220(2)	7427(13)	63(3)
C(44)	11 183(9)	5267(2)	6173(12)	67(3)
C(45)	10 128(8)	5504(2)	5946(10)	50(2)
C(50)	9995(7)	5948(2)	2753(7)	37(2)
C(51)	9244(8)	5759(2)	1726(7)	39(2)
C(52)	9757(10)	5467(2)	1289(8)	47(2)

^dDie Verfeinerung basiert auf einem geänderten HKL-Datensatz mit 7153 Reflexen, die mit Hilfe von SQUEEZE aus den Originaldaten erstellt wurden.

Atome	x	y	z	U(eq)
C(53)	10 985(12)	5351(3)	1894(12)	80(4)
C(54)	11 718(13)	5525(4)	2925(15)	130(7)
C(55)	11 255(10)	5818(4)	3393(13)	100(5)
C(60)	8667(9)	6583(2)	1930(8)	43(2)
C(61)	9578(12)	6773(3)	1398(9)	64(3)
C(62)	9134(18)	6983(3)	348(10)	86(4)
C(63)	7797(18)	7012(3)	-213(10)	85(5)
C(64)	6836(14)	6831(3)	277(10)	91(4)
C(65)	7298(10)	6611(3)	1359(9)	64(3)
N(20)	6450(30)	5733(3)	2794(9)	53(7)
O(21)	6989(11)	5787(3)	3991(9)	48(3)
O(22)	5890(20)	5456(3)	2446(16)	57(6)
O(23)	6467(10)	5956(3)	1950(9)	55(3)
N(30)	6500(20)	5685(3)	3270(20)	39(6)
O(31)	6667(15)	5998(3)	3301(13)	49(4)
O(32)	5600(30)	5556(5)	2370(20)	56(9)
O(33)	7350(20)	5501(3)	4020(20)	122(10)
N(51)	11 050(14)	7500	-1964(9)	55(3)
O(52)	11 608(10)	7774(2)	-1910(8)	101(3)
O(53)	9772(15)	7500	-2171(13)	116(5)

C.2.8. Kristallographische Daten von [tert-Butylisonitril-(tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}phosphan)nickel(II)]bishexafluorophosphat (2)

Tabelle C.33.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung 2 / [Ni(PP₃)(^tBuNC)](PF₆)₂ (tw001).

Identifizierungscode (Messcode)	tw001	
Empirische Formel	(C ₄₇ H ₅₁ F ₁₂ NNiP ₆) · (C ₃ H ₆ O)	
Masse der Formel	1160,50 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	103(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1251,30(6) pm b = 2788,8(1) pm c = 1647,50(9) pm	α = 90° β = 110,950(2)° γ = 90°
Volumen	5,3692(5) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,436 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,619 mm ⁻¹	
F(000)	2392	
Größe des Kristalls	0,53 mm × 0,41 mm × 0,36 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	2,54° – 24,99°	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -33 ≤ k ≤ 33, -19 ≤ l ≤ 19	
Gesammelte Reflexe	52801	
Unabhängige Reflexe	9437 [R(int) = 3,60 %]	
Vollständigkeit bis θ = 24,99°	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,8078 und 0,7350	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	9437 / 22 / 720	
Güte der Anpassung an F ²	1,020	
Letzte R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 4,64 %, wR2 = 11,46 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 6,56 %, wR2 = 13,04 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,519 e · Å ⁻³ und -0,476 e · Å ⁻³	

Tabelle C.34.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($U(\text{eq})$) [10^{-1} pm^2] in **tw001**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	5602(1)	1257(1)	7638(1)	34(1)
P(1)	7482(1)	1406(1)	8025(1)	39(1)
P(2)	4406(1)	1887(1)	7004(1)	36(1)
P(3)	4689(1)	550(1)	7526(1)	41(1)
P(4)	5650(1)	1109(1)	6355(1)	42(1)
C(1)	7974(3)	1126(1)	7214(2)	52(1)
C(2)	4612(3)	1988(1)	5965(2)	45(1)
C(3)	4309(3)	337(1)	6400(2)	53(1)
C(4)	7074(3)	1198(2)	6313(2)	55(1)
C(5)	4698(3)	1512(1)	5536(2)	49(1)
C(6)	5220(3)	492(1)	6039(2)	56(1)
C(10)	8457(3)	1168(1)	9053(2)	44(1)
C(11)	8297(3)	701(1)	9278(3)	60(1)
C(12)	9043(4)	500(2)	10 039(3)	73(1)
C(13)	9944(3)	761(2)	10 579(3)	69(1)
C(14)	10 116(3)	1222(2)	10 363(3)	67(1)
C(15)	9381(3)	1429(1)	9598(2)	56(1)
C(20)	7791(3)	2043(1)	8047(2)	44(1)
C(21)	8234(4)	2258(2)	7477(3)	67(1)
C(22)	8408(5)	2753(2)	7509(4)	91(2)
C(23)	8164(4)	3030(2)	8108(3)	79(1)
C(24)	7718(3)	2820(2)	8669(3)	64(1)
C(25)	7526(3)	2331(1)	8640(2)	53(1)
C(30)	4676(3)	2464(1)	7554(2)	42(1)
C(31)	4873(3)	2879(1)	7166(3)	54(1)
C(32)	5045(4)	3311(1)	7613(3)	68(1)
C(33)	5020(4)	3334(2)	8438(3)	72(1)
C(34)	4821(4)	2927(2)	8826(3)	67(1)
C(35)	4658(3)	2492(1)	8391(2)	53(1)
C(40)	2852(3)	1805(1)	6711(2)	41(1)
C(41)	2219(3)	2077(1)	7083(3)	57(1)
C(42)	1059(4)	1992(2)	6860(3)	76(1)
C(43)	521(3)	1643(2)	6275(3)	70(1)
C(44)	1135(3)	1366(2)	5914(3)	68(1)
C(45)	2297(3)	1445(1)	6132(2)	55(1)
C(50)	3368(3)	530(1)	7760(2)	50(1)
C(51)	3008(3)	909(1)	8129(2)	52(1)
C(52)	1988(3)	892(2)	8278(3)	67(1)
C(53)	1322(4)	489(2)	8050(4)	90(2)
C(54)	1668(4)	103(2)	7693(4)	106(2)
C(55)	2695(4)	120(2)	7548(4)	85(2)
C(60)	5544(3)	72(1)	8214(2)	45(1)
C(61)	5720(3)	82(1)	9098(2)	54(1)
C(62)	6429(3)	-249(2)	9661(3)	65(1)
C(63)	6960(4)	-599(2)	9344(3)	72(1)
C(64)	6783(4)	-613(2)	8476(3)	75(1)
C(65)	6081(3)	-279(1)	7906(3)	62(1)
C(70)	5754(3)	1349(1)	8784(2)	38(1)
N(71)	5929(2)	1396(1)	9510(2)	46(1)
C(72)	6202(3)	1464(2)	10 449(2)	56(1)
C(73)	5143(5)	1571(4)	10 590(4)	164(4)
C(74)	6761(9)	1019(3)	10 898(3)	187(5)
C(75)	7046(9)	1864(4)	10 715(4)	192(5)
P(10)	1907(1)	412(1)	3744(1)	89(1)
F(11)	3263(4)	452(3)	3957(5)	179(3)

Atome	x	y	z	U(eq)
F(12)	1995(7)	79(2)	2993(4)	138(2)
F(13)	1859(8)	805(2)	3009(4)	163(3)
F(14)	2046(7)	808(3)	4417(5)	172(4)
F(15)	1920(20)	231(9)	4649(9)	282(11)
F(16)	636(3)	512(2)	3419(5)	182(3)
F(11B)	2697(10)	63(4)	4443(6)	136(4)
F(12B)	1250(20)	-45(6)	3911(14)	170(8)
F(13B)	1451(17)	-118(3)	3481(15)	229(17)
F(14B)	2279(15)	917(4)	4015(16)	228(14)
F(15B)	878(17)	587(10)	2942(11)	57(6)
P(20)	2057(1)	2393(1)	9743(1)	81(1)
F(21)	1505(12)	2895(3)	9814(9)	166(4)
F(22)	1461(5)	2322(3)	10 428(4)	196(2)
F(23)	3214(4)	2530(3)	10 454(3)	212(3)
F(24)	2335(12)	2616(4)	8961(6)	130(4)
F(25)	2924(9)	2257(8)	9293(8)	168(6)
F(26)	933(4)	2248(3)	9035(3)	215(3)
F(21B)	1830(30)	2799(9)	9060(20)	224(17)
F(22B)	2358(13)	1940(4)	10 341(8)	127(5)
F(23B)	2030(20)	1838(3)	9693(19)	155(11)
F(24B)	2565(19)	1925(7)	9544(19)	181(12)
F(25B)	2227(17)	2926(4)	10 034(13)	112(6)
C(100)	6636(7)	1061(2)	3883(4)	105(2)
O(101)	6024(4)	886(2)	4226(3)	126(2)
C(102)	7906(7)	984(3)	4295(6)	141(3)
C(103)	6208(11)	1328(4)	3096(5)	207(5)

C.2.9. Kristallographische Daten von Di[[tris{2-(diphenylphosphano)ethyl}-phosphan]nickel(0)] (18)

Tabelle C.35.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **18** / [Ni(PP₃)₂ (is001).

Identifizierungscode (Messcode)	is001	
Empirische Formel	(C ₈₄ H ₈₄ Ni ₂ P ₈)	
Masse der Formel	1458,69 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P ₄ 2 ₁ 2	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1272,65(5) pm	α = 90°
	b = 1272,65(5) pm	β = 90°
	c = 4537,2(3) pm	γ = 90°
Volumen	7,3487(6) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,318 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,731 mm ⁻¹	
F(000)	3056	
Größe des Kristalls	0,29 mm × 0,24 mm × 0,19 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	2,63° – 28,00°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 15, -59 ≤ l ≤ 59	
Gesammelte Reflexe	49851	
Unabhängige Reflexe	8714 [R(int) = 7,70 %]	
Vollständigkeit bis θ = 28,00°	99,1 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	8714 / 0 / 424	

Güte der Anpassung an F^2	0,864
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 3,91 %, wR2 = 5,19 %
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 6,13 %, wR2 = 5,54 %
Absoluter Strukturparameter (FLACK)	0,01(1)
Größtes Differenzsignal und -loch	0,870 e · Å ⁻³ und -0,573 e · Å ⁻³

Tabelle C.36.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10^{-1} pm²] in **is001**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6032(1)	5042(1)	633(1)	17(1)
P(1)	6202(1)	6106(1)	1002(1)	18(1)
P(2)	5211(1)	3586(1)	725(1)	19(1)
P(3)	7374(1)	4848(1)	348(1)	17(1)
P(4)	4561(1)	5778(1)	521(1)	17(1)
C(1)	3841(2)	3976(2)	808(1)	21(1)
C(2)	3473(2)	4844(2)	595(1)	21(1)
C(3)	4838(2)	6538(2)	1086(1)	21(1)
C(4)	4315(2)	6833(2)	793(1)	20(1)
C(8)	7172(2)	4905(2)	-55(1)	17(1)
C(9)	4124(2)	6362(2)	170(1)	18(1)
C(10)	5030(2)	2588(2)	433(1)	22(1)
C(11)	4095(2)	2445(2)	278(1)	28(1)
C(12)	4006(3)	1695(2)	56(1)	35(1)
C(13)	4860(3)	1074(2)	-13(1)	41(1)
C(14)	5785(3)	1196(2)	139(1)	43(1)
C(15)	5871(2)	1951(2)	359(1)	30(1)
C(20)	5471(2)	2698(2)	1039(1)	19(1)
C(21)	5026(2)	1704(2)	1064(1)	26(1)
C(22)	5238(2)	1072(2)	1306(1)	28(1)
C(23)	5885(2)	1433(2)	1529(1)	27(1)
C(24)	6323(2)	2418(2)	1508(1)	25(1)
C(25)	6125(2)	3041(2)	1263(1)	22(1)
C(30)	6754(2)	5788(2)	1367(1)	19(1)
C(31)	6158(2)	5444(2)	1605(1)	27(1)
C(32)	6638(2)	5118(2)	1863(1)	34(1)
C(33)	7710(3)	5137(2)	1893(1)	35(1)
C(34)	8319(2)	5481(2)	1659(1)	29(1)
C(35)	7849(2)	5800(2)	1399(1)	25(1)
C(40)	6758(2)	7438(2)	953(1)	16(1)
C(41)	6922(2)	8128(2)	1189(1)	19(1)
C(42)	7191(2)	9163(2)	1145(1)	23(1)
C(43)	7305(2)	9543(2)	861(1)	31(1)
C(44)	7166(2)	8875(2)	625(1)	31(1)
C(45)	6892(2)	7831(2)	669(1)	25(1)
C(50)	8110(2)	3601(2)	396(1)	19(1)
C(51)	8162(2)	3172(2)	678(1)	23(1)
C(52)	8665(2)	2233(2)	732(1)	29(1)
C(53)	9107(2)	1679(2)	501(1)	36(1)
C(54)	9063(2)	2088(2)	219(1)	36(1)
C(55)	8577(2)	3047(2)	167(1)	28(1)
C(60)	8462(2)	5797(2)	391(1)	18(1)
C(61)	9122(2)	5706(2)	634(1)	27(1)
C(62)	9908(2)	6435(2)	689(1)	35(1)
C(63)	10 032(2)	7289(2)	505(1)	34(1)
C(64)	9383(2)	7404(2)	264(1)	30(1)
C(65)	8611(2)	6659(2)	207(1)	23(1)

C.2.10. Kristallographische Daten von [Bis(tris{2-(diphenylphosphanoxy)ethyl}-phosphan)nickel(II)]ditetrafluorborat (22)

Tabelle C.37.: Parameter der Messung und Strukturverfeinerung von Verbindung **22** / [Ni(POP₃)₂](BF₄)₂ (**hm_03**).

Identifizierungscode (Messcode)	hm_03	
Empirische Formel	(C ₈₄ H ₈₄ B ₂ F ₈ NiO ₈ P ₈) · 5 (C ₄ H ₈ O)	
Masse der Formel	1067,92 g · mol ⁻¹	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 1526,1(3) pm	$\alpha = 86,100(3)^\circ$
	b = 1800,6(4) pm	$\beta = 83,829(3)^\circ$
	c = 2223,8(4) pm	$\gamma = 87,975(3)^\circ$
Volumen	6,06(1) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	0,933 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0,315 mm ⁻¹	
F(000)	1764	
Größe des Kristalls	0,32 mm × 0,05 mm × 0,03 mm	
Winkelbereich (θ) der Messung	1,51° – 25,00°	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 26$	
Gesammelte Reflexe ^e	67538	
Unabhängige Reflexe	21194 [R(int) = 12,8 %]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,3 %	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Max. und min. Transmission	0,9906 und 0,9058	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix der kleinsten Quadrate von F ²	
Messwerte / Einschr. / Parameter	21194 / 7 / 994	
Güte der Anpassung an F ²	1,004	
Letzte R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 10,71 %, wR2 = 28,83 %	
R Indizes (alle Messwerte)	R1 = 19,04 %, wR2 = 31,92 %	
Größtes Differenzsignal und -loch	0,825 e · Å ⁻³ und -0,634 e · Å ⁻³	

Tabelle C.38.: Atomkoordinaten [10⁴] und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (U(eq)) [10⁻¹ pm²] in **hm_03**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	8934(1)	6954(1)	3045(1)	39(1)
P(1)	8936(1)	8451(1)	3787(1)	48(1)
P(2)	7296(1)	8118(1)	2884(1)	51(1)
P(3)	7124(1)	6289(1)	3824(1)	59(1)
P(4)	5902(2)	8731(2)	1290(1)	84(1)
P(6)	9041(2)	6494(1)	1642(1)	47(1)
P(7)	10700(1)	7431(1)	2185(1)	37(1)
P(8)	10641(1)	5874(1)	3415(1)	40(1)
P(9)	12183(2)	9453(1)	2044(1)	63(1)
O(1)	8740(3)	7650(3)	3760(2)	42(1)
O(2)	8004(3)	7584(3)	2620(2)	46(1)
O(3)	7963(3)	6259(3)	3412(2)	52(1)
O(4)	5079(4)	8312(4)	1431(3)	105(3)

^eDie Verfeinerung basiert auf einem geänderten HKL-Datensatz mit 21194 Reflexen, die mit Hilfe von SQUEEZE aus den Originaldaten erstellt wurden.

C. Daten der Kristallstrukturen

Atome	x	y	z	U(eq)
O(6)	9110(3)	6299(3)	2300(2)	42(1)
O(7)	9965(3)	7590(2)	2669(2)	37(1)
O(8)	9814(3)	6324(3)	3518(2)	43(1)
O(9)	13047(4)	9206(3)	2256(3)	76(2)
C(1)	8701(5)	9002(4)	3117(4)	52(2)
C(2)	7702(5)	9011(4)	2973(3)	45(2)
C(3)	6710(5)	7821(5)	3611(3)	53(2)
C(4)	6348(6)	7015(5)	3619(4)	72(3)
C(5)	6434(5)	8289(5)	2381(4)	63(3)
C(6)	6773(6)	8371(5)	1710(3)	63(3)
C(10)	10085(6)	8607(5)	3849(4)	52(2)
C(11)	10641(6)	7966(5)	3894(3)	52(2)
C(12)	11553(5)	8057(5)	3914(3)	51(2)
C(13)	11896(7)	8763(6)	3882(4)	70(3)
C(14)	11315(7)	9369(5)	3859(4)	67(3)
C(15)	10402(6)	9297(5)	3850(4)	59(2)
C(20)	8276(5)	8830(5)	4424(4)	58(2)
C(21)	7909(6)	8344(6)	4898(4)	71(3)
C(22)	7415(7)	8616(8)	5381(4)	83(3)
C(23)	7279(7)	9370(9)	5419(5)	91(4)
C(24)	7622(7)	9866(6)	4950(5)	83(3)
C(25)	8152(6)	9619(5)	4456(4)	59(2)
C(30)	7323(5)	6401(5)	4596(4)	56(2)
C(31)	8193(6)	6279(5)	4756(4)	68(3)
C(32)	8387(7)	6344(6)	5339(4)	80(3)
C(33)	7705(7)	6509(6)	5768(5)	86(3)
C(34)	6863(7)	6645(6)	5638(4)	78(3)
C(35)	6665(6)	6585(5)	5039(4)	68(3)
C(40)	6533(7)	5459(6)	3825(4)	65(3)
C(41)	6866(7)	4936(6)	3450(5)	78(3)
C(42)	6526(7)	4219(6)	3427(5)	87(3)
C(43)	5753(10)	4092(10)	3825(7)	146(7)
C(44)	5264(14)	4742(10)	4199(7)	170(9)
C(45)	5752(7)	5352(7)	4164(4)	97(4)
C(50)	6219(7)	8766(6)	535(4)	78(3)
C(51)	7122(9)	8623(5)	262(4)	97(4)
C(52)	7423(10)	8647(6)	-353(5)	111(4)
C(53)	6631(12)	8862(9)	-706(6)	145(6)
C(54)	5733(10)	9037(10)	-490(6)	142(6)
C(55)	5586(8)	8948(7)	137(6)	108(4)
C(60)	5782(7)	9733(6)	1477(5)	85(4)
C(61)	6384(8)	10211(8)	1359(7)	121(5)
C(62)	6330(11)	10955(8)	1464(6)	146(7)
C(63)	5615(11)	11225(8)	1777(5)	121(5)
C(64)	4884(10)	10816(8)	1866(14)	292(19)
C(65)	4970(8)	10057(8)	1803(5)	105(4)
C(101)	9368(5)	7425(4)	1383(3)	44(2)
C(102)	10354(5)	7576(4)	1431(3)	42(2)
C(103)	11204(5)	6516(4)	2247(3)	47(2)
C(104)	11480(5)	6301(4)	2882(3)	35(2)
C(105)	11606(5)	8040(4)	2173(4)	47(2)
C(106)	11313(5)	8861(4)	2302(4)	47(2)
C(110)	7912(6)	6454(4)	1468(4)	56(2)
C(111)	7669(7)	6628(5)	887(4)	70(3)
C(112)	6809(9)	6641(7)	769(6)	107(4)
C(113)	6194(7)	6451(6)	1258(6)	90(4)
C(114)	6426(7)	6293(5)	1795(5)	78(3)
C(115)	7254(6)	6279(4)	1927(4)	63(3)
C(120)	9784(6)	5868(4)	1193(4)	56(2)

C.2. Kristallographische Daten der PP_3 -Komplexe

Atome	x	y	z	U(eq)
C(121)	10096(6)	6041(5)	581(4)	66(3)
C(122)	10680(8)	5580(5)	292(4)	78(3)
C(123)	10909(7)	4935(6)	549(5)	77(3)
C(124)	10600(8)	4760(5)	1148(5)	80(3)
C(125)	10019(6)	5211(4)	1457(4)	51(2)
C(130)	10415(6)	4986(4)	3168(4)	51(2)
C(131)	11077(6)	4484(5)	2910(4)	66(3)
C(132)	10872(7)	3820(5)	2727(5)	78(3)
C(133)	9971(7)	3612(5)	2773(4)	74(3)
C(134)	9312(6)	4111(5)	2991(4)	63(3)
C(135)	9563(6)	4785(4)	3158(4)	54(2)
C(140)	11154(6)	5747(4)	4112(4)	50(2)
C(141)	12035(7)	5543(7)	4131(5)	98(4)
C(142)	12414(9)	5472(7)	4656(7)	116(5)
C(143)	11869(8)	5630(5)	5196(5)	73(3)
C(144)	11024(7)	5811(5)	5192(4)	72(3)
C(145)	10660(6)	5896(6)	4633(4)	74(3)
C(155)	11031(6)	10659(5)	2292(5)	128(5)
C(154)	10822(7)	11340(6)	2539(5)	194(9)
C(153)	11472(10)	11732(4)	2763(5)	229(14)
C(152)	12331(9)	11443(5)	2739(5)	218(12)
C(151)	12540(6)	10762(5)	2492(5)	158(7)
C(150)	11890(7)	10370(4)	2269(4)	100(4)
C(160)	12220(7)	9475(5)	1260(5)	64(3)
C(161)	12946(7)	9268(5)	907(5)	73(3)
C(162)	12972(7)	9230(5)	278(6)	79(3)
C(163)	12237(7)	9378(6)	-5(5)	80(3)
C(164)	11488(9)	9591(6)	349(6)	97(4)
C(165)	11468(7)	9649(5)	972(5)	77(3)
B(200)	4017(12)	7465(10)	2810(8)	127(7)
B(210)	9043(8)	9687(7)	1346(5)	65(3)
F(201)	4670(3)	6982(3)	2690(3)	105(2)
F(202)	3274(4)	7283(3)	3084(3)	108(2)
F(203)	3956(4)	8035(4)	2292(3)	118(2)
F(204)	4393(7)	7968(5)	3284(4)	151(4)
F(205)	3440(19)	6913(14)	2292(10)	49(7)
F(211)	8247(5)	9964(6)	1573(4)	191(5)
F(212)	9435(4)	10201(4)	1005(3)	125(3)
F(213)	9491(3)	9324(4)	1767(2)	114(2)
F(214)	8896(9)	9145(5)	949(4)	214(6)

D. Berechnete Geometrien und Rechengskripte

D.1. Berechnete Geometrien des Systems [HRh(CO)₄]

Struktur A3: $-450,278\,326\,701 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
H	0,000 000	0,000 000	1,510 404
C	1,970 116	0,000 000	0,148 044
C	-0,984 152	-1,706 636	0,147 759
C	-0,984 152	1,706 636	0,147 759
O	-1,543 844	2,678 230	0,348 746
O	-1,543 844	-2,678 230	0,348 746
O	3,091 290	0,000 000	0,349 545

Struktur A4: $-563,682\,757\,097 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,007 479
C	1,960 759	0,000 000	-0,263 927
C	-0,980 379	1,698 067	-0,263 927
C	-0,980 379	-1,698 067	-0,263 927
O	0,000 000	0,000 000	3,140 621
O	-1,536 926	-2,662 033	-0,493 317
O	-1,536 926	2,662 033	-0,493 317
O	3,073 851	0,000 000	-0,493 317
H	-0,000 018	0,000 011	-1,586 750

Struktur B3: $-563,652\,743\,994 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	1,996 981
C	1,721 862	0,000 000	-1,002 390
C	-1,721 427	0,361 740	-0,945 053
O	0,014 620	0,030 204	3,135 013
O	2,706 869	0,067 637	-1,567 025
O	-2,691 945	0,601 160	-1,490 139
C	-0,200 278	-1,959 382	-0,124 145
H	-1,144 598	-2,244 346	0,379 804
O	0,540 853	-2,721 125	-0,638 708

Struktur B4: $-677,035\,998\,201 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	1,986 529
C	1,767 573	0,000 000	-0,965 943
C	-1,649 978	-0,411 236	-1,026 709
O	-0,009 069	-0,002 187	3,123 701
O	2,763 520	-0,025 000	-1,505 979
O	-2,599 582	-0,647 915	-1,605 919
C	0,207 159	-2,088 392	0,167 872
H	-0,631 891	-2,577 175	0,705 172
O	1,114 341	-2,736 891	-0,254 450
C	-0,223 060	2,021 440	-0,152 604
O	-0,352 278	3,143 034	-0,234 747

Struktur C3: $-564,836\,798\,45 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,084 629
O	0,940 538	0,000 000	2,817 108
H	-1,802 863	0,409 098	0,092 339
H	-1,804 154	-0,403 362	0,092 351
H	-1,034 361	-0,000 056	2,495 943
C	0,903 087	-1,740 929	0,157 973
C	0,909 487	1,736 896	0,158 968
C	-0,040 776	0,001 425	-2,037 412
O	1,487 942	-2,711 123	0,250 498
O	1,494 890	2,706 404	0,255 454
O	-0,013 894	0,004 551	-3,169 640

Struktur D3: $-564,839\,161\,275 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,091 711
O	0,999 441	0,000 000	2,752 139
H	-1,570 851	0,141 786	0,159 267
H	-0,424 317	-1,513 490	0,275 941
H	-0,990 529	0,001 920	2,583 380
C	1,955 092	-0,571 816	0,027 837
C	0,146 920	2,010 004	-0,014 999
C	-0,397 143	-0,353 661	-1,969 000
O	3,009 614	-0,971 152	0,082 425
O	0,137 660	3,141 074	0,026 243
O	-0,788 587	-0,652 528	-2,987 483

D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte

Struktur F3:			
$-564,865\ 273\ 773\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,070 018	-0,010 376	0,030 895
C	-1,969 633	0,638 197	-0,029 249
O	-2,267 967	0,630 285	1,358 204
H	-2,451 062	-0,272 321	1,636 103
H	-2,640 011	-0,000 091	-0,601 350
H	-2,083 183	1,660 624	-0,371 330
C	1,898 519	-0,593 116	0,492 956
C	-0,570 874	-1,737 530	-0,557 534
C	0,545 175	1,798 306	-0,500 653
O	2,944 674	-0,928 299	0,782 931
O	-0,923 619	-2,714 105	-1,028 106
O	0,822 454	2,817 564	-0,923 883

Struktur F3c:			
$-564,821\ 724\ 791\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,003 821
C	1,956 978	0,000 000	-0,355 258
C	-0,593 683	1,865 333	-0,351 143
O	-0,028 500	-0,038 129	3,138 993
O	3,051 965	-0,102 652	-0,647 127
O	-1,025 047	2,878 418	-0,638 079
H	-0,131 601	-0,178 530	-1,568 019
C	-1,155 679	-1,580 087	-0,039 422
H	-1,515 342	-2,071 341	0,873 164
O	-1,619 063	-2,213 569	-1,114 120
H	-2,172 461	-2,969 663	-0,873 990

Struktur F3m:			
$-564,871\ 420\ 986\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	1,938 228
C	1,893 953	0,000 000	-0,004 799
C	-0,095 988	0,004 342	-1,996 483
O	0,010 487	-0,001 645	3,070 386
O	3,034 969	0,001 183	0,007 017
O	-0,195 267	0,008 835	-3,119 607
O	-1,984 524	-0,004 102	-0,180 339
C	-2,906 516	0,034 421	0,877 285
H	-2,826 592	0,947 932	1,481 495
H	-3,916 542	0,013 301	0,454 161
H	-2,819 911	-0,826 765	1,553 523

Struktur G3:			
$-566,041\ 646\ 35\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,177 388	0,009 354	-0,291 623
C	-1,797 287	0,685 353	-0,861 130
O	-2,802 822	-0,292 025	-0,674 594
H	-2,652 697	-1,000 945	-1,306 519
H	-1,757 634	1,027 828	-1,891 676
H	-2,071 574	1,519 382	-0,221 246
C	2,045 904	-0,744 253	-0,274 568
C	0,477 713	1,726 172	0,709 353
C	-0,671 089	-1,161 175	1,134 925
O	3,076 678	-1,182 204	-0,444 968
O	0,615 952	2,752 990	1,167 840
O	-1,173 009	-1,864 653	1,863 983
H	-0,160 223	-1,063 789	-1,390 537
H	0,593 808	0,747 162	-1,616 540

Struktur G3m:			
$-566,029\ 307\ 375\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,170 069	-0,003 251	0,330 169
C	-0,071 631	1,810 564	-0,468 524
C	2,067 204	-0,023 808	-0,001 818
C	-0,123 895	-1,813 356	-0,473 509
O	-0,247 051	2,845 583	-0,897 278
O	3,180 280	-0,035 685	-0,230 106
O	-0,343 392	-2,839 832	-0,901 591
O	-1,814 662	0,010 308	0,769 650
C	-2,762 287	0,050 272	-0,257 352
H	-2,712 806	-0,811 091	-0,939 791
H	-3,752 504	0,037 661	0,212 444
H	-2,705 388	0,957 397	-0,877 202
H	0,332 727	0,403 747	2,005 896
H	0,327 112	-0,426 417	2,022 885

Struktur H3:			
$-566,041\ 817\ 567\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,163 445
C	1,297 434	0,000 000	2,725 478
H	1,709 464	-0,845 856	2,527 349
H	-0,584 559	-0,850 948	2,502 353
H	-0,473 210	0,915 426	2,507 397
C	-0,026 538	-0,524 604	-1,946 593
C	-1,385 857	1,447 749	-0,001 111
C	1,721 201	1,072 491	0,034 320
O	-0,063 924	-0,987 526	-2,979 726
O	-2,234 785	2,195 071	0,068 427
O	2,718 810	1,602 669	0,080 175
H	0,817 150	-1,344 719	0,260 528
H	-1,162 438	-1,059 537	0,198 147

Struktur H3m:			
$-566,030\ 563\ 289\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Rh	0,000 000	0,000 000	0,000 000
C	0,000 000	0,000 000	2,080 425
C	1,909 656	0,000 000	-0,236 545
C	-0,328 287	1,982 972	-0,535 451
O	0,060 570	-0,181 540	3,192 677
O	3,026 839	-0,064 345	-0,422 256
O	-0,470 731	2,998 338	-1,007 129
O	-2,006 418	-0,365 891	-0,030 993
C	-2,826 387	0,472 250	0,718 839
H	-2,786 577	1,531 982	0,410 853
H	-3,862 658	0,139 301	0,589 193
H	-2,614 588	0,454 501	1,802 492
H	0,127 452	-1,562 595	0,037 388
H	-0,065 281	-0,380 436	-1,519 979

D.2. Berechnete Geometrien des Systems $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$

Struktur A3: $-1488,169\,090\,52 E_h$				Struktur A4: $-1949,406\,716\,56 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]	Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,077 655	0,051 094	-0,606 381	H	-3,582 798	-1,374 256	-2,258 579
H	-0,229 356	0,494 957	1,075 725	H	-2,609 474	0,106 135	-2,352 705
Ir	3,539 571	-0,461 307	0,675 260	H	-3,449 892	-3,083 715	-0,201 421
C	-0,077 498	-0,342 376	0,396 497	P	-1,699 395	-1,444 132	-0,705 237
H	-0,974 268	-0,962 222	0,403 581	C	-3,040 400	-0,628 978	-1,676 516
P	1,389 771	-1,326 420	0,905 522	H	-2,049 205	-3,300 039	0,858 037
H	0,721 847	-1,339 978	3,256 739	C	-2,690 556	-2,562 451	0,382 397
H	1,509 403	-2,413 108	-1,283 211	H	1,568 962	0,753 007	-3,021 416
C	0,857 398	-2,097 405	2,487 962	H	2,779 819	-0,195 013	-2,162 640
C	1,338 923	-2,754 893	-0,263 401	H	-3,749 455	-0,131 765	-1,018 442
H	-0,083 542	-2,631 294	2,352 722	Ir	-0,015 404	0,000 961	-0,008 645
H	0,365 988	-3,245 163	-0,216 704	H	-3,179 970	-1,982 771	1,162 427
H	1,620 829	-2,796 025	2,825 556	C	2,371 424	0,802 933	-2,287 664
H	2,104 948	-3,484 164	-0,001 825	H	3,152 590	1,464 918	-2,662 869
P	3,374 142	1,343 972	1,906 690	P	1,694 534	1,447 791	-0,696 784
P	5,735 023	-0,259 655	-0,074 773	H	3,751 479	0,872 790	0,515 532
C	5,932 282	-1,627 359	-1,299 509	H	0,462 437	3,115 581	-1,978 435
H	6,946 149	-1,629 898	-1,701 025	C	3,228 160	1,795 473	0,274 688
H	5,748 010	-2,589 880	-0,823 432	C	1,261 082	3,158 313	-1,240 468
H	5,230 787	-1,499 761	-2,122 623	H	3,900 973	2,436 790	-0,294 904
C	7,144 121	-0,553 856	1,069 707	H	2,131 424	3,629 113	-1,697 661
H	6,979 223	-1,480 293	1,616 874	H	2,972 084	2,295 790	1,207 654
H	8,077 791	-0,627 625	0,511 573	H	0,937 210	3,775 787	-0,406 527
H	7,230 036	0,258 056	1,788 391	P	1,463 137	-1,673 491	0,696 455
C	6,267 145	1,215 167	-1,035 008	P	-1,465 238	1,670 731	0,705 112
H	7,261 223	1,059 489	-1,454 566	C	-2,309 076	2,908 534	-0,375 705
H	5,561 889	1,397 392	-1,843 748	H	-2,949 203	3,560 400	0,219 465
H	6,294 500	2,096 502	-0,396 230	H	-1,577 470	3,518 667	-0,898 593
C	2,801 072	2,810 622	0,962 322	H	-2,919 038	2,396 889	-1,117 917
H	3,494 985	3,025 861	0,152 796	C	-0,661 835	2,740 665	1,976 765
H	1,822 092	2,615 258	0,530 330	H	0,167 185	3,304 732	1,558 792
H	2,737 136	3,677 364	1,621 706	H	-1,386 685	3,440 160	2,394 067
C	4,910 723	1,933 192	2,720 501	H	-0,277 968	2,111 554	2,778 031
H	4,692 288	2,816 687	3,321 074	C	-2,890 980	1,054 678	1,704 073
H	5,309 184	1,154 263	3,367 531	H	-3,360 167	1,884 415	2,232 800
H	5,659 384	2,196 425	1,976 814	H	-3,641 301	0,588 524	1,070 534
C	2,214 996	1,271 451	3,328 544	H	-2,541 783	0,325 852	2,432 726
H	1,197 881	1,101 002	2,983 182	C	0,782 844	-3,310 540	1,209 648
H	2,503 233	0,465 558	4,000 564	H	-0,039 768	-3,158 556	1,905 252
H	2,243 051	2,215 557	3,873 374	H	0,422 554	-3,880 678	0,356 781
				H	1,559 504	-3,891 135	1,707 384
				C	2,172 662	-1,133 229	2,312 217
				H	2,852 301	-1,893 362	2,698 869
				H	2,708 867	-0,194 647	2,209 007
				H	1,363 759	-0,986 789	3,025 517
				C	2,966 398	-2,230 014	-0,223 920
				H	2,674 693	-2,678 131	-1,172 906
				H	3,630 280	-1,393 528	-0,429 289
				H	3,513 598	-2,970 110	0,360 321
				C	-1,054 002	-2,604 854	-1,986 407
				H	-0,272 398	-3,241 052	-1,581 443
				H	-1,856 400	-3,231 960	-2,375 155
				H	-0,630 528	-2,024 265	-2,804 451

D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte

Struktur A5: $-2410,589\ 288\ 0\ E_h$				Struktur B3: $-1601,601\ 136\ 60\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]	Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,000 000	0,000 000	0,000 000	H	-0,890 605	2,119 336	-2,403 080
H	0,000 000	0,000 000	1,764 821	H	0,869 843	2,139 916	-2,408 392
H	1,524 907	0,000 000	0,895 671	Ir	0,000 599	-0,324 798	-0,024 377
C	0,509 785	-0,380 260	0,885 322	C	-0,013 871	2,545 563	-1,920 127
H	-1,647 714	-1,942 768	-0,267 093	H	-0,026 673	3,629 071	-2,040 318
H	-1,878 179	-2,170 549	1,470 030	P	-0,002 255	2,098 130	-0,137 263
H	0,482 875	-1,940 324	-1,562 657	H	2,353 848	2,753 132	0,145 633
P	0,495 846	-2,229 482	0,860 885	H	-2,355 399	2,753 373	0,168 694
C	-1,315 006	-2,504 320	0,605 865	C	1,396 721	3,097 334	0,525 718
H	2,126 941	-2,216 814	-0,984 296	C	-1,395 134	3,092 714	0,545 424
C	1,090 964	-2,518 143	-0,866 758	H	1,264 184	4,139 147	0,234 669
H	2,830 797	-2,947 781	6,230 349	H	-1,263 488	4,137 207	0,263 826
H	4,289 176	-2,927 279	5,255 603	H	1,409 449	3,041 531	1,613 024
H	-1,537 680	-3,554 165	0,447 041	H	-1,400 329	3,026 021	1,632 187
Ir	1,579 306	-3,397 487	2,629 852	P	2,355 653	-0,496 534	0,193 548
H	1,017 183	-3,568 302	-1,126 235	P	-2,354 142	-0,499 797	0,193 533
C	3,535 986	-3,572 697	5,692 120	C	-3,424 239	0,260 277	-1,095 686
H	4,015 823	-4,243 308	6,405 079	H	-4,474 742	0,072 724	-0,873 021
P	2,684 344	-4,568 083	4,386 439	H	-3,267 963	1,333 412	-1,168 447
H	4,776 481	-5,233 166	3,279 191	H	-3,181 785	-0,185 683	-2,059 239
H	0,923 721	-5,127 140	5,991 873	C	-3,008 151	0,131 351	1,790 489
C	4,057 605	-5,720 801	3,928 695	H	-2,789 106	1,186 421	1,920 491
C	1,694 636	-5,687 807	5,475 487	H	-4,087 202	-0,016 570	1,836 431
H	4,568 378	-6,058 617	4,830 219	H	-2,540 725	-0,420 231	2,604 702
H	2,350 800	-6,146 712	6,215 226	C	-2,984 994	-2,224 030	0,202 147
H	3,670 215	-6,587 417	3,404 200	H	-4,059 495	-2,221 912	0,382 307
H	1,213 140	-6,476 596	4,906 156	H	-2,788 739	-2,705 468	-0,753 739
P	0,414 087	-2,053 592	4,241 352	H	-2,493 871	-2,797 223	0,986 246
P	3,711 275	-2,687 598	1,771 895	C	2,986 948	-2,220 530	0,213 995
P	0,597 973	-5,456 018	1,872 534	H	2,496 603	-2,788 121	1,002 653
C	-1,052 219	-5,885 769	2,604 064	H	2,790 053	-2,709 023	-0,738 162
H	-1,429 998	-6,833 338	2,216 758	H	4,061 598	-2,216 733	0,393 176
H	-0,961 984	-5,955 153	3,686 849	C	3,012 313	0,146 193	1,784 809
H	-1,770 843	-5,099 473	2,379 908	H	4,090 802	-0,005 475	1,831 770
C	1,460 250	-7,084 516	2,106 489	H	2,797 547	1,203 230	1,905 716
H	1,671 359	-7,305 281	3,146 900	H	2,543 114	-0,396 649	2,603 859
H	0,828 650	-7,882 031	1,715 238	C	3,422 663	0,254 990	-1,103 172
H	2,396 471	-7,079 894	1,551 525	H	3,172 383	-0,190 934	-2,064 730
C	0,225 765	-5,759 964	0,077 059	H	3,271 430	1,328 847	-1,176 540
H	-0,259 752	-6,730 519	-0,026 235	H	4,473 406	0,062 200	-0,886 197
H	-0,426 828	-5,011 715	-0,358 338	C	0,002 154	-2,122 780	-0,515 020
H	1,158 078	-5,780 650	-0,484 877	O	0,003 051	-3,194 448	-0,924 404
C	1,235 571	-0,460 238	4,714 473				
H	0,647 041	0,099 629	5,443 149				
H	2,218 921	-0,665 990	5,132 648				
H	1,375 886	0,151 199	3,825 027				
C	-0,007 929	-2,695 957	5,932 852				
H	-0,512 188	-1,910 253	6,495 403				
H	-0,685 864	-3,542 918	5,841 278				
H	0,863 189	-3,006 035	6,499 228				
C	-1,298 962	-1,417 818	3,902 955				
H	-1,979 296	-2,256 128	3,762 351				
H	-1,638 891	-0,834 307	4,758 514				
H	-1,345 434	-0,781 277	3,025 964				
C	3,916 663	-1,046 165	0,924 454				
H	3,282 312	-0,937 055	0,051 690				
H	3,687 733	-0,243 712	1,624 031				
H	4,952 288	-0,938 465	0,601 856				
C	4,478 220	-3,788 830	0,488 907				
H	5,447 689	-3,411 177	0,159 947				
H	4,606 254	-4,790 102	0,896 649				
H	3,817 541	-3,865 616	-0,372 418				
C	5,186 507	-2,451 031	2,878 321				
H	4,993 942	-1,632 327	3,569 733				
H	5,442 259	-3,337 104	3,448 712				
H	6,047 367	-2,185 765	2,264 638				

D.2. Berechnete Geometrien des Systems $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$

Struktur B4: $-2062,803\ 825\ 72\ E_h$				Struktur C3: $-1602,828\ 611\ 64\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]	Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,016 536	0,021 231	0,015 405	P	0,000 000	0,000 000	0,000 000
H	0,009 721	0,005 519	1,788 916	P	0,000 000	0,000 000	3,634 408
H	1,542 894	0,010 235	0,923 343	C	0,938 406	0,000 000	5,206 419
C	0,521 863	-0,361 403	0,902 201	H	1,864 239	0,556 448	5,075 712
H	-1,748 845	-1,990 079	-0,011 010	H	0,349 306	0,456 238	6,001 805
H	-1,764 160	-2,234 353	1,747 056	H	1,187 926	-1,022 707	5,481 906
H	0,363 403	-2,063 876	-1,522 320	C	-0,489 990	1,760 103	3,468 672
P	0,506 901	-2,199 184	0,895 227	H	-0,994 002	2,093 904	4,375 498
C	-1,296 720	-2,541 269	0,813 384	H	0,399 765	2,367 185	3,311 570
H	2,046 532	-2,193 597	-1,010 214	H	-1,162 815	1,901 717	2,625 737
C	1,040 316	-2,563 563	-0,829 359	C	-1,562 244	-0,849 312	4,085 718
H	2,185 050	-1,451 066	5,970 050	H	-2,025 836	-0,362 480	4,943 532
H	3,817 277	-1,774 129	5,388 784	H	-2,261 091	-0,837 215	3,251 615
H	-1,480 807	-3,603 134	0,668 960	H	-1,350 525	-1,886 384	4,341 572
Ir	1,580 055	-3,169 216	2,796 485	C	-1,830 872	-0,031 231	0,177 650
H	1,020 332	-3,631 005	-1,030 459	H	-2,167 716	-1,061 056	0,288 452
C	2,966 939	-2,205 153	5,913 355	H	-2,143 176	0,529 899	1,055 214
H	3,271 476	-2,481 360	6,923 008	H	-2,307 351	0,402 717	-0,701 258
P	2,349 398	-3,679 941	5,006 925	C	0,186 351	-0,824 069	-1,634 703
H	4,650 550	-4,486 650	5,136 602	H	-0,444 150	-0,335 482	-2,377 563
H	0,157 341	-3,577 361	6,065 992	H	1,218 628	-0,781 216	-1,975 176
C	3,677 567	-4,903 939	5,375 215	H	-0,111 342	-1,868 573	-1,554 305
C	0,998 553	-4,265 647	6,109 541	C	0,350 684	1,758 334	-0,393 784
H	3,655 571	-5,130 987	6,441 076	H	1,402 974	1,874 486	-0,646 493
H	1,354 226	-4,332 137	7,137 667	H	-0,259 026	2,095 127	-1,231 869
H	3,545 408	-5,825 036	4,816 554	H	0,142 426	2,381 596	0,473 396
H	0,655 772	-5,249 579	5,795 719	Ir	1,268 459	-0,935 438	1,859 378
P	3,771 357	-3,015 094	1,775 338	O	-0,111 831	-3,685 116	1,855 729
P	0,817 169	-5,428 153	2,319 050	P	3,198 822	-1,596 243	0,649 118
C	-0,876 019	-5,816 262	2,948 245	C	4,589 808	-2,015 002	1,763 482
H	-1,153 382	-6,844 990	2,714 404	H	4,305 064	-2,847 021	2,404 419
H	-0,914 472	-5,673 853	4,026 169	H	5,471 991	-2,289 481	1,185 282
H	-1,603 949	-5,142 962	2,500 623	H	4,820 439	-1,157 856	2,392 711
C	1,754 354	-6,872 726	2,990 771	C	3,068 420	-3,085 467	-0,415 529
H	1,745 403	-6,863 289	4,078 378	H	4,033 431	-3,310 488	-0,869 358
H	1,301 340	-7,805 900	2,655 253	H	2,754 914	-3,937 269	0,186 162
H	2,788 023	-6,841 227	2,650 278	H	2,335 505	-2,932 453	-1,204 421
C	0,648 443	-5,990 281	0,565 169	C	3,940 720	-0,330 584	-0,452 593
H	0,284 492	-7,017 542	0,535 295	H	4,172 370	0,558 973	0,130 048
H	-0,057 988	-5,365 600	0,022 773	H	4,857 525	-0,714 367	-0,899 943
H	1,611 462	-5,946 102	0,060 149	H	3,254 534	-0,053 653	-1,249 901
C	4,197 608	-1,352 357	1,091 260	H	2,083 479	0,476 261	1,981 851
H	3,492 901	-1,053 057	0,319 380	C	0,387 768	-2,658 829	1,839 015
H	4,156 707	-0,614 672	1,891 043	H	2,190 483	-1,390 563	3,095 419
H	5,199 275	-1,358 639	0,660 499				
C	4,170 601	-4,110 673	0,340 144				
H	5,150 191	-3,871 157	-0,074 740				
H	4,175 992	-5,147 629	0,673 508				
H	3,423 750	-4,009 283	-0,442 352				
C	5,291 589	-3,308 876	2,779 090				
H	5,300 871	-2,675 573	3,663 623				
H	5,348 276	-4,350 647	3,084 399				
H	6,171 928	-3,077 637	2,179 505				
C	0,539 010	-1,916 704	3,725 421				
O	-0,117 304	-1,156 121	4,301 830				

D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte

Struktur D3: $-1602,777\ 300\ 08\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-1,195 175	3,791 552	-1,510 889
H	-2,147 495	2,299 791	-1,509 994
H	-0,671 739	2,401 129	-2,473 342
C	-1,137 788	2,703 523	-1,535 824
H	-2,715 464	-0,221 525	-2,454 637
H	-3,562 619	1,268 158	0,007 508
H	-3,895 056	-1,425 319	-1,908 599
H	-4,601 855	-0,117 854	0,364 092
C	-2,847 016	-1,128 885	-1,867 212
H	-0,996 527	3,925 687	1,232 593
H	1,101 752	4,154 895	-0,315 332
C	-3,609 424	0,306 910	0,514 653
H	-2,238 686	-1,917 439	-2,306 942
H	-1,933 911	2,446 285	1,507 246
P	-0,144 565	2,074 932	-0,117 279
H	-3,460 117	0,468 704	1,581 539
C	-0,934 154	2,844 427	1,353 688
H	1,912 858	2,844 744	-1,184 209
C	1,373 056	3,099 977	-0,274 186
P	-2,325 659	-0,843 559	-0,128 593
H	-3,837 037	-2,612 755	0,605 768
H	2,589 048	-0,059 953	-2,650 361
H	-0,334 238	2,620 432	2,234 589
H	2,022 270	2,939 746	0,583 136
Ir	-0,002 892	-0,357 172	-0,051 427
C	-2,772 184	-2,408 977	0,715 558
H	2,159 820	-1,769 002	-2,491 928
C	2,768 918	-0,967 913	-2,076 225
H	-2,198 000	-3,228 845	0,290 209
H	-2,539 113	-2,342 273	1,777 576
H	0,041 790	-1,975 446	-0,157 254
H	3,568 501	1,401 155	-0,315 174
H	3,820 382	-1,239 442	-2,169 836
H	-0,691 245	-0,935 984	2,398 010
P	2,329 444	-0,704 836	-0,311 631
C	0,159 979	-0,422 242	1,909 339
C	3,586 880	0,491 953	0,278 630
O	1,058 449	0,025 377	2,561 666
H	3,382 554	0,735 952	1,319 030
H	4,577 829	0,044 819	0,202 217
H	2,298 817	-3,093 943	0,124 562
C	2,873 319	-2,253 068	0,505 880
H	3,934 212	-2,424 204	0,325 286
H	2,705 708	-2,172 110	1,578 439

Struktur D4: $-2063,990\ 539\ 60\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
P	-2,334 647	-0,273 047	-0,722 574
P	-0,119 729	2,286 177	0,421 735
P	0,082 086	-1,123 022	1,843 696
C	-0,827 311	3,385 740	-0,877 281
H	-1,816 991	3,053 378	-1,178 487
H	-0,892 567	4,414 207	-0,522 278
H	-0,183 992	3,349 646	-1,754 746
C	-1,121 191	2,730 809	1,909 437
H	-0,627 055	2,357 384	2,805 261
H	-1,205 593	3,814 306	1,993 848
H	-2,118 380	2,305 373	1,861 680
C	1,401 121	3,252 244	0,821 166
H	2,027 020	3,355 565	-0,062 092
H	1,117 270	4,249 909	1,156 025
H	1,975 794	2,769 283	1,607 377
C	1,459 439	-0,617 817	2,964 613
H	1,453 211	0,460 143	3,118 216
H	1,359 950	-1,108 945	3,932 473
H	2,419 454	-0,899 947	2,537 128
C	-1,354 486	-0,858 105	2,971 580
H	-1,181 689	-1,370 275	3,917 950
H	-1,502 276	0,200 522	3,169 944
H	-2,263 075	-1,257 720	2,528 401
C	0,230 045	-2,953 606	1,896 593
H	0,234 380	-3,296 984	2,931 038
H	-0,594 960	-3,406 065	1,354 502
H	1,147 745	-3,273 247	1,408 372
C	-3,107 148	-1,881 962	-0,282 939
H	-2,490 756	-2,702 651	-0,634 946
H	-3,217 926	-1,965 830	0,795 889
H	-4,096 894	-1,938 523	-0,735 223
C	-2,725 418	-0,125 110	-2,510 531
H	-3,791 511	-0,270 174	-2,682 824
H	-2,428 983	0,856 386	-2,874 831
H	-2,169 676	-0,877 338	-3,067 161
H	-3,559 057	0,881 135	0,029 770
H	-3,357 126	1,916 191	-0,230 957
H	-4,553 270	0,623 322	-0,334 972
H	-3,556 160	0,781 527	1,113 286
Ir	0,025 072	-0,052 150	-0,359 929
H	-0,002 585	0,634 565	-1,817 009
O	-0,336 220	-2,935 338	-1,094 953
P	2,386 846	-0,146 739	-0,748 504
C	3,116 136	-1,831 227	-0,595 433
H	2,572 663	-2,549 563	-1,203 972
H	4,156 457	-1,809 837	-0,918 440
H	3,081 187	-2,164 173	0,440 389
C	2,796 506	0,300 975	-2,481 185
H	3,858 352	0,154 140	-2,677 834
H	2,217 779	-0,315 722	-3,166 097
H	2,536 974	1,342 779	-2,659 574
C	3,635 572	0,831 787	0,188 562
H	3,499 655	0,719 370	1,260 986
H	4,630 192	0,475 253	-0,078 272
H	3,570 892	1,885 255	-0,063 485
C	0,085 725	-1,845 678	-1,415 150
H	0,553 751	-1,778 906	-2,425 911

D.2. Berechnete Geometrien des Systems $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$

Struktur E3: $-1602,754\ 527\ 26\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-1,026 654	3,813 804	-1,400 158
H	-0,754 180	2,363 036	-2,384 387
H	-2,082 266	2,401 223	-1,225 510
C	-1,060 845	2,724 194	-1,404 205
H	-3,291 903	-0,362 684	-2,013 717
H	-4,327 622	-1,321 502	-0,939 654
H	-3,499 682	1,673 118	0,235 137
C	-3,296 492	-1,109 768	-1,221 623
H	1,476 026	3,955 188	-0,682 038
H	-0,311 899	4,042 522	1,222 687
H	-4,452 038	0,425 817	1,043 963
H	-2,838 547	-2,024 807	-1,590 431
C	-3,444 755	0,818 314	0,905 242
H	1,974 812	2,516 106	-1,582 859
C	1,643 923	2,880 619	-0,612 602
P	0,078 328	2,045 329	-0,130 446
H	-1,376 308	2,719 740	1,721 856
C	-0,368 106	2,968 559	1,400 216
H	-3,071 642	1,150 365	1,872 416
P	-2,359 084	-0,508 229	0,236 837
H	-0,763 299	-1,453 057	-2,361 947
H	2,426 851	2,702 651	0,120 726
H	0,321 314	2,708 479	2,201 996
H	-3,648 640	-2,061 369	1,604 127
C	0,029 806	-1,650 041	-1,635 224
Ir	0,005 382	-0,240 625	-0,038 406
H	1,023 624	-1,740 981	-2,085 582
C	-2,588 563	-1,839 926	1,479 399
H	3,601 532	0,891 506	-1,188 577
H	-2,062 324	-2,729 839	1,144 357
H	3,272 495	-0,643 597	-1,996 166
O	-0,236 015	-2,332 119	-0,560 719
H	-2,179 067	-1,526 351	2,438 684
C	3,548 344	-0,184 571	-1,048 225
P	2,312 000	-0,621 014	0,242 390
H	2,978 980	1,215 897	1,721 012
H	4,532 766	-0,550 394	-0,756 302
C	3,000 538	0,129 593	1,772 916
H	2,410 533	-0,187 956	2,631 434
H	2,317 514	-2,982 199	-0,361 682
C	2,631 447	-2,408 084	0,506 407
H	4,031 523	-0,192 883	1,918 664
H	2,057 862	-2,760 347	1,361 112
H	3,693 526	-2,571 030	0,688 372

Struktur E4: $-2063,966\ 042\ 33\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	1,756 656	-2,446 684	-2,307 002
H	3,500 766	-2,331 388	-1,957 255
H	2,441 895	0,034 866	-3,441 162
H	-2,674 696	-0,949 746	-2,792 680
C	2,498 086	-2,205 465	-1,549 245
O	-0,238 538	-0,991 633	-2,416 563
H	0,567 182	0,793 301	-3,146 332
H	2,377 812	-2,882 758	-0,708 750
H	-1,214 191	0,752 911	-2,968 290
C	-0,266 163	0,338 574	-2,616 401
H	-2,933 794	-2,043 489	-1,450 969
H	3,994 622	0,159 554	-2,610 738
H	-0,413 472	-3,616 807	-0,208 194
C	2,933 067	0,395 398	-2,541 437
C	-3,143 545	-1,041 831	-1,818 224
H	-4,220 949	-0,904 165	-1,904 979
H	2,812 215	1,474 170	-2,480 083
P	2,240 587	-0,453 324	-1,060 093
C	-0,900 740	-3,265 014	0,699 381
H	-1,953 585	-3,106 723	0,472 791
H	-0,823 040	-4,028 728	1,473 304
H	2,119 800	-2,730 066	1,305 394
H	4,531 373	-0,526 314	-0,258 381
H	-2,516 751	2,199 309	-2,091 029
Ir	-0,061 565	-0,008 850	-0,533 859
H	-4,140 622	1,603 568	-1,712 369
P	-2,460 227	0,201 239	-0,651 954
C	-3,145 270	1,786 088	-1,307 917
C	3,596 669	-0,139 426	0,147 069
P	-0,123 792	-1,684 229	1,246 291
C	1,426 541	-2,317 851	2,032 152
H	3,406 648	-0,621 543	1,100 713
H	1,172 015	-3,102 918	2,744 350
H	3,716 577	0,929 800	0,312 138
H	0,817 938	3,448 249	-1,152 838
H	-3,557 347	-1,065 428	1,136 141
H	-4,598 124	0,200 435	0,488 708
H	-3,235 267	2,513 737	-0,505 848
C	-3,578 305	-0,033 804	0,793 862
H	1,922 392	-1,514 595	2,574 025
H	2,319 848	2,797 437	-0,497 673
C	1,339 371	3,188 093	-0,233 459
P	0,360 917	1,924 370	0,685 946
H	-1,039 077	-2,225 372	3,448 237
C	-1,037 890	-1,337 251	2,815 994
H	-3,305 825	0,620 976	1,618 200
H	-2,063 373	-1,040 281	2,631 586
H	-1,555 713	3,413 511	0,422 620
H	1,474 335	4,086 480	0,369 284
H	2,258 607	1,278 411	2,112 571
C	-1,035 439	2,976 275	1,270 902
H	-0,541 471	-0,533 283	3,355 570
C	1,317 768	1,800 451	2,261 504
H	-1,741 277	2,394 837	1,860 567
H	0,735 775	1,257 670	3,004 049
H	-0,649 382	3,785 174	1,890 997
H	1,529 968	2,796 084	2,651 380

D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte

Struktur F3: $-1603,95676400 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,663 877	4,420 928	0,314 151
H	-1,492 718	3,734 437	1,590 365
H	1,644 034	3,187 097	1,112 231
H	-0,719 073	2,381 088	2,435 989
C	1,061 260	3,410 136	0,221 488
C	-1,296 847	2,662 843	1,556 677
H	1,712 548	3,370 593	-0,648 145
H	-1,442 313	4,078 402	-1,105 079
H	3,338 770	1,841 102	0,719 100
H	-2,244 095	2,132 176	1,594 270
P	-0,335 345	2,222 100	0,049 663
C	-1,265 471	3,025 275	-1,323 509
H	2,609 035	-0,307 148	2,476 345
C	3,529 644	1,134 687	-0,082 946
H	4,566 797	0,806 348	-0,015 287
H	3,382 257	1,632 601	-1,039 341
H	-0,680 326	2,952 986	-2,239 991
H	-2,221 279	2,536 563	-1,491 401
H	-2,495 331	-0,440 833	2,448 961
H	-3,549 749	1,259 047	0,164 847
C	2,872 200	-1,022 425	1,698 893
H	3,940 199	-1,232 145	1,749 953
H	0,073 744	-0,315 713	1,378 244
P	2,434 482	-0,332 140	0,063 437
H	2,306 502	-1,937 330	1,861 890
Ir	0,055 554	-0,202 014	-0,200 098
C	-2,604 132	-1,302 496	1,793 099
C	-3,609 544	0,323 898	-0,384 481
H	-1,885 626	-2,061 528	2,098 374
H	-3,615 647	-1,698 138	1,880 699
H	-4,564 742	-0,149 540	-0,157 376
H	-3,575 619	0,539 662	-1,451 450
P	-2,245 788	-0,825 197	0,063 857
H	0,464 537	0,010 781	-1,938 793
H	4,296 960	-1,536 672	-0,931 923
H	-0,352 050	-0,203 585	-1,954 591
C	3,227 658	-1,478 849	-1,133 105
H	3,080 899	-1,118 241	-2,150 551
C	0,289 796	-2,267 338	-0,311 105
O	0,409 157	-3,039 190	0,610 274
H	2,803 603	-2,476 611	-1,050 005
C	-2,733 683	-2,313 550	-0,895 865
H	0,292 824	-2,694 685	-1,344 176
H	-3,788 939	-2,525 401	-0,726 011
H	-2,149 358	-3,175 843	-0,584 661
H	-2,576 134	-2,146 342	-1,960 501

Struktur G3: $-1603,93397309 E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	1,560 606	-1,254 682	2,785 295
H	-1,375 692	-1,271 119	2,674 585
H	0,105 847	0,840 263	3,001 132
H	-2,437 103	-2,600 126	2,186 673
H	-0,560 136	2,476 262	3,112 915
H	-1,614 800	1,122 905	2,702 338
H	3,294 584	-1,259 803	2,427 219
H	-0,694 101	-2,701 902	1,896 645
C	-1,549 680	-2,028 889	1,914 411
H	2,411 081	0,267 509	2,486 300
C	-0,614 728	1,531 401	2,572 634
C	2,343 349	-0,779 103	2,196 915
H	1,421 195	-3,302 720	0,625 717
H	-3,351 886	0,391 709	1,116 307
H	-4,151 162	-1,146 895	0,771 921
H	3,173 426	-3,061 333	0,544 332
H	2,045 640	2,366 241	1,329 572
C	-3,402 164	-0,439 296	0,415 417
C	2,214 809	-2,739 503	0,137 163
H	-1,648 411	3,795 075	1,154 922
P	-1,764 520	-1,259 938	0,255 520
P	1,977 058	-0,933 126	0,397 906
P	-0,270 755	1,832 184	0,795 026
H	1,037 171	3,820 351	1,306 993
H	-2,995 121	-3,293 750	-0,313 718
C	1,236 519	2,872 889	0,807 431
H	4,379 307	-0,697 570	0,005 161
C	-1,582 081	3,046 041	0,366 024
H	-2,545 627	2,555 264	0,253 620
C	-2,184 390	-2,727 041	-0,770 688
H	-3,707 571	-0,053 312	-0,555 381
H	-1,315 743	-3,376 078	-0,870 022
H	2,192 428	-2,964 722	-0,928 023
C	3,478 544	-0,221 297	-0,382 147
H	3,525 401	0,848 895	-0,192 129
Ir	-0,030 934	-0,008 179	-0,648 701
H	1,538 230	3,047 608	-0,222 827
H	-1,337 785	3,549 460	-0,565 894
H	-2,495 463	-2,407 015	-1,763 918
H	3,426 591	-0,359 551	-1,460 488
H	0,425 534	-1,260 491	-1,757 635
H	-0,382 166	-0,984 084	-2,009 534
O	0,926 190	1,344 011	-1,976 379
H	-0,955 862	2,224 014	-2,108 361
C	-0,356 239	1,339 337	-2,314 615
H	-0,626 417	0,853 269	-3,254 783

D.2. Berechnete Geometrien des Systems $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$

Struktur Ht3: $-1603,955\ 637\ 76\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-0,000 959	4,033 561	1,174 530
H	0,877 331	2,701 850	1,955 667
C	-0,001 124	2,961 097	1,369 236
H	-0,880 292	2,701 961	1,954 643
H	1,253 877	3,838 263	-1,201 136
H	3,038 153	1,716 375	1,208 410
H	-1,254 269	3,837 710	-1,202 286
H	2,352 203	2,574 062	-0,648 486
H	2,621 173	0,515 679	2,434 421
C	1,398 545	2,760 306	-1,133 649
C	3,121 548	0,667 129	1,479 881
H	4,178 203	0,421 547	1,583 608
H	-3,038 703	1,716 557	1,206 859
P	-0,000 237	2,014 978	-0,203 628
H	-2,352 532	2,572 946	-0,650 782
C	-1,398 473	2,759 681	-1,134 969
H	-2,621 582	0,516 772	2,433 729
H	1,424 147	2,340 517	-2,137 087
C	-3,121 859	0,667 472	1,479 016
H	-4,178 460	0,421 679	1,582 766
H	0,000 003	-0,309 941	1,616 697
H	-1,422 886	2,339 893	-2,138 437
H	3,388 624	0,713 448	-1,668 451
P	2,342 283	-0,427 688	0,225 523
Ir	0,000 066	-0,238 732	-0,048 487
H	4,489 427	-0,478 248	-0,953 426
C	3,454 266	-0,279 854	-1,232 033
P	-2,342 168	-0,428 007	0,225 503
H	3,870 562	-2,078 001	1,145 112
H	2,222 956	-2,302 308	1,773 586
H	-3,388 311	0,711 590	-1,669 500
C	2,811 996	-2,079 031	0,887 092
H	0,000 168	-0,220 273	-1,722 659
H	-2,222 704	-2,301 391	1,775 003
C	-3,453 967	-0,281 379	-1,232 320
H	3,144 817	-0,998 554	-1,989 244
H	-4,489 158	-0,479 633	-0,953 726
H	-3,870 216	-2,078 064	1,145 916
C	-2,811 581	-2,078 983	0,888 181
H	2,639 636	-2,857 816	0,148 652
O	-0,000 071	-2,481 229	-0,205 907
H	-3,144 356	-1,000 640	-1,988 933
H	-2,638 762	-2,858 284	0,150 401
C	0,000 346	-3,107 756	-1,247 785
H	0,000 932	-2,596 998	-2,216 775
H	0,000 106	-4,203 408	-1,215 196

Struktur H3: $-1603,975\ 063\ 79\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-1,223 521	4,103 717	-0,361 928
H	-2,294 758	2,763 457	0,055 129
C	-1,408 699	3,040 040	-0,511 192
H	-1,593 461	2,865 166	-1,569 359
H	0,327 697	3,786 161	1,758 463
H	-3,275 811	1,070 695	1,239 665
H	1,290 950	4,010 812	-0,769 526
H	-3,097 870	1,192 995	-1,729 829
H	-0,493 774	2,337 628	2,392 361
H	-4,398 641	-0,288 463	1,056 032
H	-4,241 344	-0,157 011	-1,745 159
C	0,308 497	2,696 689	1,751 869
C	-3,349 995	-0,012 022	1,163 522
C	-3,185 075	0,110 674	-1,732 581
C	1,375 501	2,933 262	-0,908 735
P	0,056 618	2,076 820	0,044 643
H	1,275 745	2,707 570	-1,969 162
H	-2,958 543	-0,437 014	2,086 215
H	1,244 086	2,313 320	2,152 124
H	-2,710 199	-0,274 166	-2,633 504
H	2,361 738	2,621 280	-0,574 210
P	-2,368 387	-0,622 271	-0,263 520
H	-3,976 442	-2,445 103	-0,469 178
O	-0,057 528	-0,291 473	2,124 824
H	-0,000 700	-0,264 152	-1,677 938
Ir	-0,013 827	-0,376 518	-0,105 144
C	-2,890 992	-2,377 506	-0,399 750
H	3,332 265	1,159 341	0,995 313
H	2,978 369	0,895 779	-2,000 136
H	-2,557 168	-2,946 561	0,465 339
H	-2,446 108	-2,816 663	-1,290 671
H	-0,987 480	-2,107 355	1,921 321
C	-0,060 194	-1,532 562	1,855 590
H	3,042 753	-0,239 214	2,028 880
C	3,388 286	0,073 640	1,044 631
H	-0,030 711	-1,908 778	-0,583 155
P	2,334 395	-0,691 190	-0,252 068
C	3,102 291	-0,170 379	-1,834 425
H	2,619 772	-0,703 095	-2,652 259
H	0,856 136	-2,117 844	1,958 149
H	4,427 567	-0,229 560	0,919 196
H	4,165 657	-0,408 855	-1,832 633
C	2,840 626	-2,455 529	-0,179 396
H	2,566 843	-2,901 015	0,774 485
H	2,341 141	-3,007 105	-0,973 358
H	3,919 822	-2,540 489	-0,306 233

D. Berechnete Geometrien und Rechenskripte

Struktur I3: $-1603,966\ 436\ 68\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-1,041 904	3,990 270	-1,151 654
H	-1,983 809	2,516 854	-1,434 086
H	-0,408 869	2,714 436	-2,204 004
C	-0,979 035	2,911 844	-1,296 782
H	-2,644 229	-0,074 287	-2,561 243
H	-3,596 349	1,293 736	-0,094 236
H	-3,820 647	-1,318 022	-2,107 262
H	-4,626 366	-0,118 929	0,170 548
C	-2,779 167	-1,008 979	-2,018 757
C	-3,648 495	0,315 151	0,378 976
H	-1,135 022	3,828 729	1,572 961
H	-2,143 457	-1,767 108	-2,472 482
H	1,117 326	4,179 777	0,313 477
H	-2,130 435	2,363 718	1,568 106
H	-3,550 211	0,442 489	1,456 346
P	-0,157 734	2,101 483	0,141 266
C	-1,111 141	2,739 211	1,582 623
H	2,043 725	2,939 455	-0,541 355
P	-2,317 335	-0,791 252	-0,251 838
C	1,371 107	3,119 905	0,294 695
H	-3,848 933	-2,598 397	0,345 426
H	2,786 565	1,279 309	-1,977 023
H	-0,639 135	2,410 855	2,507 898
H	2,369 984	-0,220 895	-2,812 037
H	1,889 083	2,874 337	1,220 012
Ir	-0,011 025	-0,303 406	-0,108 088
C	-2,790 801	-2,394 402	0,507 710
C	2,925 293	0,200 060	-1,974 470
H	-2,196 541	-3,192 744	0,069 008
H	-2,604 384	-2,371 261	1,580 933
H	0,030 862	-1,903 938	-0,373 420
H	3,984 156	-0,017 644	-2,114 982
P	2,322 299	-0,535 981	-0,397 685
H	-0,857 180	-0,788 610	2,332 393
H	0,603 197	0,239 001	2,402 301
C	0,153 930	-0,641 206	1,948 417
H	3,416 380	1,192 266	0,948 408
H	2,336 661	-2,757 665	-1,375 908
C	3,488 293	0,111 262	0,864 899
C	2,868 352	-2,279 669	-0,555 916
O	0,988 210	-1,707 740	2,274 603
H	4,510 794	-0,151 085	0,593 398
H	0,551 170	-2,536 268	2,048 170
H	3,251 916	-0,339 108	1,827 061
H	3,941 171	-2,329 175	-0,741 237
H	2,639 221	-2,808 705	0,365 898

Struktur I4: $-2065,188\ 997\ 30\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-0,017 433	-0,025 965	-0,020 313
H	-0,029 848	-0,018 119	1,747 540
H	2,448 621	0,007 286	-0,553 906
C	-0,024 080	-0,658 067	0,867 422
H	-0,930 187	-1,257 453	0,853 905
H	2,844 684	0,240 365	1,162 014
H	0,991 155	-1,910 320	-1,534 082
C	2,744 473	-0,495 287	0,366 447
H	-1,656 736	-1,502 578	2,850 070
H	0,220 129	-0,131 278	4,400 715
H	3,709 693	-0,971 050	0,214 997
P	1,471 601	-1,732 545	0,848 986
C	1,208 255	-2,626 001	-0,741 188
H	-0,875 045	-0,879 546	5,579 224
C	0,088 003	-0,973 721	5,077 430
C	-1,511 524	-2,466 726	3,327 308
H	0,371 377	-3,317 073	-0,659 792
H	-2,273 670	-2,578 780	4,098 262
H	2,100 232	-3,184 650	-1,014 864
H	-1,646 793	-3,248 812	2,586 249
H	2,638 501	-1,403 041	3,158 945
H	0,876 684	-0,934 421	5,821 567
P	0,163 059	-2,544 162	4,114 445
H	4,653 518	-2,356 292	1,804 688
Ir	2,164 024	-2,900 448	2,794 324
H	-0,618 533	-4,796 464	1,018 484
H	3,787 102	-3,294 198	0,600 242
H	5,128 856	-1,409 675	4,183 780
H	3,028 861	-1,315 142	6,092 047
C	3,981 597	-3,205 888	1,672 992
H	-1,023 344	-3,480 395	6,045 548
C	-0,204 262	-3,814 946	5,409 035
H	2,005 293	-5,285 178	-0,265 132
C	-0,252 680	-5,500 788	1,762 844
H	-0,860 349	-5,402 358	2,659 403
C	5,246 838	-2,455 236	4,460 224
C	3,127 266	-2,384 332	6,266 962
H	2,199 492	-2,761 877	6,686 615
H	-0,503 197	-4,746 239	4,930 680
P	3,593 771	-3,228 176	4,694 270
H	5,795 730	-2,976 829	3,684 044
P	1,530 141	-5,186 075	2,135 062
H	0,661 293	-4,020 248	6,031 843
H	5,804 373	-2,515 657	5,394 309
H	-0,378 159	-6,511 706	1,375 407
O	4,662 051	-4,412 571	2,097 049
C	2,294 487	-5,869 076	0,604 295
H	3,919 401	-2,542 744	6,998 277
H	5,474 008	-4,505 614	1,585 227
H	3,375 016	-5,851 094	0,706 647
H	1,958 564	-6,895 366	0,457 963
H	1,411 881	-6,369 548	4,273 997
C	1,863 277	-6,568 539	3,304 558
C	4,049 706	-4,898 992	5,310 866
H	4,497 154	-5,463 589	4,498 065
H	3,172 811	-5,427 971	5,677 245
H	4,769 156	-4,806 191	6,124 469
H	1,457 191	-7,499 473	2,909 402
H	2,935 909	-6,679 324	3,433 684

D.2. Berechnete Geometrien des Systems $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$

Struktur J3: $-1603,955\ 653\ 12\ E_h$				Struktur J4: $-2065,185\ 759\ 27\ E_h$			
Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]	Atome	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,000 000	0,000 000	0,000 000	H	-1,448 286	3,941 140	1,247 681
H	0,000 000	0,000 000	1,768 820	H	-1,054 820	2,588 735	2,310 634
H	1,057 062	0,000 000	5,612 002	H	-1,222 069	-0,585 148	4,166 958
H	1,237 161	-0,187 069	3,860 345	H	-1,938 345	0,467 879	2,936 430
H	1,489 347	0,373 650	0,888 494	H	-2,363 005	2,432 178	1,137 241
C	0,406 787	0,488 296	0,885 732	C	-1,378 598	2,855 152	1,306 331
C	1,400 530	0,487 222	4,699 374	H	-3,824 573	0,876 527	0,623 331
H	-1,449 489	0,760 048	3,662 625	C	-1,438 080	-0,483 019	3,103 501
H	2,467 291	0,676 612	4,776 793	H	0,860 229	1,538 569	3,087 355
H	-1,432 365	0,906 902	5,421 649	H	-2,114 066	-1,284 509	2,814 340
H	-2,188 669	1,565 235	0,009 182	H	1,240 724	0,184 318	4,152 543
C	-1,259 537	1,442 788	4,488 438	H	0,963 245	4,248 636	0,846 433
H	-0,094 165	2,140 589	-1,560 971	H	-3,430 738	1,711 079	-0,889 057
H	-2,277 979	1,888 005	1,748 090	C	-3,656 356	0,744 767	-0,444 052
C	-1,863 355	2,235 709	0,804 633	H	-4,578 261	0,371 527	-0,890 087
P	-0,023 732	2,274 509	0,871 298	C	1,218 273	0,512 110	3,113 556
H	0,335 614	2,244 028	6,860 560	H	-0,755 640	4,224 843	-1,250 379
P	0,477 279	2,057 289	4,422 736	H	-3,151 007	-1,874 166	1,067 857
H	-1,964 488	2,268 228	4,424 706	H	1,823 349	2,804 548	1,399 249
H	1,499 927	2,660 179	-0,967 614	C	1,298 997	3,252 500	0,559 535
C	0,425 161	2,767 863	-0,836 493	P	-0,164 036	2,244 233	0,058 973
H	-2,257 828	3,228 367	0,595 612	H	0,781 369	-2,232 263	3,797 332
C	0,607 651	2,917 028	6,047 437	P	0,121 675	-0,596 157	2,121 255
H	1,620 140	3,278 483	6,210 535	H	2,232 886	0,492 016	2,720 321
H	0,164 400	3,808 837	-1,011 947	H	-1,632 105	2,793 286	-1,820 559
Ir	1,203 913	3,387 333	2,452 432	C	-0,675 282	3,157 323	-1,454 322
H	-0,065 717	3,773 126	6,064 554	H	-4,041 037	-2,133 419	-0,435 388
H	-1,228 907	5,367 071	0,314 358	C	-3,049 541	-1,979 958	-0,009 208
H	1,803 796	4,209 597	1,216 607	H	1,991 253	3,354 121	-0,270 145
H	3,271 241	2,670 678	4,943 493	C	0,729 877	-2,236 695	2,708 427
H	-2,507 453	4,292 139	2,835 725	P	-2,305 989	-0,474 197	-0,748 557
O	3,087 469	3,432 089	2,989 099	H	0,054 331	-3,025 875	2,391 192
H	0,317 481	6,217 915	0,440 328	H	0,065 057	2,996 855	-2,235 761
P	-0,229 989	5,135 968	2,536 211	Ir	0,004 219	-0,055 293	-0,288 383
C	-0,611 225	5,989 328	0,958 703	H	-2,431 404	-2,843 211	-0,231 073
C	3,854 330	3,054 635	4,102 177	H	1,718 107	-2,453 426	2,311 250
C	-1,876 507	5,019 106	3,341 631	H	-3,472 254	-1,159 612	-2,777 419
H	4,424 354	3,920 079	4,452 459	C	-2,473 830	-0,789 456	-2,545 269
H	-1,765 081	4,724 869	4,383 072	H	-2,293 780	0,129 432	-3,099 970
H	-1,148 100	6,916 004	1,160 607	H	3,611 610	1,748 276	-0,178 928
H	4,572 794	2,285 904	3,801 970	H	-0,036 338	0,343 324	-1,837 850
H	-2,368 038	5,991 678	3,310 716	H	-0,518 802	-3,456 864	0,371 469
C	0,605 949	6,449 351	3,508 608	H	3,519 917	-0,812 600	1,208 012
H	0,794 170	6,106 547	4,524 304	O	-0,052 826	-2,024 423	-1,091 008
H	1,559 436	6,689 591	3,042 721	H	2,931 717	1,928 306	-1,807 883
H	-0,016 405	7,344 130	3,544 850	H	-1,725 893	-1,527 737	-2,822 912
				P	2,323 580	-0,235 141	-0,848 123
				C	3,399 827	1,234 393	-1,112 809
				C	0,190 732	-3,233 047	-0,439 092
				C	3,416 941	-1,259 701	0,221 007
				H	1,197 553	-3,320 713	-0,006 386
				H	3,006 231	-2,260 031	0,326 685
				H	4,342 958	0,900 386	-1,545 577
				H	0,093 751	-4,041 727	-1,172 993
				H	4,406 352	-1,335 534	-0,229 920
				C	2,457 630	-1,059 923	-2,478 068
				H	1,806 730	-1,928 845	-2,484 913
				H	2,119 947	-0,371 507	-3,251 080
				H	3,490 888	-1,343 578	-2,674 901

D.3. Quellcode vom Skript „gauSub“

```

1 #!/bin/bash
2 #####
3 # #
4 # Script for running Gaussian-Jobs with SGE #
5 # Author: thorsten.werner @ chemie.uni-hamburg.de #
6 # Modified: 2011-09-22 #
7 # #
8 #####
9
10 numproc=$1 ; [ 0 = $ ] || shift
11 filename=$1 ; [ 0 = $ ] || shift
12 debug=$1 ; [ 0 = $ ] || shift
13
14 #####
15 # Check input for correct data and missing parameters #
16 #####
17 #### Check for input! ####
18 if [ -z "$filename" ] || [ -z "$numproc" ]
19 then
20     echo "====="
21     echo "_____gauSub09_"
22     echo "====="
23     echo "Please_enter_the_following_parameters:"
24     echo "  _the_number_of_cores"
25     echo "  _the_file_name_(should_be_.gjf_or_.com)"
26     echo "_____"
27     echo "Example:"
28     echo "_____gauSub09_8_3b.com_"
29     echo "  _This_submits_a_gaussian_calculation_of_"
30     echo "  _3b.com_on_8_processors."
31     echo "_____"
32     echo "  _You_may_not_set_\`%nproc\`_in_3b.com"
33     echo "====="
34     echo "  _"
35     exit 1
36 fi
37 #####
38 ### Check for Number of processors ###
39 ### Numproc <= 8
40 if [ $debug == "acc.q" ] && (( $numproc > 8 ))
41 then
42     echo "====="
43     echo "_____gauSub09_"
44     echo "====="
45     echo "  _The_number_of_cores_used_is_limited:"
46     echo "  _only_one_node_is_allowed"
47     echo "  _hyperthreading_is_not_allowed"

```

```

48  echo "_____ "
49  echo "%nproc=$numproc_is_not_allowed , "
50  echo "your_job_will_be_limited_to_8_cores!"
51  echo "===== "
52  echo " "
53  numproc=8
54  elif (( $numproc > 12 ))
55  then
56  echo "===== "
57  echo "_____gauSub09_ "
58  echo "===== "
59  echo "The_number_of_cores_used_is_limited: "
60  echo "only_one_node_is_allowed "
61  echo "hyperthreading_is_not_allowed "
62  echo "_____ "
63  echo "%nproc=$numproc_is_not_allowed , "
64  echo "your_job_will_be_limited_to_12_cores!"
65  echo "===== "
66  echo " "
67  numproc=12
68  fi
69  #####
70  #first change to current dir
71  cd 'pwd'
72  #test & set filenames
73  input=$filename
74  #####
75  #Gaussian input: .com or .gjf?
76  if [ $input != ${input%.com} ]
77  then
78  name="${input%.com}"
79  output="$name.log"
80  elif [ $input != ${input%.gjf} ]
81  then
82  name="${input%.gjf}"
83  output="$name.log"
84  else
85  echo "===== "
86  echo "_____ERROR_ "
87  echo "===== "
88  echo "Input_file_neither_ending_with_com_nor_gjf!"
89  echo "_____ "
90  echo "Please_enter_the_following_parameters: "
91  echo "the_number_of_cores "
92  echo "the_file_name_(should_be_.gjf_or_.com)"
93  echo "_____ "
94  echo "Example: "
95  echo "_____gauSub09_8_3b.com_ "
96  echo "This_submits_a_gaussian_calulation_of_"

```

```
97     echo "_3b.com_on_8_processors ."
98     echo "===== "
99     exit 1
100 fi
101 #####
102
103
104 #####
105 # Now build input file and convert it to the right format #
106 #####
107 # Check for input file #
108 #####
109 if test ! -s "$input"
110 then
111     echo "===== "
112     echo "          ERROR_"
113     echo "===== "
114     echo "          Gaussian_Input_NOT_FOUND!_"
115     echo "===== "
116     exit 1
117 fi
118 #####
119 # Build gaussian input file with nproc #
120 #####
121 # Starting message! #
122 #####
123 echo "===== "
124 echo "          gauSub09_"
125 echo "===== "
126 echo "Your_input-file_is_generated..._"
127 #####
128 # Moving input to backup, adding "%nproc", convert. to unix#
129 #####
130 mv $input $input.bak
131 if [ $numproc != "1" ]
132 then
133     cat > $input <<EOF
134     %nproc=$numproc
135     EOF
136 fi
137 'sed '/%[nN][pP][rR][oO][cC]=/ d' $input.bak >> $input '
138 #sed '/%[nN][pP][rR][oO][cC]=/ d' $input
139 # convert to unix file format
140 # must be done before %chk
141 dos2unix $input
142 rm $input.bak
143 echo "_____ "
144 #####
145
```



```

146
147 #####
148 # Build job-script with given parameters #
149 #####
150 #### get working system via third-variable // debug ####
151 checkpoint='echo "$debug" | grep '\.q@[0-9]*''
152 if [ "$checkpoint" != "" ]
153     then
154         queue=$checkpoint
155         queuname="$checkpoint_(ICC_/spec./Node_)"
156 elif [ "$debug" = "nehalem" ]
157     then
158         queue="nehalem.q"
159         queuname="nehalem.q_(ICC_/Nehalem_)"
160 elif [ "$debug" = "s7z" ]
161     then
162         queue=""
163         queuname="manual_job_(Snowwhite_/7_Dwarves_)"
164 else
165         queue="acc.q"
166         queuname="acc.q_(ICC_/Standard_)"
167 fi
168 echo "_Submitting_your_job_to_$_queuname:_"
169 #### get checkpoint file ####
170 checkpoint='grep '%[cC][hH][kK]=' $input|cut -d '=' -f2'
171 #####
172 #### write script ####
173 if [ "$debug" = "s7z" ]
174     then
175     #### first manual script w/o SGE ###
176     cat > $name.qsub.sh <<EOF
177     #!/bin/bash
178     ## ## JOB QUEUE: $queuname ## ##
179     ## ## JOB EXECUTION ENVIRONMENT: gaussian_smp ## ##
180     ## ## AND number of processors: $numproc ## ##
181     echo "====="
182     echo "_____gauSub09_"
183     echo "====="
184     echo "_All_input_files_are_modified_and_written._"
185     echo "_Now_starting_to_run_the_job_on_the_node_"
186     echo "_____""
187     # source the Gaussian environment
188     export g09root="/opt/qc-local/lx24-amd64/gaussian"
189     . \${g09root}/g09/bsd/g09.profile
190     #### set dirs ####
191     sdir='\`pwd\`'
192     wdir=/scratch/\$USER/$name/
193     mkdir -p \$wdir
194     #### copy input ####

```

```
195 #move to workdir and copy files
196 cd \${wdir}
197 cp -f \${sdir}/${input} .
198 #copy checkpoint if available
199 if test -s "$checkpoint"
200     then
201     cp -f \${sdir}/${checkpoint} .
202 fi
203 ##### echo params #####
204 echo "Date_is_'date'"
205 echo "Submission_directory_is_'pwd'"
206 echo "Running_host_is_`${HOST}`"
207 echo "Gaussian_09_input_is_`${input}`"
208 echo "Gaussian_09_output_is_`${output}`"
209 echo "===== "
210 ##### start gaussian #####
211 g09 ${input} \${sdir}/${output}
212 ##### clean up #####
213 #make copy of current log file with `${HOST}`
214 cp \${sdir}/${output} \${sdir}/${output}.${HOST}
215 #copy checkpoint back
216 cp -f $checkpoint \${sdir}
217 rm -rf \${wdir}
218 echo "===== "
219 echo "Job_is_done,look_into_folder_for_results_"
220 echo "===== "
221 EOF
222
223 ### else ###
224 else
225 ##### second automatic script for sge
226 cat > $name.qsub.sh <<EOF
227 #!/bin/bash
228 #$ -S /bin/bash
229 ## ## JOB NAME ## ##
230 #$ -N $name-gauSub
231 #$ -o sgeoutput_`${JOB_ID}` -e sgeerror_`${JOB_ID}`
232 #$ -m e
233 ## ## JOB LIMITS ## ##
234 #$ -cwd
235 #$ -notify
236 #$ -v version=g09
237 #$ -p -1
238 #$ -A gaussian_smp
239 #$ -R y
240 ## ## JOB QUEUE: $queuenamename ## ##
241 #$ -q $queue
242 ## ## JOB EXECUTION ENVIRONMENT: gaussian_smp ## ##
243 ## ## AND number of processors: $numproc ## ##
```

```

244 # $ -pe gaussian_smp* $numproc
245 echo "===== "
246 echo "          gauSub09_"
247 echo "===== "
248 echo "  _All_input_files_are_modified_and_written_"
249 echo "  _The_scripts_will_be_submitted_to_SGE_via_"
250 echo "  _____qsub_$name.qsub.sh_"
251 echo "_____ "
252 # source the Gaussian environment
253 export g09root="/opt/qc-local/\$ARC/gaussian"
254 . \${g09root}/g09/bsd/g09.profile
255 # source SGE variables
256 export SGE_ROOT=/opt/qc/SGE
257 . /opt/qc/SGE/default/common/settings.sh
258 ##### set dirs #####
259 sdir=\`pwd\`
260 wdir=\$TMPDIR
261 ##### copy input #####
262 #move to workdir and copy files
263 cd \$wdir
264 cp -f \$sdir/$input .
265 #copy checkpoint if available
266 if test -s "$checkpoint"
267     then
268     cp -f \$sdir/$checkpoint .
269 fi
270 ##### echo params #####
271 echo "Date_is_`date`"
272 echo "Submission_directory_is_`pwd`"
273 echo "Running_host_is_`hostname`"
274 echo "Gaussian_09_input_is:_$input"
275 echo "Gaussian_09_output_is:_$output"
276 echo "_____ "
277 ##### create logfile and tail it /cfs/home ###
278 touch \$wdir/$name.\$JOB_ID.log
279 nohup \`tail -f \$wdir/$name.\$JOB_ID.log >>\$sdir/$output\` &
280 ##### start gaussian #####
281 g09 $input \$wdir/$name.\$JOB_ID.log
282 ##### clean up #####
283 #make copy of current log file with \$JOB_ID at /cfs/home
284 cp \$wdir/$name.\$JOB_ID.log \$sdir/$name.\$JOB_ID.log
285 #copy checkpoint back
286 cp -f $checkpoint \$sdir
287 rm -rf \$wdir
288 echo "===== "
289 echo "  _Job_is_done,_look_into_folder_for_results_"
290 echo "===== "
291 EOF
292 ### end if ###

```

```
293 fi
294 #####
295
296
297 #####
298 # submit script to SGE #
299 #####
300 if test ! -s "$name.qsub.sh"
301 then
302     echo "====="
303     echo "          ERROR_"
304     echo "====="
305     echo "_Script_for_Gaussian_on_SGE_not_found!_"
306     echo "====="
307     exit 1
308 fi
309 chmod +x $name.qsub.sh
310
311 if [ "$debug" = "s7z" ]
312 then
313     echo "_Your_job_script_has_been_prepared."
314     echo "_Please_transfer_the_files_to_the_machine"
315     echo "_and_start_the_script_manually"
316     echo "_____ "
317 elif [ "$debug" != "test" ]
318 then
319     qsub $name.qsub.sh
320     echo "_____ "
321
322 cat > $name.2.$queue.info <<EOF
323 Job $name submitted to $queue @ SGE.
324 EOF
325
326 else
327     echo "====="
328     echo "          DEVELOPMENT_MODE"
329     echo "====="
330     echo "_For_testing_this_script ,_automatic_submis-_"
331     echo "_sion_is_disabled ,_please_submit_manually"
332     echo "====="
333     echo "          qsub_$name.qsub.sh"
334     echo "====="
335 fi
336
337
338 echo "_Check_the_queue_( 'qstat ' )_and_your_output"
339 echo "_____ "
340 echo "_Please_take_a_look_at_our_wiki:"
341 echo "_http://quantix.chemie.uni-hamburg.de"
```

```

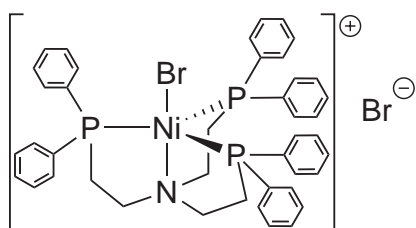
342 echo "===== "
343 #####
344
345
346 #exit 0

```

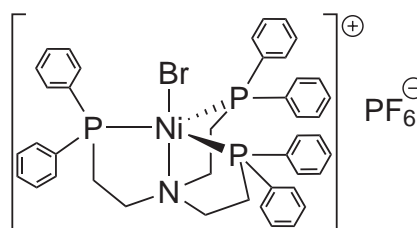
Z. 1	Dies ist ein <i>bash</i> -Skript
Z. 10 – 12	Einlesen der Parameter (maximal drei)
Z. 18 – 36	Parameter 1 & 2 auf Inhalt überprüfen (ggf. Fehlermeldung)
Z. 40 – 68	Parameter 1 auf Zahl kleiner acht / zwölf prüfen
Z. 71	Wechsle in das Verzeichnis von dem das Skript gestartet wurde
Z. 76 – 100	Parameter 2 auf Endung im GAUSSIAN-Eingabeformat prüfen
Z. 109 – 117	Aus Parameter 2 Dateiname extrahieren und prüfen
Z. 123 – 126	Ausgabe an Nutzer, dass Eingabedatei gefunden wurde
Z. 130 – 143	Eingabedatei sichern, ggf. \$nproc anpassen und zu UNIX umwandeln
Z. 151 – 168	Warteschlange der SGE aus Parameter 3 auslesen und festlegen
Z. 170	Checkpoint-Datei aus Eingabedatei auslesen
Z. 173 – 293	Warteschlange S7Z?: Bei <i>ja</i> weiter Z. 174, bei <i>nein</i> Z. 226
Z. 174 – 221	Jobskript für S7Z ohne SGE schreiben
Z. 226 – 291	Jobskript für SGE (ohne S7Z) schreiben
<hr/>	
Z. 226	Schreibe Jobskript mit nachfolgendem Inhalt
Z. 227 – 244	<i>bash</i> -Skript mit Parametern (#\$) für SGE
Z. 253 – 254	GAUSSIAN-Version festlegen und laden
Z. 256 – 257	SGE laden
Z. 259 – 260	Startverzeichnis (<i>sdir</i>) und Arbeitsverzeichnis (<i>wdir</i>) festlegen
Z. 263 – 264	In <i>wdir</i> wechseln, Eingabe- und ggf. Checkpointdatei kopieren
Z. 266 – 269	Sofern vorhanden Checkpointdatei kopieren
Z. 271 – 276	Informationen und Parameter ausgeben
Z. 278 – 279	Ausgabedatei anlegen und im Hintergrund an <i>sdir</i> schicken (Kopie)
Z. 281	GAUSSIAN starten mit Eingabe- und Ausgabedatei im <i>wdir</i>
Z. 284 – 286	Lokale Ausgabe- und Checkpointdatei aus <i>wdir</i> in <i>sdir</i> kopieren
Z. 287	Arbeitsverzeichnis (<i>wdir</i>) löschen
Z. 288 – 290	Informationen „Job erfolgreich“ ausgeben
<hr/>	
Z. 300 – 309	Erstellung des Jobskript prüfen und ausführbar machen
Z. 311 – 335	Wenn nicht S7Z oder Debug gewählt, dann Jobskript an SGE schicken.
Z. 338 – 342	Infonachricht an Benutzer ausgeben.

E. Übersicht der Verbindungen

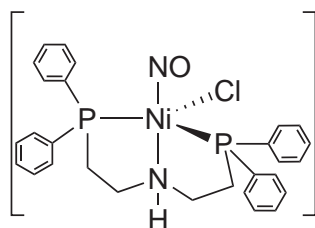
In der folgenden Verbindungsübersicht sind die dargestellten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet:



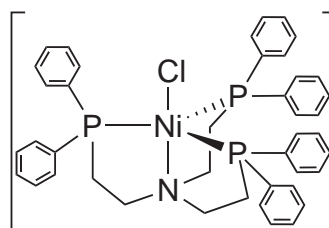
Verbindung 10
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}]\text{Br}$



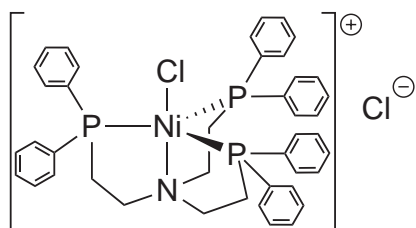
Verbindung 23
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Br}]\text{PF}_6$



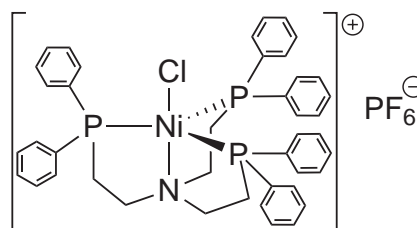
Verbindung 20
 $[\text{Ni}(\text{NP}_2)\text{Cl}(\text{NO})]$



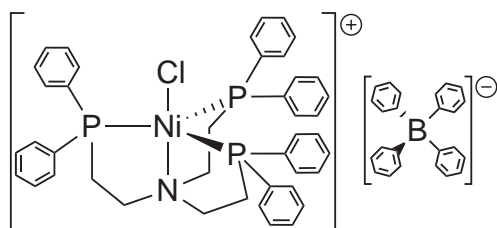
Verbindung 17
 $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NP}_3)\text{Cl}]$



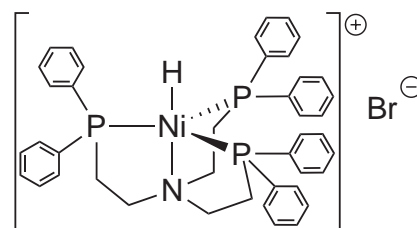
Verbindung 24
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}$



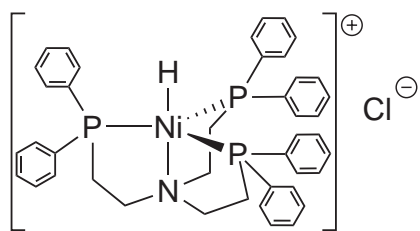
Verbindung 11
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$



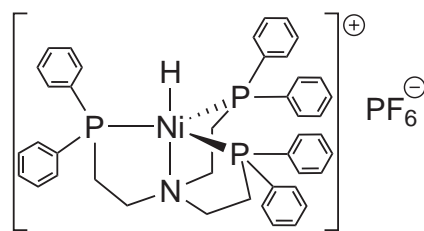
Verbindung 12
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$



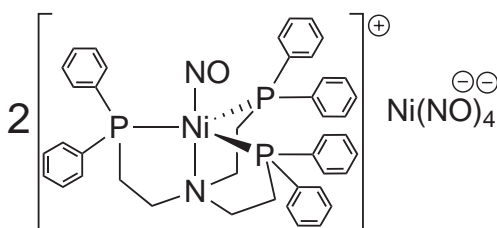
Verbindung 25
 $[\text{Ni}(\text{NP}_3)\text{H}]\text{Br}$



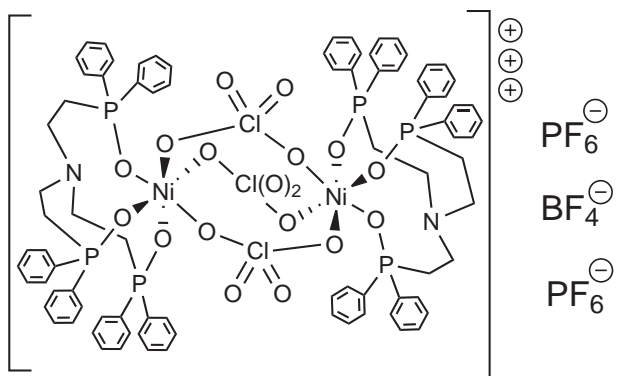
Verbindung 26
[Ni(NP₃)H]Cl



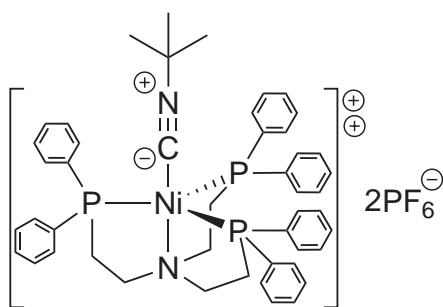
Verbindung 1
[Ni(NP₃)H]PF₆



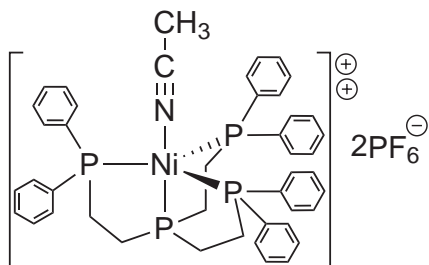
Verbindung 19
[Ni(NP₃)(NO)]₂[Ni(NO)₄]



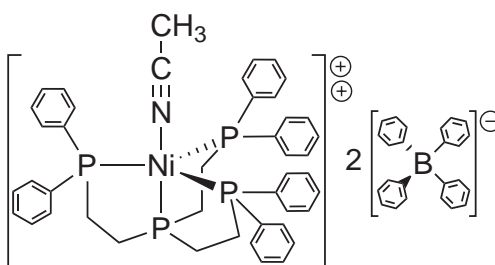
Verbindung 21
[Ni₂(NOP₃)₂μ(ClO₄)₃](PF₆)₂(BF₄)



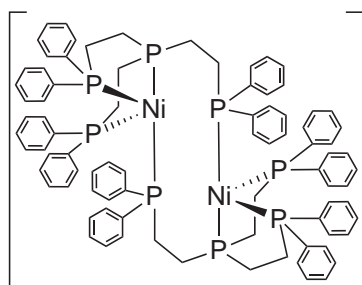
Verbindung 3
[Ni(NP₃)(^tBuNC)](PF₆)₂



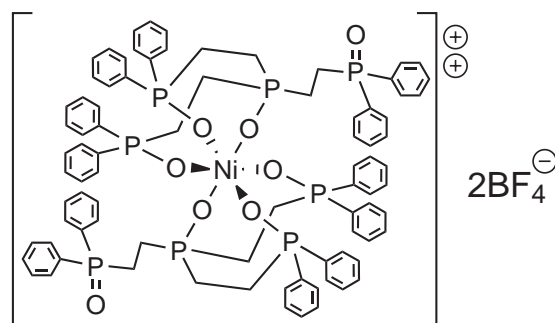
Verbindung 6
[Ni(PP₃)MeCN](PF₆)₂



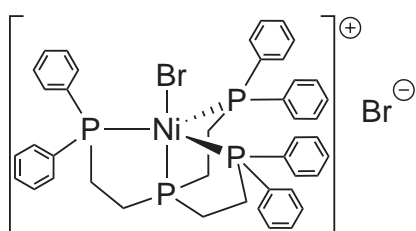
Verbindung 9
[Ni(PP₃)MeCN](BPh₄)₂



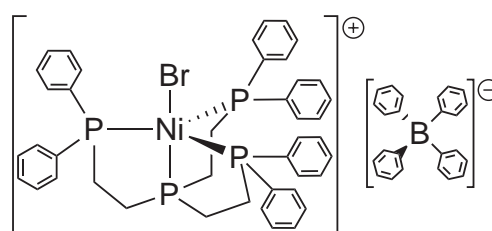
Verbindung 18
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)_2]_2$



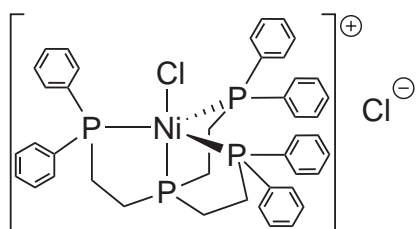
Verbindung 22
 $[\text{Ni}(\text{POP}_3)_2](\text{BF}_4)_2$



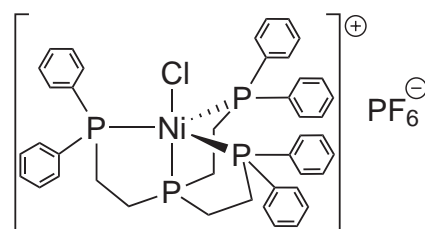
Verbindung 27
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Br}]\text{Br}$



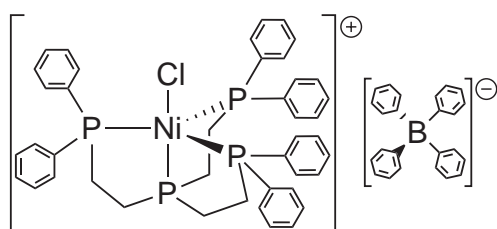
Verbindung 13
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Br}]\text{BPh}_4$



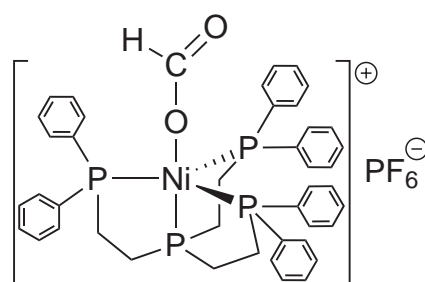
Verbindung 29
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$



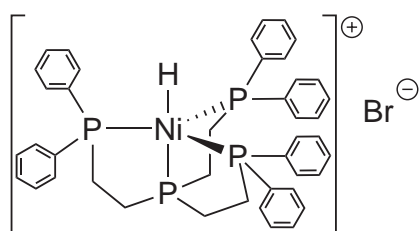
Verbindung 14
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$



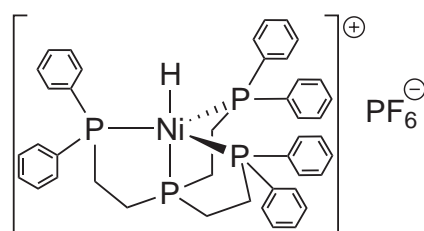
Verbindung 15
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)\text{Cl}]\text{BPh}_4$



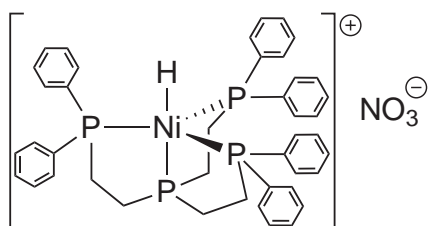
Verbindung 8
 $[\text{Ni}(\text{PP}_3)(\text{OCHO})]\text{PF}_6$



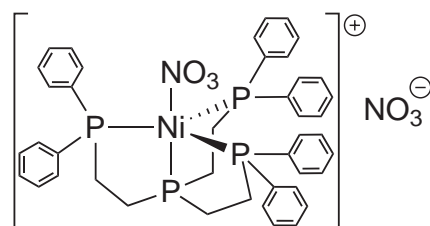
Verbindung 4
[Ni(PP₃)H]Br



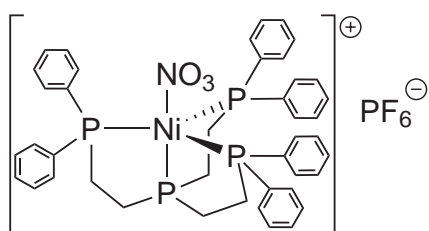
Verbindung 7
[Ni(PP₃)H]PF₆



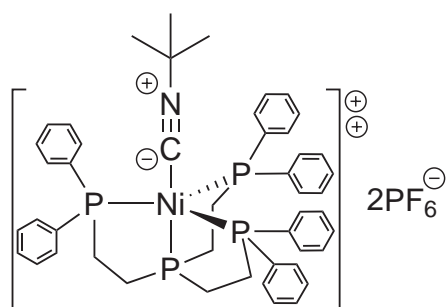
Verbindung 5
[Ni(PP₃)H]NO₃



Verbindung 16
[Ni(PP₃)(NO₃)]NO₃












Verbindung 30
[Ni(PP₃)(NO₃)]PF₆



Verbindung 2
[Ni(PP₃)(^tBuNC)](PF₆)₂

F. Gefahrenmerkmale relevanter Gefahrstoffe

Die Gefahrenmerkmale wurden dem Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung und dem Produktakatalog von SIGMAADLRICH entnommen.^[240,241]










Gefahrstoff	Symbol	H-, P- und EUH-Sätze
Aceton		H: 225-319-336 EUH066 P: 210-233-305+351+338
Acetonitril		H: 225-332-302-312-319 P: 210-305+351+338-403+235
Ameisensäure		H: 226-314 P: 260-280-301+330+331-305+351+338-309+310
Benzol		H: 225-350-340-372-304-319-315 P: 201-210-308+313-301+310-331-305+351+338-302+352
Benzophenon		H: 315-319-335-412 P: 261-264-273-280-302+352-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-362-403+233-405-501
Borsäureanhydrid		H: 360FD P: 201-308+313
<i>tert</i> -Butylisonitril		H: 225-330 P: 210-260-284-310
Calciumdihydrid		H: 260 P: 231+232-370+378-422
Chloroform		H: 351-302-373-315 P: 302+352-314

F. Gefahrenmerkmale relevanter Gefahrstoffe

Gefahrstoff	Symbol	H-, P- und EUH-Sätze
Dichlormethan		H: 351 P: 281-308+313
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon		H: 301 P: 301+310
Diethylether		H: 224-302-336 EUH019, EUH066 P: 210-240-403+235
Diphenylphosphan		H: 250-315-319-335 P: 210-222-261-264-280-302+334-302+352-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-362-370+378-403+233-405-422-501
Diwasserstoff		H: 220-280 P: 210-377-381-403
Ethanol		H: 225 P: 210
Ferrocenium-hexafluorophosphat		H: 315-319-335 P: 261-264-280-302+352-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-362-403+233-405-501
n-Hexan		H: 225-304-361-373-315-336-411 P: 210-240-273-301+310-331-302+352-403+235
Iod		H: 312-332-400 P: 261-273-280-302+352-304+340-312-332-363-391-501
Lithiumtriethylhydrido-borat 1,0 M in Tetrahydrofuran		H: 225-260-314-335 P: 210-223-231+232-261-370+378-422

Gefahrstoff	Symbol	H-, P- und EUH-Sätze
Kalium		H: 260–314 EUH014 P: 223–231+232–260–264–280–301+330+331–303+361+353–304+340–305+351+338–310–321–335+334–370+378–402+404–405–501
Kalium-Natrium-Legierungen		H: 225–314 EUH014 P: 210–233–240–241–252–243–260–264–280–301+330+331–203+361+353–304+340–305+351+338–310–321–370+378–403+235–405–501
Kaliumgraphit	Keine Sicherheitsdaten verfügbar.	
Kaliumhydrid 25 % in Paraffin		H: 225–314 EUH014 P: 210–233–240–241–242–243–260–264–280–301+330+331–303+361+353–304+340–305+351+338–310–321–370+378–403+235–405–501
Kalium- <i>tert</i> -butanolat		H: 261–302–314 EUH014 P: 280–301+330+331–305+351+338–309+310–402+404
Kaliumhexafluorophosphat		H: 314 P: 260–264–280–301+330+331–303+361+353–304+340–305+351+338–310–321–405–501
Kohlenstoffdioxid		H: 280 P: 403
Kohlenstoffmonoxid		H: 331–220–360D–372–280 P: 260–210–202–304+340–308+313–377–381–405–403

F. Gefahrenmerkmale relevanter Gefahrstoffe

Gefahrstoff	Symbol	H-, P- und EUH-Sätze
Magnesium (phlegmatisiert)		H: 228-251-261 P: 210-223-231+232-235+410-240-241-242-243-280-335+334-370+378-402+404-407-413-420-501
Methanol		H: 225-331-311-301-370 P: 210-233-280-302+352-309+ 310
Methylmagnesiumbromid 1,0 M in Diethylether		H: 226-260-314-335-412 P: 223-231+232-261-273-370+378-422
Natrium		H: 260-314 EUH014 P: 223-231+232-260-264-280-301+330+331-303+361+353-304+340-305+351+338-310-321-335+334-370+378-402+404-405-501
Natriumtetrahydridoborat		H: 260-301+311-314 P: 280-301+330+331-302+352-305+351+338-309+310-402+404
Natriumhydroxid		H: 314-290 P: 280-301+330+331-309+310-305+351+338
Nickel(II)bromid-Hexahydrat		H: 350i-341-360D-372-334-317-410 P: 201-273-280-281-301+310-302+352-304+341-308+313-342+311
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat		H: 350i-341-360D-301+331-372-315-317-334-410 P: 273-281-302+352-304+340-309+310
Nickel(II)nitrat-Hexahydrat		H: 350-341-360D-272-332-302-315-318-334-317-410 P: 201-221-281-302+352-304+341-305+351+338-308+313

Gefahrstoff	Symbol	H-, P- und EUH-Sätze
Nitrosoniumtetrafluoroborat		H: 314 P: 280-305+351+338-310
Phenyldiazonium-hexafluorophosphat	Keine Sicherheitsdaten verfügbar.	
Pyridin		H: 225-332-302-312 P: 210-233-302+352
Tetrahydrofuran		H: 225-319-335 EUH019 P: 210-233-243-305+351+338
Triethylamin		H: 225-331-311-302-314 P: 210-280-303+361+353-305+351+338-310-312
Tris(2-chlorethyl)amin	Keine Sicherheitsdaten verfügbar.	
Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin	Keine Sicherheitsdaten verfügbar.	
Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan		H: 312-332-302-319-335-315 P: 280-302+352-261-301+312-304+340-280-305+351+338
<i>n</i> -Butylammoniumhexafluorophosphat		H: 315-319-335 P: 261-264-280-302+352-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-362-403+233-405-501
Wasserstoffperoxid (30%)		H: 302-318 P: 280-305+351+338

G. Persönliches

Lebenslauf

Persönliches **Thorsten Werner**
geboren in Hamburg

Berufspraxis

10/2009 – 04/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg
Betreuung diverser Messgeräte und des HPC-Clusters

10/2008 – 09/2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg
Leitender Assistent im Chemie-Praktikum für Mediziner/Zahnmediziner

01/2006 – 09/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg
Assistent in der Grundausbildung von Chemikern

09/2000 – 02/2004 Werkstudent (*Handsets & Service Plans*) bei der arvato mobile GmbH

Bildungsweg

seit 01/2006 Promotionsstudium (Chemie) an der Universität Hamburg

14.12.2005 Diplom Chemie, Note *gut*

10/2000 – 12/2005 Studium der Chemie an der Universität Hamburg

07/1999 – 04/2000 Ableistung des Grundwehrdienstes in Cuxhaven und Hamburg

05/1994 – 06/1999 Gymnasium Rissen, Hamburg

11/1992 – 05/1994 Otto-Hahn-Gymnasium, Geesthacht

08/1990 – 11/1992 Gymnasium Osdorf, Hamburg

08/1986 – 06/1990 Grundschule Windmühlenweg, Hamburg

Sprachkenntnisse

Englisch fließend in Wort und Schrift (Klasse 5 – 12)

Französisch Grundkenntnisse (Klasse 7 – 10)

Latein Grundkenntnisse (Klasse 9 – 12), Latinum

Ehrenamtliches Engagement

- 07/2006 – 07/2011 Schatzmeister, Deutsche Tolkien Gesellschaft e.V., Köln
- 08/1995 – 06/2006 Jugendgruppenleiter einer Pfadfindergruppe und zeitweise Material- sowie Finanzwart im Stamm Elbe in Hamburg-Othmarschen

Publikationen

- Buch Marian Borschel, Svea Carsten, Moritz Herzog, Milena Kafka, Max Kumball, Helge Lange, Céline Schmidt, Benjamin Siepman, Maraike Tonzel, Frederik Welk, Mirko Welk, Thorsten Werner (Hrsg.)
Viele Pfade – Ein Geist: Logbuch der Stämme der Christuskirche Othmarschen, Christuskirche Othmarschen, Hamburg, **2008**
- Poster Timo P. Rieckborn, Thorsten Werner, Marc H. Prosenc
Homogen-katalysierte Reduktion von CO_x, Neujahrsempfang der Graduiertenschule C1-REM, Hamburg, Januar **2011**.
- Poster Hendrik B. Heyenn, Timo P. Rieckborn, Thorsten Werner, Marc H. Prosenc
Chemische Transformation von C₁-Bausteinen, Neujahrsempfang der Graduiertenschule C1-REM, Hamburg, Januar **2010**.
- Poster Thorsten Werner, Tabea Buban, Yvonne Cwielong, Jan-Peter Klöckner, Marc H. Prosenc
Where is the Electron? Electron Density Distribution in Penta-Coordinate Nickel Complexes, XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg (Sweden), Juni **2009**.
- Poster Jan-Peter Klöckner, Marc H. Prosenc, Thorsten Werner
Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung an Cobalt- und Nickelkomplexen, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2008, Warberg, September **2008**
- Poster Maike Dürkop, Marc H. Prosenc, Thorsten Werner
Energie Ressourcen: Untersuchungen zur Umwandlung von Kohlenmonoxid zu Methanol, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2006, Warnemünde, September **2006**
- Poster Maike Dürkop, Henning Henschel, Jan-Peter Klöckner, Marc H. Prosenc, Thorsten Werner
Energie Ressourcen: Untersuchungen zur Umwandlung von Methan zu Methanol, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2005, Warnemünde, September **2005**
- Vortrag Thorsten Werner, Jin He, Timo Rieckborn, Marc H. Prosenc
Hydrido-Nickel-Komplexe mit einem vierfach-koordinierenden Phosphinliganden, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2007, Bremen, September **2007**

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, Thorsten Werner, dass vorher keine weitere Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, den 10. Oktober 2011

Thorsten Werner

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Hamburg, den 10. Oktober 2011

Thorsten Werner