

Synthese von Hydrido-Platin-Komplexen und deren Anwendung in der C₁-Chemie

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Timo Paul Rieckborn

Hamburg 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum zwischen September 2007 und September 2011 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Marc H. Prosenc am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Marc H. Prosenc
2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Burger

Tag der Disputation: 18. November 2011

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Marc H. Prosenc möchte ich für die Überlassung des spannenden Forschungsthemas, den gewährten Freiraum zum wissenschaftlichen Arbeiten und die stete Unterstützung und Hilfestellung danken.

Ich möchte mich bei der Arbeitsgruppe für die angenehme, lockere Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bedanken. Insbesondere meinen Büro-Kollegen Emine, Hendrik, Jin und Maike sei für eine großartige Zeit mit zahlreichen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Gesprächen gedankt.

Meinen Forschungs-Praktikanten Annika Mergner, Benjamin Nörnberg, Katharina Höfler, Peter Bröge, Robert Bernin und Rosmirt Molina danke ich sehr herzlich für die motivierte Zusammenarbeit. Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Schwerpunkt-Praktikantinnen Elvira Huber und Emine Karakoc für ihr großes Engagement bedanken.

Prof. Dr. Ulrich Behrens sei ganz herzlich für die ausdauernde Unterstützung bei der Lösung zahlreicher Einkristallstrukturen gedankt.

Bei Prof. Dr. Peter Burger bedanke ich mich u.a. für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Isabelle Nevoigt und Cornelia Bretzke danke ich für die Messung der Einkristallstrukturen.

Für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren und die Erfüllung einiger Sonderwünsche bedanke ich mich bei dem Team der NMR-Abteilung. Insbesondere Herrn Dr. E. Haupt sei für die Hilfestellungen und einige Sondermessungen am Wochenende gedankt.

Dank gilt darüber hinaus den Service-Abteilungen der Massenspektrometrie und der Elementaranalytik sowie den Glasbläsern.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung und die freundliche Betreuung bedanke ich mich vielmals bei der Studienstiftung des deutschen Volkes.
Auch der Graduiertenschule C₁-REM danke ich für die Finanzierung.

Dem "Council for the Lindau Nobel Laureate Meetings" möchte ich für eine großartige Erfahrung danken, die mir stets in Erinnerung bleiben wird.

Dem BASF-Hochschulreferat danke ich für eine wunderbare Zeit in Ludwigs-
hafen und Kassel.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und Jutta für ihr Verständnis
und ihre Unterstützung in allen Belangen.

gewidmet meiner Familie und Jutta

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 ZIELSETZUNG	4
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
3.1 Hydrido-Platin-Komplexe - Darstellung und Charakterisierung	5
3.1.1 Hydrido-Platin-Komplexe als potentielle Katalysatoren für Hydrogenierungsreaktionen	5
3.1.2 Synthese der Komplexe	9
3.1.3 Zusammenfassung	113
3.2 Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid	116
3.2.1 Methanol als Energieträger der Zukunft	116
3.2.2 Stand der Forschung	120
3.2.3 Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen gegenüber CO	129
3.2.4 Zusammenfassung	208
3.3 Darstellung und Zersetzung von Ameisensäure	211
3.3.1 Ameisensäure - Ein interessanter Wasserstoffträger	211
3.3.2 Stand der Forschung zur Ameisensäure-Zersetzung	215
3.3.3 Stand der Forschung zur Darstellung von Ameisensäure	219
3.3.4 Hydrido-Platin-Komplexe als Katalysatoren	229
3.3.5 Untersuchungen zur Darstellung von Formiato-Platin-Komplexen	278
3.3.6 Zusammenfassung	288
4 ZUSAMMENFASSUNG	289
5 SUMMARY	294
6 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	299
6.1 Allgemeines	299
6.2 Verwendete Geräte	299
6.3 Verwendete Chemikalien	300
6.4 Synthesevorschriften	301
6.5 Reaktivitätsstudien	352

6.6 Quantenchemische Berechnungen.....	360
7 LITERATURVERZEICHNIS.....	362
8 ANHANG	376
8.1 NMR-Spektren	376
8.2 IR-Spektren.....	420
8.3 FAB-MS-Spektren.....	432
8.4 Kristallographische Daten	445
8.5 Gefahrstoffverzeichnis	510

ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
br	breit
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
d	Tag
DEPTQ	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
EXSY	Exchange Spectroscopy
FAB	Fast-Atom Bombardment
GG	Gleichgewicht
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zu Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
NP ₂	Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin
NP ₃	Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin
Nu	Nucleophil
o.a.	oben angegeben
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PP ₃	Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan
ppm	parts per million (10 ⁻⁶)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
u.a.	unter anderem
Vi	Vinyl
VT	Variable Temperatur
z.B.	zum Beispiel

1 EINLEITUNG

Die Erschließung neuer Energieressourcen und Energieträger ist ein aktuelles Thema von globaler gesellschaftlicher Bedeutung. Durch den jahrzehntelangen Verbrauch fossiler Ressourcen (Kohle, Erdöl und Erdgas) zur Energiegewinnung ist ein deutlicher Anstieg der Kohlenstoffdioxid (CO₂)-Konzentration in der Atmosphäre zu verzeichnen. Kohlenstoffdioxid ist ein Treibhausgas, das für das Einsetzen eines Klimawandels verantwortlich gemacht wird. Im Jahre 2008 betragen die weltweiten anthropogenen CO₂-Emissionen 29.4 Gigatonnen (Gt), zu denen allein Deutschland 804 Megatonnen (Mt) beitrug.^[1] Die aktuellen Prognosen der *International Energy Agency (IEA)* rechnen bis zum Jahre 2020 mit einem weiteren Emissionsanstieg auf 35.4 Gt CO₂, was einen Temperaturanstieg um 6 °C zur Folge hätte.^[1]

Aufgrund der unvorhersehbaren Folgen eines eintretenden Klimawandels, hat es sich die Weltgemeinschaft im Rahmen der UN-Klimakonferenz in Kopenhagen im Dezember 2009 zum Ziel gesetzt, einen globalen Temperaturanstieg von 2 °C nicht zu überschreiten. Um das „2 °C-Ziel“ zu erreichen, ist es erforderlich, dass die Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre auf 450 ppm CO₂-Äquivalente begrenzt wird („450-Szenario“).

Um den durch Schwellenländer wie China und Indien stark ansteigenden Weltenergiebedarf in Zukunft decken und die gesetzten Klimaziele erreichen zu können, ist es erforderlich, neue Energiequellen und -träger zu erschließen. Das Ziel ist es hierbei, die fossilen Energieträger (Kohle, Erdöl und Erdgas) möglichst vollständig durch erneuerbare Energien (Windkraft, Wasserkraft, Biomasse, Solarenergie und Geothermie) zu ersetzen.

Die Umstellung unserer Energiewirtschaft auf eine möglichst CO₂-emissionsarme Energieversorgung soll darüber hinaus von weiteren Maßnahmen zur Reduktion der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre begleitet werden. Durch *Carbon Capture and Storage (CCS)* soll CO₂, z.B. aus Emissionen von Kohlekraftwerken, abgeschieden und geologisch gespeichert werden. Das *Carbon Capture and Reuse (CCR)* hat eine Abscheidung und anschließende chemische Nutzung des Kohlenstoffdioxids zum Ziel.

Eine zukünftige Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien erfordert die Entwicklung neuer Energieträger/Energiespeicher.

Ein interessanter Lösungsansatz stellt hierbei die Nutzung von Methanol als Energieträger der Zukunft dar. Die Umstellung unserer auf fossilen Energieträgern basierenden Energiewirtschaft auf eine Methanol-Wirtschaft, wurde von *Olah et al.* intensiv diskutiert.^[2] Das zur Synthese von Methanol benötigte Synthesegas (eine Mischung aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoffgas) ist durch Umwandlung von Biomasse direkt zugänglich. Auf Basis von Methanol sind bereits funktionsfähige Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) entwickelt worden. Darüber hinaus kann Methanol direkt als Treibstoff für Otto-Motoren eingesetzt werden. Eine Umwandlung von Methanol in Alkane, Olefine und Aromaten (wichtige Ausgangsstoffe der Chemischen Industrie) ist über den „Methanol-to-Olefin (MTO)“- bzw. „Methanol-to-Gasoline (MTG)“-Prozess möglich.

Eine umfangreiche Nutzung von Methanol als Energieträger würde es jedoch erforderlich machen, die Synthese von Methanol effektiver zu gestalten. Ein wichtiger Ansatzpunkt ist hierbei die Entwicklung eines aktiveren Katalysatorsystems.

Ein weiteres häufig diskutiertes Szenario stellt die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger in den Mittelpunkt. Die beiden zentralen Probleme einer Wasserstoff-basierten Energiewirtschaft sind die Erzeugung und die Speicherung des Wasserstoffs. Derzeit wird der überwiegende Anteil des Wasserstoffs durch Steam-Reforming gewonnen. Hierbei werden fossile Ressourcen (hauptsächlich Erdgas und Erdöl) mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Diese Art der Erzeugung führt folglich weiterhin zu CO₂-Emissionen und zum Verbrauch fossiler Rohstoffe. Das zweite wichtige Problem ist die Speicherung des Wasserstoffs. Ein viel versprechender Ansatz stellt die chemische Speicherung von H₂ in Form von einfachen organischen Molekülen dar, die bei Bedarf durch Spaltung Wasserstoff freisetzen können. In diesem Zusammenhang ist Ameisensäure ein interessanter Wasserstoffträger, der bei Bedarf katalytisch zu H₂ und CO₂ zersetzt werden kann. Eine Darstellung von Ameisensäure durch Hydro-

genierung von CO₂ könnte darüber hinaus einen Beitrag zum *Carbon Capture and Reuse (CCR)* leisten. Für die Prozesse der Darstellung und Zersetzung von Ameisensäure gilt es daher, geeignete Katalysatoren zu entwickeln.

2 ZIELSETZUNG

Eine zukünftige Nutzung von Methanol als Energieträger und Ameisensäure als Wasserstoffspeicher macht die Entwicklung effektiver Katalysatorsysteme für die Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid bzw. für die Dehydrogenierung von Ameisensäure notwendig.

Als potentielle Katalysatoren sollten im Rahmen dieser Forschungsarbeit Hydrido-Platin-Komplexe synthetisiert und deren katalytische Aktivität untersucht werden. Hierbei war im Wesentlichen der Mechanismus der katalysierten Reaktion von Interesse, um mit Hilfe dieser Erkenntnisse den Katalysator gezielt optimieren zu können. Durch Variation des verwendeten Ligandensystems sollte der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität der Komplexe untersucht werden, um hierdurch mögliche Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufzuklären.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Hydrido-Platin-Komplexe - Darstellung und Charakterisierung

3.1.1 Hydrido-Platin-Komplexe als potentielle Katalysatoren für Hydrogenierungsreaktionen

Ziel dieser Forschungsarbeit war es, Hydrido-Platin-Komplexe unter Verwendung mehrzähliger Phosphan-Liganden zu synthetisieren und diese hinsichtlich ihrer katalytischen Eignung für die Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid bzw. für die Zersetzung von Ameisensäure zu untersuchen.

Platin ist ein Übergangsmetall der 10. Gruppe, dessen generelle katalytische Eignung für Hydrogenierungsreaktionen allgemein bekannt ist. In Form von Platindioxid (PtO_2) wird es als sog. *Adams-Katalysator* beispielsweise bei der Hydrogenierung von Olefinen eingesetzt.^[3-5]

Hydrido-Platin-Komplexe stellen in vielen katalytischen Reaktionen, wie z.B. der Hydroformylierung, der Hydrosilylierung, der Hydroaminierung und einer homogen-katalysierten Variante der *watergas shift reaction* wichtige Zwischenstufen im Reaktionsverlauf dar.^[6-10]

Tertiäre Phosphane sind sehr gut untersuchte Liganden, die aufgrund ihrer Vielseitigkeit zahlreiche Anwendungen bei der Synthese von Koordinations- und Organometallverbindungen, sowie bei der Entwicklung homogener Katalysatoren gefunden haben. Phosphan-Liganden bilden stabile Komplexe und können aufgrund ihrer vielseitigen elektronischen Eigenschaften eine Vielzahl an Oxidationsstufen verschiedener Metall-Zentren stabilisieren.^[11]

Durch Variation der Substituenten am Phosphoratom können die sterischen Eigenschaften der Phosphane gezielt gesteuert werden, was neben den elektronischen Eigenschaften der Phosphane, einen großen Einfluss auf die Reaktivität der Komplexe hat.^[11, 12] Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften wurden Phosphan-Liganden häufig zur Stabilisierung von reaktiven M-H- oder M-C-Bindungen eingesetzt.^[11] Darüber hinaus können mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie, insbesondere bei Vorliegen eines Metall-Zentrums

mit einem ebenfalls NMR-aktiven Isotop wie z.B. ^{195}Pt , detaillierte Informationen über die Struktur der Komplexe erhalten werden und auf diese Weise in einigen Fällen Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden.

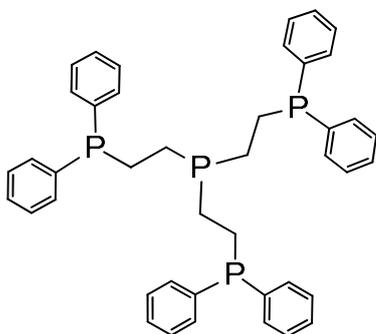


Abb. 3.1.1: PP_3 -Ligand

Als Startpunkt der Untersuchungen zur Darstellung von Hydrido-Platin-Komplexen diente zunächst der in Abb. 3.1.1 dargestellte Phosphan-Ligand Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3). Bei diesem käuflich zu erwerbenden Phosphan handelt es sich um einen vierzähligen Chelat-Liganden, dessen zentrales Phosphoratom durch drei Ethylenbrücken ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) mit drei terminalen Di-

phenylphosphanresten verbunden ist.

Im Falle eines Pt(II) -Zentrums wird durch den tripodalen PP_3 -Liganden eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie stabilisiert, in der das zentrale Phosphoratom eine axiale Position besetzt und die drei terminalen Phosphor- atome die äquatorialen Positionen belegen. Die fünfte Koordinationsstelle wird von einem anderen Liganden besetzt. Die Struktur des PP_3 -Liganden- systems kann modifiziert werden, indem z.B. das zentrale Phosphoratom gegen ein Stickstoffatom ausgetauscht wird.

Durch einen Vergleich von PP_3 - und NP_3 -Komplexen kann der Einfluss des zentralen axialen Ligandenatoms auf den *trans*-ständigen axialen Liganden untersucht werden. Darüber hinaus lassen sich die Substituenten an den drei terminalen Phosphoratomen variieren. Durch einen Austausch der Phenyl- reste kann in Abhängigkeit vom gewählten organischen Rest der elektro- nische und/oder sterische Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften des Komplexes untersucht werden. Der PP_3 - und NP_3 -Ligand wurden erst- mals in den 70er Jahren von *Sacconi et al.* für die Synthese von trigonal- bipyridinalen Nickel- und Cobalt-Alkyl-Komplexen verwendet.^[13] Diese Komplexe dienten dabei als strukturelles Modell für die CO-Dehydrogenase und wurden hinsichtlich einer Insertion von Kohlenstoffmonoxid (CO) in die Metall-Alkyl-Bindung untersucht.^[13, 14]

Mehrzählige Phosphan-Liganden wie PP_3 oder NP_3 weisen neben den bereits diskutierten Vorzügen monodentater tertiärer Phosphane im Allge-

meinen weitere Vorteile auf. Mit Hilfe von chelatisierenden polydentaten Phosphan-Liganden können die Koordinationszahl und -geometrie sowie die Stöchiometrie und Stereochemie der Komplexe gesteuert werden.^[11, 15] Es werden darüber hinaus sehr Dissoziations-stabile Komplexe gebildet, deren Struktur auch anhand von $J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie gut untersucht werden kann.^[11]

Bei dem zunächst angestrebten kationischen PP_3 -Hyrido-Platin-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$, dessen katalytische Eignung bei der Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) untersucht werden soll, handelt es sich um einen 18-Valenzelektronen-Komplex. Aufgrund der elektronischen Sättigung und der sterischen Abschirmung des Platin-Zentrums durch den sperrigen vierzähligen PP_3 -Liganden, ist zunächst nicht ersichtlich, wie der Hyrido-Komplex eine Hydrogenierung von CO oder CO_2 katalysieren könnte. Der PP_3 -Ligand weist jedoch bezüglich der Haptizität eine gewisse Flexibilität auf, so dass sich einer der Phosphan-Arme ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) vorübergehend vom Platin-Zentrum lösen kann.

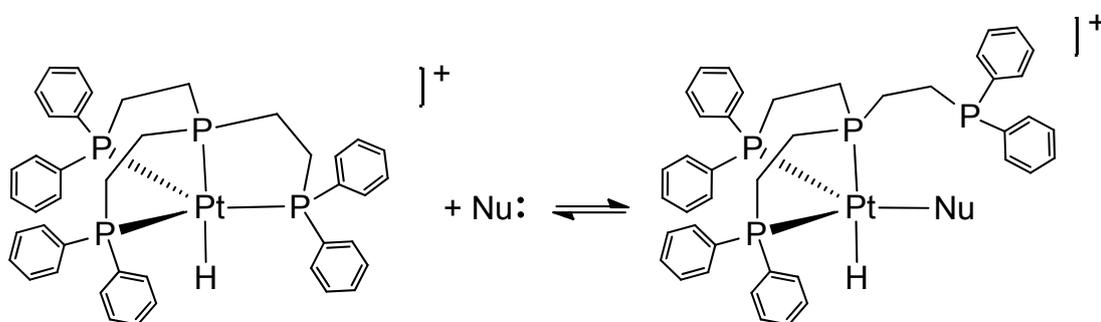


Abb. 3.1.2: Arm-off-Mechanismus für $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$

Bei diesem, in Abb. 3.1.2 dargestellten, sogenannten „Arm-off-Mechanismus“ wird durch die vorübergehende Dekoordination eines Phosphan-Arms eine temporäre freie Koordinationsstelle am Platin-Zentrum generiert, die von einem Nucleophil (Nu), wie z.B. CO, besetzt werden kann. Nach erfolgter anschließender Reaktion (z.B. Substitution des Hyrido-Liganden oder CO-Insertion in die Pt-H-Bindung), kann der freie Phosphan-Arm wieder am Platin-Zentrum koordinieren. Ein derartiger Arm-off-Mechanismus wurde von

Bianchini et al. für die CO-Insertion in die Rh-C-Bindung des PP_3 -Methyl-Rhodium(I)-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Rh}(\text{CH}_3)]$ beschrieben (siehe Kapitel 3.2, Abb. 3.2.67).^[16]

Aizawa et al. haben für die in Abb. 3.1.3 dargestellte Liganden-Substitutionsreaktion einen Arm-off-Mechanismus anhand von ^{31}P -NMR-Studien bei tiefer Temperatur postuliert.^[17, 18]

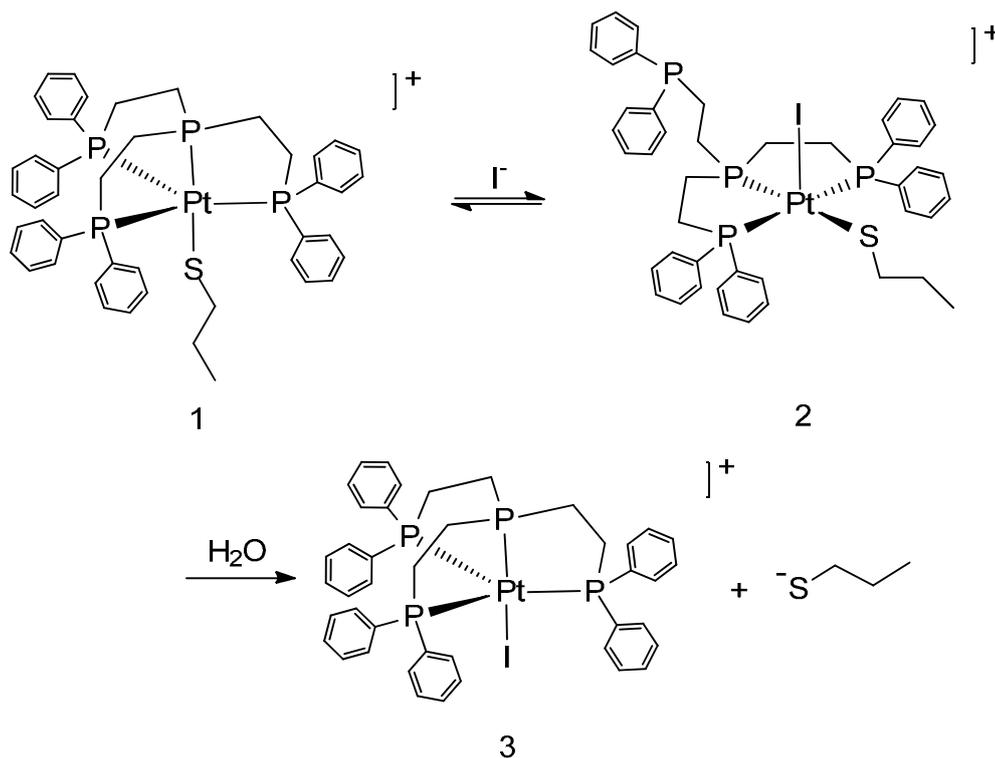


Abb. 3.1.3: Liganden-Substitutionsreaktion nach *Aizawa et al.*^[17, 18]

Ausgehend von dem trigonal-bipyramidalen PP_3 -Propanthiolato-Platin-Komplex 1 (Abb. 3.1.3), wird durch Entfernen eines Phosphan-Arms und Koordination eines Iodido-Liganden der quadratisch-pyramidale Komplex 2 gebildet. Durch anschließende Zugabe von Wasser wird der Thiolato-Ligand eliminiert und der Phosphan-Arm rekoordiniert, wodurch der PP_3 -Iodido-Platin-Komplex 3 entsteht.

Eine derartige Flexibilität bezüglich der Haptizität des Liganden wurde außer für PP_3 -Komplexe auch für Übergangsmetall-Komplexe anderer polydentater Phosphan-Liganden beschrieben.^[19-23] Mehrzählige Chelat-Liganden, die durch Dekoordination eines Donoratoms („Y“) eine temporäre freie Koordina-

tionsstelle für einen weiteren Liganden („Z“) am Metall-Zentrum generieren können, werden in der Literatur als *hemilabile Liganden* bezeichnet.^[24]

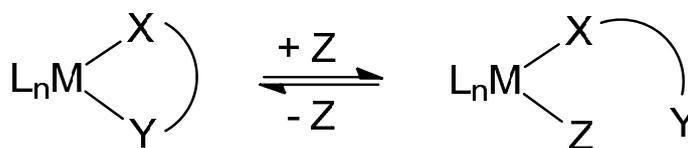


Abb. 3.1.4: Prinzip eines *hemilabilen Liganden* ^[25]

Das allgemeine Strukturprinzip eines hemilabilen Liganden ist in Abb. 3.1.4 vereinfacht schematisch dargestellt. Eines der Donoratome des Chelat-Liganden („Y“) bindet weniger stark am Metall-Zentrum und kann daher vorübergehend dekoordiniert und nach erfolgter Reaktion wieder koordiniert werden.^[25-27]

Übertragen auf den zu untersuchenden Hydrido-Platin-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ bietet das Prinzip des *hemilabilen Liganden* den Vorteil, dass ein Nucleophil wie CO zwar vorübergehend koordiniert werden kann, die Bildung eines stabilen Hydrido-Carbonyl-Komplexes jedoch vermieden wird. Die Bildung stabiler Zwischenstufen in einem Katalysezyklus ist grundsätzlich unerwünscht und kann in vielen Fällen durch Verwendung *hemilabiler Liganden* unterbunden werden, was den häufigen Einsatz dieser Liganden in der Katalyse erklärt. Auch für den PP_3 - und NP_3 -Liganden sind in der Literatur einige Anwendungen für katalytische Reaktionen beschrieben worden.^[15, 21, 28-33]

3.1.2 Synthese der Komplexe

Die Darstellung des kationischen PP_3 -Hydrido-Platin-Komplexes $[(PP_3)PtH]^+$ erfolgte nach der in Abb. 3.1.5 dargestellten Syntheseroute, die von *Brüggeller* erstmals beschrieben und auch im Rahmen der Diplomarbeit erfolgreich angewandt wurde.^[34-35]

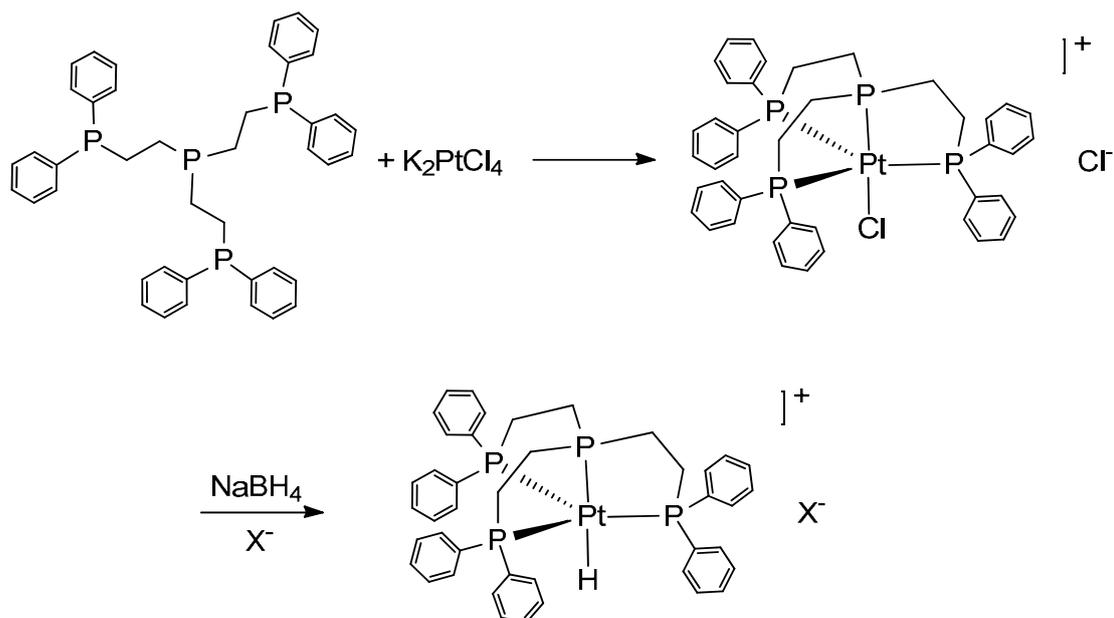


Abb. 3.1.5: Syntheseroute zur Darstellung von $[(PP_3)PtH]^+$

Bei dieser Syntheseroute wird das Platin(II)-Edukt Kaliumtetrachloridoplatinat mit dem freien PP_3 -Liganden versetzt, wobei sich in einer Liganden-Substitutionsreaktion der trigonal-bipyramidale Chlorido-Komplex $[(PP_3)PtCl]^+$ bildet. In dem nachfolgenden Syntheseschritt wird zunächst der Chlorido-Ligand unter Einsatz von Natriumborhydrid gegen einen Hydrido-Liganden substituiert. Anschließend erfolgt ein Austausch des Chlorid-Gegenions durch ein schwach koordinierendes Anion „ X^- “. *Brüggeller* verwendete als Gegenion das Tetraphenylborat-Anion (BPh_4^-), wodurch er die Hydrido-Verbindung $[(PP_3)PtH]BPh_4$ darstellen und spektroskopisch sowie anhand einer Einkristallstruktur charakterisieren konnte.^[34, 36]

Im Rahmen der Diplomarbeit konnte die Verbindung $[(PP_3)PtH]BPh_4$ ebenfalls erfolgreich synthetisiert werden, jedoch erwies sich das Produkt als sehr schwerlöslich in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Lediglich in Dimethylsulfoxid (DMSO) war die Hydrido-Verbindung gut löslich, was jedoch eine spektroskopische Untersuchung der Reaktivität des Komplexes bei tiefen Temperaturen unmöglich machte. Daher sollte anstelle des Tetraphenylborat-Ions ein anderes schwach koordinierendes Anion („ X^- “) verwendet werden, das eine bessere Löslichkeit der resultierenden Hydrido-Verbindung ermöglicht.

Die Synthese der Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) erfolgte anhand einer von *King et al.* beschriebenen Vorschrift, die jedoch leicht modifiziert wurde.^[37]

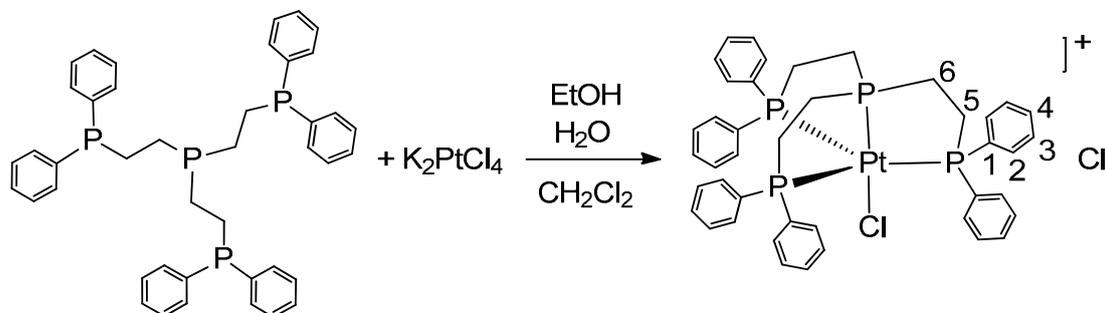


Abb. 3.1.6: Darstellung von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**)

Eine wässrige Lösung von Kaliumtetrachloridoplatinat wurde mit einer Lösung des PP_3 -Liganden in Dichlormethan versetzt (Abb. 3.1.6). Nach Zugabe von Ethanol wurde das Reaktionsgemisch zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) wurde in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 84% erhalten.

In Abb. 3.1.7 ist das 1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. In dem Bereich von $\delta = 7.39$ - 7.11 ppm sind die Signale der aromatischen Protonen des Komplex-Kations $[(PP_3)PtCl]^+$ zu beobachten. Eine genaue Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines NOESY-NMR-Spektrums, das im Rahmen der Diplomarbeit aufgenommen wurde.^[35] Aufgrund der hierbei gemessenen dipolaren Wechselwirkungen einiger Protonen konnte gezeigt werden, dass das Signal bei $\delta = 7.39$ - 7.35 ppm dem Proton H-2 zuzuordnen ist, das sich in räumlicher Nähe zu dem Proton H-5 der Ethylenbrücken befindet. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.31$ ppm und 7.12 ppm sind auf die aromatischen Protonen H-4 und H-3 zurückzuführen. Die beiden Signale bei 3.04 - 2.91 ppm und 2.60 - 2.53 ppm können den Protonen H-6 und H-5 der Ethylenbrücken zugeordnet werden, wobei die Zuordnung auch in diesem Falle mit Hilfe des NOESY-NMR-Spektrums erfolgte. Die Ethylen-Protonen H-5 und H-6 können sowohl untereinander koppeln ($AA'BB'$) als auch mit dem axialen Phosphor-Liganden, den terminalen Phosphoratomen und dem

Platin-Zentrum, wodurch die zu beobachtende komplexe Signalstruktur zu erklären ist. Das in Abb. 3.1.7 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist exemplarisch für trigonal-bipyramidale PP_3 -Platin-Komplexe.

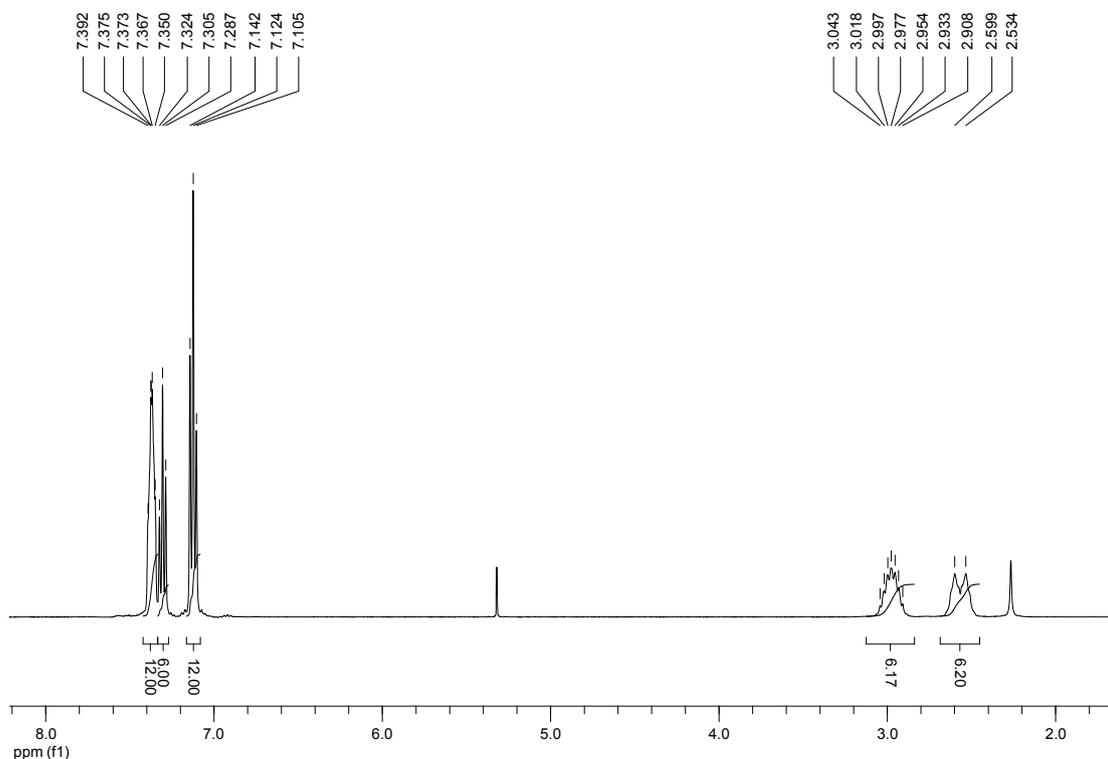


Abb. 3.1.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.1.8 ist das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) dargestellt. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 120.9$ ppm ist ein Signal in Form eines Singulets zu erkennen, das dem axialen Phosphoratom (P_{ax}) des Chlorido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**1**) zuzuordnen ist. Darüber hinaus sind ^{195}Pt -Satelliten zu beobachten ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2503.3$ Hz), die indikativ für eine Kopplung des zentralen Phosphoratoms mit dem NMR-aktiven Platin-Isotop ^{195}Pt sind ($I=1/2$, natürliche Häufigkeit: 33.8%).

Das Singulett bei 27.0 ppm ist auf die drei äquatorialen Phosphoratome (P_{eq}) des Komplex-Kations zurückzuführen, wobei die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung 2587.3 Hz beträgt. Das Intensitäts-Verhältnis der Signale bei 120.9 ppm und 27.0 ppm beträgt 1:3 und entspricht damit dem aufgrund der Struktur des vierzähligen PP_3 -Liganden erwarteten Wert. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) stimmen gut mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein ($\delta = 118.3$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2505$ Hz), 25.0 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2590$ Hz) in CDCl_3).^[38]

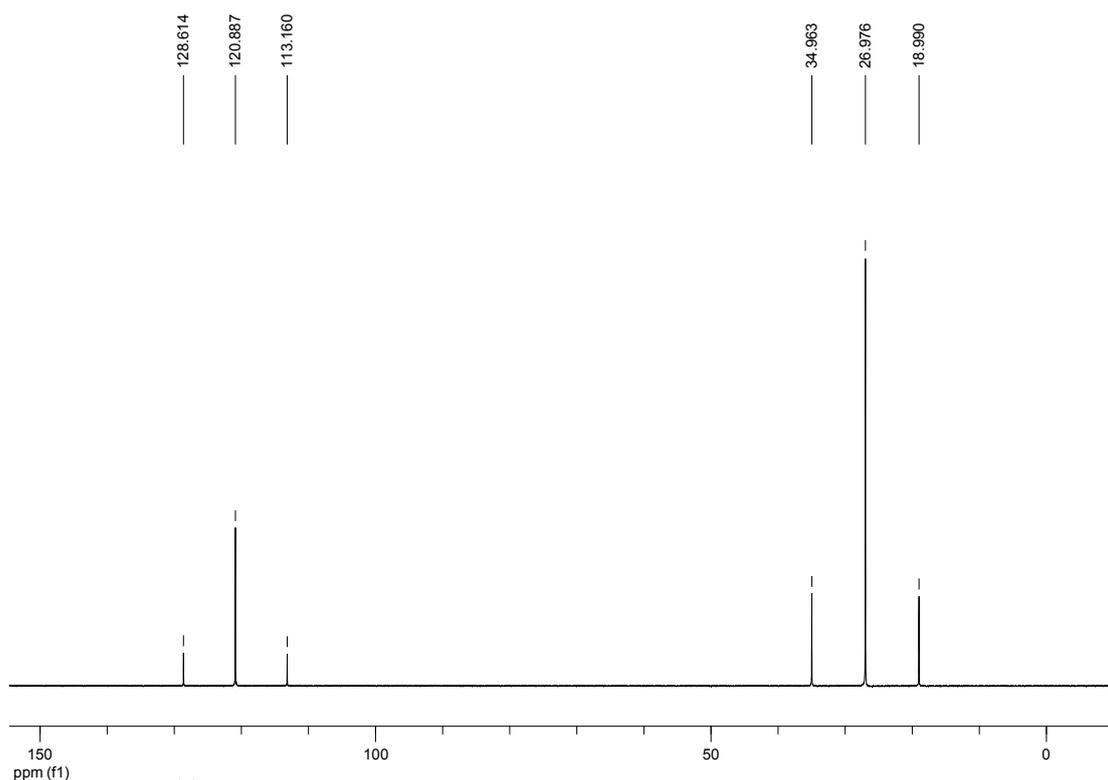


Abb. 3.1.8: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) in CD_2Cl_2

Auffällig ist, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) keine $J_{\text{P,P}}$ -Kopplung zwischen dem zentralen Phosphoratom und den drei terminalen Phosphoratomen des PP_3 -Liganden beobachtet werden kann ($J_{\text{P,P}} < 4$ Hz). Für das Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**1**) wäre sowohl eine $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplung über das Platin-Zentrum (P-Pt-P), als auch eine $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplung über die Ethylenbrücken (P- CH_2 - CH_2 -P) denkbar. Im freien PP_3 -Liganden beträgt die $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante 25 Hz. Auch für den PP_3 -Chlorido-Komplex des niedrigeren homologen Elements Palladium $[(\text{PP}_3)\text{PdCl}]^+$ sind ^{31}P -NMR-Signale in Form von Singulett ($\delta = 134.1$ ppm, 29.5 ppm) in der Literatur beschrieben worden.^[39] Die Beobachtung einer im Vergleich zum freien Liganden verkleinerten $J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten in Übergangsmetall-Komplexen ist in der Literatur für zahlreiche Verbindungen mit mehrzähligen Phosphan-Liganden beschrieben worden.^[19, 40, 41] Bei diesen Komplexen liegen, wie im Falle des PP_3 -Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**1**), fünfgliedrige Chelatringe vor, die jeweils zwei Phosphoratomene enthalten.

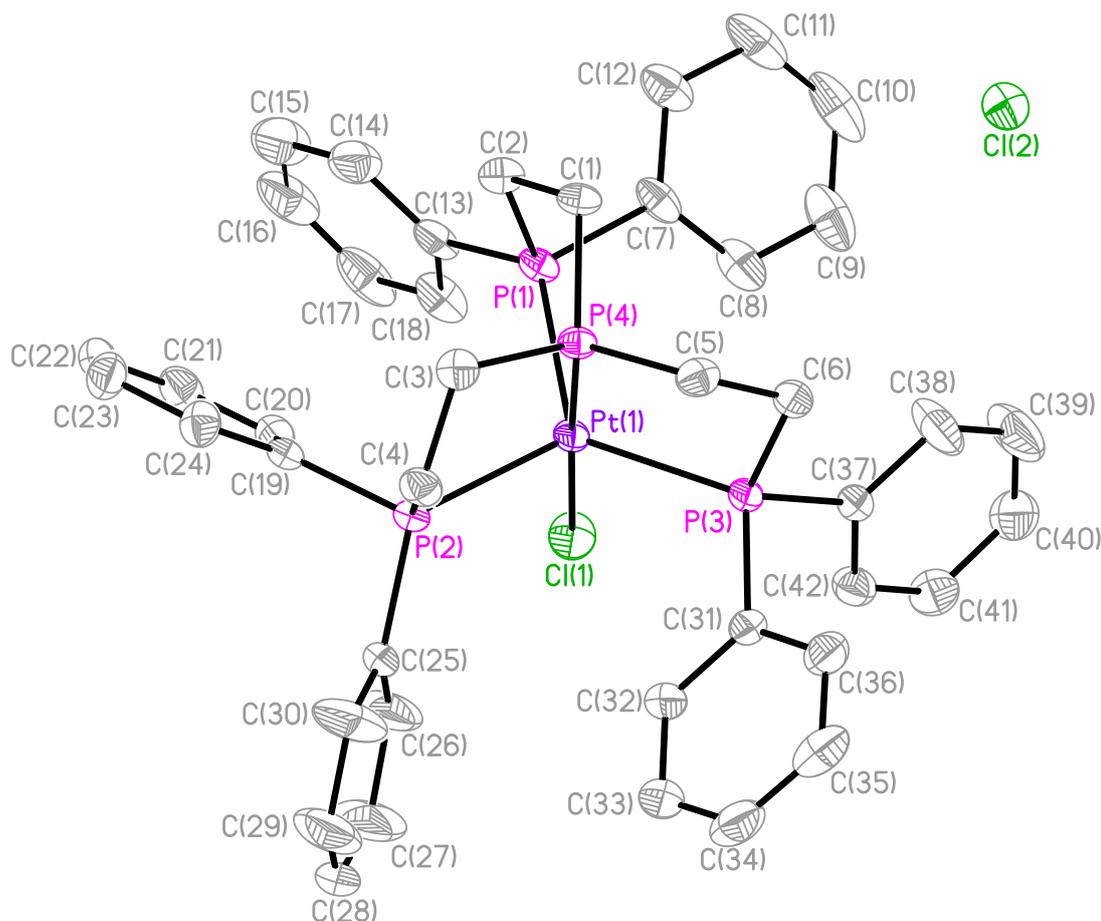
Grim et al. synthetisierten Übergangsmetall-Komplexe (M: Cr, Mo, W) mit unsymmetrischen zweizähligen Phosphan-Liganden $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}^1\text{R}^2)$, $n = 2, 3$ und untersuchten die $J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der

Größe der gebildeten Chelatringe.^[42, 43] Für die Komplexe mit sechsgliedrigen Chelatringen wurde hierbei eine gegenüber dem freien Liganden vergrößerte $J_{P,P}$ -Kopplung beobachtet. Bei den Komplexen mit fünfgliedrigen Chelatringen lag hingegen eine verkleinerte $J_{P,P}$ -Kopplungskonstante vor. *Grim et al.* postulierten, dass sich die beobachtete $J_{P,P}$ -Kopplungskonstante in einem Chelating aus einer Kopplung über das Metall-Zentrum („through the metal center“, $J_{P,P}^M$) und einer Kopplung über die „CH₂-Ketten“ („through the ligand backbone“, $J_{P,P}^B$) zusammensetzt: $J_{P,P} = J_{P,P}^M + J_{P,P}^B$. Sie schlussfolgerten, dass in fünfgliedrigen Chelatringen die $J_{P,P}^M$ - und $J_{P,P}^B$ -Kopplungskonstante annähernd gleich groß sind, jedoch ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen, was gegenüber dem freien Liganden zu einer verringerten $J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten führt. In Komplexen mit sechsgliedrigen Chelatringen ist die $J_{P,P}^B$ -Kopplung vernachlässigbar (${}^4J_{P,P}^B \approx 0$ Hz), so dass die beobachtete $J_{P,P}$ -Kopplungskonstante ausschließlich auf eine $J_{P,P}^M$ -Kopplung zurückzuführen ist. *Grim et al.* gelang es, mit Hilfe ihres Modells der zusammengesetzten $J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten $J_{P,P}$ -Werte für verschiedene Komplexe korrekt abzuschätzen.

Für den PP₃-Komplex [(PP₃)PtCl]⁺ (**1**) lässt sich vermuten, dass auch hier die $J_{P,P}^M$ - und $J_{P,P}^B$ -Kopplungskonstante dem Betrag nach annähernd gleich groß sind, sich jedoch aufgrund unterschiedlicher Vorzeichen zu $|J_{P,P}| < 4$ Hz summieren.

Im Rahmen der Diplomarbeit gelang es, von der Verbindung [(PP₃)PtCl]Cl (**1**) eine Einkristallstruktur zu erhalten.^[35] Die Struktur und die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel werden an dieser Stelle kurz aufgeführt, da diese teilweise Gegenstand eines späteren Vergleichs von Strukturen verschiedener PP₃-Platin-Komplexe sind. Für eine detaillierte Diskussion der Einkristallstruktur sei auf die Diplomarbeit verwiesen.^[35]

Die Verbindung [(PP₃)PtCl]Cl (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei Chlorid-Ionen und fünf Wasser-Molekülen in der Elementarzelle. In Abb. 3.1.9 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt und in Tabelle 3.1.1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Abb. 3.1.9: Einkristallstruktur von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**)**Tabelle 3.1.1:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **1**

Pt(1)-P(1)	2.3712(6)	P(1)-Pt(1)-P(2)	113.51(2)
Pt(1)-P(2)	2.3855(6)	P(1)-Pt(1)-P(3)	123.11(2)
Pt(1)-P(3)	2.3426(6)	P(1)-Pt(1)-P(4)	84.97(2)
Pt(1)-P(4)	2.2213(6)	P(2)-Pt(1)-P(3)	120.72(2)
Pt(1)-Cl(1)	2.4269(6)	P(2)-Pt(1)-P(4)	84.48(2)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	84.29(2)
		P(1)-Pt(1)-Cl(1)	94.96(2)
		P(2)-Pt(1)-Cl(1)	97.51(2)
		P(3)-Pt(1)-Cl(1)	93.96(2)
		P(4)-Pt(1)-Cl(1)	177.85(2)

Bei dem trigonal-bipyramidalen Komplex-Kation $[(PP_3)PtCl]^+$ (**1**) ist auffällig, dass der Abstand des zentralen Phosphoratoms P(4) zum Platin-Zentrum mit

2.2213(6) Å um durchschnittlich 0.1451 Å kürzer ist als die P-Pt-Bindung der äquatorialen Phosphoratome. Diese Beobachtung wurde in der Literatur auf eine starke σ -Wechselwirkung der axialen Bindung in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie und auf die Einbindung des zentralen Phosphoratoms in drei verzerrte fünfgliedrige Chelatringe zurückgeführt.^[38]

Ausgehend von der erfolgreich synthetisierten Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) wurde der Hydrido-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ in einer Liganden-Substitutionsreaktion dargestellt. Anstelle des in der Literatur und der Diplomarbeit verwendeten Tetraphenylborat-Gegenions (BPh_4^-) wurde das schwach koordinierende Hexafluorophosphat-Anion (PF_6^-) verwendet, um möglicherweise eine erhöhte Löslichkeit der Hydrido-Verbindung zu erreichen.

Die Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch gelöst und zunächst mit einem Überschuss Natriumborhydrid versetzt (Abb. 3.1.10). Nach kurzer Reaktionszeit wurde der Anionenaustausch durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat durchgeführt. Die Hydrido-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert.^[44]

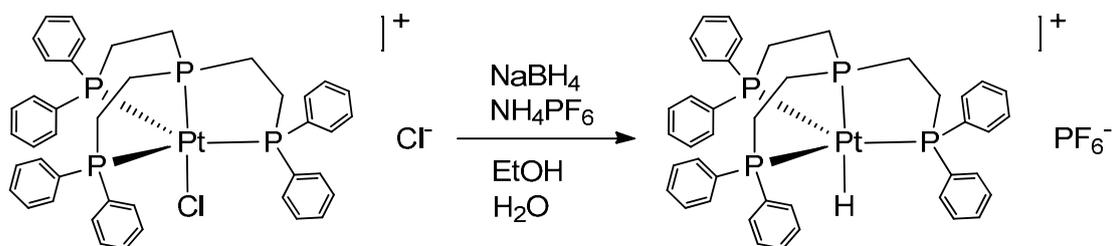


Abb. 3.1.10: Darstellung von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**)

Durch die Verwendung des PF_6^- - anstelle des BPh_4^- -Anions wurde eine deutlich erhöhte Löslichkeit des Produktes in organischen Lösungsmitteln erreicht. Die Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) konnte außer in DMSO auch in Dichlormethan und Aceton bei Raumtemperatur gelöst werden. Auffällig ist die hohe Stabilität des Hydrido-Komplexes in protischen Lösungsmitteln wie Ethanol und Wasser, was für viele Hydrido-Komplexe unterschiedlicher Übergangsmetalle nicht beobachtet wurde.

$[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) zurückzuführen sind, ist ein Signal bei einer für Hydrido-Komplexe charakteristischen chemischen Verschiebung von $\delta = -8.26$ ppm zu erkennen. Das in Abb. 3.1.12 vergrößert dargestellte Signal in Form eines Dubletts vom Quartett ist dem Hydrido-Liganden zuzuordnen und kommt durch die Kopplung dieses Liganden mit dem axialen Phosphoratom (${}^2J_{H,P(ax)} = 161.8$ Hz) und den drei äquivalenten äquatorialen Phosphoratomen (${}^2J_{H,P(eq)} = 11.4$ Hz) des PP_3 -Liganden zustande. Die beobachtbaren ${}^{195}Pt$ -Satelliten sind indikativ für eine ${}^1J_{H,Pt}$ -Kopplung, die 702.1 Hz beträgt.

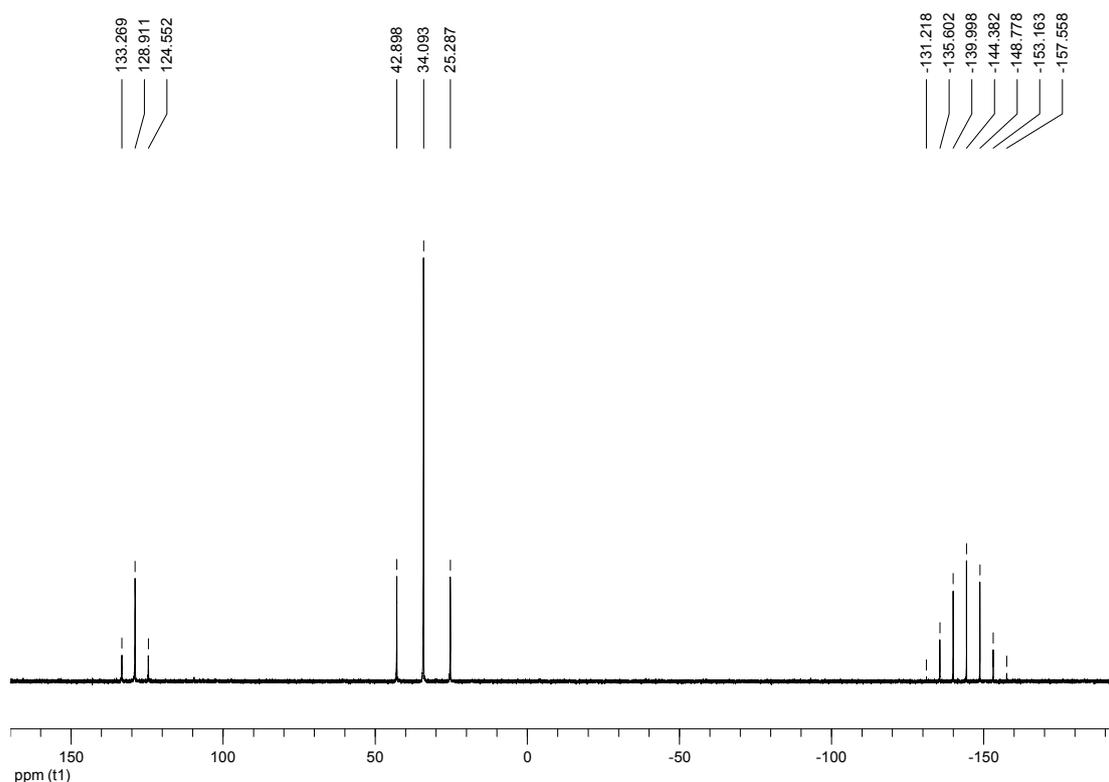


Abb. 3.1.13: ${}^{31}P$ -NMR-Spektrum von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.1.13 ist das ${}^{31}P$ -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Es sind zwei Singulett-Signale in einem Intensitäts-Verhältnis von 1:3 für das Komplex-Kation $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) zu erkennen, was für eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie spricht. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 128.9$ ppm ist dem axialen Phosphoratom des Hydrido-Komplexes zuzuordnen. Die ${}^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante beträgt 1411.9 Hz und weist im Vergleich zur entsprechenden Kopplung im analogen Chlorido-Komplex $[(PP_3)PtCl]^+$ (**1**) (${}^1J_{P,Pt} = 2503.3$ Hz) einen auffällig kleinen Wert auf. Der Austausch des Chlorido- gegen einen Hydrido-Liganden in der axialen

Position hat folglich einen starken Effekt auf die Größe der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten des *trans*-ständigen Phosphor-Liganden. Das Signal bei 34.1 ppm ist auf die drei äquatorialen Phosphoratome des Komplex-Kations $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) zurückzuführen ($^1J_{P,Pt} = 2852.6$ Hz). Das Signal bei -144.4 ppm in Form eines Septetts ist dem PF_6^- -Ion zuzuordnen, wobei die Signalform durch die $^1J_{P,F}$ -Kopplung ($^1J_{P,F} = 710.2$ Hz) des Phosphoratoms mit den sechs äquivalenten Fluoratomen bedingt ist.

Um zu überprüfen, ob die Signalform des Dubletts vom Quartett für das 1H -NMR-Signal bei $\delta = -8.26$ ppm (Abb. 3.1.12) tatsächlich aus der Kopplung des Hydrido-Liganden mit dem axialen Phosphor-Liganden und den drei äquatorialen Phosphoratomen resultiert, wurden NMR-Entkopplungsexperimente durchgeführt. In Abb. 3.1.14 sind Ausschnitte aus dem 1H -NMR-Spektrum und den 31P -entkoppelten 1H -NMR-Spektren ($^1H \{^31P\}$) dargestellt.

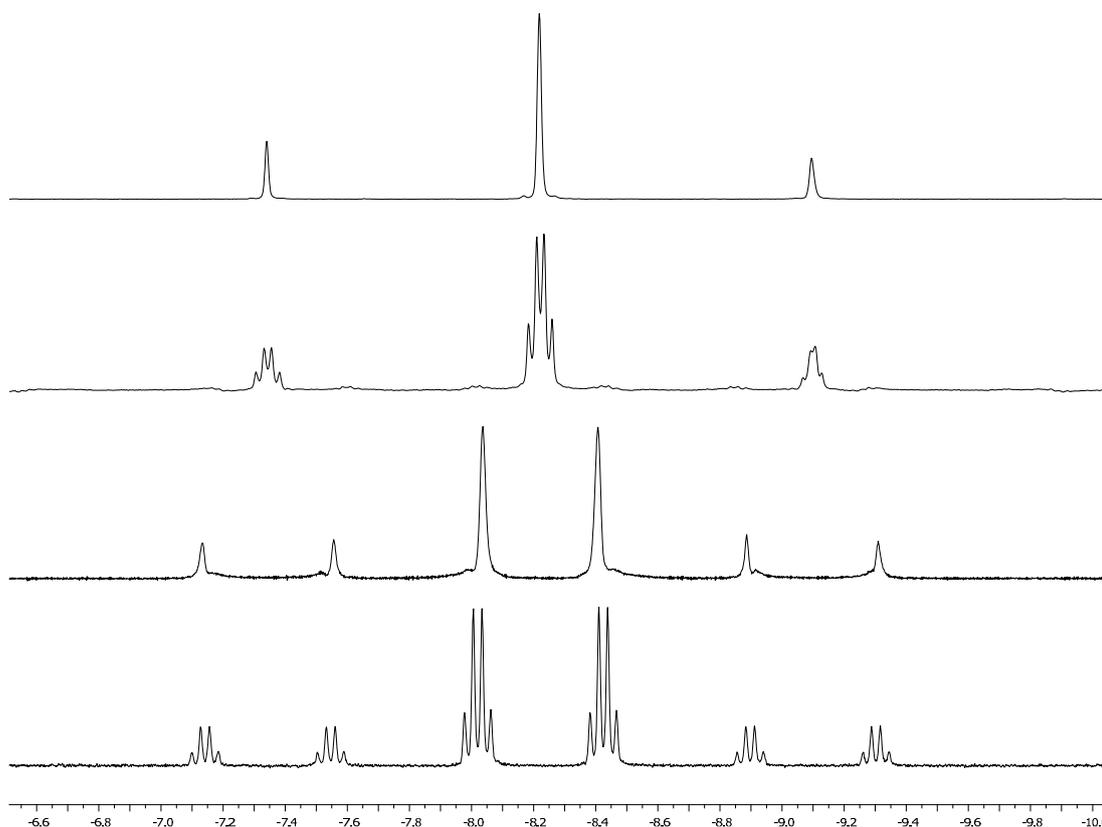


Abb. 3.1.14: Ausschnitte aus dem 1H -NMR-Spektrum und den $^1H \{^31P\}$ -NMR-Spektren von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in CD_2Cl_2

Bei dem unteren/ersten Spektrum handelt es sich um das bereits bekannte nicht-entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum des Hydrido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**). Dieses ^1H -NMR-Spektrum vereinfacht sich durch Entkopplung der äquatorialen Phosphoratome zu einem Dublett (2. Spektrum). Wird das axiale Phosphoratom des Komplexes entkoppelt, resultiert ein Signal in Form eines Quartetts im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (3. Spektrum). Bei einer ^{31}P -Entkopplung aller Phosphoratome des PP_3 -Hydrido-Komplexes vereinfacht sich das beobachtete Signal im oberen $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zu einem Singulett.

Aus den Ergebnissen der Entkopplungsexperimente kann deduziert werden, dass die Signalform des Dubletts vom Quartett durch die Kopplung eines Protons mit dem axialen Phosphor-Liganden und den drei äquatorialen Phosphoratomen zustande kommt. Auf Grundlage dieses Ergebnisses kann in Verbindung mit der charakteristischen chemischen Verschiebung von $\delta = -8.26$ ppm das ^1H -NMR-Signal dem Hydrido-Liganden des Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum des Produktes ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1995\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die der Pt-H-Valenzschwingung der Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) zugeordnet werden kann.

In Abb. 3.1.15 ist das FAB-Massenspektrum des Produktes dargestellt. Bei $m/z = 866$ ist ein Peak zu erkennen, der auf das Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) zurückgeführt werden kann.

In Abb. 3.1.16 (links) ist der Molekülionenpeak in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt. Es sind mehrere Isotopenpeaks zu erkennen, die auf die verschiedenen Platin- und Kohlenstoff-Isotope zurückzuführen sind. Neben diesem gemessenen Spektrum ist ein simuliertes Spektrum (rechts) für das Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Isotopenmuster von dem gemessenen und dem simulierten FAB-Massenspektrum sehr gut übereinstimmen, was die Zuordnung des Peaks bei $m/z = 866$ zu dem Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) stützt.

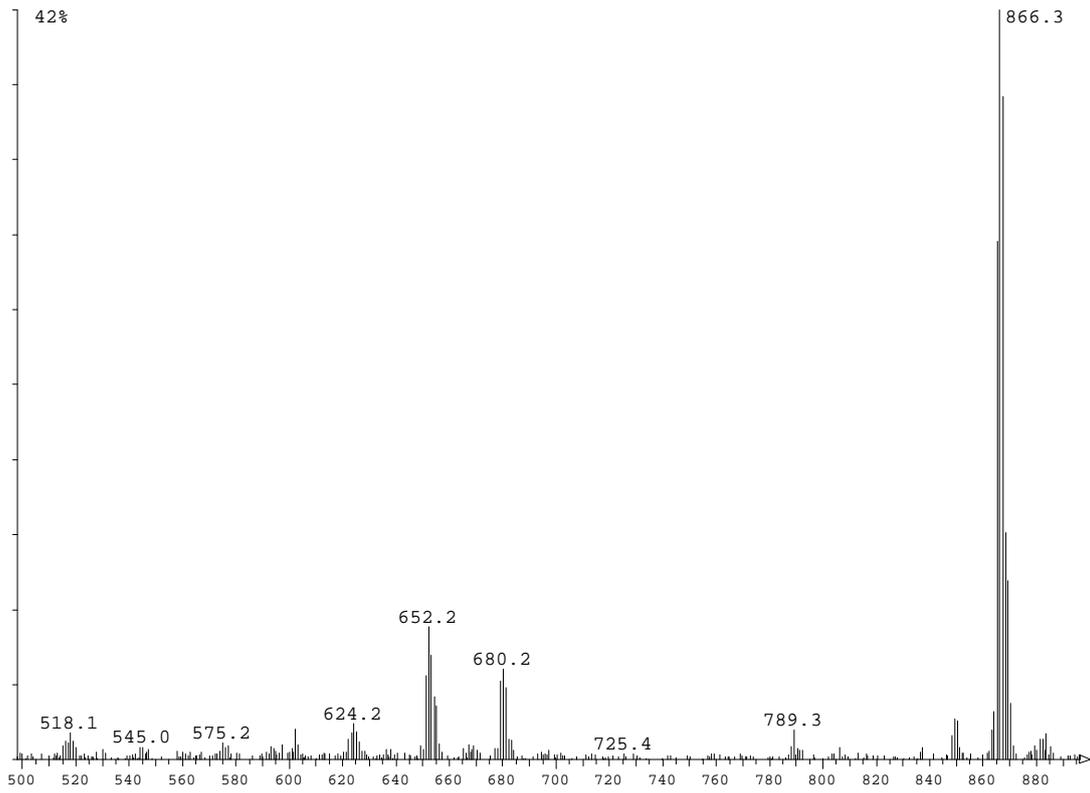


Abb. 3.1.15: FAB-Massenspektrum von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**)

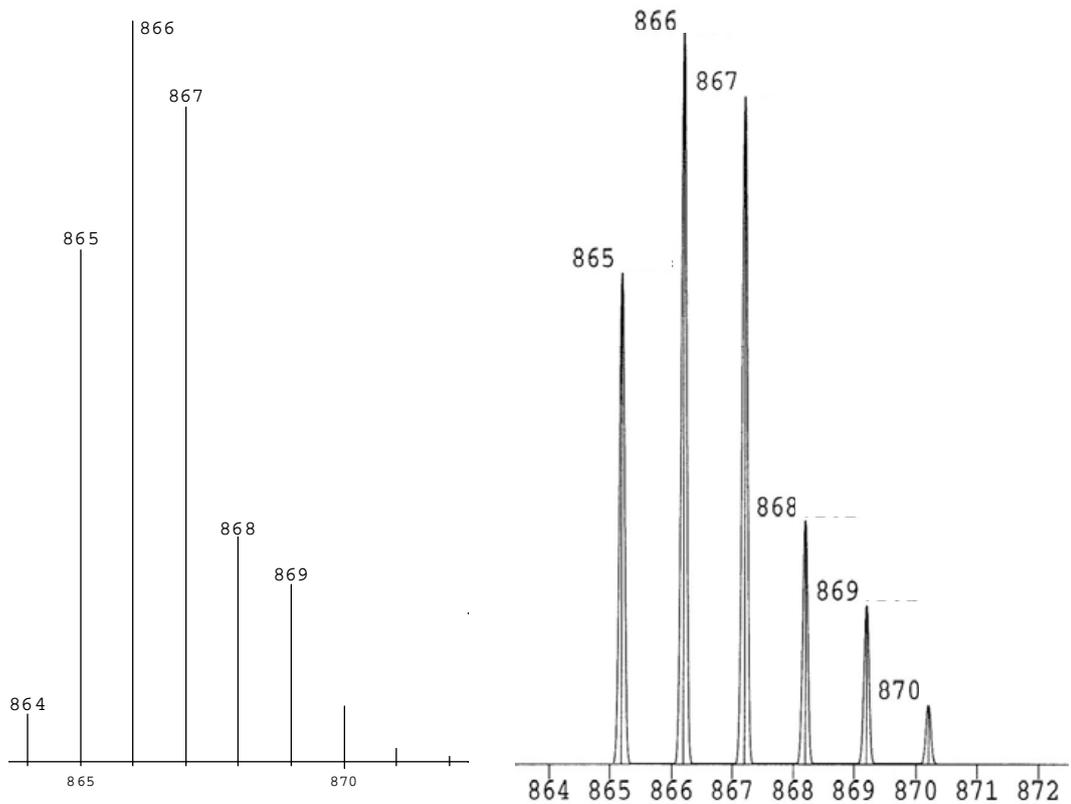


Abb. 3.1.16: Gemessenes (links) und simuliertes (rechts) FAB-Massenspektrum von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**)

Des Weiteren gelang es, von der Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Komplex-Kationen und vier PF_6^- -Anionen in der Elementarzelle.

In Abb. 3.1.17 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt.^[44] Das Komplex-Kation $[(PP_3)PtH]^+$ weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie auf, bei der das zentrale Phosphoratom des PP_3 -Liganden P(4) und der Hydrido-Ligand die axialen Positionen besetzen. Die drei terminalen Phosphoratom P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf. Das PF_6^- -Anion liegt ungebunden außerhalb der Koordinationssphäre des Platin-Zentrums vor.

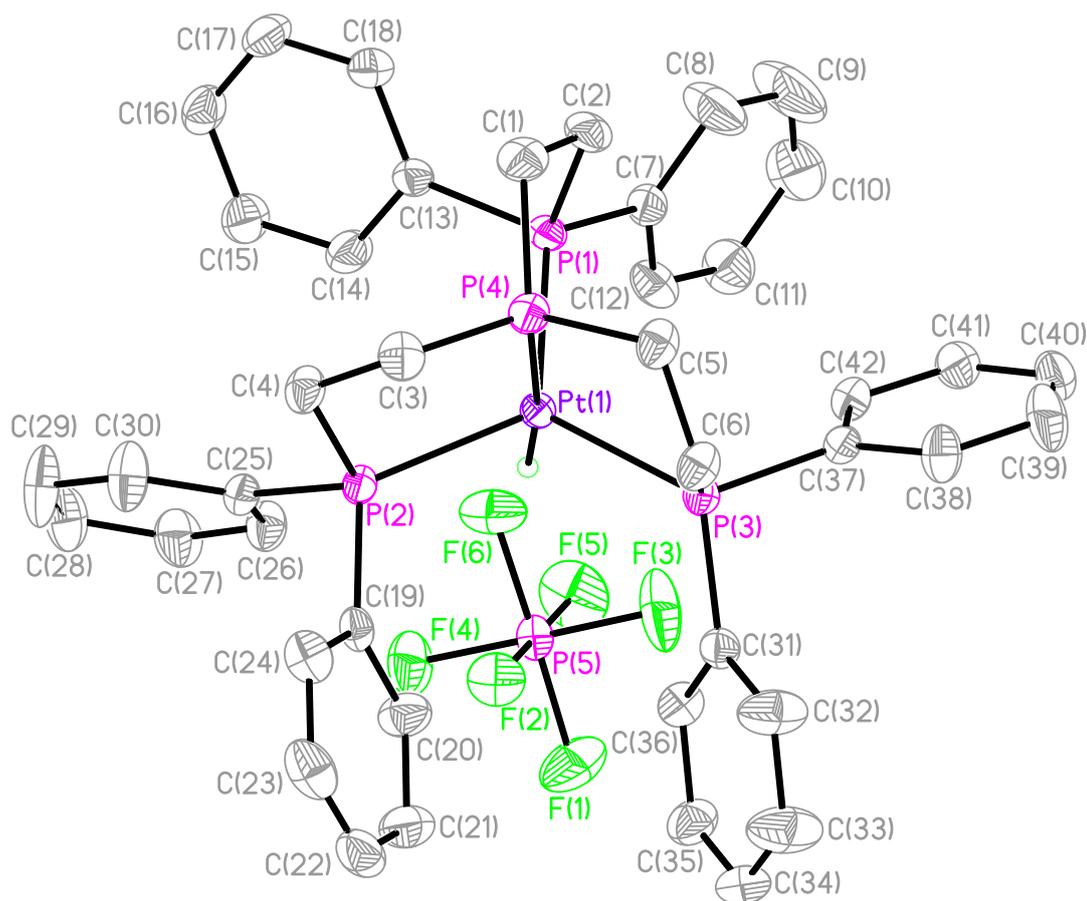


Abb. 3.1.17: Einkristallstruktur von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**)

In Tabelle 3.1.2 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die Bindung zwischen dem zentralen Phosphoratom P(4) und dem Platin-

Zentrum ist um durchschnittlich 0.046 Å kürzer als die P-Pt-Bindungsabstände der äquatorialen Phosphoratome. Diese Verkürzung der Bindung des axialen Phosphoratoms, verglichen mit den entsprechenden Bindungen der äquatorialen Phosphor-Liganden, wurde bereits für die Einkristallstruktur der Verbindung [(PP₃)PtCl]Cl (**1**) diskutiert. Auffällig ist jedoch, dass der Unterschied in den Bindungslängen von 0.046 Å für [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) deutlich geringer ausfällt als bei der Verbindung [(PP₃)PtCl]Cl (**1**), bei der die Differenz 0.145 Å beträgt. Dies ist auf unterschiedliche Eigenschaften der Liganden in der axialen Position (Cl⁻ und H⁻) zurückzuführen, die es näher zu untersuchen gilt.

Tabelle 3.1.2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **7**

Pt(1)-P(1)	2.315(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	119.29(4)
Pt(1)-P(2)	2.328(1)	P(1)-Pt(1)-P(3)	120.66(3)
Pt(1)-P(3)	2.319(1)	P(1)-Pt(1)-P(4)	85.54(4)
Pt(1)-P(4)	2.275(1)	P(2)-Pt(1)-P(3)	118.50(3)
Pt(1)-HPt(1)	1.50(4)	P(2)-Pt(1)-P(4)	85.94(4)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	86.08(4)
		P(1)-Pt(1)-HPt(1)	91.2(15)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	89.2(15)
		P(3)-Pt(1)-HPt(1)	101.9(15)
		P(4)-Pt(1)-HPt(1)	171.9(16)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen 85.54(4)°, 85.94(4)° und 86.08(4)° und weichen um durchschnittlich 4.6% von einem 90°-Winkel ab, der für eine ideale trigonale Bipyramide zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen 119.29(4)°, 120.66(3)° und 118.50(3)° und weichen um 0.8% von einem 120°-Winkel einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie ab. Die Winkelsumme beträgt 358.45° und weicht damit nur geringfügig (0.4%) vom erwarteten Wert von 360° für eine ideale trigonale Bipyramide ab. Mit einem Bindungswinkel von 171.9(16)° sind der Hydrido-

Ligand und das axiale Phosphoratom P(4) annähernd linear zueinander angeordnet.

Bei einem Vergleich der Verbindungen $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) und $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) bezüglich der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten der axialen Phosphoratome und der $P_{ax}-Pt$ -Bindungslängen, ist ein starker Einfluss des axialen Liganden (Cl^- und H^-) auf die Größe der entsprechenden Werte festzustellen. Diese Beobachtungen deuten auf eine besondere wechselseitige Beeinflussung zweier zueinander *trans*-ständiger Liganden hin, die unter der Bezeichnung „*trans*-Einfluss“ in der Literatur bekannt ist.

Der *trans*-Einfluss stellt ein thermodynamisches Phänomen dar und gibt das Ausmaß an, in dem ein Ligand in einem Komplex die Bindung des *trans*-ständigen Liganden zum Metall-Zentrum destabilisiert.^[45-48]



Abb. 3.1.18: *Trans*-Einfluss in einem quadratisch-planaren Komplex

In dem in Abb. 3.1.18 dargestellten quadratisch-planaren Komplex $[ML_2TX]$ kann beispielsweise der Ligand „T“ durch Ausbildung einer starken σ -Bindung die $M-X$ -Bindung des *trans*-ständigen Liganden „X“ schwächen. Diese Beobachtung ist auf die Konkurrenz der beiden Liganden um ein gemeinsames, für die jeweilige Bindung verwendetes Orbital am Metall-Zentrum (z.B. das p_x -Orbital) zurückzuführen (Abb. 3.1.19).

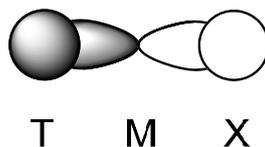


Abb. 3.1.19: Modell zur Veranschaulichung des *trans*-Einflusses nach Gispert^[48]

Das Ausmaß der destabilisierenden Wirkung hängt von den σ -Donor-Eigenschaften des Liganden „T“ ab, wobei starke σ -Donoren die Bindung des *trans*-ständigen Liganden stärker schwächen. Der *trans*-Einfluss ist z.B. bei Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen von großer Bedeutung, da hier die Aktivierungsenergie (ΔG^\ddagger) durch eine Destabilisierung des Grundzustands des Eduktes verringert werden kann, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird (Abb. 3.1.20).

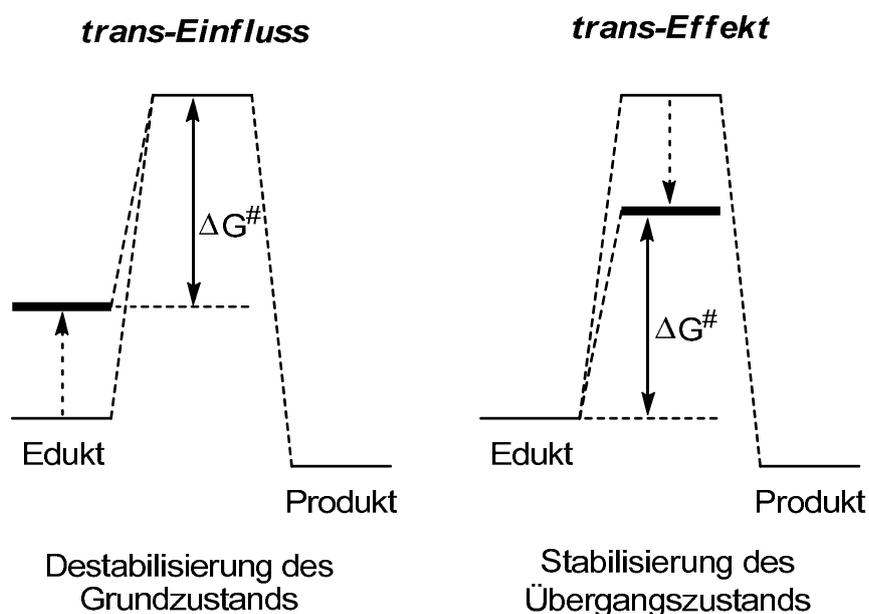


Abb. 3.1.20: Energetische Unterscheidung zwischen *trans*-Einfluss und *trans*-Effekt nach Gispert^[48]

Nicht zu verwechseln ist der *trans*-Einfluss mit dem *trans*-Effekt, bei dem es sich um ein kinetisches Phänomen handelt.^[46-48] Der *trans*-Effekt ist auf eine Stabilisierung des Übergangszustands in Substitutionsreaktionen durch bestimmte Liganden zurückzuführen, woraus eine Verringerung der Aktivierungsbarriere resultiert (Abb. 3.1.20). Bei diesen Liganden handelt es sich im Wesentlichen um π -Akzeptor-Liganden, wie z.B. C_2H_4 , CO und CN^- .

Der *trans*-Einfluss ist jedoch nicht nur für Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen, sondern auch für die Reaktivität von Komplexen anderer Koordinationsgeometrie von Bedeutung.

Die trigonal-bipyramidalen PP_3 -Platin-Komplexe $[(PP_3)PtX]^{+2+}$ sind für eine Studie des *trans*-Einflusses besonders gut geeignet, da der Einfluss des

axialen Liganden „X“ auf die P-Pt-Bindung des *trans*-ständigen axialen Phosphoratoms anhand der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten untersucht werden kann. Diese Untersuchungen ermöglichen einen tieferen Einblick in die wechselseitige Beeinflussung der zueinander *trans*-ständigen Liganden bezüglich der Bindung zum Platin-Zentrum und lassen dadurch möglicherweise Rückschlüsse auf die Reaktivität der Komplexe zu.

Um den *trans*-Einfluss in den trigonal-bipyramidalen PP_3 -Platin-Komplexen $[(\text{PP}_3)\text{PtX}]^{+,2+}$ für unterschiedliche Liganden „X“ untersuchen zu können, wurden neben dem Chlorido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ auch der Bromido- $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]^+$ und der Iodido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]^+$ synthetisiert. Um einen möglichen Einfluss von unterschiedlichen Gegenionen auf die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante der zu untersuchenden kationischen Komplexe ausschließen zu können, wurde bei der Darstellung der Halogenido-Verbindungen jeweils das Hexafluorophosphat-Anion (PF_6^-) verwendet.

Bei der Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) wurde das Cl^- -Gegenion gegen ein PF_6^- -Anion ausgetauscht, indem $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) in Methanol mit Kaliumhexafluorophosphat versetzt wurde (Abb. 3.1.21). Das Produkt $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**2**) wurde in einer Ausbeute von 95% erhalten.

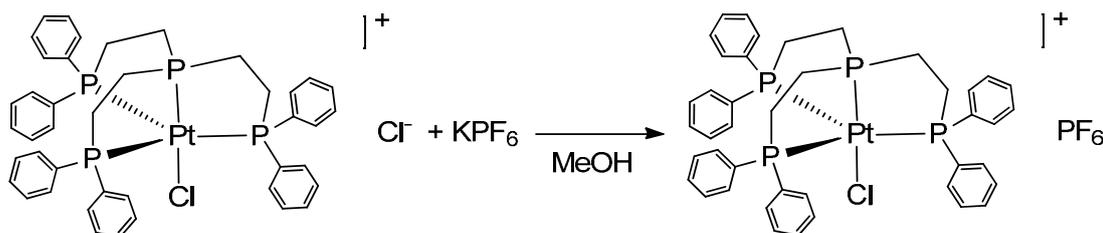


Abb. 3.1.21: Darstellung von $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**2**)

In Abb. 3.1.22 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Das Signal in Form eines Singulett bei $\delta = 118.9$ ppm ist dem axialen Phosphoratom des Komplex-Kations zuzuordnen. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2565.8 Hz. Das Singulett bei 26.3 ppm ist auf die drei äquatorialen Phosphor-Liganden zurückzuführen ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2554.9$ Hz). Das Signal in Form eines Septetts bei -144.4 ppm kann dem PF_6^- -Gegenion zugeordnet werden

($^1J_{P,F} = 711.2$ Hz). Das Intensitäts-Verhältnis der Signale des axialen Phosphoratoms, der äquatorialen Phosphor-Liganden und des PF_6^- -Anions beträgt 1:3:1, was mit der Stöchiometrie der Verbindung $[(PP_3)PtCl]PF_6$ (**2**) übereinstimmt.

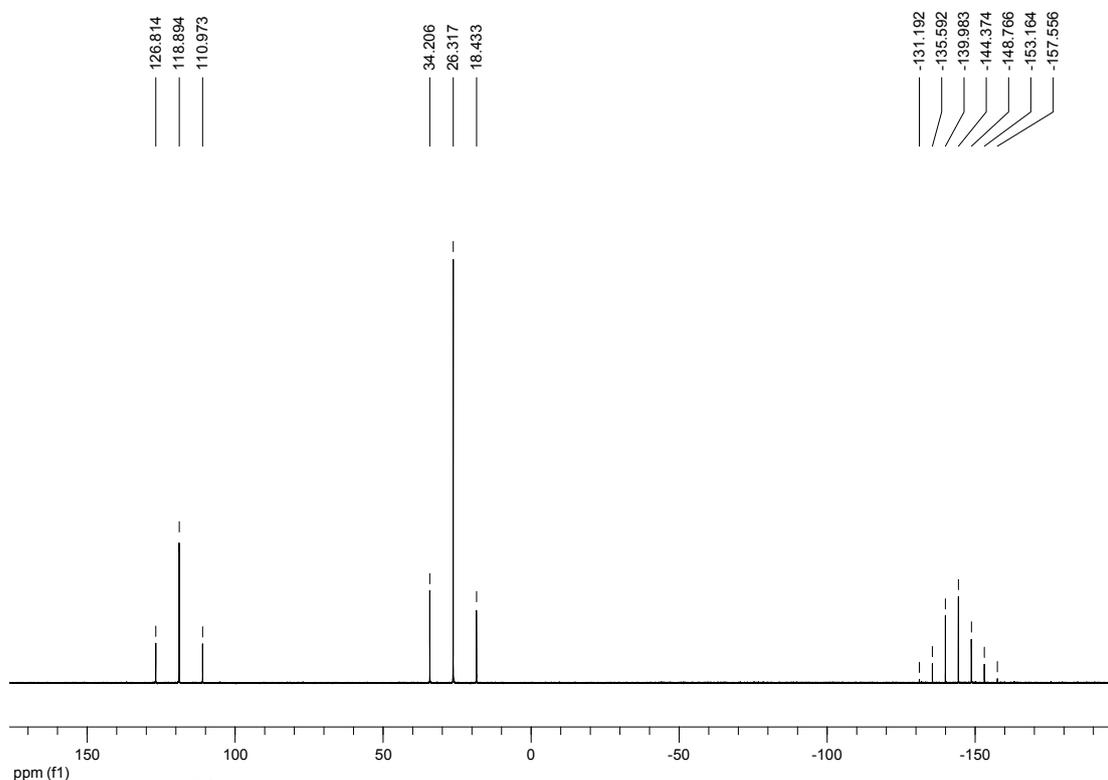


Abb. 3.1.22: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)PtCl]PF_6$ (**2**) in CD_2Cl_2

Die Synthese der Bromido- und Iodido-Verbindung $[(PP_3)PtBr]Br$ und $[(PP_3)PtI]I$ wurde in der Literatur durch Umsetzung von Chlorido-Platin-Komplexen mit entsprechenden Bromid- bzw. Iodid-Salzen beschrieben.^[17, 18, 39] Aufgrund des hier gewählten Synthesewegs lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass es sich bei dem Produkt um ein Gemisch aus dem gewünschten Komplex und dem Chlorido-Komplex $[(PP_3)PtCl]^+$ handelt, da eine quantitative Substitution und Abtrennung des Chlorido-Liganden kaum möglich erscheint.

Um eine mögliche Bildung dieser Produktgemische zu vermeiden, wurden bei der Synthese des Bromido- ($[(PP_3)PtBr]^+$) und Iodido-Komplexes ($[(PP_3)PtI]^+$) Platin(II)-bromid und Platin(II)-iodid als Edukte verwendet.

Die Synthese des Bromido-Komplexes $[(PP_3)PtBr]^+$ erfolgte durch Umsetzung von Platin(II)-bromid mit PP_3 bei 35 °C (Abb. 3.1.23).

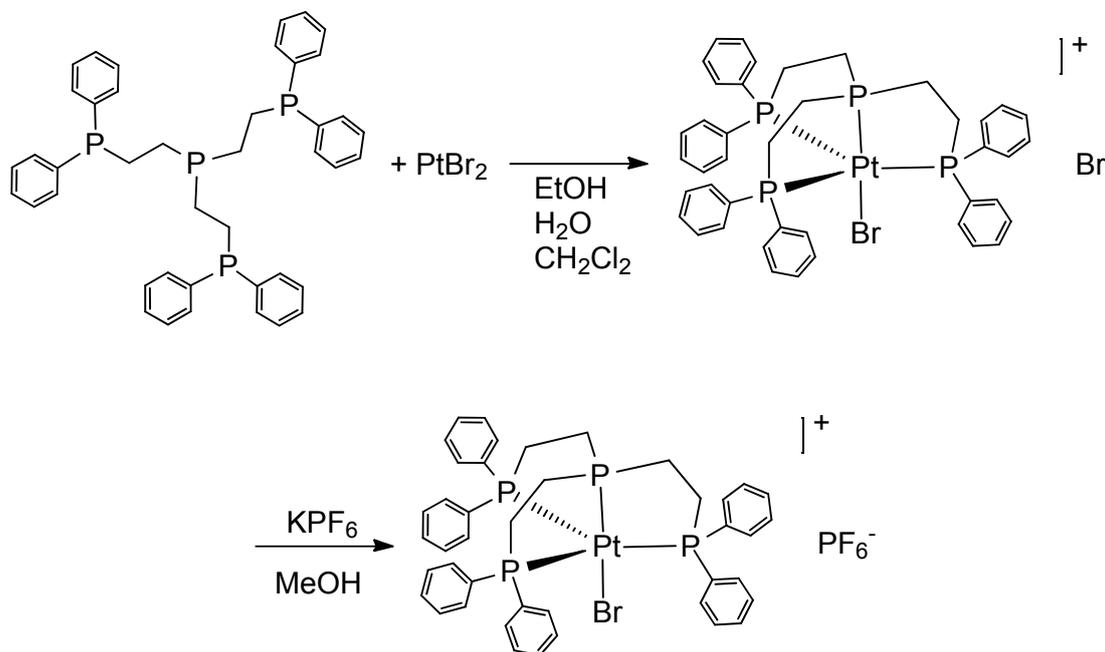


Abb. 3.1.23: Darstellung von $[(PP_3)PtBr]PF_6$ (**4**)

Nach dreitägiger Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und die Verbindung $[(PP_3)PtBr]Br$ (**3**) nach mehrmaliger Umkristallisation in einer Ausbeute von 30% erhalten. In einer nachfolgenden Reaktion wurde das Bromid-Gegenion durch Umsetzung von $[(PP_3)PtBr]Br$ (**3**) mit Kaliumhexafluorophosphat in Methanol durch ein PF_6^- -Anion ersetzt. Die Verbindung $[(PP_3)PtBr]PF_6$ (**4**) wurde in Form eines orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 72% isoliert.

In Abb. 3.1.24 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)PtBr]PF_6$ (**4**) dargestellt. Das Signal bei $\delta = 124.0$ ppm kann dem axialen Phosphoratom des Komplexkations $[(PP_3)PtBr]^+$ zugeordnet werden, wobei die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante 2536.5 Hz beträgt. Das Signal bei 23.3 ppm ist auf die drei äquatorialen Phosphoratome zurückzuführen ($^1J_{P,Pt} = 2554.1$ Hz) und das Septett-Signal bei -144.4 ppm ist dem PF_6^- -Gegenion zuzuordnen.

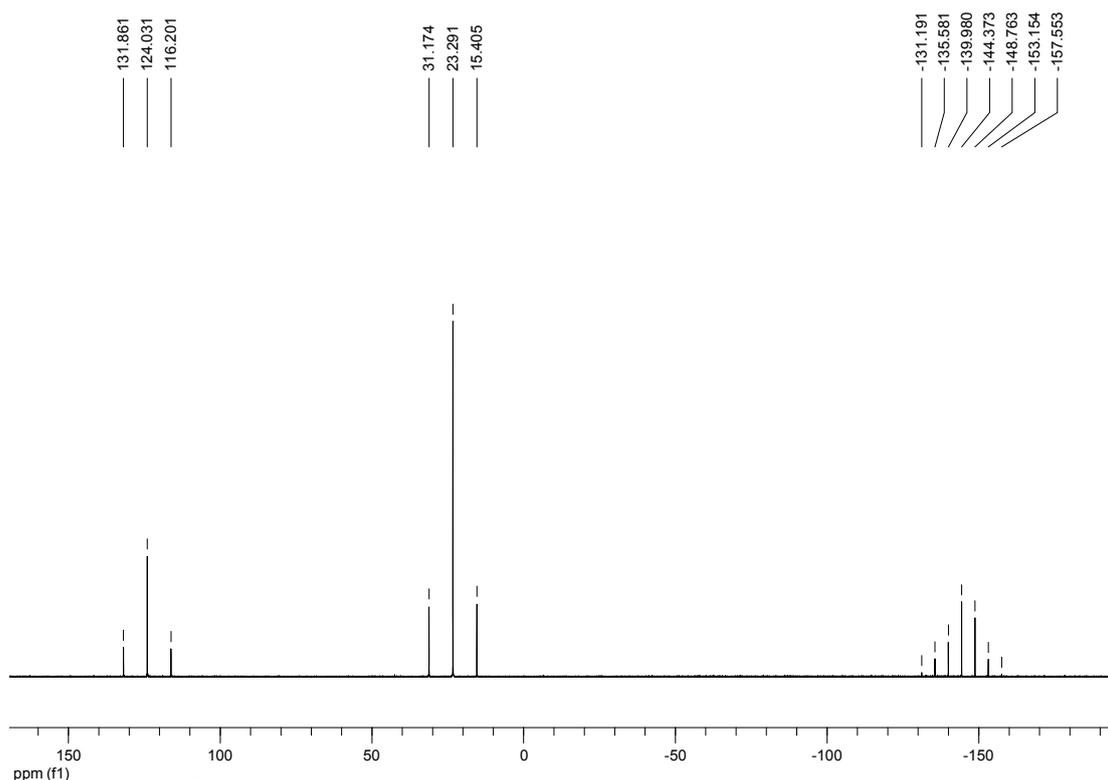
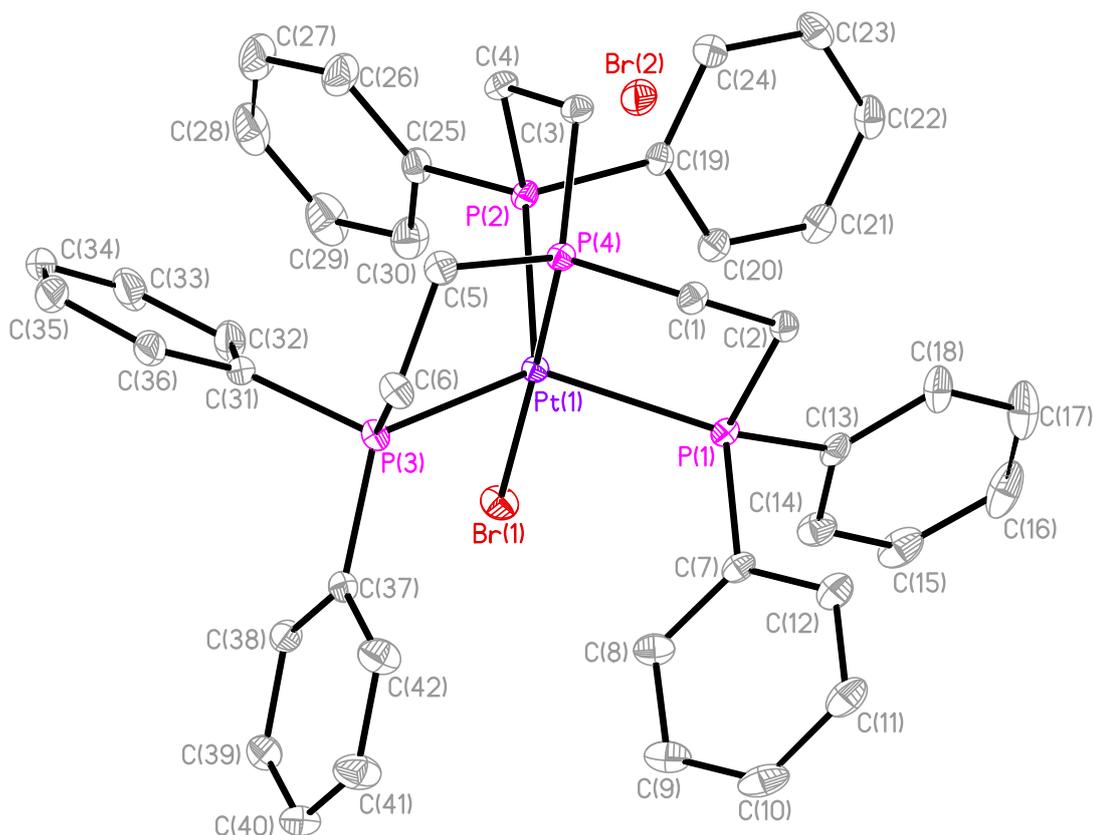


Abb. 3.1.24: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]\text{PF}_6$ (**4**) in CD_2Cl_2

Der Bromido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]^+$ konnte darüber hinaus anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert werden. Die Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]\text{Br}$ (**3**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei Bromid-Gegenionen und vier Methanol-Molekülen in der Elementarzelle.

In Abb. 3.1.25 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Im Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]^+$ liegt das Platin-Zentrum fünffach koordiniert in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide vor. Der Bromido-Ligand und das zentrale Phosphoratom P(4) des PP_3 -Liganden besetzen hierbei die axialen Positionen und die drei terminalen Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf.

In Tabelle 3.1.3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem axialen Phosphoratom P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.2292(6) Å und ist damit im Mittel etwa 0.1359 Å kürzer als die P-Pt-Bindungen der äquatorialen Phosphoratome.

Abb. 3.1.25: Einkristallstruktur von $[(PP_3)PtBr]Br$ (**3**)**Tabelle 3.1.3:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **3**

Pt(1)-P(1)	2.3699(6)	P(1)-Pt(1)-P(2)	113.88(2)
Pt(1)-P(2)	2.3881(5)	P(1)-Pt(1)-P(3)	123.52(2)
Pt(1)-P(3)	2.3372(6)	P(1)-Pt(1)-P(4)	85.41(2)
Pt(1)-P(4)	2.2292(6)	P(2)-Pt(1)-P(3)	120.16(2)
Pt(1)-Br(1)	2.5588(2)	P(2)-Pt(1)-P(4)	84.61(2)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	84.44(2)
		P(1)-Pt(1)-Br(1)	95.46(2)
		P(2)-Pt(1)-Br(1)	97.01(2)
		P(3)-Pt(1)-Br(1)	93.27(2)
		P(4)-Pt(1)-Br(1)	177.65(2)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen $85.41(2)^\circ$, $84.61(2)^\circ$ und $84.44(2)^\circ$ und weichen damit um durchschnittlich 5.8% von einem 90° -Winkel einer idealen trigonalen Bipyramide

ab. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(2)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $113.88(2)^\circ$, $123.52(2)^\circ$ und $120.16(2)^\circ$ und weichen im Mittel um 2.7% von einem idealen Winkel von 120° ab. Der Bromido-Ligand und das axiale Phosphoratom P(4) liegen mit einem Winkel P(4)-Pt(1)-Br(1) von 177.65° annähernd linear zueinander vor.

Die Darstellung des Iodido-PP₃-Platin-Komplexes [(PP₃)PtI]⁺ erfolgte durch Umsetzung von Platin(II)-iodid mit PP₃ bei 35 °C (Abb. 3.1.26). Nach dreitägiger Reaktionszeit konnte die Verbindung [(PP₃)PtI]I (**5**) durch Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und mehrfache Umkristallisation des erhaltenen organen Feststoffs in einer Ausbeute von 24% erhalten werden.

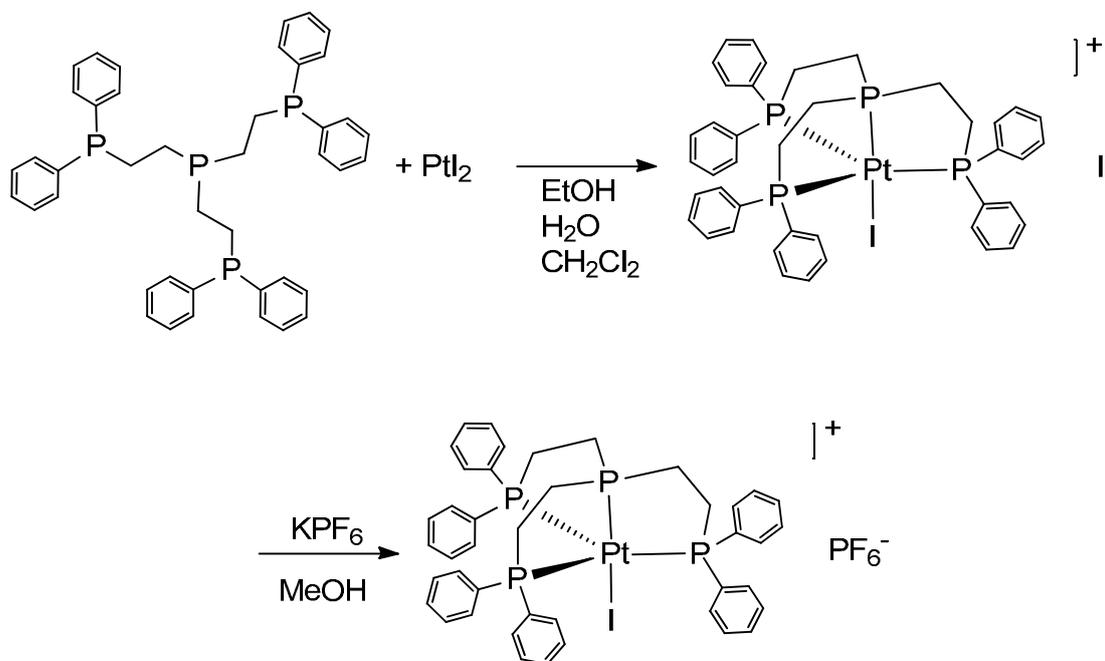


Abb. 3.1.26: Darstellung von $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]\text{PF}_6$ (**6**)

In einer nachfolgenden Reaktion wurde das Iodid-Gegenion durch Umsetzung von $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]\text{I}$ (**5**) mit Kaliumhexafluorophosphat in Methanol gegen ein PF_6^- -Anion ausgetauscht. Die Iodido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]\text{PF}_6$ (**6**) wurde hierbei in einer Ausbeute von 56% erhalten.

In Abb. 3.1.27 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]\text{PF}_6$ (**6**) dargestellt. Das Signal bei $\delta = 129.0$ ppm ist dem axialen Phosphor-Liganden des Iodido-

Komplexes $[(PP_3)PtI]^+$ zuzuordnen. Die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante beträgt 2429.3 Hz. Das Singulett bei 18.3 ppm ist auf die drei äquatorialen Phosphoratome des Komplex-Kations zurückzuführen ($^1J_{P,Pt} = 2561.6$ Hz) und das Septett bei -144.4 ppm kann dem PF_6^- -Gegenion von $[(PP_3)PtI]PF_6$ (**6**) zugeordnet werden.

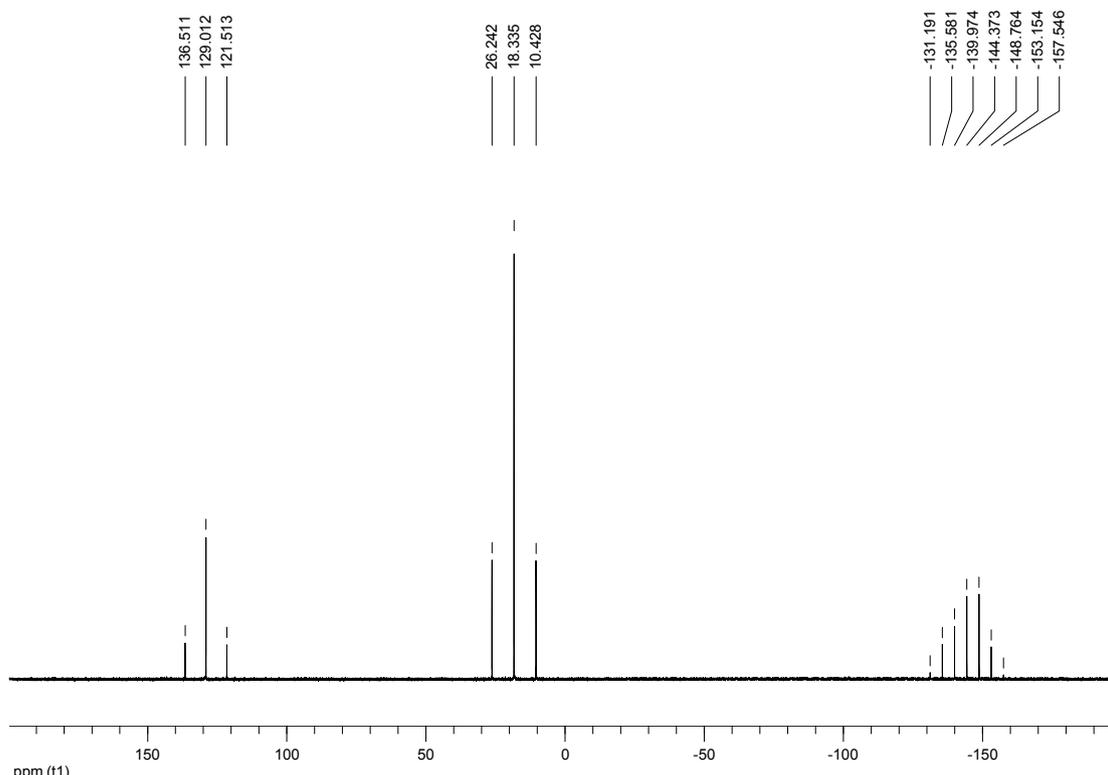


Abb. 3.1.27: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)PtI]PF_6$ (**6**) in CD_2Cl_2

Darüber hinaus gelang es, von der Iodido-Verbindung $[(PP_3)PtI]I$ (**5**) Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei PF_6^- -Anionen und drei Methanol-Molekülen in der Elementarzelle.

In Abb. 3.1.28 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Das Platin-Zentrum des Komplex-Kations $[(PP_3)PtI]^+$ weist eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, in der das zentrale Phosphoratom des PP_3 -Liganden P(4) und der Iodido-Ligand die axialen Positionen besetzen. Die drei terminalen Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) belegen die äquatorialen Positionen des Komplexes.

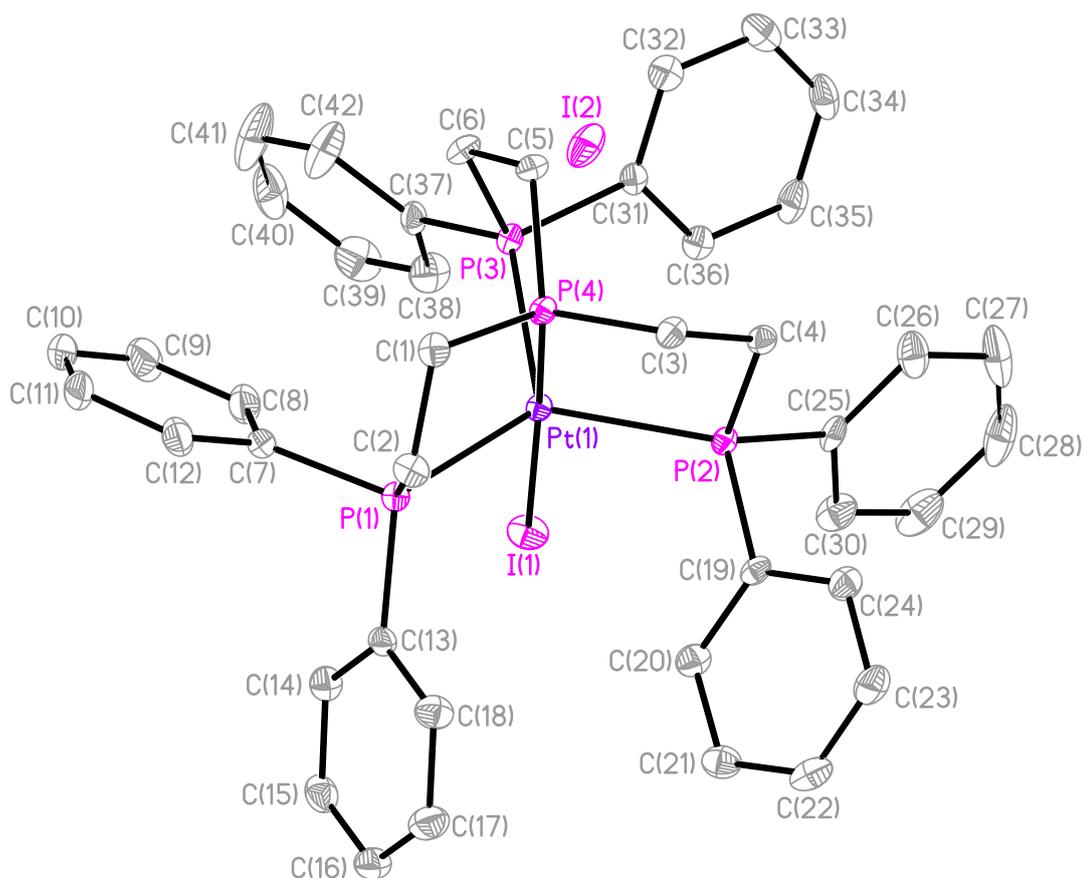


Abb. 3.1.28: Einkristallstruktur von $[(PP_3)PtI]$ (5)

In Tabelle 3.1.4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der axiale Phosphor-Ligand P(4) weist einen Bindungsabstand zum Platin-Zentrum von $2.2369(6)$ Å auf, der um durchschnittlich 0.1245 Å kürzer ist als die P-Pt-Bindungen der äquatorialen Phosphoratome. Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen $83.97(2)^\circ$, $85.24(2)^\circ$ und $84.99(2)^\circ$ und weichen damit im Mittel um 5.9% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $124.55(2)^\circ$, $120.34(2)^\circ$ und $112.58(2)^\circ$ und weichen um durchschnittlich 3.4% von einem idealen 120° -Winkel ab. Der Iodido-Ligand liegt mit einem Winkel P(4)-Pt(1)-I(1) von $177.16(2)^\circ$ annähernd linear zu dem axialen Phosphor-Liganden P(4) vor.

Tabelle 3.1.4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **5**

Pt(1)-P(1)	2.3330(6)	P(1)-Pt(1)-P(2)	124.55(2)
Pt(1)-P(2)	2.3639(6)	P(1)-Pt(1)-P(3)	120.34(2)
Pt(1)-P(3)	2.3873(7)	P(1)-Pt(1)-P(4)	83.97(2)
Pt(1)-P(4)	2.2369(6)	P(2)-Pt(1)-P(3)	112.58(2)
Pt(1)-I(1)	2.7125(2)	P(2)-Pt(1)-P(4)	85.24(2)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	84.99(2)
		P(1)-Pt(1)-I(1)	93.27(2)
		P(2)-Pt(1)-I(1)	95.81(2)
		P(3)-Pt(1)-I(1)	97.01(2)
		P(4)-Pt(1)-I(1)	177.16(2)

Die erfolgreich synthetisierten Halogenido-PP₃-Komplexe [(PP₃)PtCl]⁺ (**2**), [(PP₃)PtBr]⁺ (**4**) und [(PP₃)PtI]⁺ (**6**) können nun mit dem Hydrido-Komplex [(PP₃)PtH]⁺ (**7**) und den in Kapitel 3.2 beschriebenen Komplexen [(PP₃)Pt(HCN^tBu)]⁺ (**8**), [(PP₃)Pt(CN)]⁺ (**9**), [(PP₃)Pt(CH₃)]⁺ (**11**), [(PP₃)Pt(CO)]²⁺ (**13**), [(PP₃)Pt(C(O)H)]⁺ (**14**), [(PP₃)Pt(CN^tBu)]²⁺ (**15**) und [(PP₃)Pt(CD₃CN)]²⁺ (**16**) bezüglich des *trans*-Einflusses der verschiedenen axialen Liganden verglichen werden.

Wie bereits zuvor beschrieben wurde (Abb. 3.1.19), handelt es sich beim *trans*-Einfluss um ein Phänomen, bei dem ein Ligand „T“ in einem Komplex die Bindung eines *trans*-ständigen Liganden X zum Metall-Zentrum im Grundzustand schwächt.^[45-48] Diese Destabilisierung der Bindung wird überwiegend auf die σ -Donor-Eigenschaften des Liganden „T“ zurückgeführt, wobei starke σ -Donoren die M-X-Bindung des *trans*-ständigen Liganden schwächen, was auf die Konkurrenz um ein gemeinsames Orbital am Metall-Zentrum zurückgeführt wird.^[46-48]

Darüber hinaus ist jedoch auch eine Bindungsschwächung in Abhängigkeit von den π -Akzeptor-Eigenschaften bestimmter Liganden möglich. Befinden sich zwei π -Akzeptor-Liganden in *trans*-Stellung in einem Komplex (Abb. 3.1.29), konkurrieren beide Liganden um die gleichen Metall-d-Orbitale für die Rückbindung.^[49, 50]

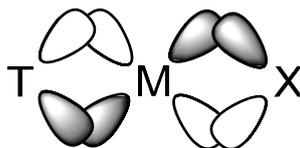


Abb. 3.1.29: Wechselwirkung zweier *trans*-ständiger π -Akzeptor-Liganden nach Gade^[49]

Der stärkere π -Akzeptor-Ligand schwächt hierbei die $M(\pi) \rightarrow L(\pi)$ -Rückbindung des schwächeren Liganden. Darüber hinaus beeinflusst das π -Akzeptor-Verhalten der Liganden auch deren σ -Donor-Eigenschaften, indem die $M(\pi) \rightarrow L(\pi)$ -Rückbindung eine erhöhte Elektronendichte am Liganden und dadurch eine Verstärkung des σ -Donor-Charakters bewirkt (*σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus*).^[49, 51]

Im Falle der PP_3 -Platin-Komplexe $[(PP_3)PtX]^{+,2+}$ ist eine mögliche Schwächung der P-Pt-Bindung des axialen Phosphoratoms durch einen *trans*-ständigen π -Akzeptor-Liganden wahrscheinlich von geringerer Bedeutung, da es sich bei Trialkylphosphanen um relativ schwache π -Akzeptor-Liganden handelt.^[48, 50] Die σ -Donor-Eigenschaften des axialen Liganden „X“ sollten auf die Stärke der P-Pt-Bindung einen übergeordneten Einfluss haben.

Der *trans*-Einfluss wurde bei den trigonal-bipyramidalen PP_3 -Platin-Komplexen $[(PP_3)PtX]^{+,2+}$ anhand der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten des axialen Phosphoratoms untersucht (Abb. 3.1.30).

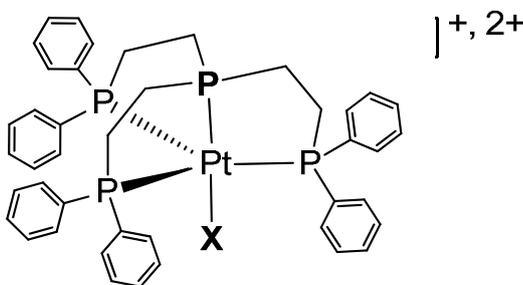


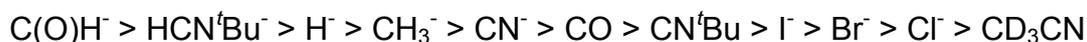
Abb. 3.1.30: Untersuchungen zum *trans*-Einfluss an PP_3 -Platin-Komplexen anhand der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten des axialen Phosphoratoms

Die Größe dieser Kopplungskonstanten variiert mit den unterschiedlichen Liganden „X“ in *trans*-Stellung zu dem axialen Phosphoratom. Studien zum *trans*-Einfluss anhand von $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten sind für quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe in der Literatur zahlreich beschrieben worden.^[52-55] Die Größe der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung wird von dem sog. *Fermi-Kontakt-Term* dominiert, wobei Veränderungen im s-Charakter der an der P-Pt-Bindung beteiligten Orbitale des Platins (α_{Pt}^2) für strukturell verwandte Komplexe hierbei von größter Bedeutung sind.^[52-55]

Tabelle 3.1.5: $^1J_{P(ax),Pt}$ in PP_3 -Pt-Komplexen $[(PP_3)PtX]^{+,2+}$

X	$^1J_{P(ax),Pt}$ / [Hz]
C(O)H ⁻ (14)	1211
HCN ^t Bu ⁻ (8)	1315
H ⁻ (7)	1412
CH ₃ ⁻ (11)	1456
CN ⁻ (9)	1844
CO (13)	1951
CN ^t Bu (15)	1976
I ⁻ (6)	2429
Br ⁻ (4)	2537
Cl ⁻ (2)	2566
CD ₃ CN (16)	2644

Für die in Kapitel 3.1 und 3.2 beschriebenen trigonal-bipyramidalen PP_3 -Platin-Komplexe $[(PP_3)PtX]^{+,2+}$ wurden die in Tabelle 3.1.5 aufgeführten $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten für den axialen Phosphor-Liganden erhalten. Aus der Größe der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung ergibt sich für die Liganden „X“ die folgende Reihenfolge nach abnehmendem *trans*-Einfluss:



Für die in der Literatur häufiger untersuchten Liganden H^- , CH_3^- , CN^- , CO , I^- , Br^- , Cl^- ist eine große Übereinstimmung mit entsprechenden in der Literatur beschriebenen Reihenfolgen abnehmender σ -Donor-Stärke zu verzeichnen.^[45, 46, 48] Bei dem Formyl-, Formimido- und Hydrido-Liganden handelt es sich (bei den untersuchten Komplexen) um die Liganden mit dem stärksten *trans*-Einfluss. Unter den Halogenido-Liganden weist der Iodido-Ligand den stärksten *trans*-Einfluss auf.

Der *trans*-Einfluss ist in der Literatur hauptsächlich anhand von quadratisch-planaren Komplexen untersucht und beschrieben worden. Meek *et al.* führten hingegen Untersuchungen an trigonal-bipyramidalen PP_3 -Rhodium(I)-Komplexen $[(\text{PP}_3)\text{RhX}]^{0,+}$ durch und stellten einen Vergleich zu entsprechenden quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen $[(\text{ttp})\text{RhX}]^{0,+}$ (ttp: $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) hinsichtlich des *trans*-Einflusses verschiedener Liganden „X“ an.^[51] Für die $^1J_{\text{P,Rh}}$ -Kopplungskonstanten der zentralen Phosphoratome in den beiden Komplex-Typen stellten sie in Abhängigkeit von den verschiedenen Liganden einen linearen Zusammenhang fest. Der Einfluss des Liganden „X“ auf die Größe der $J_{\text{P,Rh}}$ -Kopplung wirkt sich jedoch bei den quadratisch-planaren Komplexen stärker aus.

Um festzustellen, ob diese Beobachtungen auch auf Komplexe anderer Übergangsmetalle übertragbar sind, wurden vergleichbare Untersuchungen an den trigonal-bipyramidalen PP_3 -Platin-Komplexen $[(\text{PP}_3)\text{PtX}]^{+,2+}$ durchgeführt.

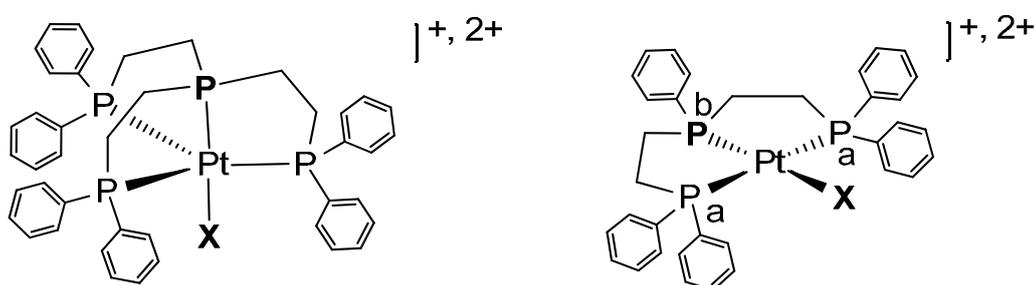


Abb. 3.1.31: Vergleich von PP_3 - und triphos-Platin-Komplexen

Hierzu wurden die in dieser Arbeit erhaltenen $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten des axialen Phosphoratoms (P_{ax}) der PP_3 -Komplexe mit den entsprechenden Kopplungskonstanten des zentralen Phosphoratoms (P_{b}) der Literatur-

bekannten quadratisch-planaren triphos-Komplexe $[(\text{triphos})\text{PtX}]^{+,2+}$ verglichen (triphos: $\text{PhP}_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}_a\text{Ph}_2)_2$; Abb. 3.1.31). Für die Phosphoratome P_{ax} und P_b sind die Werte der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von den *trans*-ständigen Liganden „X“ (X: CH_3^- , CN^- , CO, I^- , Br^- , Cl^- , CD_3CN) in Tabelle 3.1.6 aufgeführt.

Tabelle 3.1.6: $^1J_{\text{P,Pt}}$ in PP_3 - und triphos-Pt-Komplexen

X	$^1J_{\text{P}(\text{ax}),\text{Pt}} / [\text{Hz}]$	$^1J_{\text{P}(\text{b}),\text{Pt}} / [\text{Hz}]$
CH_3^-	1456	1521 ^[56]
CN^-	1844	2216 ^[57]
CO	1951	2674 ^[57]
I^-	2429	2902 ^[57]
Br^-	2537	3016 ^[57]
Cl^-	2566	3065 ^[57]
CD_3CN	2644	3294 ^[57]

In Abb. 3.1.32 sind die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten der trigonal-bipyramidalen PP_3 -Komplexe gegen die entsprechenden Kopplungskonstanten der quadratisch-planaren triphos-Komplexe graphisch aufgetragen. Es ist für die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung der zentralen Phosphoratome in beiden Komplex-Typen auch hier ein linearer Zusammenhang in Abhängigkeit von den verschiedenen Liganden „X“ zu erkennen. Lediglich die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten für die Carbonyl-Komplexe weichen etwas ab und wurden daher für die Berechnung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt. Die durch lineare Regression erhaltene Gerade weist eine Steigung von „1.3“ auf, was, wie im Falle der von *Meek et al.* untersuchten Rhodium(I)-Komplexe, auf einen stärkeren *trans-Einfluss* in den quadratisch-planaren verglichen mit den trigonal-bipyramidalen Komplexen hindeutet.

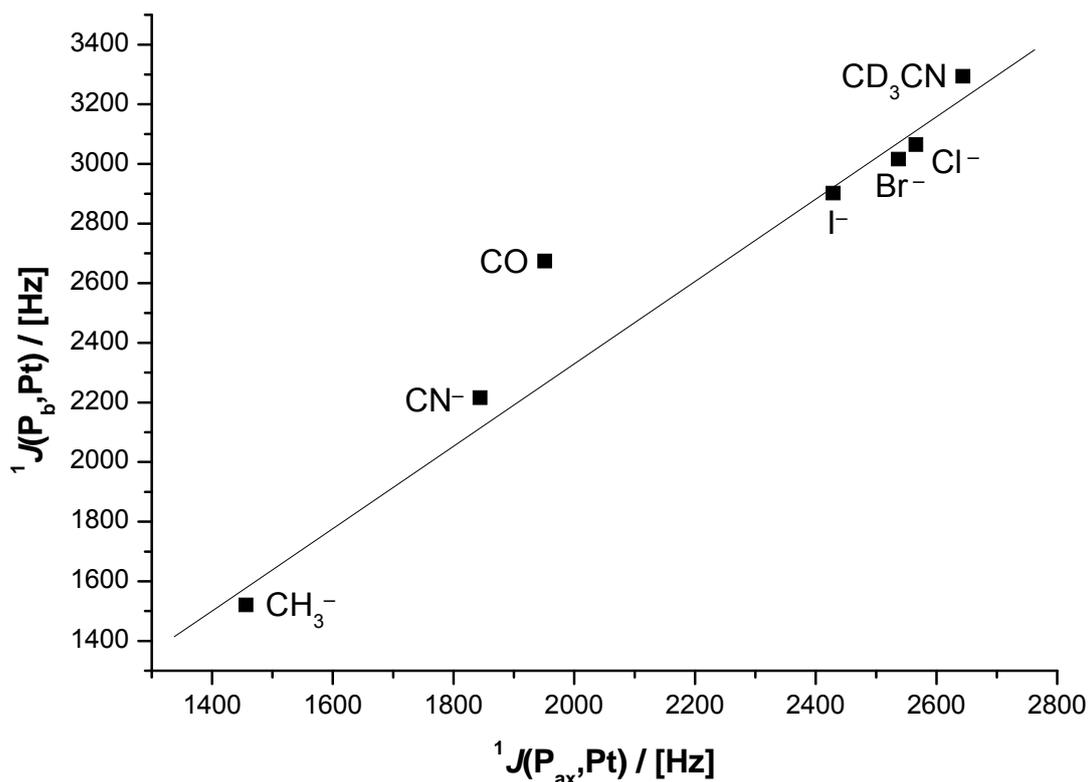


Abb. 3.1.32: Auftragung der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten der zentralen Phosphoratome von PP_3 - und triphos-Platin-Komplexen

Eine weitere Methode zur Untersuchung des *trans*-Einflusses an Komplexen stellen die Bestimmung und der Vergleich von Metall-Ligand-Bindungslängen dar, die anhand von Einkristallstrukturen erhalten werden können. Hierbei wird die Verlängerung bzw. Verkürzung einer Metall-Ligand-Bindung in Abhängigkeit vom *trans*-ständigen Liganden diskutiert. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Veränderungen der Bindungslängen durch Variation der *trans*-ständigen Liganden sehr klein sind und daher häufig bereits in dem Bereich des experimentellen Fehlers der Strukturbestimmung liegen.^[52] Außerdem können intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall („Packungseffekte“) einen Einfluss auf Bindungslängen ausüben.^[52, 58] Für quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe mit monodentaten tertiären Phosphor-Liganden wurde eine Korrelation zwischen der P-Pt-Bindungslänge und der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten berichtet,^[54, 55] die jedoch unter Einbeziehung weiterer Literatur-bekannter Komplexe große Abweichungen aufweist.^[55]

Für Komplexe mit polydentaten Phosphor-Liganden ist eine vergleichbare Korrelation zwischen P-Pt-Bindungslänge und $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante

nicht zu erwarten, da die Einbindung des Phosphoratoms in Chelatringe die P-Pt-Bindungslänge im Wesentlichen determiniert. In diesen Fällen wirkt die resultierende Ringspannung einer Bindungsverlängerung in Folge eines *trans*-Einflusses entgegen. Ein von der zuvor beschriebenen Korrelation abweichendes Verhalten wurde für den Komplex *cis*-[Pt(Ph₂PCH₂PPh₂)(Ph)₂] beschrieben.^[59]

Für die PP₃-Platin-Komplexe [(PP₃)PtX]^{+,2+} (X: H⁻, CH₃⁻, CN⁻, CN^tBu, I⁻, Br⁻, Cl⁻) sind in Tabelle 3.1.7 die ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten und die P-Pt-Bindungslängen für das axiale Phosphoratom aufgeführt.

X	¹ J _{P(ax),Pt} / [Hz]	P _{ax} -Pt / [Å]
H ⁻	1412	2.275
CH ₃ ⁻	1456	2.264
CN ⁻	1844	2.268
CN ^t Bu	1976	2.269
I ⁻	2429	2.237
Br ⁻	2537	2.229
Cl ⁻	2566	2.221

In Abb. 3.1.33 sind für die PP₃-Platin-Komplexe die ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten gegen die P-Pt-Bindungslängen des axialen Phosphor-Liganden graphisch aufgetragen. Für die Halogenido-Komplexe (X: I⁻, Br⁻, Cl⁻) ist eine lineare Korrelation von ¹J_{P(ax),Pt} und P_{ax}-Pt zu erkennen, was für Platin(II)-Komplexe mit monodentaten Phosphor-Liganden und variierenden *trans*-ständigen Liganden ebenfalls in der Literatur beschrieben wurde.^[55] Im Gegensatz dazu schließt sich hier dem linearen Verlauf jedoch eine Sättigungsphase an, in der für die Liganden CN^tBu, CN⁻, CH₃⁻ und H⁻ trotz erheblicher Verringerung der ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten keine signifikante Verlängerung der P-Pt-Bindungen zu erkennen ist.

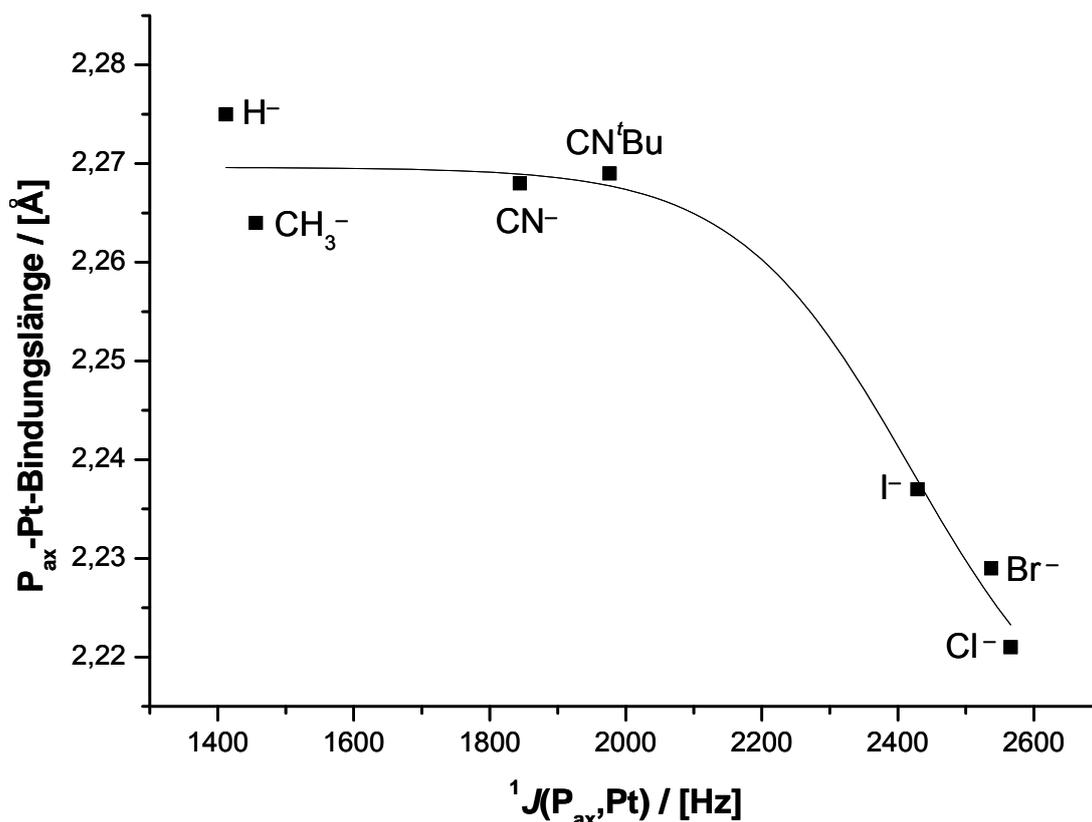


Abb. 3.1.33: Auftragung der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten gegen die P-Pt-Bindungslängen des axialen Phosphoratoms in $[(\text{PP}_3)\text{PtX}]^{+,2+}$

Diese Beobachtung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das axiale Phosphoratom der PP_3 -Komplexe in drei fünfgliedrige Chelatringe eingebunden ist. Trotz Schwächung der P-Pt-Bindung infolge eines steigenden *trans-Einflusses* resultiert ab einem bestimmten Bindungsabstand keine weitere Verlängerung dieser Bindung, was möglicherweise auf eine zunehmende Ringspannung im Chelat-Komplex hindeutet.

Für die PP_3 -Halogenido-Komplexe $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**1**), $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]^+$ (**3**) und $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]$ (**5**) wurde der Einfluss der Größe des axialen Liganden „X“ (X: Cl⁻, Br⁻ und I⁻) auf die P-Pt-Bindungslänge der äquatorialen Phosphoratom untersucht. Hierbei wurde erwartet, dass mit steigender Größe des Liganden „X“ die nichtbindenden sterischen Wechselwirkungen mit den Phenyl-Substituenten der äquatorialen Phosphor-Liganden zunehmen und eine Verlängerung des $\text{P}_{\text{eq}}\text{-Pt}$ -Bindungsabstands bewirken. Die aus den Einkristallstrukturen ermittelten durchschnittlichen $\text{P}_{\text{eq}}\text{-Pt}$ -Bindungslängen für $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**1**), $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]^+$ (**3**) und $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]$ (**5**) betragen 2.3664 Å, 2.3651 Å und

2.3614 Å. Entgegen den Erwartungen wurde mit zunehmender Liganden-
größe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ eine Verringerung des P-Pt-Bindungsabstands für die
äquatorialen Phosphoratome beobachtet, wobei die Differenzen in den
Bindungslängen jedoch äußerst gering sind.

Um ein tieferes Verständnis von dem Einfluss des zum Hydrido-Liganden
trans-ständigen Atoms auf die Reaktivität des Komplexes zu erreichen, wurde
ein Austausch des zentralen Phosphoratoms im PP_3 -Liganden gegen ein
Stickstoffatom angestrebt. Ziel war es daher zunächst, den NP_3 -Hydrido-
Platin-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ analog der für $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) beschriebenen
Syntheseroute darzustellen und zu charakterisieren.

Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP_3 , **18**) wurde nach einer
modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[60, 61] Zunächst wurde Diphenyl-
phosphan unter Verwendung von Kalium-*tert*-butoxid deprotoniert und
anschließend mit Tris(2-chlorethyl)amin versetzt (Abb. 3.1.34). Nach 20-
stündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch aufge-
arbeitet und das Produkt nach Umkristallisation in Form eines farblosen
Feststoffs in einer Ausbeute von 90% erhalten.

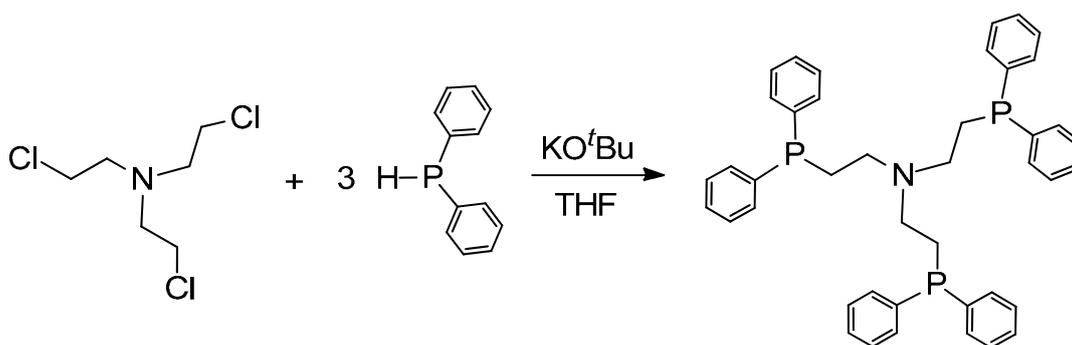


Abb. 3.1.34: Darstellung von NP_3 (**18**)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes in CD_2Cl_2 ist ein Signal in Form eines
Singulettts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -20.1$ ppm zu
beobachten, das den drei äquivalenten Phosphoratomen des NP_3 -Liganden
zugeordnet werden kann. Die gemessene chemische Verschiebung stimmt

mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $\delta = -19.1$ ppm (in CDCl_3) recht gut überein.^[61]

Es gelang, von dem NP_3 -Liganden (**18**) eine Einkristallstruktur zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.35 ist die Molekülstruktur des Liganden dargestellt. Der durchschnittliche N-C-Bindungsabstand beträgt 1.471 \AA und der durchschnittliche C-N-C-Bindungswinkel 111.4° . Bindungsabstand und -winkel sind vergleichbar mit entsprechenden Werten für die in der Literatur beschriebene Einkristallstruktur der strukturell verwandten Verbindung Tris(2-cyanoethyl)amin ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$).^[62] Der mittlere N-C-Bindungsabstand beträgt bei diesem tertiären Amin 1.457 \AA und der C-N-C-Bindungswinkel 113.3° .

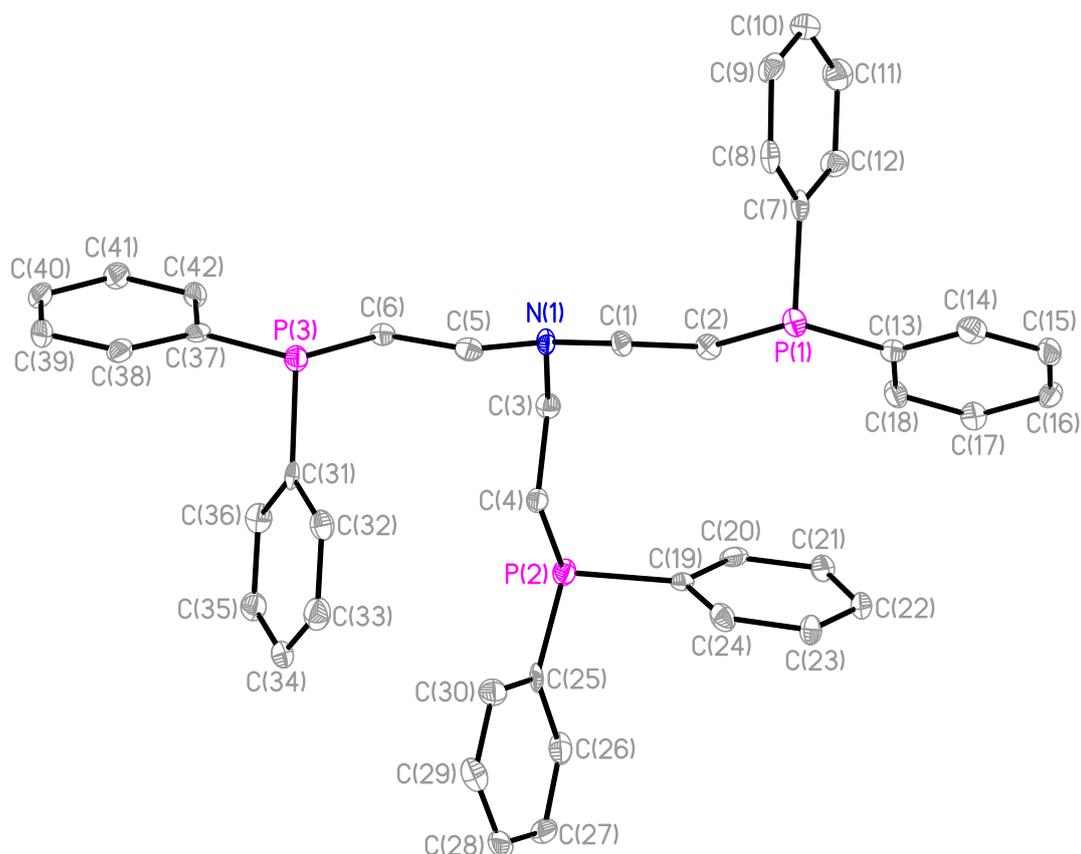


Abb. 3.1.35: Einkristallstruktur von NP_3 (**18**)

Die Bindungsabstände eines Phosphoratoms zu einem aliphatischen (C_{aliph}) und einem aromatischen (C_{arom}) Kohlenstoffatom betragen im Mittel 1.849 \AA

und 1.838 Å. Die durchschnittlichen Bindungswinkel $C_{\text{aliph}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ und $C_{\text{arom}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ betragen 102.1° und 98.8° . Die Bindungsabstände und -winkel sind vergleichbar mit entsprechenden Werten für die in der Literatur beschriebene Einkristallstruktur des strukturell verwandten 1,4-Bis(diphenylphospano)butans ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$).^[63] In diesem Diphosphan betragen die Bindungsabstände $\text{P-C}_{\text{aliph}}$ und P-C_{arom} durchschnittlich 1.838 Å und 1.834 Å und die mittleren Bindungswinkel $C_{\text{aliph}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ und $C_{\text{arom}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ 101.9° und 100.3° .

Die Synthese der NP_3 -Chlorido-Platin-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift von *García-Fernández et al.*^[60]

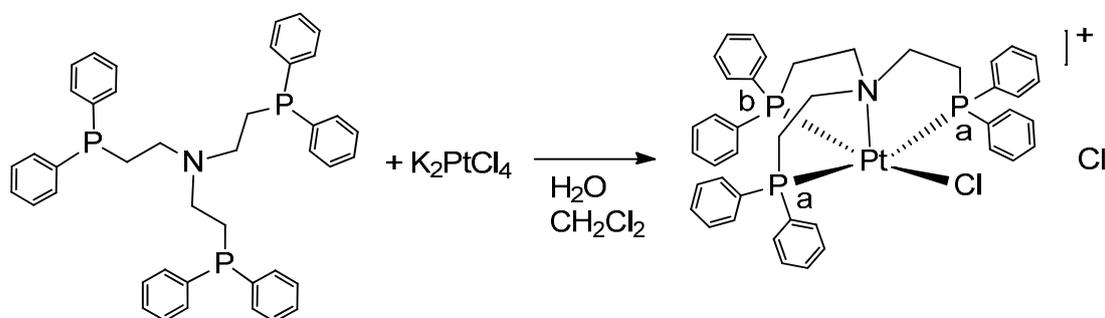


Abb. 3.1.36: Darstellung von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**)

Zu einer wässrigen Lösung von Kaliumtetrachloridoplatinat wurde eine Lösung von NP_3 (**18**) in Dichlormethan gegeben (Abb. 3.1.36). Nach eintägiger Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und ein hellbrauner Feststoff isoliert. Die Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) wurde in einer Ausbeute von 88% erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist im Signal-Bereich der aromatischen und aliphatischen Protonen sehr breite einander überlagernde Signale auf.

Auch die Signale in dem in Abb. 3.1.37 dargestellten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) sind relativ breit, was bereits zuvor in der Literatur beschrieben wurde.^[60]

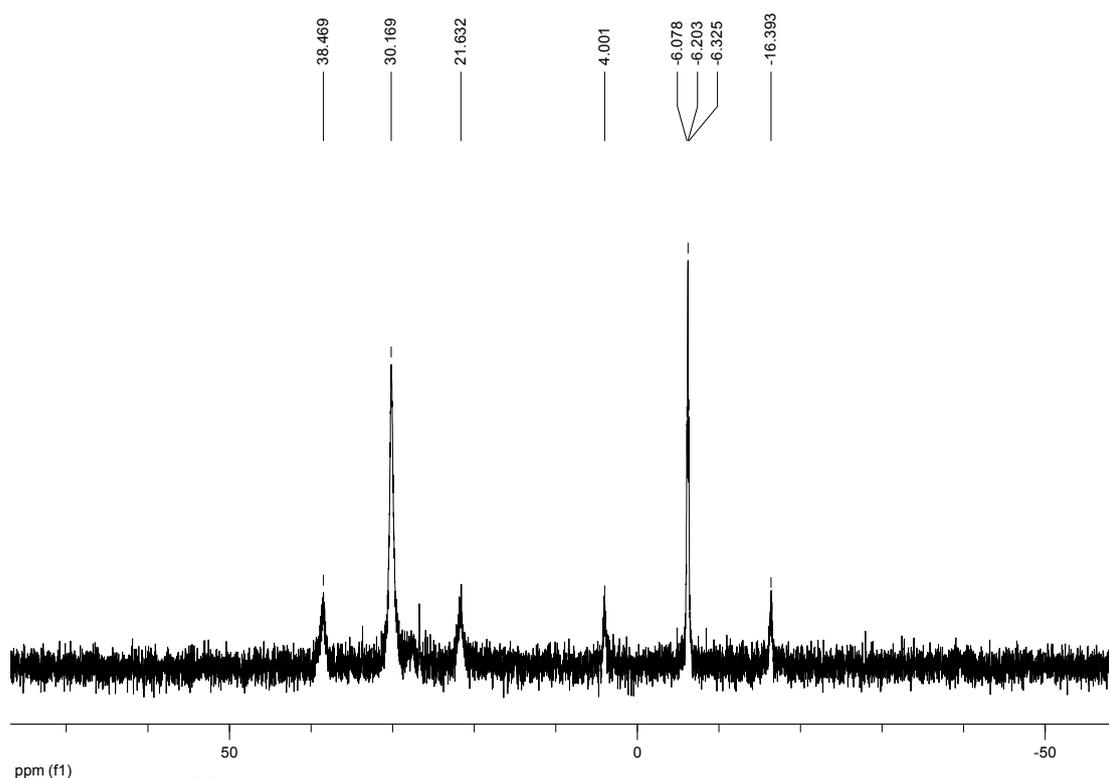


Abb. 3.1.37: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) in Methanol- d_4

Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 30.2$ ppm ist ein breites Singulett zu erkennen. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2727.2 Hz. Das Signal bei -6.2 ppm weist die Form eines Triplets ($^2J_{\text{P,P}} = 20.2$ Hz) mit einer $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung von 3303.3 Hz auf. Das Intensitäts-Verhältnis der Signale bei 30.2 ppm und -6.2 ppm beträgt 2:1. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein ($\delta = 32.0$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2729.5$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 20.8$ Hz), -4.5 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3305.6$ Hz)).^[61]

Khan et al. und *García-Fernández et al.* ordneten der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) die in Abb. 3.1.36 dargestellte quadratisch-pyramidale Struktur zu, in der das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden die apikale Position besetzt.^[60, 61] Die Phosphoratome des NP_3 -Liganden und der Chlorido-Ligand besetzen die basalen Positionen, wobei zwei Phosphoratome (P_a) *trans* zueinander angeordnet vorliegen.

Das ^{31}P -NMR-Signal bei 30.2 ppm ist den zueinander *trans*-ständigen Phosphoratomen P_a zuzuordnen und das Signal bei -6.2 ppm ist auf den Phosphor-Liganden P_b in *trans*-Stellung zum Chlorido-Liganden zurückzu-

führen. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten wurden von *García-Fernández et al.* als weiterer Beleg für die von ihnen vorgeschlagene quadratisch-pyramidale Struktur angeführt. Hierbei handle es sich um typische Werte für die Kopplung zweier *trans*-ständiger Phosphoratome und eines zu einem Chlorido-Liganden *trans*-ständigen Phosphor-Liganden.^[60] Das Vorliegen von breiten Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum führten *García-Fernández et al.* auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zurück, das in Abb. 3.1.38 als „GG 1“ dargestellt ist.^[60]

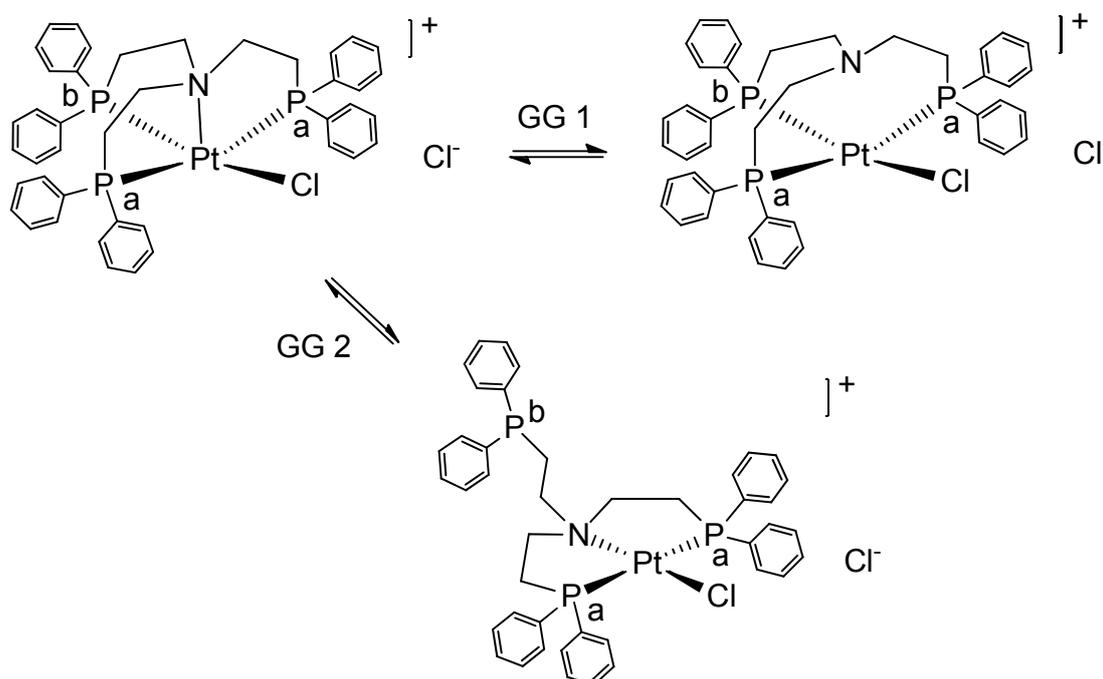


Abb. 3.1.38: Mögliche dynamische Gleichgewichte von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**)

Hierbei liegt die Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen quadratisch-pyramidaler und quadratisch-planarer Struktur mit ungebundenem Stickstoff-Liganden vor (GG 1). Die Autoren führten eine ^{31}P -NMR-Studie bei verschiedenen Temperaturen durch ($-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $62\text{ }^\circ\text{C}$) und beobachteten hierbei eine Verbreiterung der Signale bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$) und scharfe Signale bei höheren Temperaturen ($40\text{ }^\circ\text{C}$, $62\text{ }^\circ\text{C}$). Sie postulierten, dass bei tiefen Temperaturen die quadratisch-pyramidale Struktur begünstigt ist und sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen in Richtung der quadratisch-planaren Spezies verlagert.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Beobachtungen aus der ^{31}P -NMR-Studie stellt das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts dar, bei dem sich die quadratisch-pyramidale mit einer quadratisch-planaren Struktur im Gleichgewicht befindet, in der einer der Phosphan-Arme ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) unkoordiniert vorliegt. Ein derartiges Gleichgewicht, das in Abb. 3.1.38 als „GG 2“ dargestellt ist, wurde von *García-Fernández et al.* jedoch nicht diskutiert.^[60]

Um zu untersuchen, ob das Vorliegen der breiten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) möglicherweise auf ein dynamisches Gleichgewicht „GG 2“ zurückgeführt werden kann, wurde ebenfalls eine ^{31}P -NMR-Studie bei verschiedenen Temperaturen (-45 °C bis 60 °C) in Methanol- d_4 durchgeführt. Hierbei sollte eine mögliche Veränderung der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten des Phosphoratoms P_b untersucht werden. Ein Vorliegen des Gleichgewichts „GG 2“ sollte bei einer Temperatur-Veränderung von tiefen zu höheren Temperaturen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Arm-off-Spezies und damit einhergehend zu einer signifikanten Verringerung von $^1J_{\text{P,Pt}}$ führen.

In Tabelle 3.1.8 sind die für den Phosphor-Liganden P_b bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten aufgeführt und in Abb. 3.1.39 ist die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante gegen die Temperatur graphisch aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante des Liganden P_b mit zunehmender Temperatur annähernd linear ansteigt.

Da bei Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts „GG 2“ ein Abfallen von $^1J_{\text{P,Pt}}$ mit steigender Temperatur zu erwarten wäre, lässt sich dieses Gleichgewicht als Erklärung für die bei Raumtemperatur beobachteten breiten ^{31}P -NMR-Signale ausschließen. Dieses Ergebnis lässt das von *García-Fernández et al.* vorgeschlagene Gleichgewicht „GG 1“ als Erklärung für die beobachteten spektroskopischen Eigenschaften von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) plausibel erscheinen.

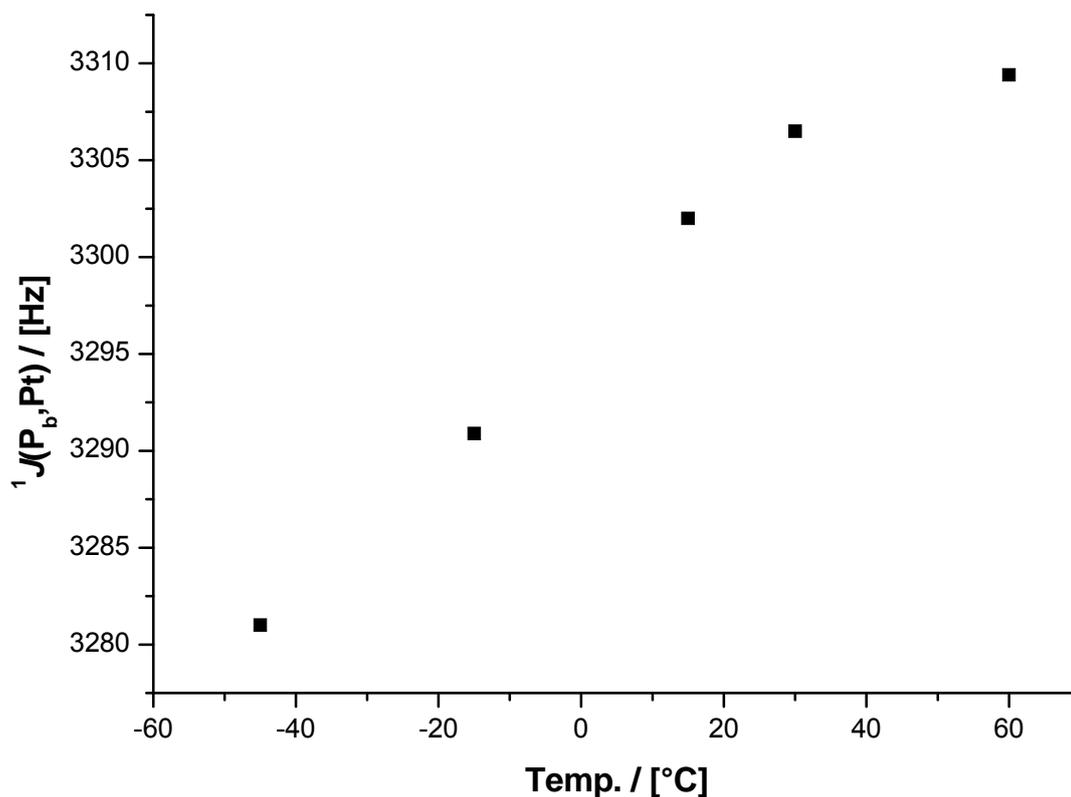


Abb. 3.1.39: Auftragung der $^1J_{P_b,Pt}$ -Kopplungskonstanten von P_b gegen die Temperatur für $[(NP_3)PtCl]Cl$ (**19**) in Methanol- d_4

Tabelle 3.1.8: $^1J_{P(b),Pt}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur / [°C]	$^1J_{P_b,Pt}$ / [Hz] von $[(NP_3)PtCl]Cl$ (19)
-45	3281.0
-15	3290.9
15	3302.0
30	3306.5
60	3309.4

Während der ^{31}P -NMR-Untersuchung von $[(NP_3)PtCl]Cl$ (**19**) in Methanol- d_4 wurde bei 60 °C eine anteilige Zersetzung der Chlorido-Verbindung beobachtet, von der *García-Fernández et al.* in ihrer Studie jedoch nicht berichteten.^[60]

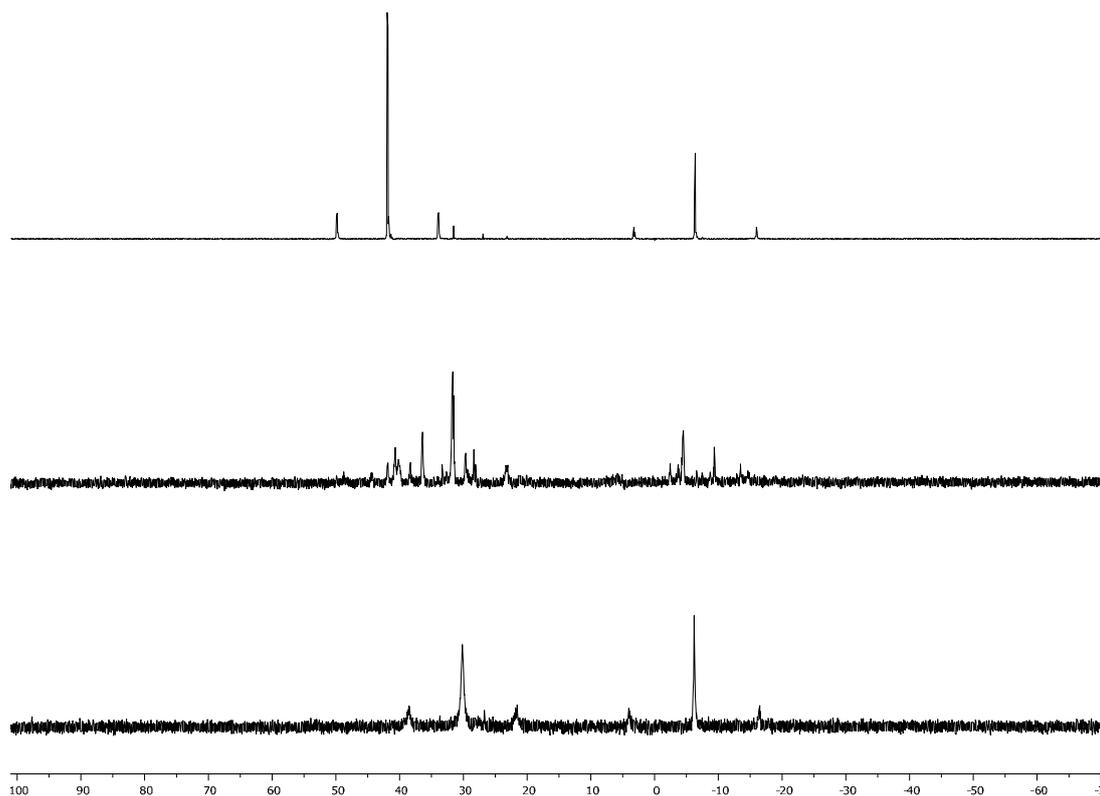


Abb. 3.1.40: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) in Methanol- d_4 bei RT (unten), bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Mitte) und nach dreitägigem Erwärmen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ (oben)

In Abb. 3.1.40 ist unten das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) bei Raumtemperatur abgebildet. Das mittlere NMR-Spektrum ist während der VT-NMR-Messung (VT: Variable Temperatur) bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen worden. Neben den Signalen, die dem Chlorido-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**19**) zugeordnet wurden, sind neue Signale zu erkennen, die auf eine anteilige Zersetzung des Komplexes schließen lassen. Das obere ^{31}P -NMR-Spektrum wurde nach dreitägigem Erwärmen der Probe auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Neben wenigen intensitätsschwachen Signalen sind zwei neue Signale hoher Intensität zu beobachten, die auf eine quantitative Zersetzung des Chlorido-Komplexes zu einer neuen Spezies hindeuten. Das Produkt wurde isoliert und durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt.

In Abb. 3.1.41 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Neben Signalen im Bereich von $\delta = 8.10\text{--}7.08\text{ ppm}$ und $3.70\text{--}2.72\text{ ppm}$, die aromatischen und aliphatischen Protonen des Produktes zuzuordnen sind, sind drei charakteristische Signale bei 6.23 ppm (ddd), 5.73 ppm (dd) und 5.00 ppm (dd) zu beobachten (d: Dublett). Die chemische Verschiebung der

drei Signale ist charakteristisch für olefinische Protonen. Darüber hinaus ist ein neues Signal in Form eines breiten Singulets bei 10.77 ppm zu erkennen, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung und Signalform einem *NH*-Proton zugeordnet werden könnte.

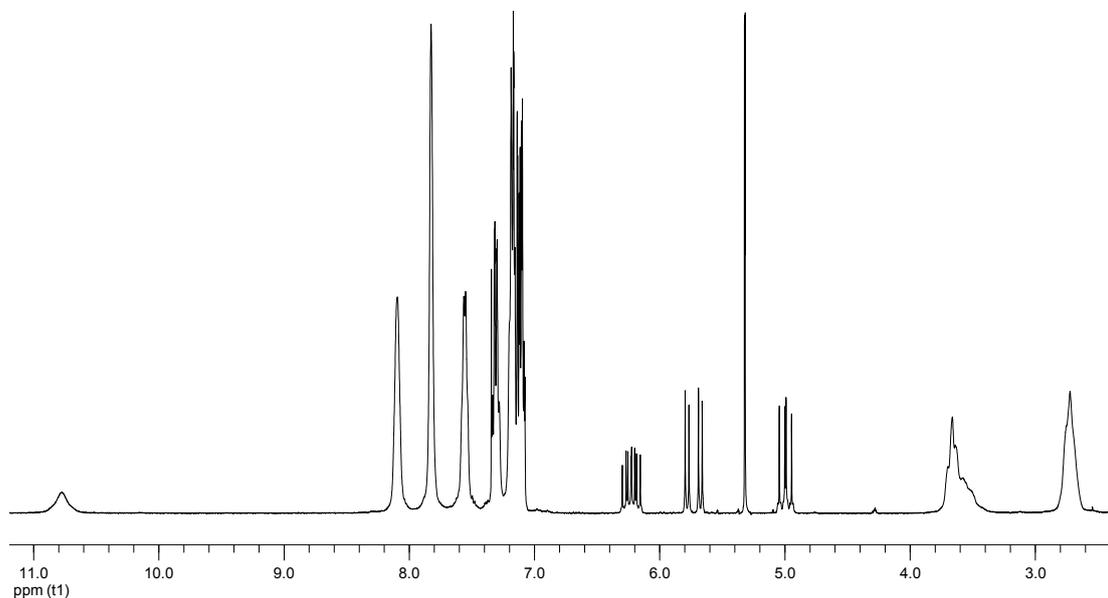


Abb. 3.1.41: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) in CD_2Cl_2

Auf Grundlage dieser Beobachtungen ist eine Zersetzung des Chlorido-Komplexes $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]^+$ (**19**) durch Spaltung einer N-C-Bindung des NP_3 -Liganden zu vermuten. Wie in Abb. 3.1.42 dargestellt, kommt es bei dieser postulierten N-C-Bindungsspaltung zur Bildung des dikationischen quadratisch-planaren Komplexes $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)]^{2+}$ (**20**) (Vi: Vinyl). Neben einem NP_2 -Liganden (NP_2 : Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin) ist ein Diphenylvinylphosphan-Ligand in *trans*-Position zum Stickstoffatom am Platin-Zentrum koordiniert.

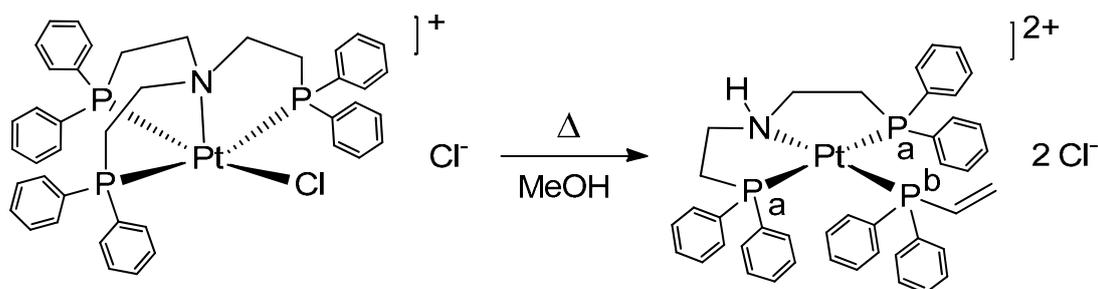


Abb. 3.1.42: Zersetzung von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) zu $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**)

Das ^1H -NMR-Signal, das bei 10.77 ppm zu beobachten ist, kann auf das NH -Proton des NP_2 -Liganden zurückgeführt werden und die Signale bei 6.23 ppm, 5.73 ppm und 5.00 ppm können den olefinischen Vinyl-Protonen P-CH=CH_2 zugeordnet werden.

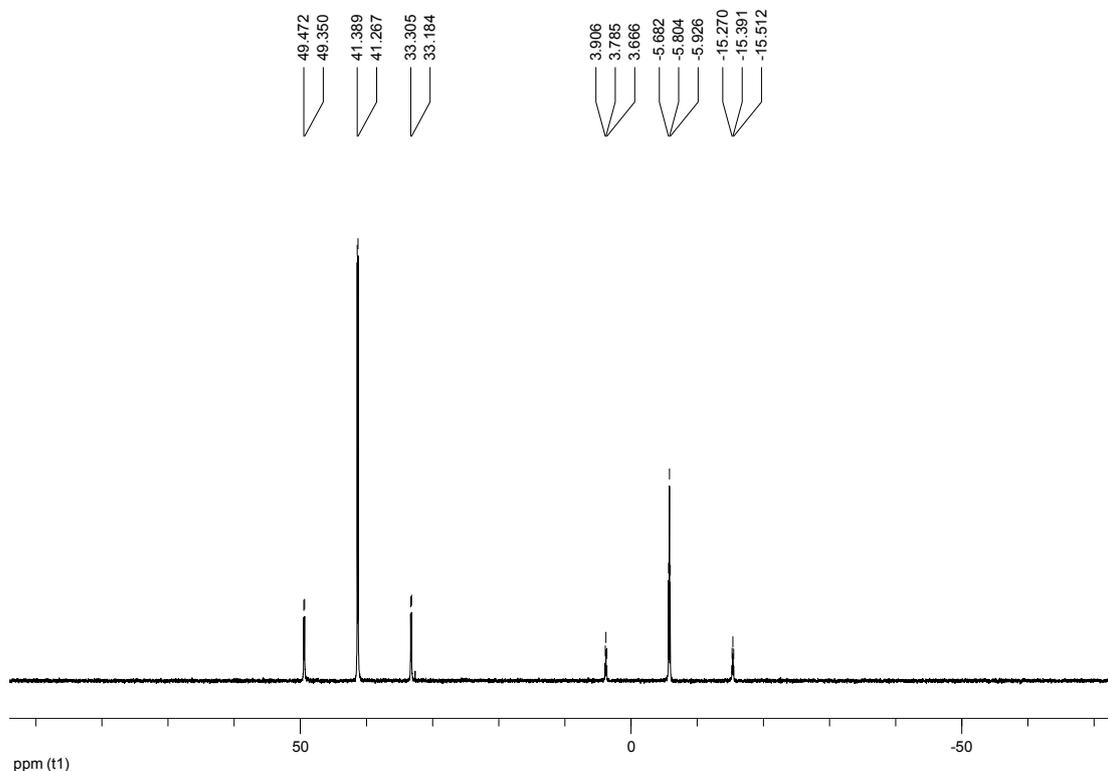


Abb. 3.1.43: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPH}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) in CD_2Cl_2

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPH}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) (Abb. 3.1.43) ist ein Signal in Form eines Dubletts ($^2J_{\text{P,P}} = 19.8$ Hz) bei $\delta = 41.3$ ppm zu beobachten, das den zueinander *trans*-ständigen Phosphoratomen P_a zugeordnet werden kann. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2618.6 Hz. Das Triplett bei -5.80 ppm kann auf das Phosphoratom P_b des Diphenylvinylphosphans zurückgeführt werden ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3106.0$ Hz).

Es gelang, von dem Produkt eine Einkristallstruktur zu erhalten. Die Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPH}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Dikationen, vier Chlorid-Gegenionen und vier Wasser-Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.44 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. In dem dikationischen Komplex $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)]^{2+}$ ist das Platin-Zentrum verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die beiden Phosphoratome des NP_2 -Liganden P(1) und P(2) und der Diphenylvinylphosphan-Ligand und das Stickstoffatom sind jeweils *trans* zueinander angeordnet. Die beiden Chlorid-Gegenionen liegen ungebunden außerhalb der Koordinationssphäre des Platin-Zentrums vor.

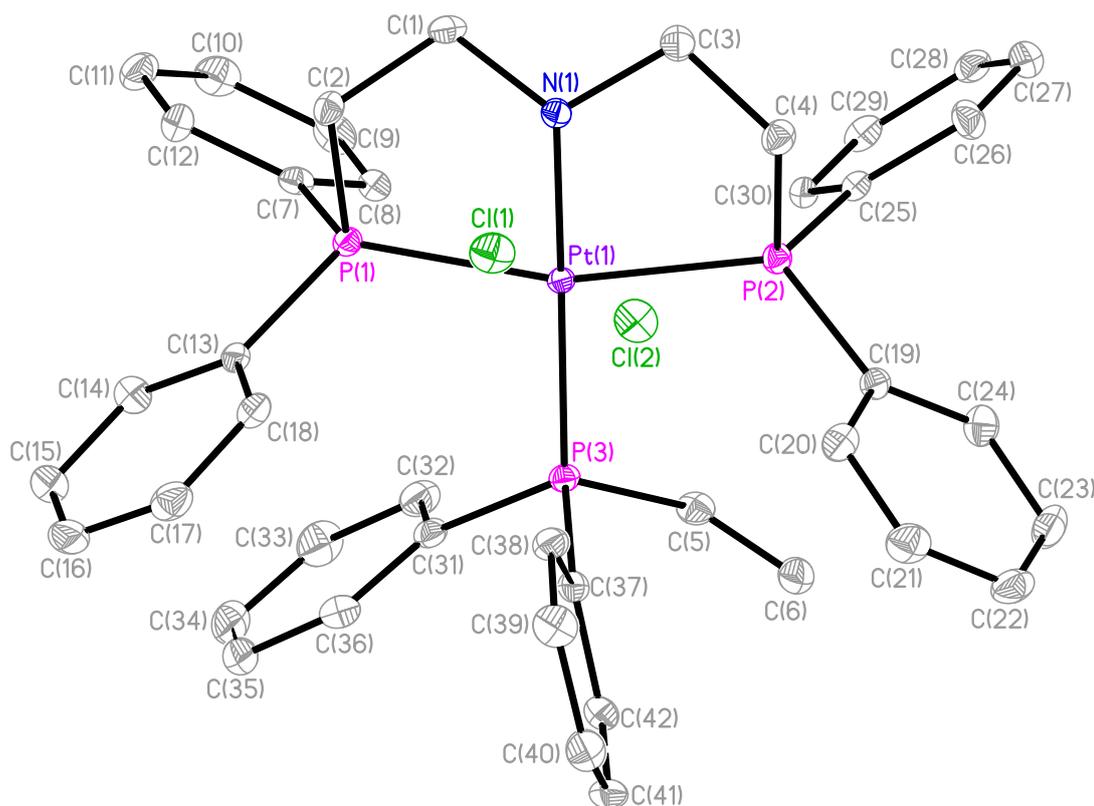


Abb. 3.1.44: Einkristallstruktur von $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**)

In Tabelle 3.1.9 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem Phosphoratom des ViPPh_2 -Liganden und dem Platin-Zentrum beträgt $2.2810(8)$ Å und ist damit im Mittel um 0.0401 Å kürzer als die P-Pt-Bindungen der beiden Phosphoratome des NP_2 -Liganden. Dies kann auf den im Vergleich zu Phosphanen schwächeren *trans*-Einfluss des Stickstoff-Liganden N(1) zurückgeführt werden.

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1) und P(2)-Pt(1)-N(1) betragen $82.59(6)^\circ$ und $81.96(6)^\circ$ und weichen durchschnittlich um 8.6% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwar-

ten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und P(3)-Pt(1)-N(1) betragen $163.52(2)^\circ$ und $169.24(6)^\circ$ und weichen von einem idealen 180° -Winkel im Mittel um 11.4% ab. Diese Abweichungen resultieren aus der Bildung zweier verzerrter fünfgliedriger Chelatringe und nichtbindenden sterischen Wechselwirkungen der Phenylringe von NP₂- und ViPPh₂-Ligand.

Tabelle 3.1.9: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **20**

Pt(1)-P(1)	2.3129(7)	P(1)-Pt(1)-P(2)	163.52(2)
Pt(1)-P(2)	2.3292(7)	P(1)-Pt(1)-P(3)	98.61(2)
Pt(1)-P(3)	2.2810(8)	P(2)-Pt(1)-P(3)	97.64(2)
Pt(1)-N(1)	2.123(2)	P(1)-Pt(1)-N(1)	82.59(6)
		P(2)-Pt(1)-N(1)	81.96(6)
		P(3)-Pt(1)-N(1)	169.24(6)

Anhand der Einkristallstruktur der Verbindung [(NP₂)Pt(ViPPh₂)](Cl)₂ (**20**) konnte die auf Basis NMR-spektroskopischer Daten vorgeschlagene Struktur des dikationischen Komplexes bestätigt werden.

Die Bildung des Produktes erfolgt durch Spaltung einer N-C-Bindung des NP₃-Liganden der Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) bei 60 °C (Retro-Hydroaminierung), wobei der Chlorido-Ligand am Platin-Zentrum durch das Diphenylvinylphosphan verdrängt wird.

Eine Rückbildung der Chlorido-Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) (Hydroaminierung) durch Zugabe eines großen Überschusses an Chlorid-Salz (Et₄NCl) zu einer Lösung von [(NP₂)Pt(ViPPh₂)](Cl)₂ (**20**) war nicht möglich.

Eine derartige Zersetzung des NP₃-Liganden in einer Retro-Hydroaminierungsreaktion ist in der Literatur zuvor noch nicht beschrieben worden.

Es wurde versucht, auch von der NP₃-Chlorido-Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) Einkristalle zu erzeugen. Die erhaltenen Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die Substanz kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe Cc mit acht Komplex-Kationen, acht Chlorid-Gegenionen und 16 Wassermolekülen pro Elementarzelle.

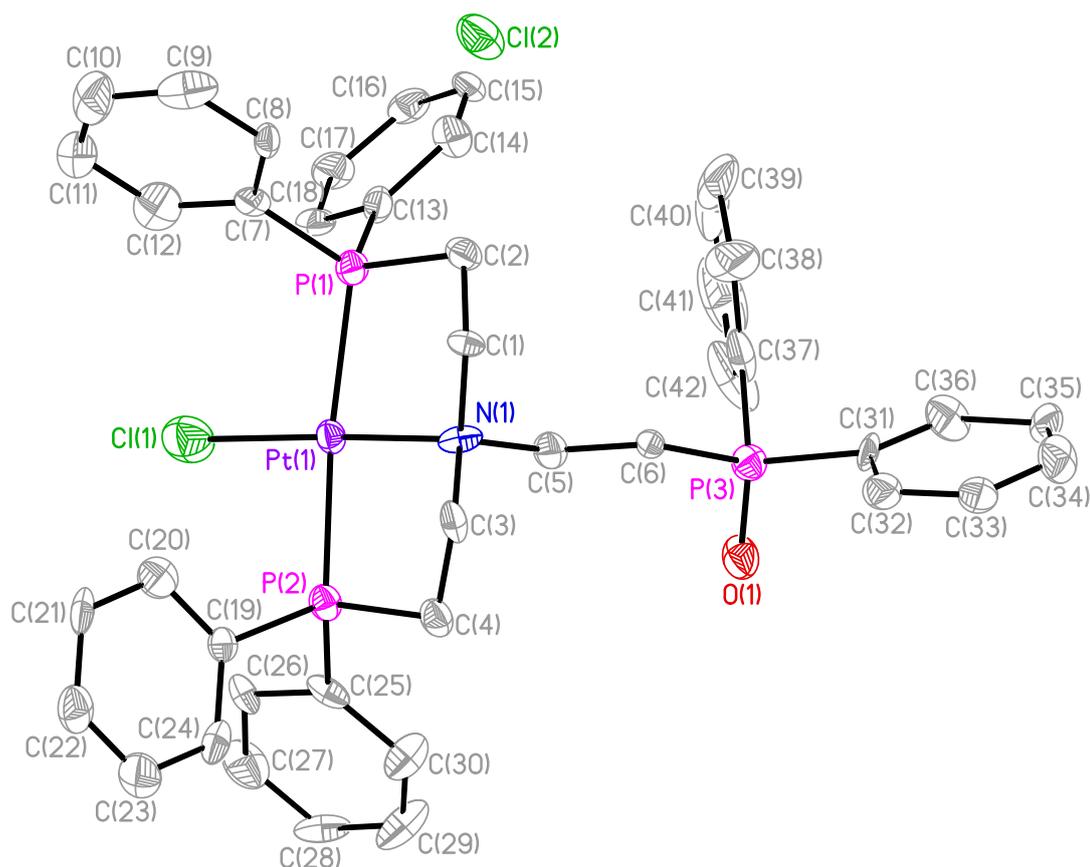


Abb. 3.1.45: Einkristallstruktur von $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**)

In Abb. 3.1.45 ist die Molekülstruktur abgebildet. Es ist zu erkennen, dass es sich bei der kristallisierten Substanz nicht um die Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**), sondern um das Oxidationsprodukt $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**) handelt. Das Platin-Zentrum weist eine verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf, in der zwei Phosphan-Liganden P(1) und P(2) und ein Stickstoff- und ein Chlorido-Ligand jeweils *trans* zueinander angeordnet sind. Das dritte Phosphoratom P(3) des ursprünglichen NP_3 -Liganden liegt in oxidierter Form ($\text{R}_3\text{P}(=\text{O})$) unkoordiniert vor.

In Tabelle 3.1.10 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**) aufgeführt. Die Bindungsabstände der beiden Phosphoratom P(1) und P(2) zum Platin-Zentrum betragen 2.313(3) Å und 2.298(4) Å und sind vergleichbar mit den entsprechenden P-Pt-Abständen der Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPH}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) (2.313(1) Å und 2.329(1) Å). Die Bindungslänge Pt(1)-N(1) beträgt 2.103(8) Å und ist damit um 0.020 Å kürzer als die entsprechende N-Pt-Bindung der Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPH}_2)](\text{Cl})_2$

(20). Dies ist auf den schwächeren *trans*-Einfluss des Chlorido-Liganden im Vergleich zum Phosphan-Liganden ViPPh₂ zurückzuführen.

Tabelle 3.1.10: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **19-ox**

Pt(1)-P(1)	2.313(3)	P(1)-Pt(1)-P(2)	168.1(1)
Pt(1)-P(2)	2.298(4)	P(1)-Pt(1)-N(1)	85.4(3)
Pt(1)-N(1)	2.103(8)	P(2)-Pt(1)-N(1)	84.3(3)
Pt(1)-Cl(1)	2.326(3)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	96.4(1)
		P(2)-Pt(1)-Cl(1)	94.0(1)
		N(1)-Pt(1)-Cl(1)	178.2(3)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1) und P(2)-Pt(1)-N(1) betragen 85.4(3)° und 84.3(3)° und weichen im Mittel um 5.7% von einem 90°-Winkel einer idealen quadratisch-planaren Geometrie ab. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und N(1)-Pt(1)-Cl(1) betragen 168.1(1)° und 178.2(3)° und weichen um durchschnittlich 3.8% von einem idealen 180°-Winkel ab. Die Abweichungen von den Winkeln einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie sind auf das Vorliegen zweier verzerrter fünfgliedriger Chelatringe im Komplexkation [(NP₂P(=O))PtCl]⁺ (**19-ox**) zurückzuführen. Die Winkelsumme beträgt 360.1° und weicht nur geringfügig von dem für eine quadratisch-planare Geometrie zu erwartenden Wert von 360° ab.

Die Verbindung [(NP₂P(=O))PtCl]Cl (**19-ox**) scheint während der Kristallisation aus Nitromethan durch Reaktion von [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) mit Luftsauerstoff entstanden zu sein (Abb. 3.1.46). Die Einkristalle des Oxidationsproduktes bildeten sich über einen langen Zeitraum von mehreren Wochen. Einkristalle der Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) konnten nicht erhalten werden.

Aizawa *et al.* berichteten für die in Abb. 3.1.3 dargestellte Liganden-Substitutionsreaktion von einer anteiligen Bildung des strukturell verwandten Komplexes [(PP₂P(=O))PtI]⁺, wenn die Reaktion in einer Atmosphäre von Luftsauerstoff durchgeführt wird.^[17, 18] Bei diesem quadratisch-planaren

Komplex handelt es sich um ein Oxidationsprodukt, in dem ebenfalls einer der Phosphan-Arme in oxidierter Form vorliegt.

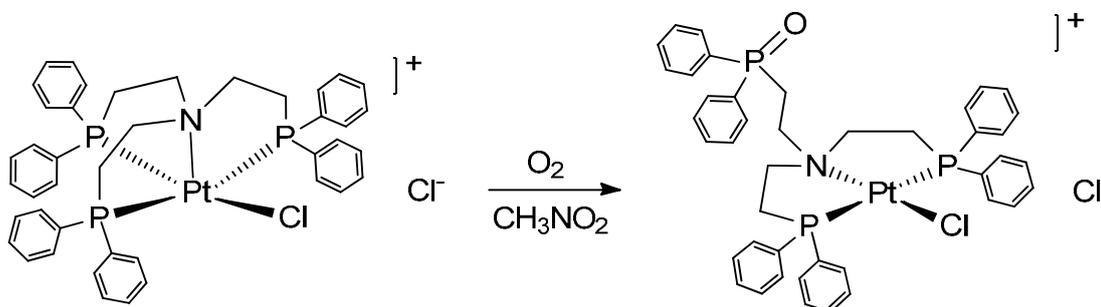


Abb. 3.1.46: Bildung von $[(NP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**19-ox**)

Es ist denkbar, dass bei der Bildung von $[(NP_2P(=O))PtCl]^+$ (**19-ox**) und $[(PP_2P(=O))Pt]^+$ eine Aktivierung von Sauerstoff durch das Platin-Zentrum der Komplexe erfolgt, wobei intermediär eine Platin(IV)-Oxido-Spezies generiert werden könnte. *Milstein et al.* berichteten im Jahre 2008 von der Synthese eines Pincer-Oxido-Platin(IV)-Komplexes.^[64] Dieser in Abb. 3.1.47 dargestellte terminale Oxido-Komplex **1** reagiert bei Raumtemperatur in einer Aceton-Lösung durch einen intramolekularen Sauerstoff-Transfer quantitativ zu dem Platin(II)-Komplex **2**. Es findet hierbei eine Übertragung des Oxido-Sauerstoffatoms auf den Phosphan-Liganden statt, woraus, wie im Falle der Bildung von $[(NP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**19-ox**), ein Komplex mit einem oxidierten Phosphan-Arm resultiert, der hier jedoch am Platin-Zentrum koordiniert vorliegt.

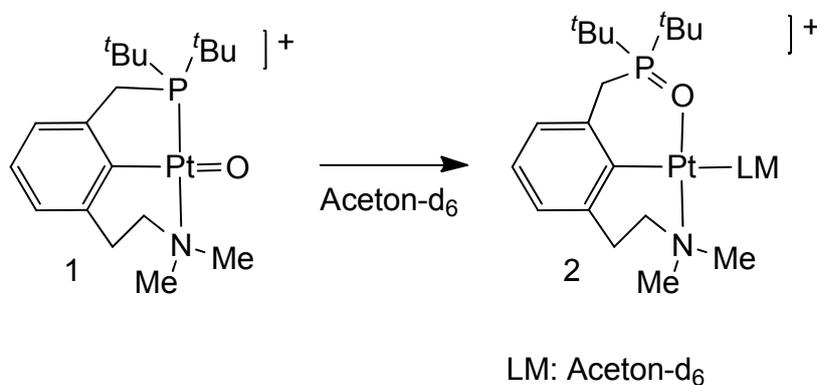


Abb. 3.1.47: Intramolekularer Sauerstoff-Transfer nach *Milstein et al.*^[64]

Ein derartiger Sauerstoff-Transfer vom Platin-Zentrum auf einen Phosphan-Liganden wäre nach erfolgter Aktivierung von O₂ auch bei der Bildung von [(NP₂P(=O))PtCl]Cl (**19-ox**) denkbar. Da jedoch im vorliegenden Fall keine spektroskopischen Anhaltspunkte für diese Reaktion vorliegen, handelt es sich lediglich um einen postulierten Reaktionsschritt. Neben Luftsauerstoff (O₂) käme für die Oxidation von [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) auch das verwendete Lösungsmittel Nitromethan als potentielle Sauerstoffquelle in Frage.

Interessant ist die Beobachtung, dass der Komplex [(NP₃)PtCl]⁺ (**19**) sehr leicht zu einer quadratisch-planaren Spezies reagiert. Bereits bei 60 °C erfolgt eine Zersetzung zu [(NP₂)Pt(ViPPh₂)]²⁺ (**20**) und bei Raumtemperatur eine langsame Oxidation zu [(NP₂P(=O))PtCl]⁺ (**19-ox**). Auch das offensichtlich vorliegende dynamische Gleichgewicht zwischen quadratisch-pyramidalen und quadratisch-planarer Struktur mit ungebundenem Stickstoffatom (Abb. 3.1.38, „GG 1“) deutet darauf hin, dass die Penta-Koordination in dem Komplex [(NP₃)PtCl]⁺ (**19**) energetisch ungünstig ist. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch den vierzähligen NP₃-Liganden, wie bei den trigonal-bipyramidalen PP₃-Platin-Komplexen, drei verzerrte fünfgliedrige Chelatränge aufgebaut werden. Da jedoch in dem quadratisch-pyramidalen Komplex [(NP₃)PtCl]⁺ (**19**) zwei Phosphan-Liganden in *trans*-Stellung koordiniert vorliegen, wird durch die ungünstigen Valenzwinkel am Stickstoffatom Ringspannung aufgebaut, die zu einer erhöhten Reaktivität des Komplexes führen könnte.

Die erfolgreich synthetisierte Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) wurde durch eine Liganden-Substitutionsreaktion und anschließenden Anionenaustausch zu der NP₃-Hydrido-Platin-Verbindung [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**) umgesetzt. Hierzu wurde [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) zunächst mit einem Überschuss an Natriumborhydrid und nach kurzer Reaktionszeit mit Ammoniumhexafluorophosphat versetzt (Abb. 3.1.48). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**) in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 75% isoliert werden.

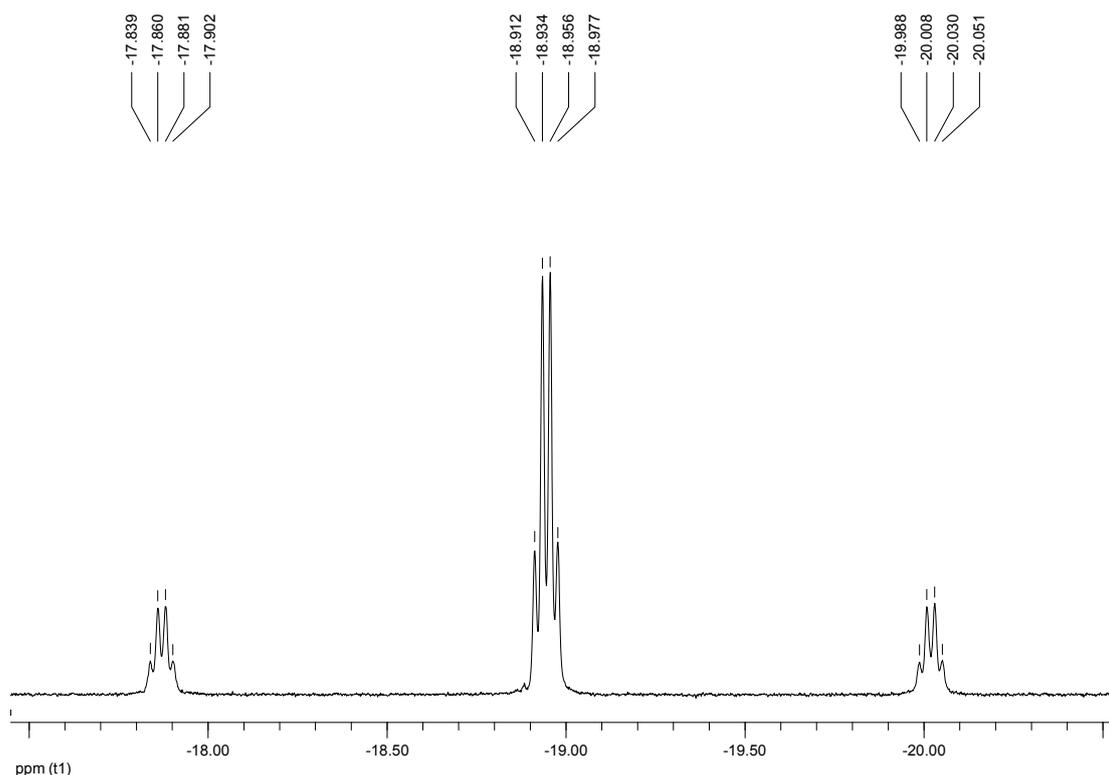


Abb. 3.1.50: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**): Ausschnitt

Bei einem Vergleich der Hydrido-Signale von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) ($\delta = -8.26$ ppm) und $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) ($\delta = -18.95$ ppm) sind neben dem großen Unterschied in der chemischen Verschiebung die unterschiedlichen $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstanten auffällig. Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung beträgt für den PP_3 -Hydrido-Komplex (**7**) 702.1 Hz und für den analogen NP_3 -Komplex (**21**) 859.7 Hz. Die für den NP_3 -Hydrido-Komplex um etwa 158 Hz größere $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung ist auf den geringeren *trans*-Einfluss des Stickstoff-Liganden ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) im Vergleich zu dem Phosphor-Liganden beim PP_3 -Komplex ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) zurückzuführen. Bei dem Stickstoff-Liganden handelt es sich folglich um den schwächeren σ -Donor, der die *trans*-ständige Pt-H-Bindung in geringerem Ausmaß destabilisiert. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen geringeren *trans*-Einfluss von Aminen im Vergleich zu Phosphanen.^[46, 48]

In dem in Abb. 3.1.51 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) ist ein Signal in Form eines Singuletts bei $\delta = 22.5$ ppm zu erkennen, das auf die drei äquivalenten Phosphoratome in dem trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) zurückzuführen ist. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung

beträgt 3044.5 Hz. Das Signal bei -144.4 ppm in Form eines Septetts ist dem PF_6^- -Gegenion zuzuordnen.

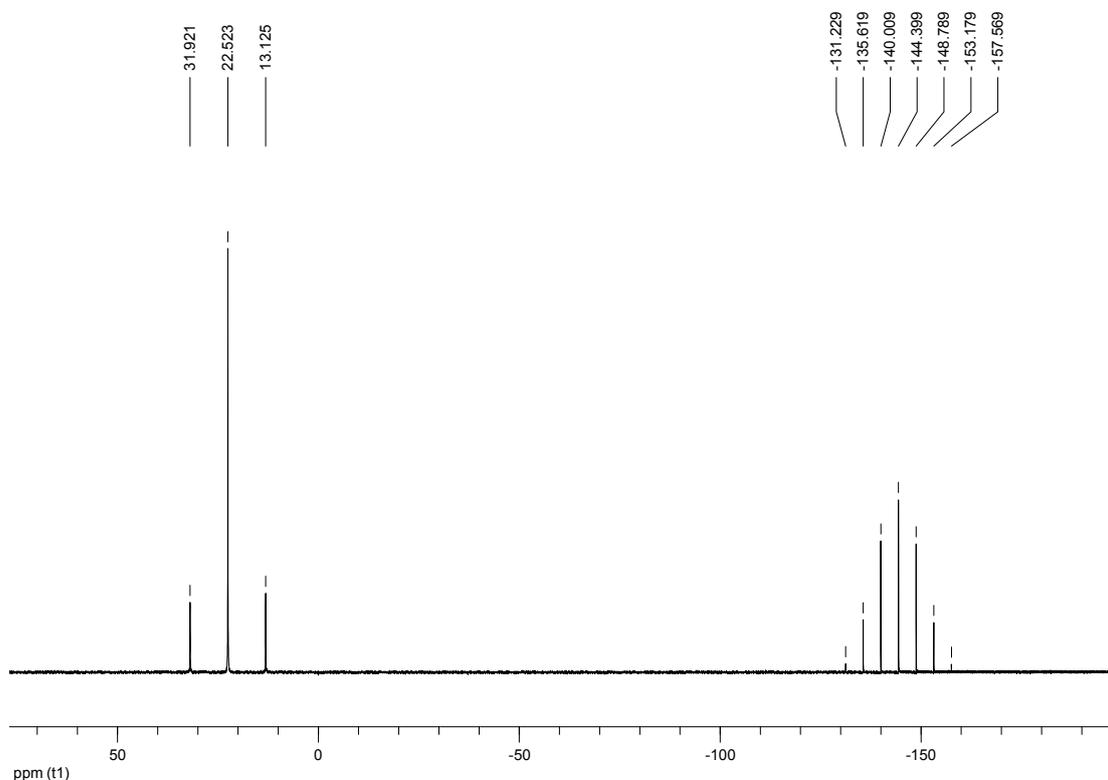


Abb. 3.1.51: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) in CD_2Cl_2

Im IR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2198 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die der Pt-H-Valenzschwingung des Hydrido-Platin-Komplexes zugeordnet werden kann.

Die Pt-H-Schwingung im NP_3 -Hydrido-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) bei 2198 cm^{-1} weist einen deutlich größeren Wert auf als die entsprechende Schwingung im analogen PP_3 -Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) ($\tilde{\nu}$ (Pt-H): 1995 cm^{-1}). Dies kann ebenfalls auf den geringeren *trans*-Einfluss des Stickstoff- im Vergleich zum Phosphor-Liganden zurückgeführt werden, was bereits beim Vergleich der $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstanten diskutiert wurde. Vergleichbare Beobachtungen wurden für Pt-H-Schwingungen verschiedener quadratisch-planarer Hydrido-Platin-Komplexe in der Literatur beschrieben.^[52]

Von der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristal-

lisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Komplexkationen und vier PF_6^- -Anionen pro Elementarzelle.

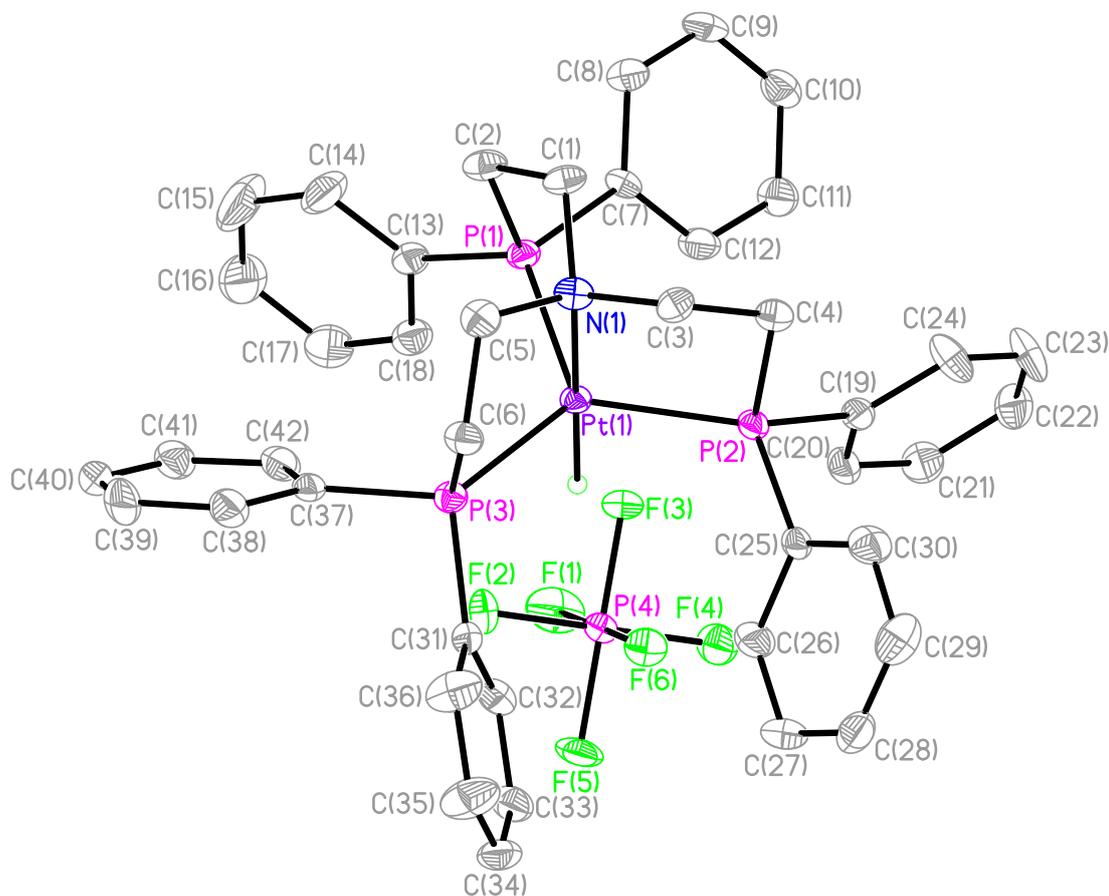


Abb. 3.1.52: Einkristallstruktur von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**)

In Abb. 3.1.52 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Im Komplexkation $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ liegt das Platin-Zentrum fünffach koordiniert in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide vor. Der Hydrido-Ligand und das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden besetzen die axialen Positionen im Komplex. Die drei Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf.

In Tabelle 3.1.11 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Platin-Zentrum Pt(1)-N(1) beträgt 2.209(5) Å und die P-Pt-Bindungslängen der drei Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) betragen 2.297(2) Å, 2.306(2) Å und 2.297(2) Å.

Tabelle 3.1.11: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **21**

Pt(1)-P(1)	2.297(2)	P(1)-Pt(1)-P(2)	119.9(1)
Pt(1)-P(2)	2.306(2)	P(1)-Pt(1)-P(3)	119.4(1)
Pt(1)-P(3)	2.297(2)	P(1)-Pt(1)-N(1)	85.7(2)
Pt(1)-N(1)	2.209(5)	P(2)-Pt(1)-P(3)	119.1(1)
Pt(1)-HPt(1)	1.793(10)	P(2)-Pt(1)-N(1)	85.9(1)
		P(3)-Pt(1)-N(1)	86.1(1)
		P(1)-Pt(1)-HPt(1)	93.8(5)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	94.2(5)
		P(3)-Pt(1)-HPt(1)	94.3(5)
		N(1)-Pt(1)-HPt(1)	179.4(5)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1), P(2)-Pt(1)-N(1) und P(3)-Pt(1)-N(1) betragen 85.7(2)°, 85.9(1)° und 86.1(1)° und weichen im Mittel um 4.6% von einem 90°-Winkel ab, der für eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen 119.9(1)°, 119.4(1)° und 119.1(1)° und weichen damit lediglich um 0.4% von einem idealen Winkel von 120° ab. Das Stickstoffatom und der Hydrido-Ligand liegen mit einem Winkel N(1)-Pt(1)-HPt(1) von 179.4(5)° annähernd linear zueinander vor.

Aus dem Vergleich von $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstanten und Pt-H-Valenzschwingungen für [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) und [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**) kann geschlossen werden, dass das Stickstoffatom im NP₃-Hydrido-Komplex einen schwächeren *trans-Einfluss* besitzt als das zentrale Phosphoratom im analogen PP₃-Komplex. Der Stickstoff-Ligand ist ein schwächerer σ -Donor, woraus eine im Vergleich zur P-Pt-Bindung schwächere N-Pt-Bindung resultiert. Dies könnte bei dem NP₃-Hydrido-Platin-Komplex [(NP₃)PtH]⁺ (**21**) dazu führen, dass sich das Stickstoffatom leichter vom Platin-Zentrum lösen kann und durch die temporäre freie Koordinationsstelle ein Nucleophil, wie z.B. CO, vorübergehend koordiniert werden kann (Abb. 3.1.53).

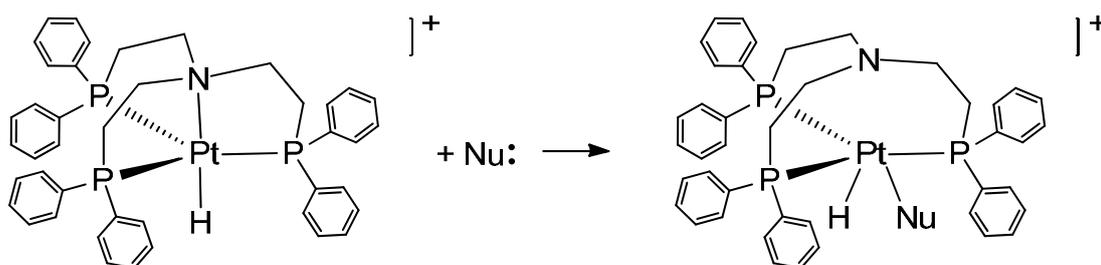


Abb. 3.1.53: Möglicher Mechanismus einer Reaktion von $[(NP_3)PtH]^+$ (**21**) mit einem Nucleophil

Zusätzlich zu dem für die PP_3 -Komplexe diskutierten Arm-off-Mechanismus (Abb. 3.1.2) ist bei den NP_3 -Komplexen die vorübergehende Bildung einer freien Koordinationsstelle durch Dekoordination des Stickstoff-Liganden denkbar, was möglicherweise zu einer erhöhten Reaktivität dieser Komplexe führen könnte (s. Kapitel 3.2).^[13]

Neben dem Austausch des axialen Phosphoratoms des PP_3 -Liganden gegen ein Stickstoffatom, wurde darüber hinaus eine Variation der organischen Reste am PP_3 -Ligandengerüst angestrebt. Ziel dieser Variation war es, die Eigenschaften/Reaktivität der resultierenden Hydrido-Komplexe in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Phosphan-Substituenten zu untersuchen.

Ein Modell zur Bestimmung der Raumbeanspruchung von Phosphor-Liganden wurde von *Tolman* entwickelt.^[12, 65] Hierbei wird, wie in Abb. 3.1.54 dargestellt ist, der Winkel Θ bestimmt, den die Umhüllende (gestrichelte Linien) der drei Phosphor-Substituenten R^1 , R^2 und R^3 einschließt. Da es sich bei der geometrischen Figur um einen Kegel handelt, wird der Winkel Θ als *Kegelwinkel* bezeichnet. Der *Tolman'sche Kegelwinkel* ergibt sich aus der Gleichung:

$$\Theta = (2/3) \sum_{i=1}^3 \theta_i / 2.$$

Die Phenyl-Reste am PP_3 -Ligandengerüst wurden gegen Cyclohexyl-Substituenten ausgetauscht ($CyPP_3$), da diese einen größeren sterischen Anspruch aufweisen. Dies wird bei einem Vergleich der *Kegelwinkel* der strukturell verwandten zweizähligen Phosphan-Liganden 1,2-Bis(diphenyl-

phosphano)ethan ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphano)ethan ($\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$) deutlich, die 125° und 142° betragen.^[12]

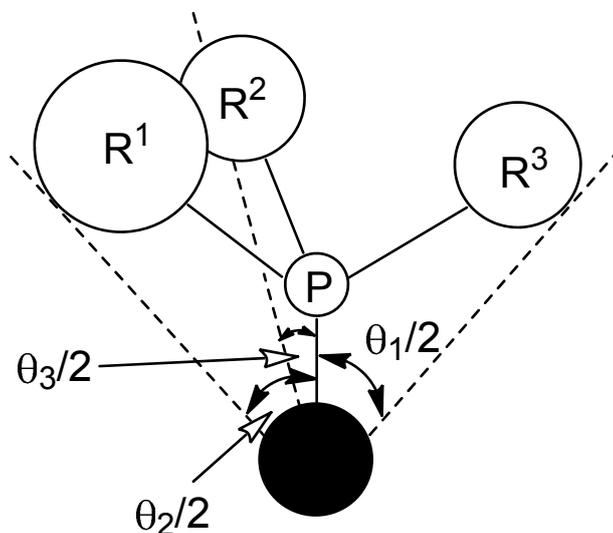


Abb. 3.1.54: Modell zur Bestimmung des Kegelwinkels eines Phosphor-Liganden nach *Tolman*^[12]

Der größere sterische Anspruch der Cyclohexyl-Substituenten beim CyPP_3 -Liganden, verglichen mit den Phenyl-Resten des PP_3 -Liganden, führt zur Verstärkung repulsiver nichtbindender Wechselwirkungen der Liganden-Substituenten in einem trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplex. Dies könnte zu einer erleichterten temporären Dekoordination eines Phosphan-Arms führen (Abb. 3.1.2, Arm-off-Mechanismus), was eine erhöhte Reaktivität des Komplexes zur Folge haben könnte.

Neben der Veränderung der sterischen Eigenschaften der Phosphan-Liganden führt die Variation der organischen Reste am Ligandengerüst auch zu veränderten elektronischen Eigenschaften der Liganden. Die Cyclohexyl-Substituenten erhöhen im Vergleich zu Phenyl-Resten die Elektronendichte am Phosphoratom, was zu einer Verstärkung des σ -Donorcharakters des Phosphan-Liganden führt. Trialkylphosphane sind generell stärkere σ -Donoren als Triphenylphosphan.^[50, 66] Durch die Variation der Liganden-Substituenten werden gleichzeitig auch die π -Akzeptoreigenschaften des Phosphans verändert: Trialkylphosphane sind schwächere π -Akzeptoren als Triphenylphosphan.^[50] Da tertiäre Alkyl- bzw. Arylphosphane jedoch allge-

mein relativ schwache π -Akzeptor-Liganden darstellen, hat diese Veränderung wahrscheinlich nur einen geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden.

Um den Einfluss einer Variation der Substituenten am PP_3 -Ligandengerüst auf die Eigenschaften der resultierenden Hydrido-Komplexe zu untersuchen, wurde die Darstellung des $CyPP_3$ -Hydrido-Platin-Komplexes $[(CyPP_3)PtH]^+$ angestrebt. Hierbei musste zunächst der $CyPP_3$ -Ligand dargestellt werden, was analog der von *Morris et al.* beschriebenen Syntheseroute erfolgte (Abb. 3.1.55).^[67]

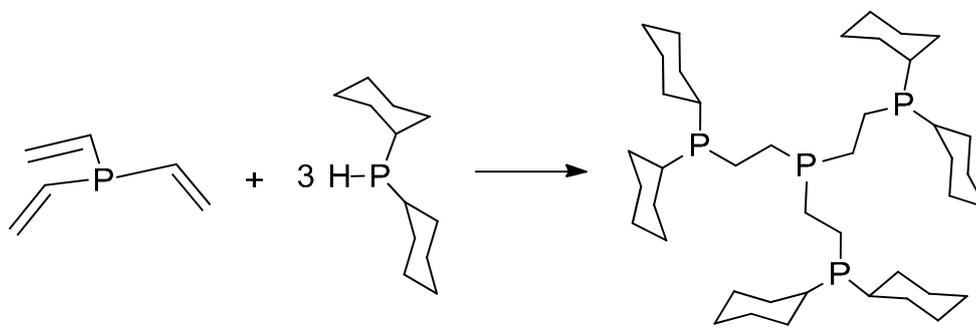
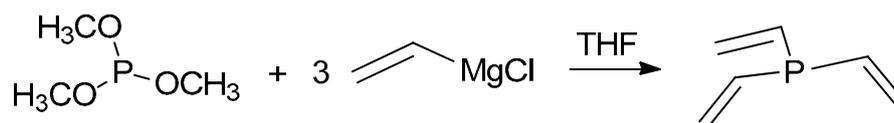


Abb. 3.1.55: Syntheseroute zur Darstellung des $CyPP_3$ -Liganden

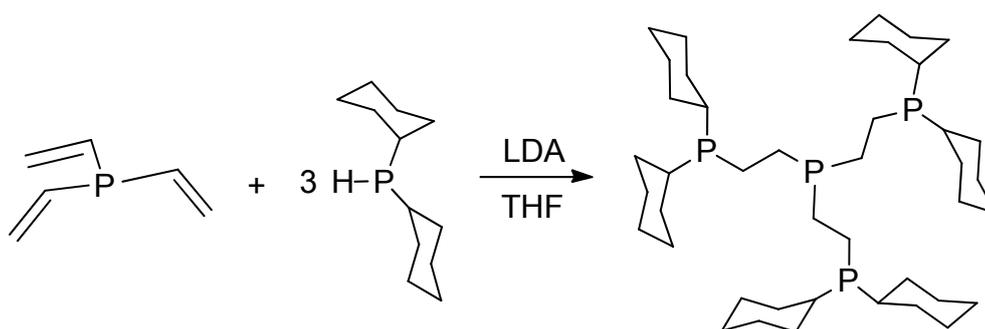
Hierbei werden drei Äquivalente Dicyclohexylphosphan mit einem Äquivalent Trivinylphosphan (PVI_3) unter Verwendung einer katalytischen Menge Base umgesetzt.

Das Trivinylphosphan (PVI_3 , **26**) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt.^[68, 69] Zu einer Lösung der Grignard-Verbindung Vinylmagnesiumchlorid wurde in der Kälte eine Lösung von Trimethylphosphit gegeben (Abb. 3.1.56). Nach 18-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurden die bei 100 °C flüchtigen Bestandteile abgetrennt und aus dieser Lösung das Produkt destillativ abgetrennt. Trivinylphosphan (**26**) wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 62% erhalten.

Abb. 3.1.56: Darstellung von Trivinylphosphan (**26**)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes in Benzol- d_6 ist ein Signal bei $\delta = -20.5$ ppm in Form eines Singulets zu erkennen, das dem Phosphoratom des Trivinylphosphans zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $\delta = -20.6$ ppm (in THF/Diethylether) gut überein.^[68] Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten weitgehend.^[69]

Die Darstellung von Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)phosphan (CyPP₃, **27**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[67] Eine Lösung von drei Äquivalenten Dicyclohexylphosphan und einer katalytischen Menge Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde zu einer Lösung von einem Äquivalent Trivinylphosphan (**26**) gegeben (Abb. 3.1.57). Nach dreistündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und ein farbloser Feststoff erhalten, der aus Benzol/Methanol umkristallisiert wurde. Der CyPP₃-Ligand (**27**) wurde in einer Ausbeute von 78% isoliert.

Abb. 3.1.57: Darstellung von CyPP₃ (**27**)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes in Benzol- d_6 ist ein Signal in Form eines Dubletts ($^3J_{\text{P,P}} = 21.8$ Hz) bei $\delta = 0.07$ ppm zu beobachten, das den drei terminalen Phosphoratomen des CyPP₃-Liganden (**27**) zugeordnet werden

kann. Des Weiteren ist ein Signal in Form eines Quartetts bei -16.6 ppm zu erkennen, das auf das zentrale Phosphoratom von CyPP_3 (**27**) zurückgeführt werden kann. Die Multiplizität der Signale (Dublett und Quartett) resultiert aus der $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplung der drei terminalen Phosphoratomme mit dem zentralen Phosphoratom. Das Intensitäts-Verhältnis dieser ^{31}P -NMR-Signale beträgt 3:1, was aufgrund der Stöchiometrie der Zielverbindung auch zu erwarten wäre. Die ^{31}P -NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein ($\delta = -0.2$ ppm ($^3J_{\text{P,P}} = 21.4$ Hz), -16.7 ppm in THF/Benzol- d_6).^[67]

Von dem CyPP_3 -Liganden (**27**) wurden Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei CyPP_3 -Molekülen pro Elementarzelle.

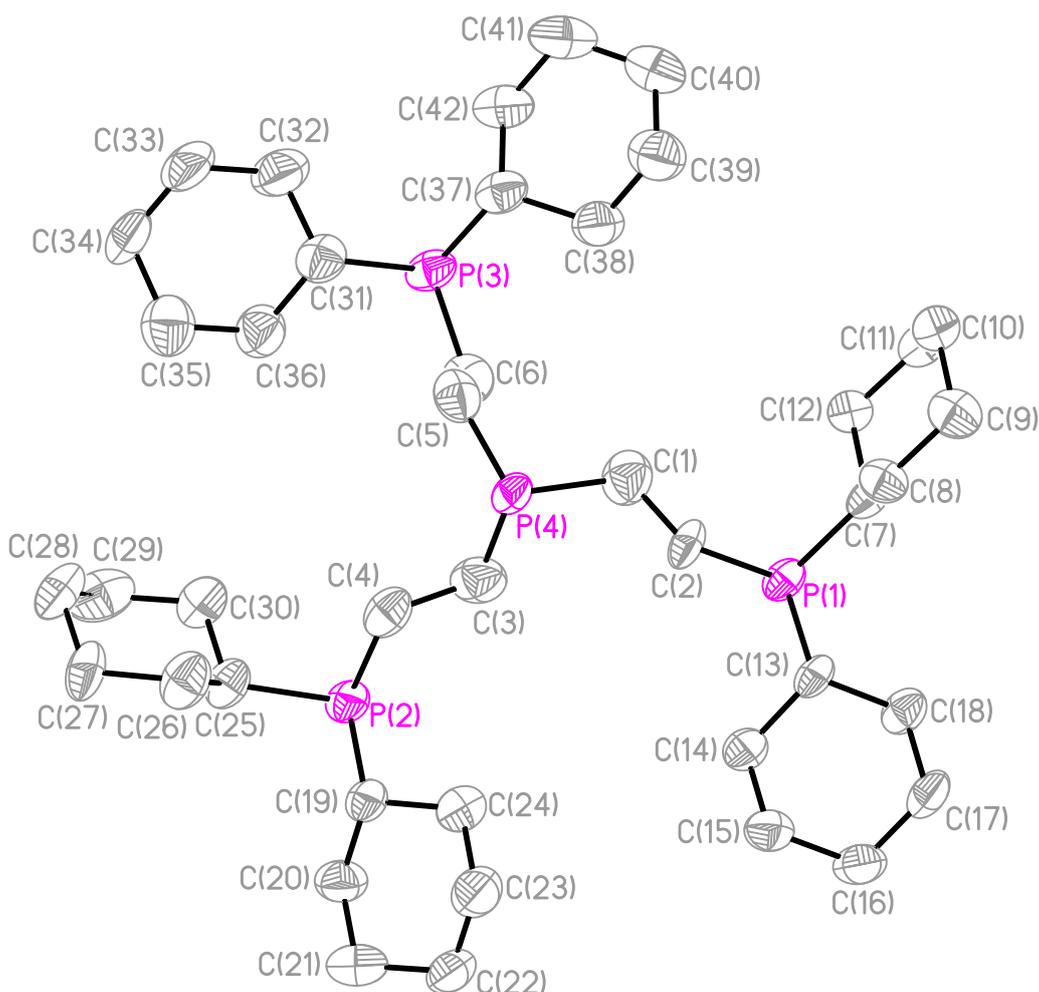


Abb. 3.1.58: Einkristallstruktur von CyPP_3 (**27**)

In Abb. 3.1.58 ist die Molekülstruktur des vierzähligen Phosphan-Liganden dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Cyclohexyl-Substituenten in der Sessel-Konformation vorliegen. Der Bindungsabstand des zentralen Phosphoratoms P(4) zu den Kohlenstoffatomen beträgt durchschnittlich 1.843 Å und der mittlere C-P(4)-C-Bindungswinkel beträgt 101.6°. Bindungsabstand und -winkel sind vergleichbar mit den entsprechenden Werten der strukturell verwandten Verbindung Triethylphosphan (PEt₃). Bei diesem tertiären Phosphan betragen mittlerer Bindungsabstand und -winkel 1.842 Å und 99.4°. [70] Der durchschnittliche Bindungsabstand der terminalen Phosphoratom P(1), P(2) und P(3) zu den Cyclohexyl- und den Methylen-Kohlenstoffatomen beträgt 1.867 Å und ist vergleichbar mit der entsprechenden mittleren Bindungslänge in der Verbindung Bis(dicyclohexylphosphano)methan (Cy₂PCH₂PCy₂) von 1.863 Å. [71] Die mittleren Bindungswinkel C_{CH₂}-P-C_{Cy} und C_{Cy}-P-C_{Cy} (C_{CH₂}: Methylen-Kohlenstoffatom, C_{Cy}: Cyclohexyl-Kohlenstoffatom) betragen beim CyPP₃-Liganden 101.1° und 103.2° und sind vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in der Verbindung Bis(dicyclohexylphosphano)methan von 100.7° und 102.5°. [71]

Unter Verwendung des erhaltenen CyPP₃-Liganden (**27**) erfolgte die Darstellung der CyPP₃-Hydrido-Platin-Verbindung [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**).

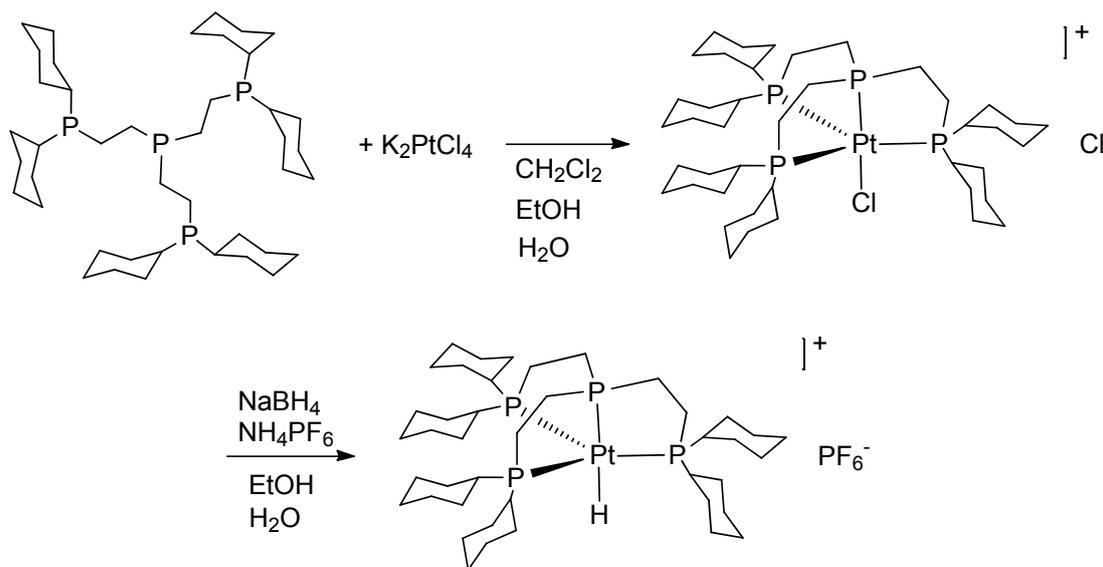


Abb. 3.1.59: Darstellung von [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**)

Die Zielverbindung wurde analog der Syntheseroute zur Darstellung von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) (Abb. 3.1.5) synthetisiert. In diesem Fall erfolgte jedoch die Darstellung der Hydrido-Verbindung ohne Isolierung und Aufarbeitung der Chlorido-Zwischenstufe ($[(CyPP_3)PtCl]Cl$).

Zu einer Lösung von Kaliumtetrachloridoplatinat wurde eine Lösung des freien $CyPP_3$ -Liganden (**27**) gegeben (Abb. 3.1.59). Nach 19-stündiger Reaktionszeit wurde zunächst Natriumborhydrid und kurze Zeit später eine Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 59% isoliert.

In Abb. 3.1.60 ist das 1H -NMR-Spektrum von $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) dargestellt. Neben den Signalen im Bereich von $\delta = 2.00$ - 1.23 ppm, die auf die Cyclohexyl- und Ethylen-Protonen des Komplex-Kations zurückzuführen sind, ist ein Signal bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung von -9.72 ppm zu erkennen, das dem Hydrido-Liganden des Komplex-Kations zugeordnet werden kann.

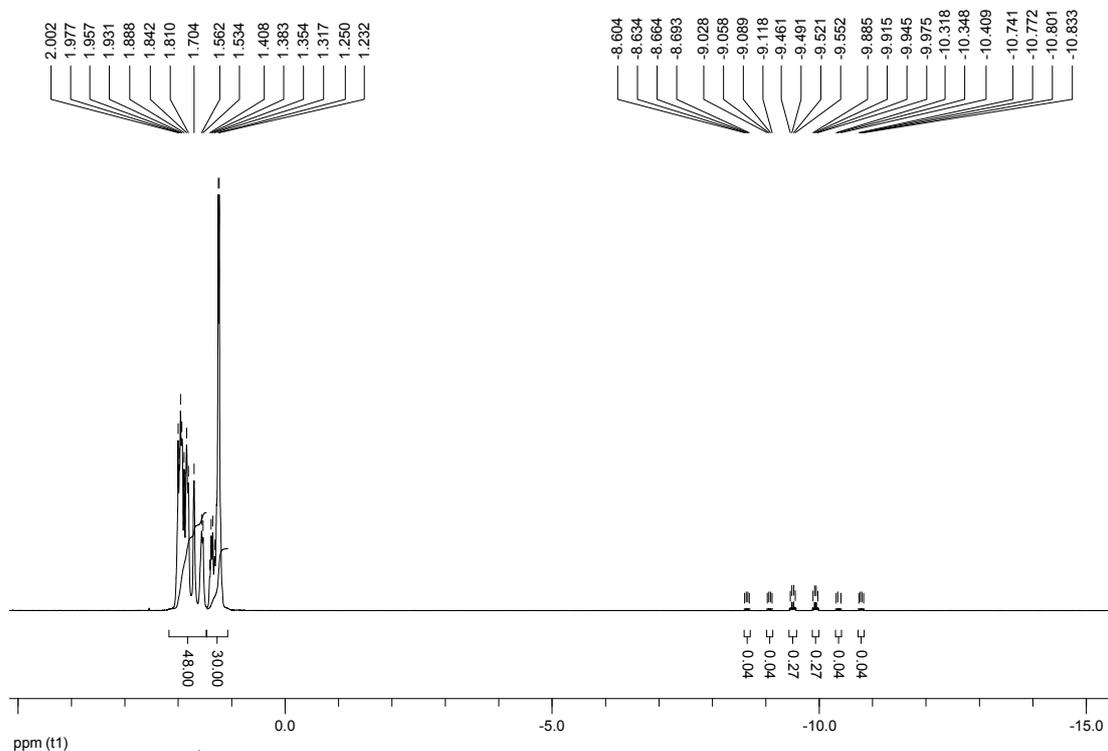


Abb. 3.1.60: 1H -NMR-Spektrum von $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) in CD_2Cl_2

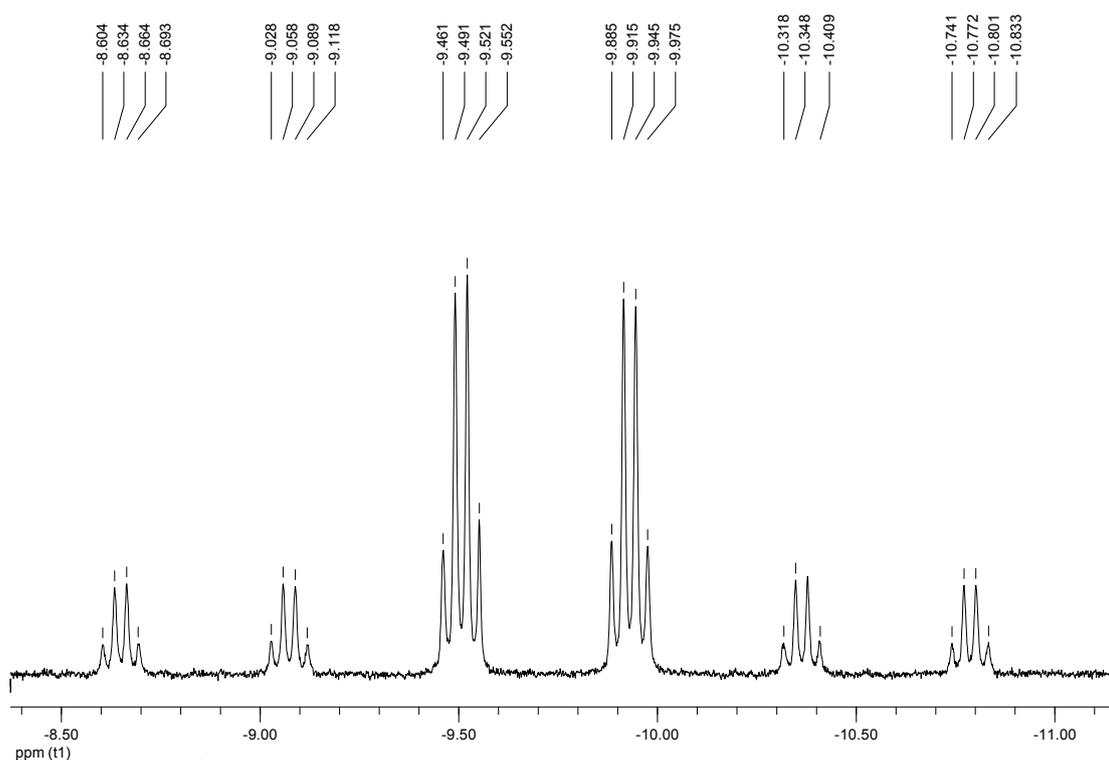


Abb. 3.1.61: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**): Ausschnitt

In Abb. 3.1.61 ist das Hydrido-Signal in einer vergrößerten Ansicht dargestellt. Das Signal weist, wie im Falle der analogen PP_3 -Hydrido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**), die Form eines Dubletts vom Quartett auf. Die Multiplizität des Signals resultiert aus der Kopplung des Hydrido-Liganden mit dem axialen Phosphoratom ($^2J_{\text{H,P(ax)}} = 169.1$ Hz) und den drei äquatorialen Phosphor-Liganden ($^2J_{\text{H,P(eq)}} = 12.1$ Hz) in dem trigonal-bipyramidalen Komplexkation $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**). Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung beträgt 685.5 Hz.

In Abb. 3.1.62 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Das Signal bei $\delta = 125.7$ ppm in Form eines breiten Quartetts ist auf den axialen Phosphor-Liganden des kationischen Komplexes zurückzuführen. Aufgrund der Signaltbreite kann eine $J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante jedoch nicht verlässlich bestimmt werden. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung beträgt 1475.6 Hz. Das Signal in Form eines breiten Dubletts bei 45.3 ppm ist den drei äquatorialen Phosphor-Atomen zuzuordnen ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2655.0$ Hz). Das Septett bei -144.5 ppm ist auf das PF_6^- -Anion der Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) zurückzuführen.

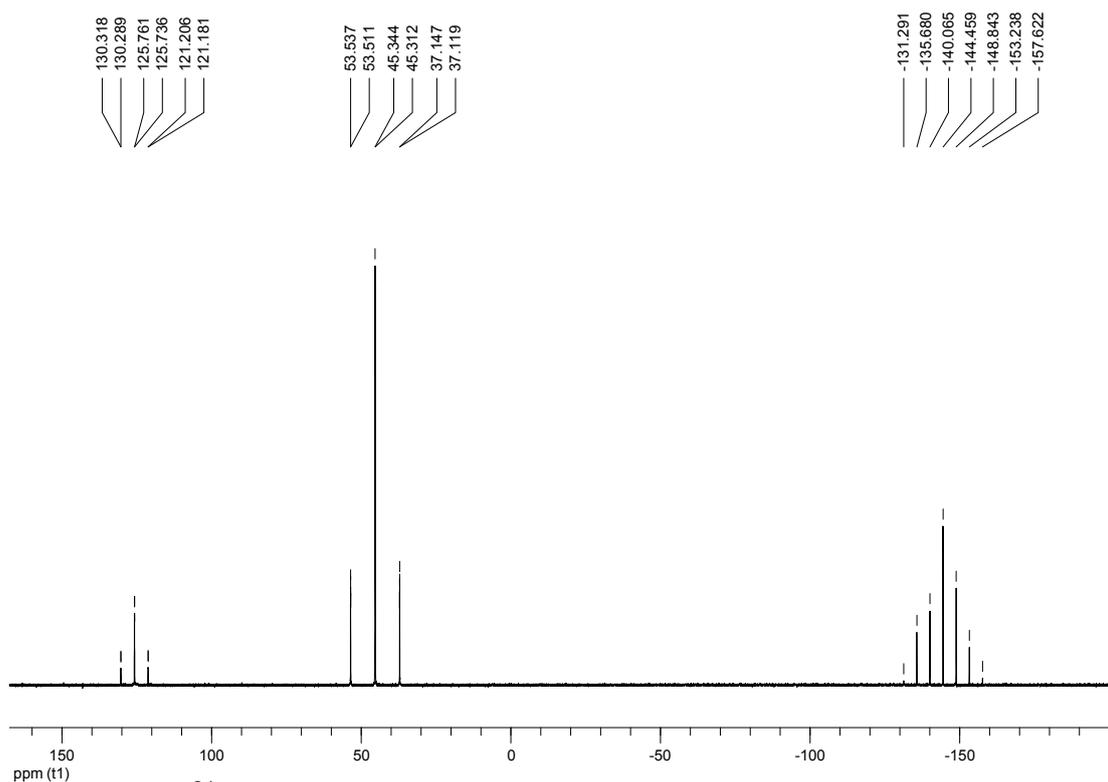
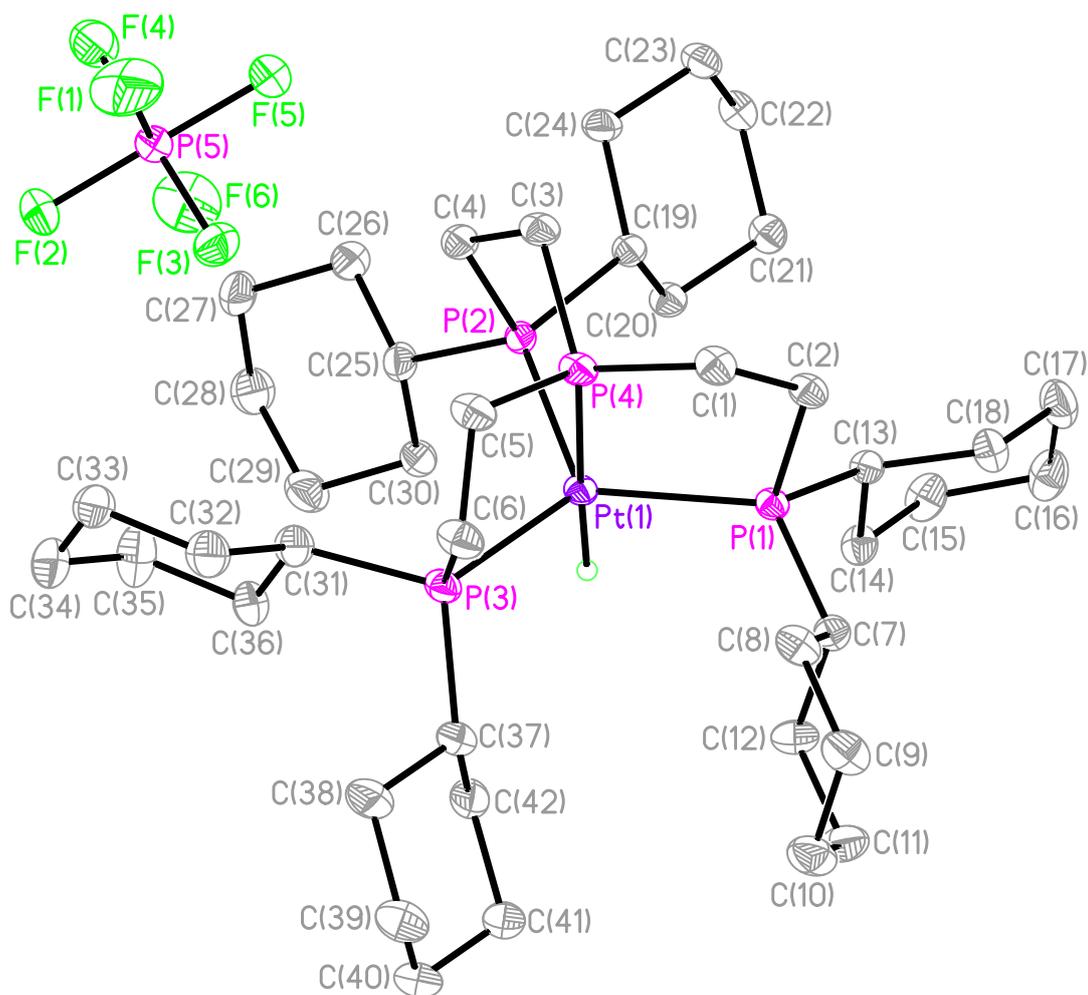


Abb. 3.1.62: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) in CD_2Cl_2

Darüber hinaus konnte das Produkt anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert werden. Die Hydrido-Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$ mit vier Komplexkationen $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ und vier PF_6^- -Anionen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.63 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. In dem Komplex liegt das Platin-Zentrum fünffach koordiniert in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide vor. Das zentrale Phosphoratom des CyPP_3 -Liganden P(4) und der Hydrido-Ligand besetzen die axialen Positionen und die drei terminalen Phosphoratom P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf. Die Cyclohexyl-Substituenten liegen in der Sessel-Konformation vor, was bereits bei der Einkristallstruktur des freien CyPP_3 -Liganden (**27**) beobachtet wurde.

In Tabelle 3.1.12 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem axialen Phosphor-Liganden P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt $2.2738(5)$ Å und ist damit um durchschnittlich 0.0545 Å kürzer als die P-Pt-Bindungen der äquatorialen Phosphoratom.

Abb. 3.1.63: Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**)**Tabelle 3.1.12:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **28**

Pt(1)-P(1)	2.3122(5)	P(1)-Pt(1)-P(2)	116.12(2)
Pt(1)-P(2)	2.3450(6)	P(1)-Pt(1)-P(3)	125.6(2)
Pt(1)-P(3)	2.3276(5)	P(1)-Pt(1)-P(4)	86.63(2)
Pt(1)-P(4)	2.2738(5)	P(2)-Pt(1)-P(3)	116.65(2)
Pt(1)-HPt(1)	1.54(3)	P(2)-Pt(1)-P(4)	85.39(2)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	85.10(2)
		P(1)-Pt(1)-HPt(1)	91.3(12)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	94.7(12)
		P(3)-Pt(1)-HPt(1)	96.9(12)
		P(4)-Pt(1)-HPt(1)	177.7(13)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen $86.63(2)^\circ$, $85.39(2)^\circ$ und $85.10(2)^\circ$ und weichen im Mittel um 4.8% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $116.12(2)^\circ$, $125.6(2)^\circ$ und $116.65(2)^\circ$ und weichen durchschnittlich um 3.6% von einem idealen 120° -Winkel ab. Der Hydrido-Ligand und das axiale Phosphoratom P(4) liegen mit einem Winkel P(4)-Pt(1)-HPt(1) von $177.7(13)^\circ$ annähernd linear zueinander koordiniert vor.

Auch für das NP_3 -Ligandensystem wurde eine Variation der organischen Reste vorgenommen, wobei die Phenyl- gegen Cyclohexyl-Substituenten ausgetauscht wurden.

Die Darstellung von Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)amin (CyNP_3 , **34**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[72]

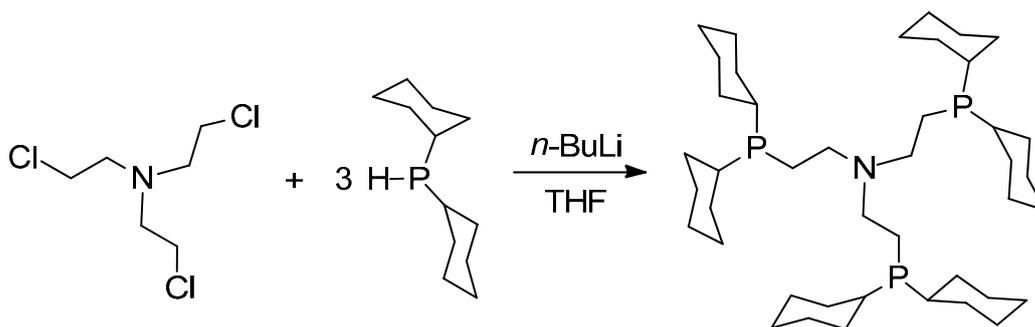


Abb. 3.1.64: Darstellung von CyNP_3 (**34**)

Dicyclohexylphosphan wurde unter Verwendung von *n*-Butyllithium bei -70°C deprotoniert und bei Raumtemperatur mit Tris(2-chlorethyl)amin versetzt (Abb. 3.1.64). Nach einstündigem Erwärmen auf 80°C wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs isoliert. Der CyNP_3 -Ligand (**34**) wurde nach Umkristallisation aus heißem Ethanol in einer Ausbeute von 82% erhalten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes in Benzol- d_6 ist ein Signal bei $\delta = -8.1$ ppm in Form eines Singulettts zu beobachten, das den Phosphor-
atomen des CyNP_3 -Liganden (**34**) zugeordnet werden kann. Die chemische

Verschiebung des Signals stimmt mit dem in der Literatur berichteten Wert von $\delta = -7.18$ ppm (in CDCl_3) recht gut überein.^[73]

Unter Verwendung des synthetisierten CyNP_3 -Liganden (**34**) erfolgte nun die Darstellung der CyNP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**).

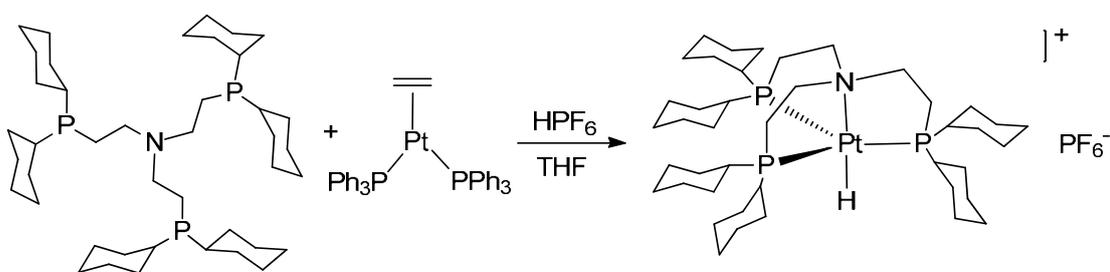


Abb. 3.1.65: Darstellung von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**)

Die Zielverbindung konnte analog der Syntheseroute zur Darstellung von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) nicht isoliert werden. Es wurde ein Gemisch aus verschiedenen Produkten erhalten, die jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Stattdessen wurde die Hydrido-Verbindung **35** durch Protonierung einer intermediären CyNP_3 -Platin(0)-Spezies dargestellt.

Zu einer Lösung der Platin(0)-Verbindung Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin wurde eine Lösung des CyNP_3 -Liganden gegeben (Abb. 3.1.65). Nach einstündiger Reaktionszeit wurde 60%-ige Hexafluorophosphorsäure zugegeben und die Reaktionslösung nach einer weiteren Stunde aufgearbeitet. $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) wurde in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 39% erhalten.

In Abb. 3.1.66 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Die Signale im Bereich von $\delta = 2.75$ - 1.30 ppm sind auf die Protonen der Ethylenbrücken und der Cyclohexyl-Substituenten zurückzuführen. Bei einer chemischen Verschiebung von -20.25 ppm ist ein Signal zu erkennen, das dem Hydrido-Liganden des Komplex-Kations $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ (**35**) zugeordnet werden kann.

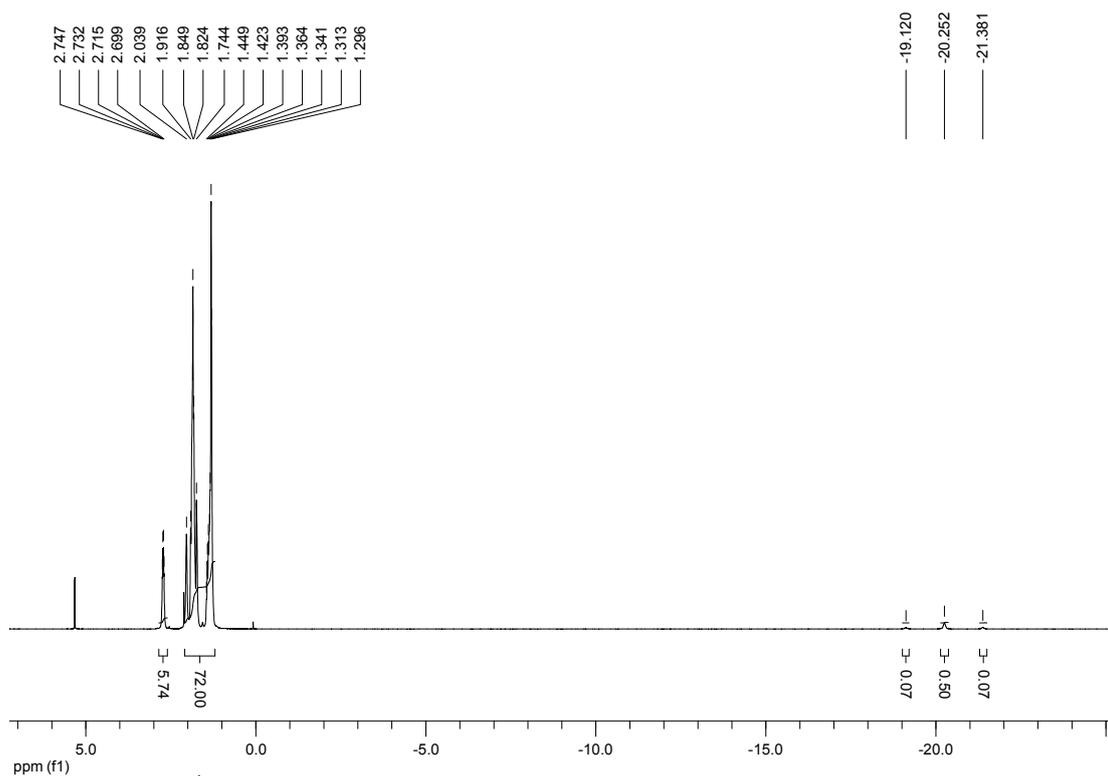


Abb. 3.1.66: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) in CD_2Cl_2

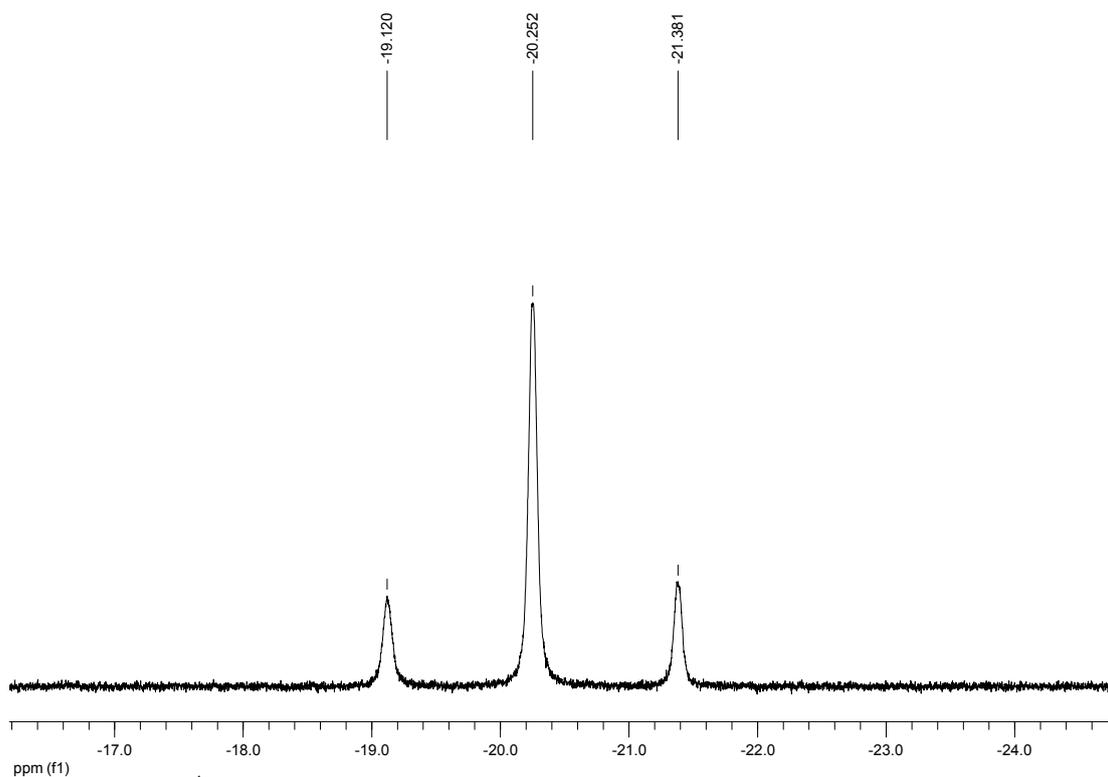


Abb. 3.1.67: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**): Ausschnitt

In Abb. 3.1.67 ist eine vergrößerte Ansicht dieses Signals dargestellt. Das Hydrido-Signal bei -20.25 ppm weist die Form eines breiten Singulettts auf, wobei die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante 904.8 Hz beträgt. Für das Hydrido-

Signal eines trigonal-bipyramidalen Komplex-Kations $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ wäre ein Signal in Form eines Quartetts zu erwarten, wie es für die analoge NP_3 -Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) beschrieben wurde (Abb. 3.1.50). Eine $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung des Hydrido-Liganden mit den drei Phosphoratomen des CyNP_3 -Liganden ist jedoch nicht zu beobachten.

Auch in dem in Abb. 3.1.68 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes ist ein breites Signal (Singulett) bei $\delta = 30.1$ ppm zu erkennen, das den drei Phosphoratomen des Komplex-Kations $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ (**35**) zuzuordnen ist. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung beträgt 2705.5 Hz. Das Septett bei -144.5 ppm ist auf das PF_6^- -Anion zurückzuführen.

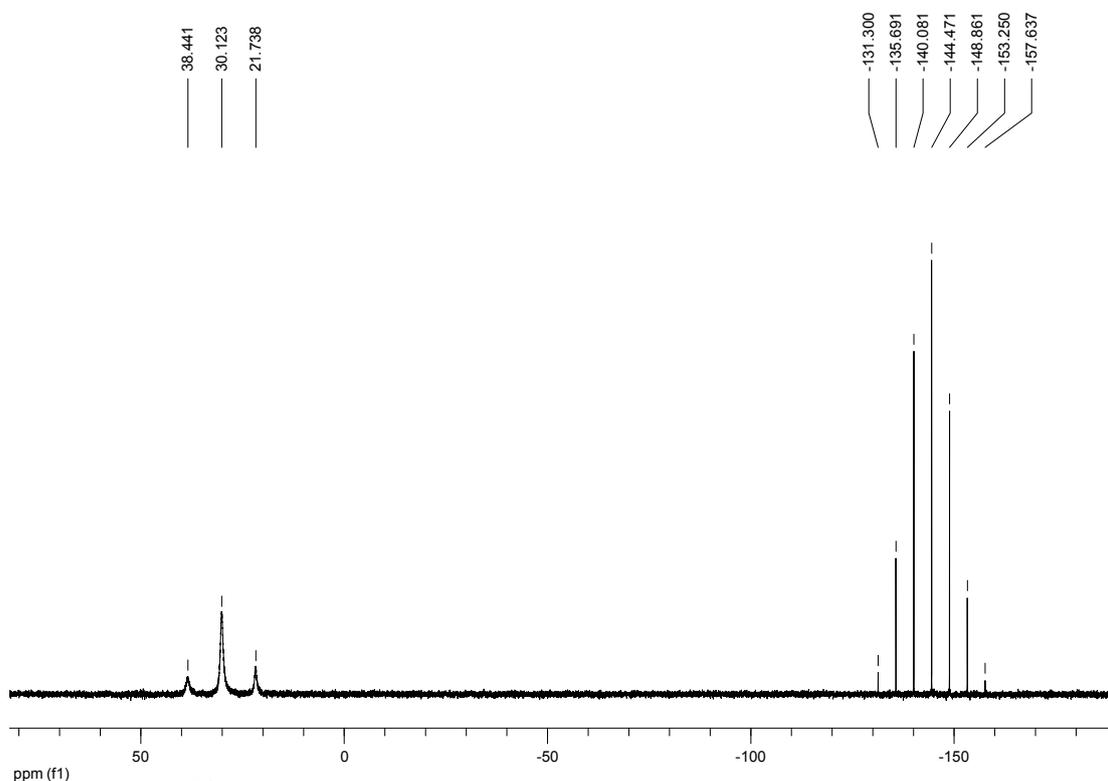


Abb. 3.1.68: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) in CD_2Cl_2

Die beobachteten breiten Signale im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes lassen das Vorliegen eines schnellen dynamischen Gleichgewichtes vermuten.

Stoppioni et al. berichteten für die CyNP_3 -Halogenido-Nickel(II)-Verbindungen $[(\text{CyNP}_3)\text{NiX}]\text{BPh}_4$ (X: Cl^- , Br^- , I^-) von dem Vorliegen zweier verschiedener

Spezies in Lösung.^[73] Den ^{31}P -NMR-Daten ordneten sie eine quadratisch-planare Ni-Spezies mit einem unkoordinierten Phosphan-Arm und einen trigonal-bipyramidalen Komplex zu, wobei die beiden Verbindungen in einem Verhältnis von etwa 10:1 vorlagen.

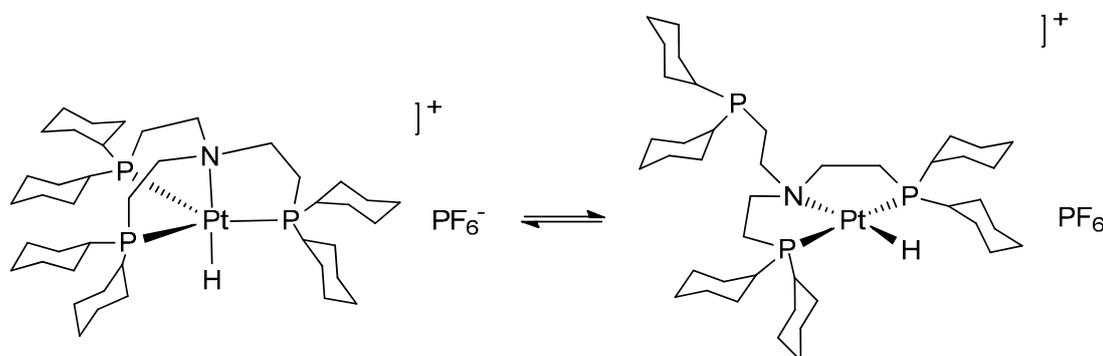


Abb. 3.1.69: Postuliertes Arm-on/arm-off-Gleichgewicht für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**)

Es ist daher nahe liegend, für die Verbindung $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einem trigonal-bipyramidalen und einem quadratisch-planaren Komplex-Kation mit ungebundenem Phosphan-Arm anzunehmen (Abb. 3.1.69). Bei diesem „Arm-on/arm-off-Gleichgewicht“ könnte es sich um ein schnelles dynamisches Gleichgewicht handeln, so dass im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich breite gemittelte Signale zu erkennen sind.

Um ein tieferes Verständnis von dem möglicherweise vorliegenden dynamischen Prozess zu erreichen, wurde eine Tieftemperatur-NMR-Studie bei verschiedenen Temperaturen ($-90\text{ }^\circ\text{C}$ bis $20\text{ }^\circ\text{C}$) in CD_2Cl_2 durchgeführt.

In Abb. 3.1.70 ist das Hydrido-Signal von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) im ^1H -NMR-Spektrum bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (unten) und $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich das breite Singulett bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durch das Abkühlen auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem weniger breiten Signal in Form eines Quartetts verändert. Die Signalform eines Quartetts lässt auf eine $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung (8.8 Hz) des Hydrido-Liganden mit den drei Phosphoratomen des CyNP_3 -Liganden schließen, was indikativ für das Vorliegen eines trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplexes

$[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ ist. Das Hydrido-Signal weist bei 20 °C eine chemische Verschiebung von $\delta = -20.25$ ppm auf und liegt damit gegenüber dem Signal bei -70 °C ($\delta = -20.67$ ppm) um 0.42 ppm Tieffeld-verschoben vor.

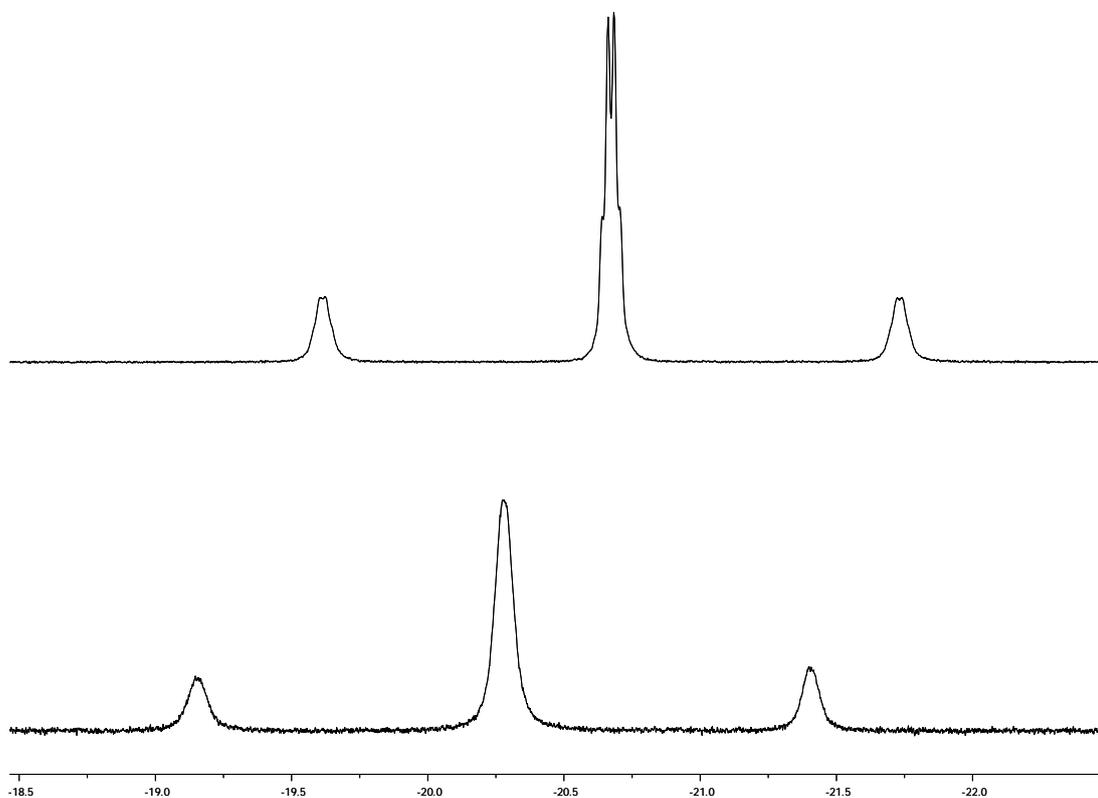


Abb. 3.1.70: Hydrido-Signal im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) in CD_2Cl_2 bei 20 °C (unten) und bei -70 °C (oben)

Auch das breite Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) bei 20 °C (Abb. 3.1.71, unten) verändert sich durch das Abkühlen zu einem scharfen Signal (Abb. 3.1.71, oben). Das bei 20 °C breite Signal weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 30.1$ ppm auf und liegt gegenüber dem Signal bei -90 °C ($\delta = 28.8$ ppm) um 1.3 ppm Tieffeld-verschoben vor.

Die Beobachtungen im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum könnten durch ein Vorliegen des postulierten Arm-on/arm-off-Gleichgewichts erklärt werden. Bei 20 °C liegen die trigonal-bipyramidale Arm-on-Spezies und der quadratisch-planare Arm-off-Komplex in einem dynamischen Gleichgewicht vor, was breite gemittelte Signale im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum zur Folge hat. Wird die Temperatur auf -70 °C oder -90 °C gesenkt, verschiebt sich das Gleich-

gewicht auf die Seite des trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplexes. Hierdurch werden die zuvor breiten NMR-Signale schmaler und im ^1H -NMR-Spektrum ist eine Kopplung des Hydrido-Liganden mit den drei äquatorial angeordneten Phosphoratomen des CyNP_3 -Liganden zu beobachten.

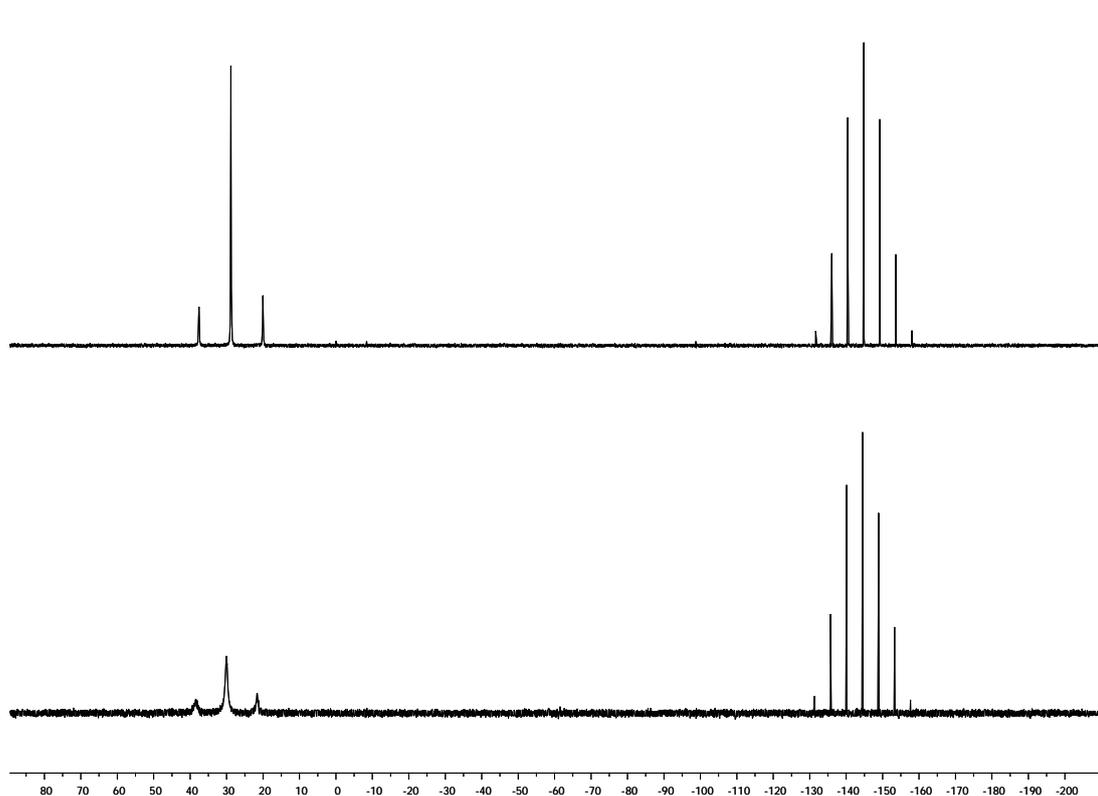


Abb. 3.1.71: ^{31}P -NMR-Spektren von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) in CD_2Cl_2 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (unten) und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (oben)

Das Vorliegen eines Arm-on/arm-off-Gleichgewichts sollte neben der Signaltbreite die Größe der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten erheblich beeinflussen. Da mit steigender Temperatur der Anteil der quadratisch-planaren Arm-off-Spezies am Gleichgewicht wächst, ist eine Verringerung der für die drei Phosphoratome beobachteten gemittelten $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten zu erwarten.

In Abb. 3.1.72 ist die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) gegen die Temperatur aufgetragen.

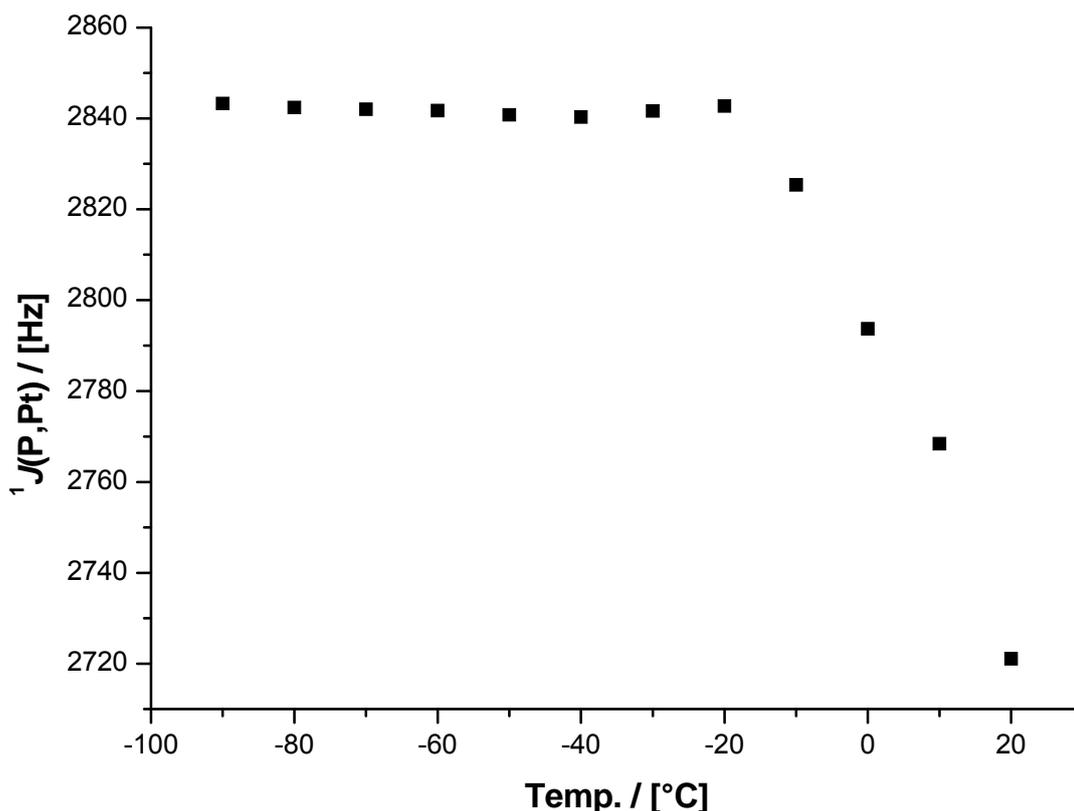


Abb. 3.1.72: Temperaturabhängigkeit von $^1J_{P,Pt}$ für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) in CD_2Cl_2

Es ist zu erkennen, dass der Wert von $^1J_{P,Pt}$ im Temperaturbereich von -90 °C bis -20 °C annähernd konstant bei etwa 2842 Hz bleibt. Im Bereich von -20 °C bis 20 °C kommt es zu einem Abfall von $^1J_{P,Pt}$, wobei ein Wert von 2721 Hz bei 20 °C erreicht wird.

Aus dem etwa konstanten Wert von $^1J_{P,Pt}$ im Temperaturbereich von -90 °C bis -20 °C kann geschlossen werden, dass sich hier das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des trigonal-bipyramidalen Arm-on-Komplexes befindet. Bei Temperaturen $> -20\text{ °C}$ liegt anteilig auch die quadratisch-planare Arm-off-Spezies im Gleichgewicht vor. Der bei steigender Temperatur zunehmende Anteil an Arm-off-Spezies führt zu einer Verringerung der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Substituenten am NP_3 -Ligandengerüst auf die Lage des Arm-on/arm-off-Gleichgewichts haben, wurde auch für die NP_3 -Hyrido-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) eine entsprechende Tieftemperatur-NMR-Studie in CD_2Cl_2 durchgeführt.

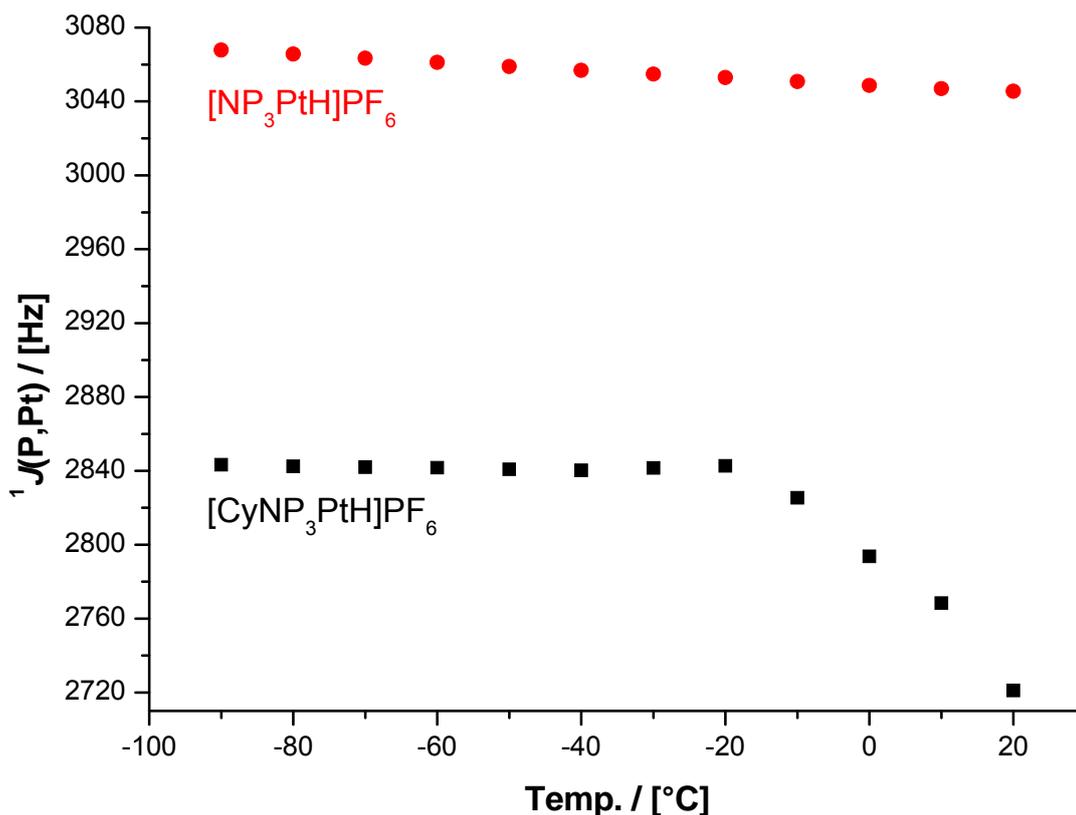


Abb. 3.1.73: Temperaturabhängigkeit von $^1J_{P,Pt}$ für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) (schwarz) und $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) (rot) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.1.73 sind die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) und $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) vergleichend gegen die Temperatur aufgetragen und in Tabelle 3.1.13 sind die $^1J_{P,Pt}$ -Werte für die verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

In Abb. 3.1.73 ist zu erkennen, dass für die Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) $^1J_{P,Pt}$ in dem gesamten Temperaturbereich von -90 °C bis 20 °C in etwa konstant bleibt, was für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) nur im Bereich von -90 °C bis -20 °C zu beobachten ist. Dies lässt darauf schließen, dass für die NP_3 -Hydrido-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) das Gleichgewicht auch bei 20 °C fast vollständig auf der Seite des trigonal-bipyramidalen Arm-on-Komplexes liegt. Der sterische Anspruch der Substituenten am Ligandengerüst scheint (wie erwartet) einen großen Einfluss auf die Lage des Arm-on/arm-off-Gleichgewichts zu haben. Der räumlich anspruchsvolle Cyclohexyl-Substituent (vgl. *Tolman'scher Kegelminkel*) bewirkt eine erhöhte repulsive sterische Wechsel-

wirkung der Phosphan-Arme des CyNP₃-Liganden, was zu einer anteiligen Bildung eines quadratisch-planaren Arm-off-Komplexes bei Temperaturen > -20 °C führt.

Tabelle 3.1.13: $^1J_{P,Pt}$ / [Hz] in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur / [°C]	[(NP ₃)PtH]PF ₆ (21)	[(CyNP ₃)PtH]PF ₆ (35)
-90	3067.8	2843.3
-80	3065.7	2842.4
-70	3063.4	2842.0
-60	3061.2	2841.7
-50	3058.9	2840.8
-40	3056.8	2840.3
-30	3054.8	2841.6
-20	3053.0	2842.7
-10	3050.8	2825.4
0	3048.7	2793.7
10	3046.9	2768.4
20	3045.5	2721.1

Um den prozentualen Anteil an Arm-off-Spezies für die CyNP₃-Hyrido-Verbindung [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) bei 20 °C abzuschätzen, wurde angenommen, dass im Falle des konstanten $^1J_{P,Pt}$ -Wertes von etwa 2842 Hz (-90 °C bis -20 °C) in Abb. 3.1.72 das Gleichgewicht annähernd vollständig auf der Seite des Arm-on-Komplexes liegt. Für Temperaturen > -20 °C wurde ferner angenommen, dass $^1J_{P,Pt}$ mit steigender Temperatur abfällt, da sich das Gleichgewicht in Richtung der Arm-off-Spezies verlagert. Um für diese Arm-off-Spezies eine für die drei Phosphoratome gemittelte $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante abzuschätzen, wurde [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**) als Arm-off-Modell-Verbindung verwendet. Die Synthese und Charakterisierung von [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**) wird später in diesem Kapitel beschrieben. Nimmt man nun an, dass die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante für [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**) von 2710.9 Hz im Falle der Arm-off-Spezies von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) für die drei Phosphoratome gemittelt vorliegt, ergibt sich eine $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung von etwa 1807 Hz.

Die bei 20 °C gemessene $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante (J_{gem}) ergibt sich, indem der Molenbruch für die Arm-on- und die Arm-off-Spezies jeweils mit der entsprechenden $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten multipliziert wird und diese Werte anschließend summiert werden:

$$J_{\text{gem}} = x_1 J_1 + x_2 J_2.$$

(J_{gem} : bei 20 °C gemessene Kopplungskonstante; x_i : Molenbruch der Spezies i ; J_i : Kopplungskonstante der Spezies i ; $x_1+x_2 = 1$)

Für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) ergibt sich, dass sich das dynamische Gleichgewicht bei 20 °C aus etwa 12% quadratisch-planarer Arm-off-Spezies und 88% trigonal-bipyramidalem Arm-on-Komplex zusammensetzt, was jedoch durch die Verwendung der Modell-Verbindung lediglich eine grobe Abschätzung darstellt. Dies zeigt, dass die Lage des Arm-on/arm-off-Gleichgewichts durch die Wahl der Substituenten am Ligandengerüst gesteuert werden kann, was für die Reaktivität der resultierenden Komplexe von großer Bedeutung sein kann.

Die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtete Tieffeld-Verschiebung des Hydrido-Signals bei 20 °C im Vergleich zum Wert bei -70 °C kann möglicherweise ebenfalls durch das Vorliegen eines Arm-on/arm-off-Gleichgewichts gedeutet werden. Für die chemische Verschiebung eines Arm-on-Komplexes kann der bei -70 °C für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ (**35**) gemessene Wert von $\delta = -20.67$ ppm angenommen werden. Die chemische Verschiebung des Hydrido-Signals eines Arm-off-Komplexes kann durch den entsprechenden Wert des Modell-Komplexes $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) von $\delta = -16.12$ ppm angenähert werden. Die chemische Verschiebung des Hydrido-Signals von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) bei 20 °C ergibt sich, indem die Molenbrüche von Arm-on- und Arm-off-Komplex jeweils mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen multipliziert und diese Werte anschließend summiert werden:

$$\delta_{\text{gem}} = x_1 \delta_1 + x_2 \delta_2.$$

(δ_{gem} : bei 20 °C gemessene chemische Verschiebung; x_i : Molenbruch der Spezies i ; δ_i : chemische Verschiebung der Spezies i ; $x_1+x_2 = 1$)

Unter Verwendung der zuvor ermittelten Molenbrüche ergibt sich für das Hydrido-Signal der Verbindung [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) bei 20 °C eine chemische Verschiebung von $\delta = -20.12$ ppm, was einer Tieffeld-Verschiebung dieses Signals von 0.55 ppm gegenüber dem bei -70 °C gemessenen Wert entspricht. Die berechnete chemische Verschiebung von -20.12 ppm kommt dem bei 20 °C gemessenen Wert von -20.25 ppm recht nahe, was das angenommene Gleichgewicht von 12% quadratisch-planarer Arm-off-Spezies und 88% trigonal-bipyramidalem Arm-on-Komplex stützt.

Die berechnete chemische Verschiebung stellt auch hier nur eine grobe Näherung dar. Es gilt zu bedenken, dass für die Abschätzung der chemischen Verschiebung des Arm-off-Komplexes eine Modell-Verbindung verwendet wurde. Darüber hinaus könnte auch die temperaturabhängige Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Dichlormethans einen Einfluss auf die chemische Verschiebung des Hydrido-Signals haben.

Die ¹J_{H,Pt}-Kopplungskonstante von 904.8 Hz für [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) ist um etwa 219 Hz größer als die entsprechende Kopplungskonstante für [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) (¹J_{H,Pt} = 685.5 Hz). Dies ist auf den geringeren *trans-Einfluss* des Stickstoff- im Vergleich zum Phosphor-Liganden zurückzuführen und wurde bereits für die analogen PP₃- und NP₃-Hydrido-Komplexe diskutiert.

Im IR-Spektrum von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) ist eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2204$ cm⁻¹ zu beobachten, die der Pt-H-Valenzschwingung des Komplexkations zugeordnet werden kann. Die Pt-H-Bande des CyNP₃-Hydrido-Komplexes (**35**) weist mit 2204 cm⁻¹ eine deutlich höhere Frequenz auf als die entsprechende Bande im CyPP₃-Hydrido-Komplex (**28**) ($\tilde{\nu}$ (Pt-H): 2007 cm⁻¹), was auf den unterschiedlichen *trans-Einfluss* der CyXP₃-Liganden (X: P, N) zurückgeführt werden kann.

Ferner gelang es, von dem Produkt Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Komplexkationen, acht PF_6^- -Anionen und vier Methanol-Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.74 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Das Platin-Zentrum in dem Komplex-Kation $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]^+$ weist eine verzerrte trigonalbipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Das Stickstoffatom des CyNP_3 -Liganden und der Hydrido-Ligand besetzen die axialen und die drei Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) die äquatorialen Positionen.

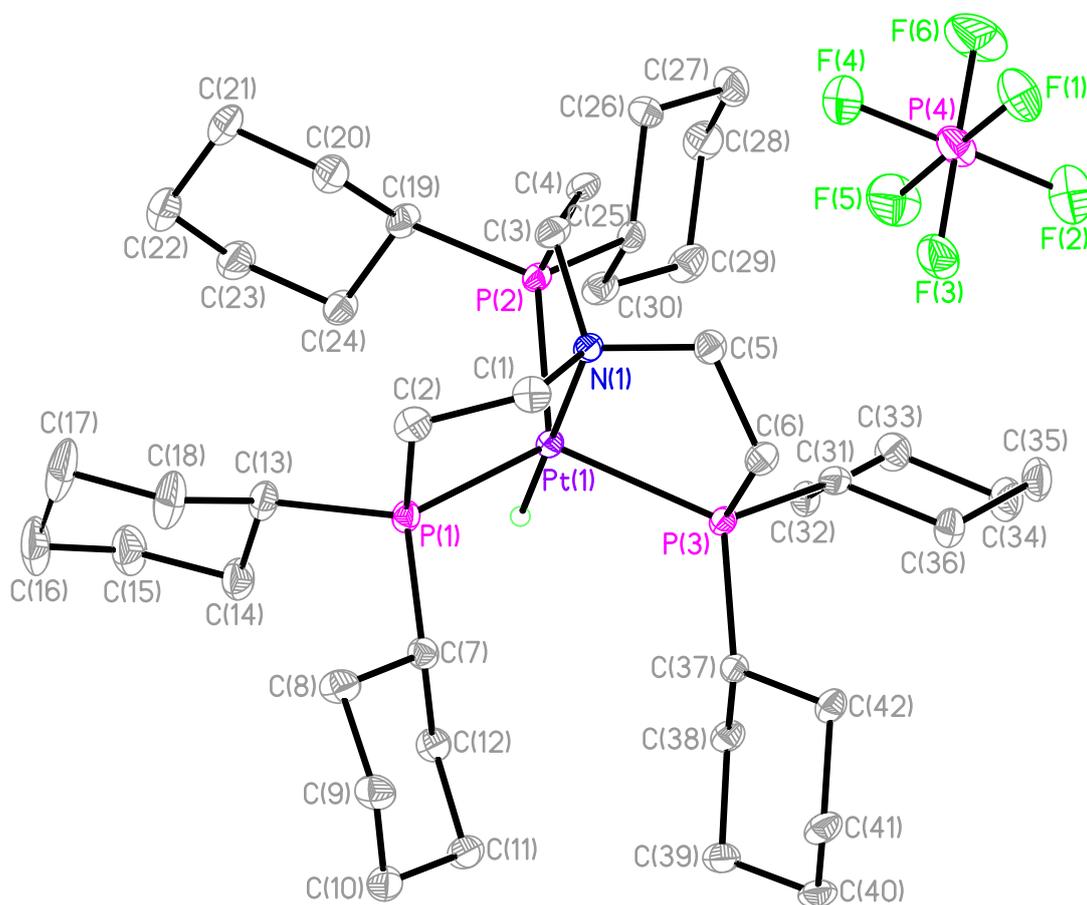


Abb. 3.1.74: Einkristallstruktur von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**)

In Tabelle 3.1.14 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Platin-Zentrum beträgt $2.198(2)$ Å. Die P-Pt-Bindungslängen der Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) betragen $2.337(1)$ Å, $2.327(1)$ Å und $2.334(1)$ Å. Die Bindungswinkel

P(1)-Pt(1)-N(1), P(2)-Pt(1)-N(1) und P(3)-Pt(1)-N(1) betragen $85.77(6)^\circ$, $85.82(6)^\circ$ und $85.85(6)^\circ$ und weichen damit um durchschnittlich 4.7% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale trigonale Bipyramide zu erwarten wäre.

Tabelle 3.1.14: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **35**

Pt(1)-P(1)	2.337(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	122.66(3)
Pt(1)-P(2)	2.327(1)	P(1)-Pt(1)-P(3)	117.41(3)
Pt(1)-P(3)	2.334(1)	P(1)-Pt(1)-N(1)	85.77(6)
Pt(1)-N(1)	2.198(2)	P(2)-Pt(1)-P(3)	118.34(3)
Pt(1)-HPt(1)	1.577(10)	P(2)-Pt(1)-N(1)	85.82(6)
		P(3)-Pt(1)-N(1)	85.85(6)
		P(1)-Pt(1)-HPt(1)	92.2(11)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	96.3(11)
		P(3)-Pt(1)-HPt(1)	94.1(11)
		N(1)-Pt(1)-HPt(1)	177.6(11)

Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $122.66(3)^\circ$, $117.41(3)^\circ$ und $118.34(3)^\circ$ und weichen im Mittel um 1.9% von einem idealen Winkel von 120° ab. Der Hydrido-Ligand und das Stickstoffatom sind mit einem Winkel N(1)-Pt(1)-HPt(1) von $177.6(11)^\circ$ annähernd linear zueinander angeordnet.

Der beim Versuch zur Kristallisation von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) durch Oxidation erhaltene Komplex $[(\text{NP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]^+$ (**19-ox**) (Abb. 3.1.46) stellt eine interessante Verbindung dar, bei der einer der Phosphan-Liganden durch Oxidation unkoordiniert vorliegt. Die entsprechenden oxidierten PP_3 - und NP_3 -Hydrido-Platin-Komplexe $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ und $[(\text{NP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ könnten als Modell-Verbindungen für einen Arm-off-Hydrido-Komplex genutzt werden. Auf diese Weise könnte der wahrscheinlich wichtige Prozess der Dekoordination eines Phosphan-Arms modelliert werden und die Reaktivität dieser Verbindungen im Vergleich zu den nicht-oxidierten trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplexen untersucht werden.

Trotz der Oxidation des Phosphan-Arms, ist es denkbar, dass dieser Phosphanoxid-Ligand über das Sauerstoffatom zumindest schwach am Platin-Zentrum koordinieren könnte. Derartige oxidierte Phosphor-Liganden (Phosphanoxide, Phosfonate) wurden aufgrund ihrer schwachen Koordination in der Literatur als *hemilabile Liganden* für homogene Katalysatoren verwendet.^[25, 74-76] Diesbezüglich könnte ein $PP_2P(=O)$ - oder $NP_2P(=O)$ -Ligandensystem für die katalytische Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid interessant sein.

Zunächst wurde die Synthese des oxidierten PP_3 -Hydrido-Platin-Komplexes $[(PP_2P(=O))PtH]^+$ angestrebt, der analog der Syntheseroute zur Darstellung von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) (Abb. 3.1.5) durch Umsetzung des entsprechenden Chlorido-Komplexes $[(PP_2P(=O))PtCl]^+$ mit einer Hydrido-Verbindung erhalten werden sollte.

Die Darstellung von $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$, (**17**) erfolgte durch Oxidation von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) mit Wasserstoffperoxid (Abb. 3.1.75). Die Zielverbindung wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril in einer Ausbeute von 53% isoliert.

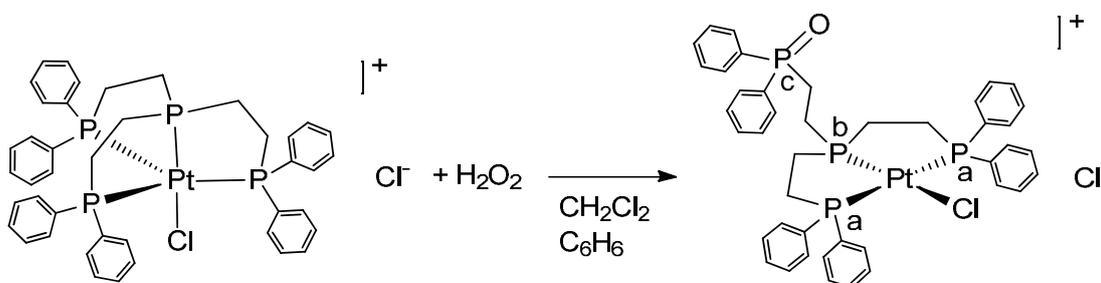


Abb. 3.1.75: Darstellung von $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$, (**17**)

In Abb. 3.1.76 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Es sind insgesamt drei Signale in einem Intensitäts-Verhältnis von 1:2:1 zu erkennen, was auch aufgrund der angenommenen Struktur des Komplex-Kations $[(PP_2P(=O))PtCl]^+$ zu erwarten wäre.

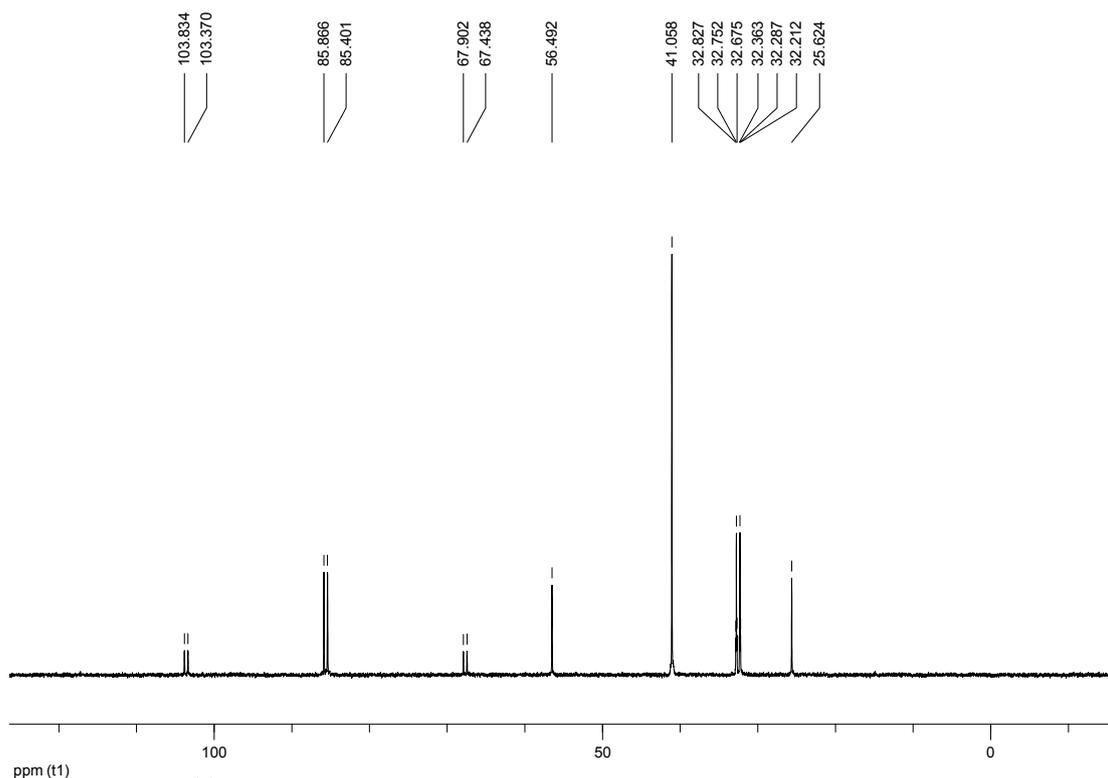


Abb. 3.1.76: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) in CDCl_3

Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 85.6$ ppm ist ein Signal in Form eines Dubletts zu erkennen, das dem zum Chlorido-Liganden *trans*-ständigen Phosphoratom P_b zugeordnet werden kann. Die Multiplizität des Signals resultiert aus der Kopplung von P_b mit dem Phosphoratom P_c des oxidierten Phosphan-Arms. Die $^3J_{\text{P,P}}$ - und $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante betragen 37.6 Hz und 2908.7 Hz. Das Singulett bei 41.1 ppm ist auf die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphor-Liganden P_a zurückzuführen ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2498.8$ Hz). Bei 32.5 ppm ist ein Signal in Form eines Dubletts zu beobachten, das dem Phosphoratom P_c des oxidierten Phosphan-Arms zuzuordnen ist.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind soweit mit den entsprechenden Werten für den in der Literatur beschriebenen analogen Iodido-Komplex $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtI}]^+$ vergleichbar.^[17, 18] Im Gegensatz zu den ^{31}P -NMR-Daten für den Iodido-Komplex ist jedoch im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) für das Phosphoratom P_c des oxidierten Phosphan-Arms eine $J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung zu erkennen, die 12.3 Hz beträgt. In Abb. 3.1.77 ist eine vergrößerte Ansicht dieses Signals dargestellt.

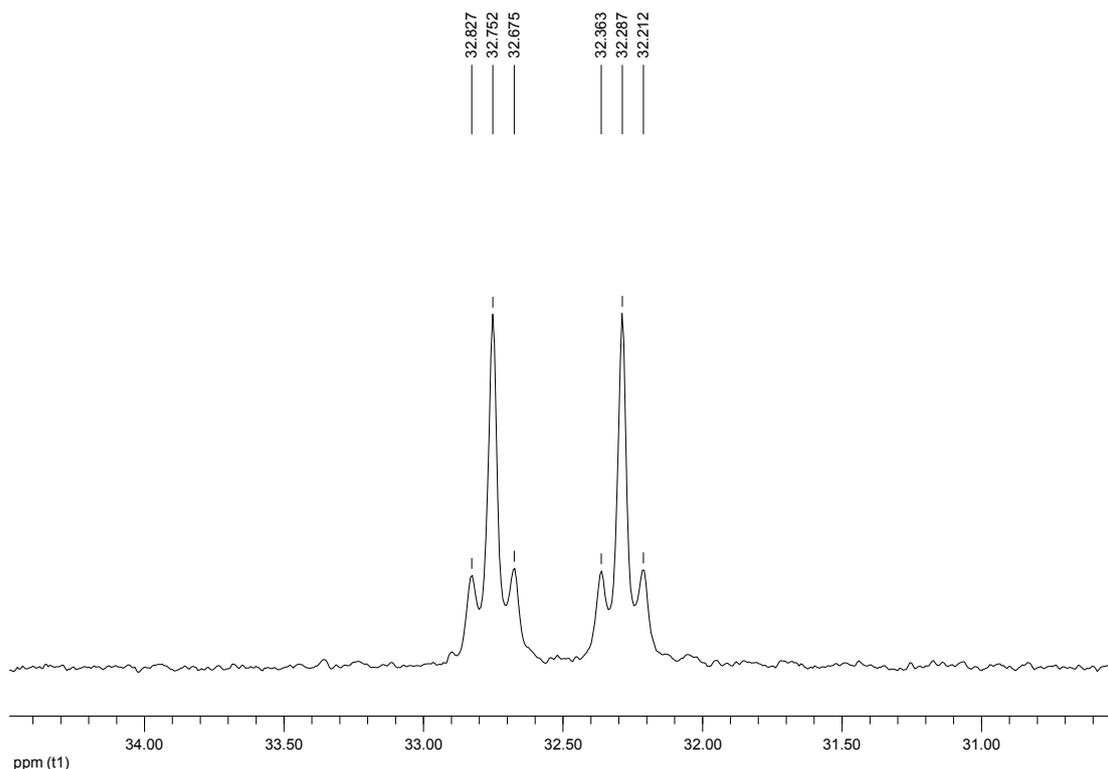


Abb. 3.1.77: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**): Ausschnitt

Die $J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung des oxidierten Phosphoratoms P_c ($J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$) könnte über eine schwache Koordination des Sauerstoffatoms am Platin-Zentrum zustande kommen. Möglicherweise liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einem quadratisch-planaren Komplex mit freiem oxidierten Phosphan-Arm und einer quadratisch-pyramidalen Verbindung vor, bei der der Phosphan-oxid-Ligand oberhalb oder unterhalb der quadratischen Ebene koordiniert vorliegt (Abb. 3.1.78). In diesem Falle würde es sich bei dem oxidierten Phosphan-Arm um einen *hemilabilen Liganden* und bei der beobachteten Kopplung um eine $^2J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung handeln.

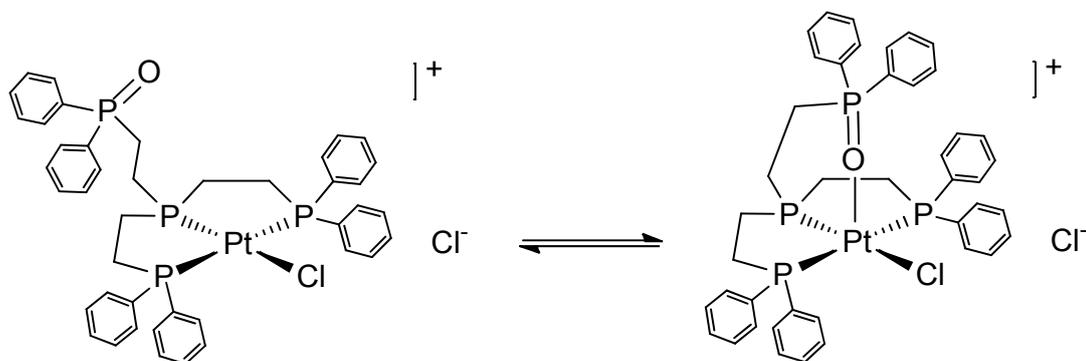
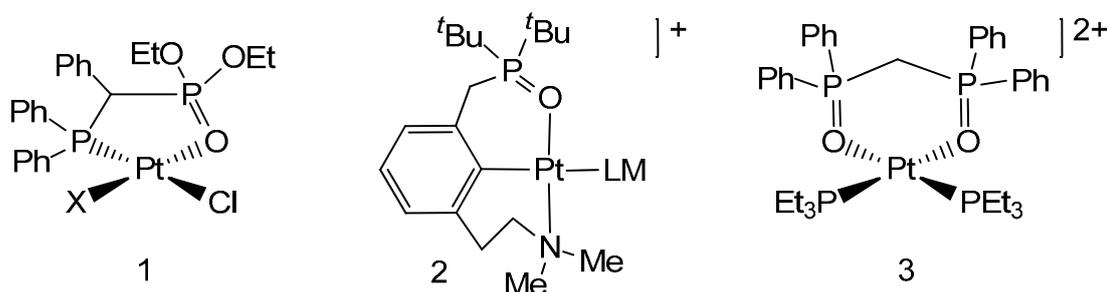


Abb. 3.1.78: Mögliches Gleichgewicht für $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**)

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der $J_{P,Pt}$ -Kopplung des Phosphoratoms P_c besteht darin, dass es sich hierbei um eine $^4J_{P,Pt}$ -Kopplung handelt, die über das „Ligandenrückgrat“ erfolgt (PtPCH₂CH₂P(=O)).

Eine Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten zur $J_{P,Pt}$ -Kopplung ist nicht ohne weitere Untersuchungen möglich. In der Literatur sind einige Beispiele für quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe bekannt, bei denen das oxidierte Phosphoratom eines mehrzähligen Liganden über das Sauerstoffatom am Platin-Zentrum koordiniert (Abb. 3.1.79).



X: Me, C(=O)Me

LM: Aceton-d₆

$J_{P(=O),Pt} = 51-78$ Hz

$J_{P(=O),Pt} = 40$ Hz

$^2J_{P(=O),Pt} = 34$ Hz

Abb. 3.1.79: Platin(II)-Komplexe mit oxidierten Phosphor-Liganden

Die in Abb. 3.1.79 dargestellten Komplexe 1 und 2 weisen $J_{P(=O),Pt}$ -Kopplungskonstanten im Bereich von 40-78 Hz auf, wobei jedoch nicht bekannt ist, ob es sich dabei um eine $^2J_{P,Pt}$ oder eine $^3J_{P,Pt}$ bzw. $^4J_{P,Pt}$ -Kopplung handelt.^[64, 77] Im Falle des Komplexes 3 handelt es sich bei der $J_{P(=O),Pt}$ -Kopplung von 34 Hz um eine $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung, was sich aus der Symmetrie des Liganden ergibt.^[78] Bei einem Vergleich dieser $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung von 34 Hz mit der $J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten von 12.3 Hz für [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (**17**) erscheint auch hier eine $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung durch eine schwache Koordination des oxidierten Phosphan-Arms plausibel.

Um zu untersuchen, ob die $J_{P,Pt}$ -Kopplung des oxidierten Phosphoratoms P_c der Verbindung **17** durch das in Abb. 3.1.78 dargestellte dynamische Gleichgewicht zustande kommt, wurde die Temperaturabhängigkeit der Kopplung

untersucht. Bei höheren Temperaturen wäre zu erwarten, dass sich das Gleichgewicht in Richtung des quadratisch-planaren Komplexes mit freiem oxidierten Phosphan-Arm verschiebt. Dies hätte im Falle einer $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung eine Verringerung der Kopplungskonstanten zur Folge.

In einer ^{31}P -NMR-Studie wurde die Verbindung $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) bei verschiedenen Temperaturen (22 °C bis 55 °C) in CDCl_3 untersucht. In Abb. 3.1.80 ist die $J_{P(c),Pt}$ -Kopplungskonstante gegen die Temperatur aufgetragen. Aus dem Graphen ist zu erkennen, dass $J_{P(c),Pt}$ mit steigender Temperatur abfällt, was beim Vorliegen des beschriebenen dynamischen Gleichgewichts zu erwarten wäre. Auch im Falle des untersuchten Arm-on/arm-off-Gleichgewichts von $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) wurde mit steigender Temperatur (> -20 °C) ein Abfallen von $^1J_{P,Pt}$ beobachtet (Abb. 3.1.72).

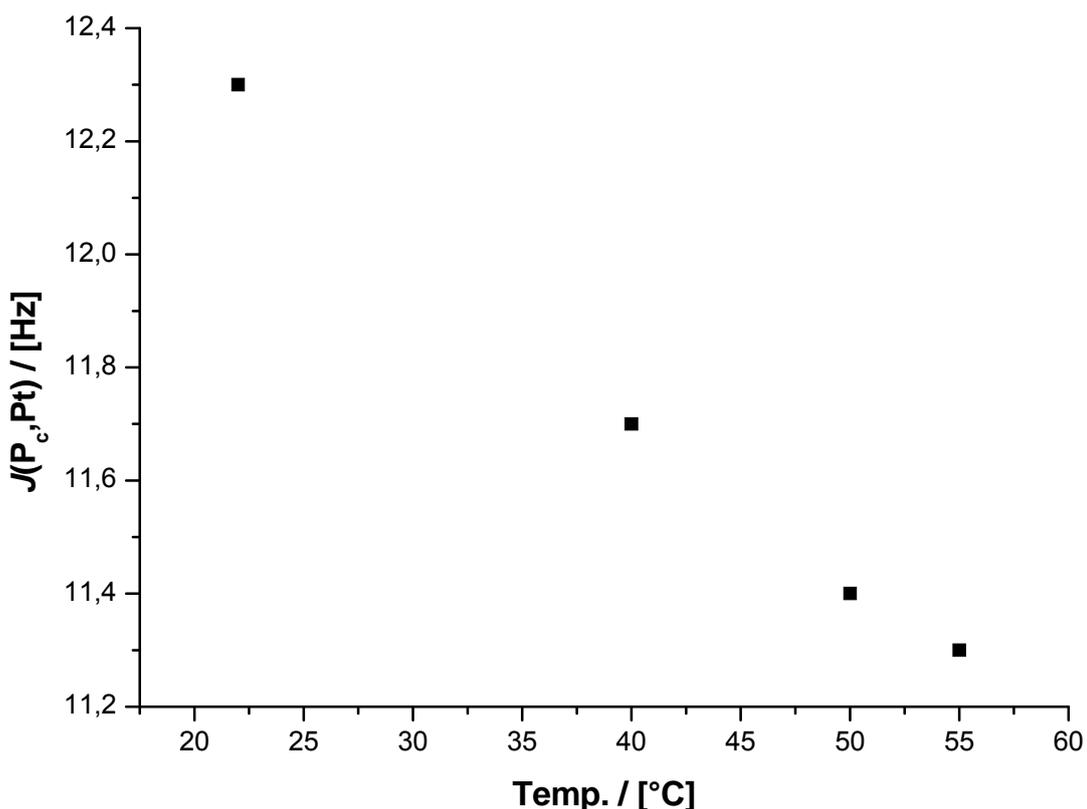


Abb. 3.1.80: Temperaturabhängigkeit von $J_{P(c),Pt}$ für $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) in CDCl_3

In Tabelle 3.1.15 sind die $J_{P,P'}$ - und $J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstanten der Verbindung $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich durch die Temperaturerhöhung die stärkste Veränderung in der Größe der Kopplungskonstanten für die Kopplung des oxidierten Phosphoratoms P_c mit dem Platin-Zentrum ergibt (8.1%). Dies wäre ebenfalls für ein Vorliegen des beschriebenen Gleichgewichts zu erwarten und stellt zusammen mit der Verringerung von $J_{P(c),Pt}$ für steigende Temperaturen ein Indiz für eine $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung dar.

Tabelle 3.1.15: Kopplungskonstanten von $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp.	$^1J(P_a,Pt)$	$^1J(P_b,Pt)$	$^3J(P_b,P_c)$	$J(P_c,Pt)$
22 °C	2504.7 Hz	2914,6 Hz	37,4 Hz	12,3 Hz
40 °C	2507.3 Hz	2912,7 Hz	36,8 Hz	11,7 Hz
50 °C	2508,9 Hz	2911,9 Hz	36,5 Hz	11,4 Hz
55 °C	2509,7 Hz	2911,7 Hz	36,3 Hz	11,3 Hz
Δ	0.2%	0.1%	2.9%	8.1%

Darüber hinaus wurde die Veränderung von $J_{P(c),Pt}$ durch einen Wechsel des NMR-Lösungsmittels untersucht. Die Verwendung eines protischen, Wasserstoffbrücken-bildenden Lösungsmittels sollte ein mögliches dynamisches Gleichgewicht in Richtung des quadratisch-planaren Komplexes mit freiem oxidierten Phosphan-Arm verschieben. Da durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen mit dem Lösungsmittel ein freier oxidiertes Phosphan-Arm stabilisiert werden könnte, sollte dies im Falle einer $^2J_{P,Pt}$ -Kopplung eine Verringerung von $J_{P(c),Pt}$ zur Folge haben.

Die Verbindung $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) wurde unter Verwendung von Methanol- d_4 als Lösungsmittel ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 3.1.16 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{31}P -NMR-Signale von $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) in Chloroform- d_1 und Methanol- d_4 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 3.1.16: Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) in

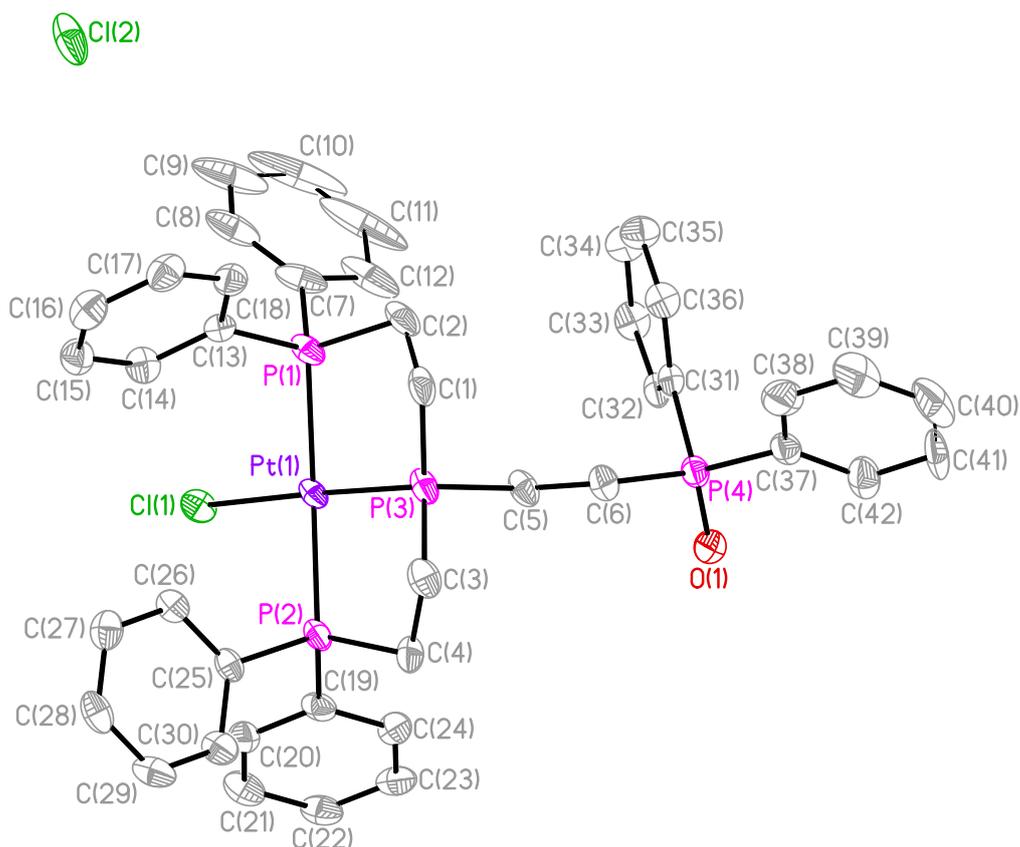
Chloroform- d_1 (CDCl_3)	Methanol- d_4
$\delta = 85.6$ ppm (d), P_b ($^3J_{\text{P,P}} = 37.6$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2908.7$ Hz)	$\delta = 91.2$ ppm (d), P_b ($^3J_{\text{P,P}} = 44.6$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2972.1$ Hz)
$\delta = 41.1$ ppm (s), P_a ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2498.8$ Hz)	$\delta = 43.5$ ppm (s), P_a ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2470.3$ Hz)
$\delta = 32.5$ ppm (d), P_c ($^3J_{\text{P,P}} = 37.6$ Hz, $J_{\text{P,Pt}} = 12.3$ Hz)	$\delta = 35.1$ ppm (d), P_c ($^3J_{\text{P,P}} = 44.6$ Hz, $J_{\text{P,Pt}} = 8.0$ Hz)

Durch den Wechsel des NMR-Lösungsmittels von Chloroform- d_1 zu Methanol- d_4 ist eine deutliche Verringerung der $J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$ -Kopplungskonstanten von 12.3 Hz auf 8.0 Hz (35%) zu erkennen. Diese Verringerung von $J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$ ist zu beobachten, obwohl die sich Kopplung von P_c mit dem zentralen Phosphoratom P_b und auch die Kopplung von P_b mit dem Platin-Zentrum vergrößern. Diese Beobachtungen machen eine $^4J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$ -Kopplung über das Ligandenrückgrat unwahrscheinlich.

Durch die ^{31}P -VT-NMR-Studie und die Verwendung verschiedener NMR-Lösungsmittel wurden Hinweise auf das Vorliegen einer $^2J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$ -Kopplung durch Koordination des oxidierten Phosphan-Arms erhalten, wobei jedoch eine $^4J_{\text{P}(\text{c}),\text{Pt}}$ -Kopplung über das Ligandenrückgrat letztendlich nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann.

Die Verbindung $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) konnte auch anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert werden. $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei Chlorid-Gegenionen und sechs Wasser-Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.81 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. In dem Komplex-Kation $[(\text{PP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]^+$ liegt das Platin-Zentrum vierfach koordiniert in einer verzerrten quadratisch-planaren Geometrie vor. Das Phosphoratom $\text{P}(3)$ und der Chlorido-Ligand sowie die beiden Phosphor-Liganden $\text{P}(1)$ und $\text{P}(2)$ sind jeweils *trans* zueinander angeordnet. Das Phosphoratom $\text{P}(4)$ liegt in oxidierter Form außerhalb der Koordinationssphäre des Platin-Zentrums vor. Der Phenylring C(7)-C(12) weist eine Fehlordnung auf.

Abb. 3.1.81: Einkristallstruktur von $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**)

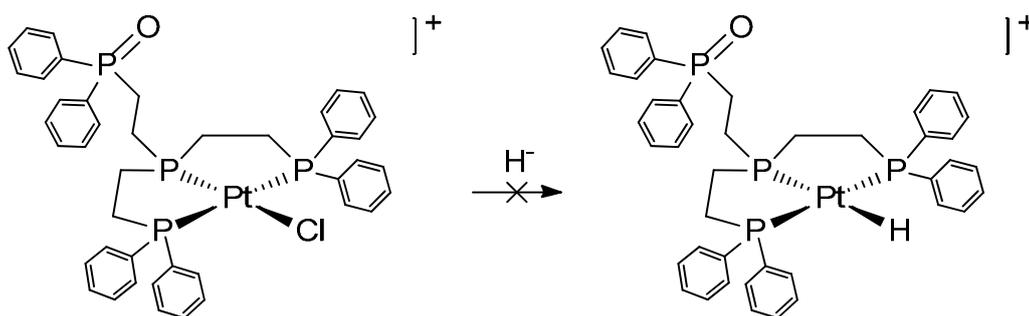
In Tabelle 3.1.17 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand des Phosphor-Liganden P(3) zum Platin-Zentrum beträgt 2.222(2) Å und ist um durchschnittlich 0.089 Å kürzer als die P-Pt-Bindungsabstände der Phosphoratome P(1) und P(2). Dies ist auf die Einbindung von P(3) in zwei fünfgliedrige Chelatringe und den im Vergleich zu Phosphanen schwächeren *trans-Einfluss* des Chlorido-Liganden zurückzuführen.

Tabelle 3.1.17: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **17**

Pt(1)-P(1)	2.314(2)	P(1)-Pt(1)-P(2)	162.76(6)
Pt(1)-P(2)	2.307(2)	P(1)-Pt(1)-P(3)	85.14(7)
Pt(1)-P(3)	2.222(2)	P(2)-Pt(1)-P(3)	84.82(7)
Pt(1)-Cl(1)	2.378(2)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	96.94(6)
		P(2)-Pt(1)-Cl(1)	93.64(6)
		P(3)-Pt(1)-Cl(1)	177.10(7)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $85.14(7)^\circ$ und $84.82(7)^\circ$ und weichen damit um durchschnittlich 5.6% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und P(3)-Pt(1)-Cl(1) betragen $162.76(6)^\circ$ und $177.10(7)^\circ$ und weichen im Mittel um ebenfalls 5.6% von einem idealen 180° -Winkel ab. Diese Abweichungen von den Winkeln einer idealen quadratisch-planaren Geometrie resultieren aus der Bildung zweier verzerrter fünfgliedriger Chelatringer im Komplex-Kation, was bereits für die Verbindung $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**) beschrieben wurde. Die Winkelsumme beträgt 360.5° und weicht damit nur geringfügig von dem zu erwartenden Wert von 360° ab.

In einer Liganden-Substitutionsreaktion sollte der Chlorido-Ligand des Komplex-Kations $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**17**) gegen einen Hydrido-Liganden ausgetauscht werden. Die Synthese und anschließende Isolierung des Hydrido-Komplexes $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ misslang jedoch, auch unter Verwendung verschiedener Hydrid-Übertragungsreagenzien wie Natriumborhydrid (NaBH_4), Lithiumtriethylborhydrid (LiEt_3BH), Kaliumhydrid (KH) und Natriumhydrid (NaH) (Abb. 3.1.82). Es wurde lediglich ein Gemisch aus verschiedenen Produkten erhalten, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnten.

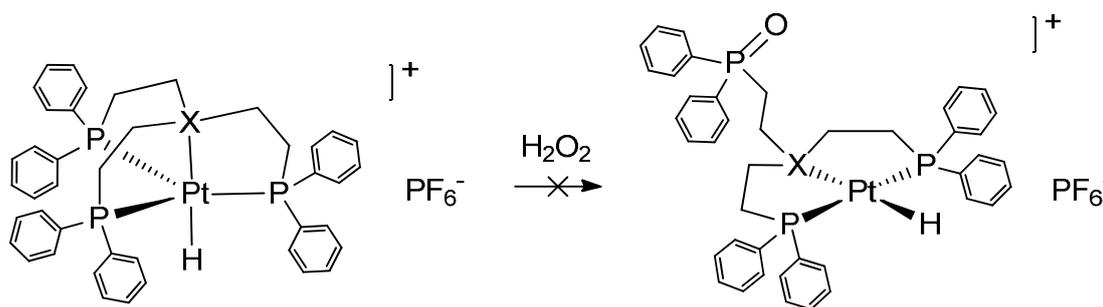


H^- : NaBH_4 , LiEt_3BH , KH , NaH

Abb. 3.1.82: Versuch zur Darstellung von $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$

Stattdessen wurde versucht, die oxidierten PP_3 - und NP_3 -Hydrido-Platin-Verbindungen $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ und $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ durch direkte

Oxidation von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) und $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) mit Wasserstoffperoxid darzustellen, was jedoch ebenfalls nicht gelang (Abb. 3.1.83).



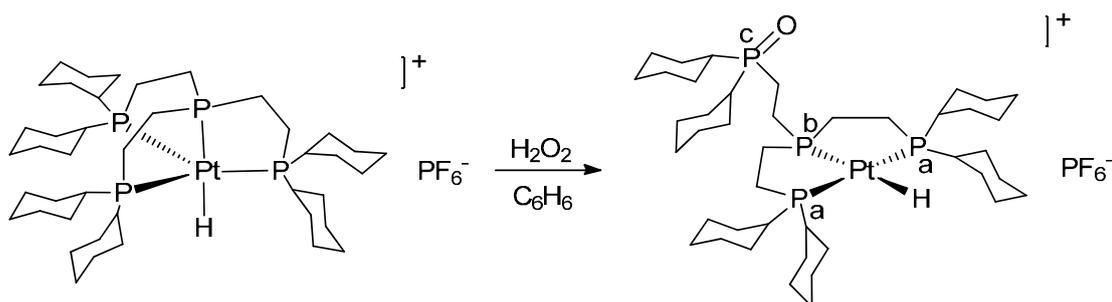
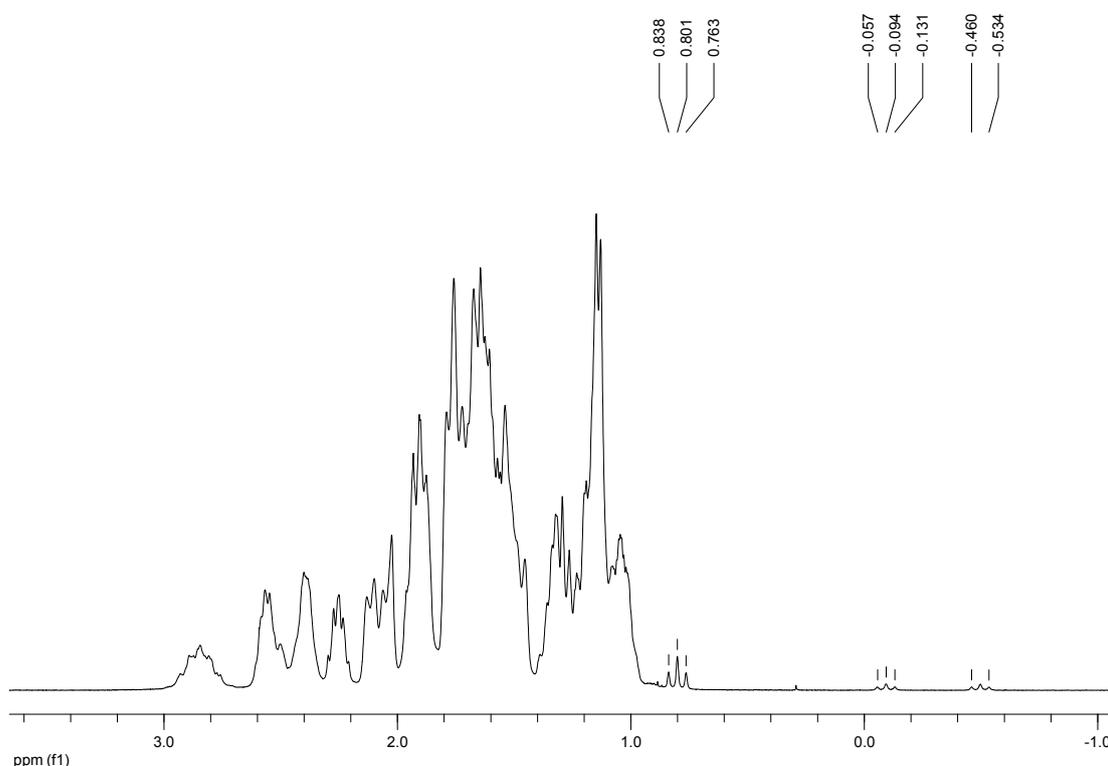
X: P, N

Abb. 3.1.83: Versuch zur Darstellung von $[(XP_2P(=O))PtH]PF_6$ (X: P, N)

Obwohl eine Oxidation der PP_3 -Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) zu $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) mit Wasserstoffperoxid möglich war, gelang eine analoge Oxidation von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) zu $[(PP_2P(=O))PtH]PF_6$ nicht. Dies ist möglicherweise auf den größeren sterischen Anspruch des Chlorido- im Vergleich zum Hydrido-Liganden zurückzuführen, der die Bildung einer quadratisch-planaren Spezies aufgrund verringerter nichtbindender sterischer Wechselwirkungen begünstigt.

Es wurde untersucht, ob eine Oxidation der analogen $CyPP_3$ - und $CyNP_3$ -Hydrido-Verbindungen $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) und $[(CyNP_3)PtH]PF_6$ (**35**) möglich sei. Die räumlich anspruchsvolleren Cyclohexyl-Substituenten sollten im Vergleich zu Phenylresten am Ligandengerüst ebenfalls die Bildung eines quadratisch-planaren Komplexes aufgrund der Verringerung von nichtbindenden Wechselwirkungen begünstigen. Darüber hinaus erhöhen die Cyclohexyl-Substituenten die Elektronendichte am Phosphoratom und damit auch die Oxidationsempfindlichkeit der Phosphan-Arme.

Die $CyPP_3$ -Hydrido-Platin-Verbindung $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) wurde in Benzol suspendiert und mit einer 30%-igen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt (Abb. 3.1.84). Nach eintägigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die erhaltene Reaktionslösung aufgearbeitet und ein farbloser Feststoff isoliert. Nach Umkristallisation aus Benzol/*n*-Hexan wurde die Zielverbindung $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) in einer Ausbeute von 92% erhalten.

Abb. 3.1.84: Darstellung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**)Abb. 3.1.85: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in C_6D_6

In Abb. 3.1.85 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Neben den Signalen im Bereich von $\delta = 2.93\text{--}1.04$ ppm, die auf die Protonen der Ethylenbrücken und der Cyclohexyl-Substituenten zurückzuführen sind, ist ein Signal bei 1.10 ppm zu erkennen, das dem Hydrido-Liganden des Komplex-Kations $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) zuzuordnen ist. Das Hydrido-Signal liegt mit den Signalen der aliphatischen Protonen überlagert vor, so dass nur eine Hälfte eines Dubletts vom Triplett mit den dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen ist. Die Multiplizität des Signals kommt durch die Kopplung des Hydrido-Liganden mit dem *trans*-ständigen Phosphoratom P_b

($^2J_{\text{H,P(b)}} = 161.8 \text{ Hz}$) und den beiden *cis*-ständigen Phosphor-Liganden P_a ($^2J_{\text{H,P(a)}} = 14.9 \text{ Hz}$) zustande. Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung beträgt 1039.1 Hz . Auffällig ist die deutliche Tieffeld-Verschiebung des Hydrido-Signals und die größere $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante für $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) verglichen mit der nicht-oxidierten Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) ($\delta = -9.72 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{H,Pt}} = 685.5 \text{ Hz}$).

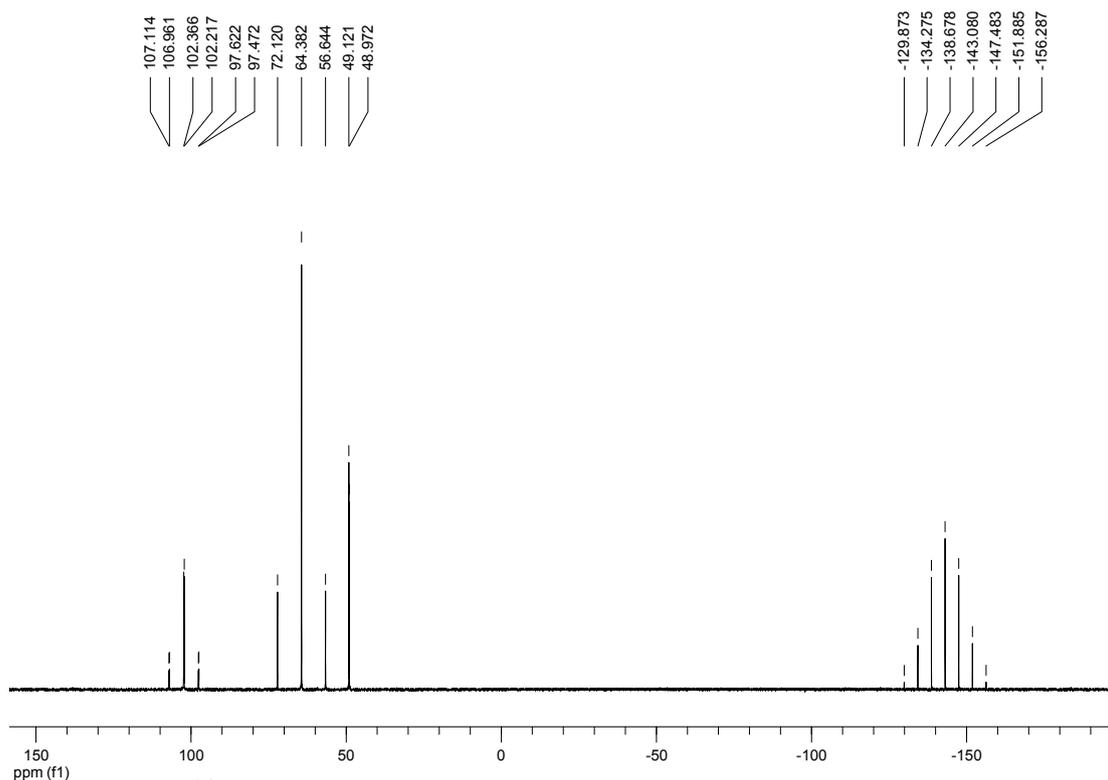


Abb. 3.1.86: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in C_6D_6

In Abb. 3.1.86 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Es ist das bereits für die Verbindung $[(\text{PP}_2\text{P(=O)})\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) beschriebene typische Signalmuster eines quadratisch-planaren Platin-Komplexes mit einem oxidierten CyPP_3 -/ PP_3 -Liganden zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 102.3 \text{ ppm}$ ist ein Signal in Form eines Dubletts zu erkennen, das dem Phosphoratom P_b des Komplex-Kations $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]^+$ (**30**) zuzuordnen ist. Die Signalform eines Dubletts resultiert aus der $^3J_{\text{P,P}}$ -Kopplung von P_b mit dem Phosphoratom des oxidierten Phosphan-Arms P_c , die 24.2 Hz beträgt. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung beträgt 1537.3 Hz . Das Singulett bei 64.4 ppm ist auf die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P_a zurückzuführen ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2506.6 \text{ Hz}$). Das Signal in Form eines Dubletts bei 49.0 ppm kann

dem Phosphoratom des oxidierten Phosphan-Arms P_c zugeordnet werden ($^3J_{P,P} = 24.2$ Hz). Das Septett bei -143.1 ppm ist auf das PF_6^- -Anion der Verbindung $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) zurückzuführen.

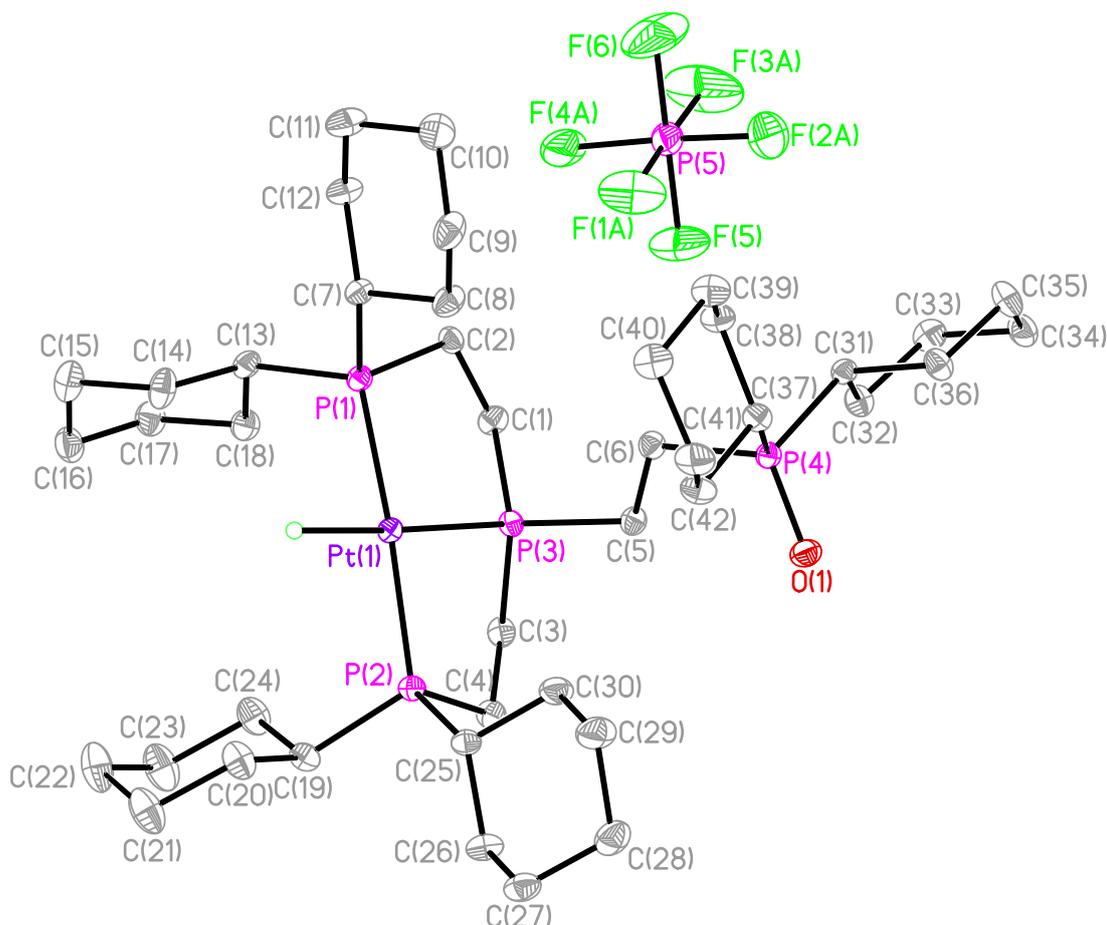
Im Gegensatz zu der Verbindung $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**17**) ist für das oxidierte Phosphoratom P_c von $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) keine $J_{P,Pt}$ -Kopplung zu beobachten. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass der oxidierte Phosphan-Arm „-CH₂CH₂P(=O)Cy₂“ verglichen mit „-CH₂CH₂P(=O)Ph₂“ einen größeren räumlichen Anspruch aufweist und hierdurch eine Koordination ober- oder unterhalb der Ebene des quadratisch-planaren Komplexes erschwert ist.

Im IR-Spektrum des Produktes ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1975$ cm⁻¹ zu beobachten, die der Pt-H-Valenzschwingung von $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) zugeordnet werden kann.

Es gelang, von dem Produkt eine Einkristallstruktur zu erhalten. Die Verbindung $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei PF_6^- -Anionen und vier Methanol-Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.87 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Das Platin-Zentrum des kationischen Komplexes $[(CyPP_2P(=O))PtH]^+$ weist eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Der Hydrido-Ligand und das Phosphoratom P(3) sowie die beiden Phosphor-Liganden P(1) und P(2) sind jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet. Das Phosphoratom P(4) liegt in oxidierter Form außerhalb der Koordinationssphäre des Platin-Zentrums vor. Eines der kokristallisierten Methanol-Moleküle bildet eine Wasserstoffbrücken-Bindung zu dem Sauerstoffatom des oxidierten Phosphans O(1). Das PF_6^- -Anion liegt fehlgeordnet vor.

In Tabelle 3.1.18 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Verbindung $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**) aufgeführt. Der P-Pt-Bindungsabstand des Phosphoratoms P(3) beträgt $2.2711(9)$ Å und ist damit im Mittel um 0.0088 Å kürzer als der Abstand der Phosphor-Liganden P(1) und P(2) zum Platin-Zentrum.

Abb. 3.1.87: Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**)**Tabelle 3.1.18:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **30**

Pt(1)-P(1)	2.2781(9)	P(1)-Pt(1)-P(2)	165.43(3)
Pt(1)-P(2)	2.2817(9)	P(1)-Pt(1)-P(3)	87.29(3)
Pt(1)-P(3)	2.2711(9)	P(2)-Pt(1)-P(3)	86.02(3)
Pt(1)-HPt(1)	1.94(4)	P(1)-Pt(1)-HPt(1)	91.8(13)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	96.0(13)
		P(3)-Pt(1)-HPt(1)	175.0(13)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $87.29(3)^\circ$ und $86.02(3)^\circ$ und weichen damit um durchschnittlich 3.7% von einem 90° -Winkel einer idealen quadratisch-planaren Geometrie ab. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und P(3)-Pt(1)-HPt(1) betragen $165.43(3)^\circ$ und $175.0(13)^\circ$ und weichen im Mittel um 5.4% von einem idealen 180° -Winkel ab. Die Winkel-

summe weicht mit einem Wert von 361.1° nur leicht von dem zu erwartenden Wert von 360° ab.

Die Darstellung der Hydrido-Verbindung $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) erfolgte analog der Synthese von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) durch Oxidation der Verbindung $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) mit Wasserstoffperoxid (Abb. 3.1.88). Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 93% isoliert werden.

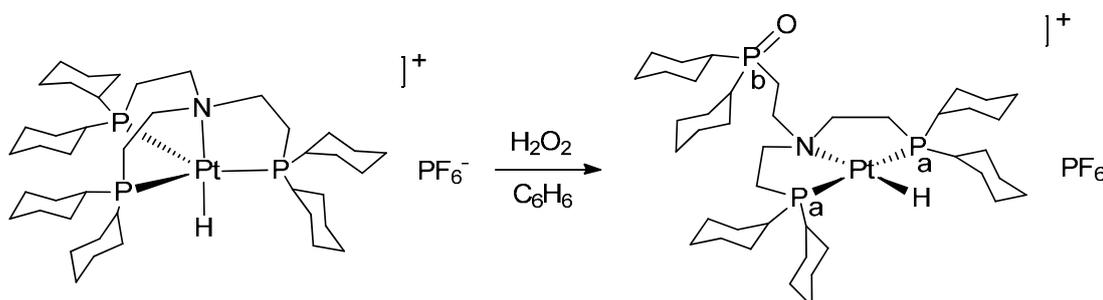


Abb. 3.1.88: Darstellung von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**)

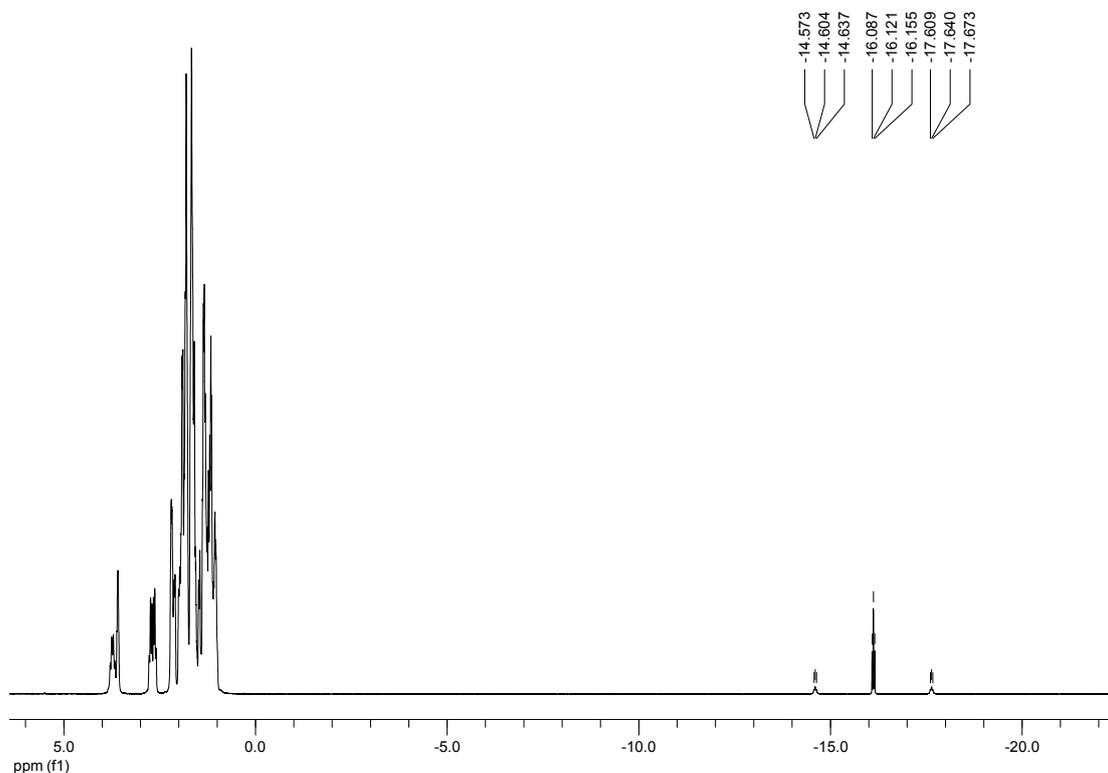


Abb. 3.1.89: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) in C_6D_6

In Abb. 3.1.89 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Neben den Signalen im Bereich von $\delta = 3.78\text{--}1.03$ ppm, die den Ethylen- und Cyclohexyl-Protonen zuzuordnen sind, ist ein Signal bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung von -16.12 ppm zu beobachten, das dem Hydrido-Liganden des Komplex-Kations $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) zugeordnet werden kann.

In Abb. 3.1.90 ist dieses Hydrido-Signal in einer vergrößerten Ansicht dargestellt. Das Signal weist die Form eines Triplets auf, was aus der $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung des Hydrido-Liganden mit den beiden Phosphor-Liganden P_a resultiert, die 13.6 Hz beträgt. Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1214.6 Hz.

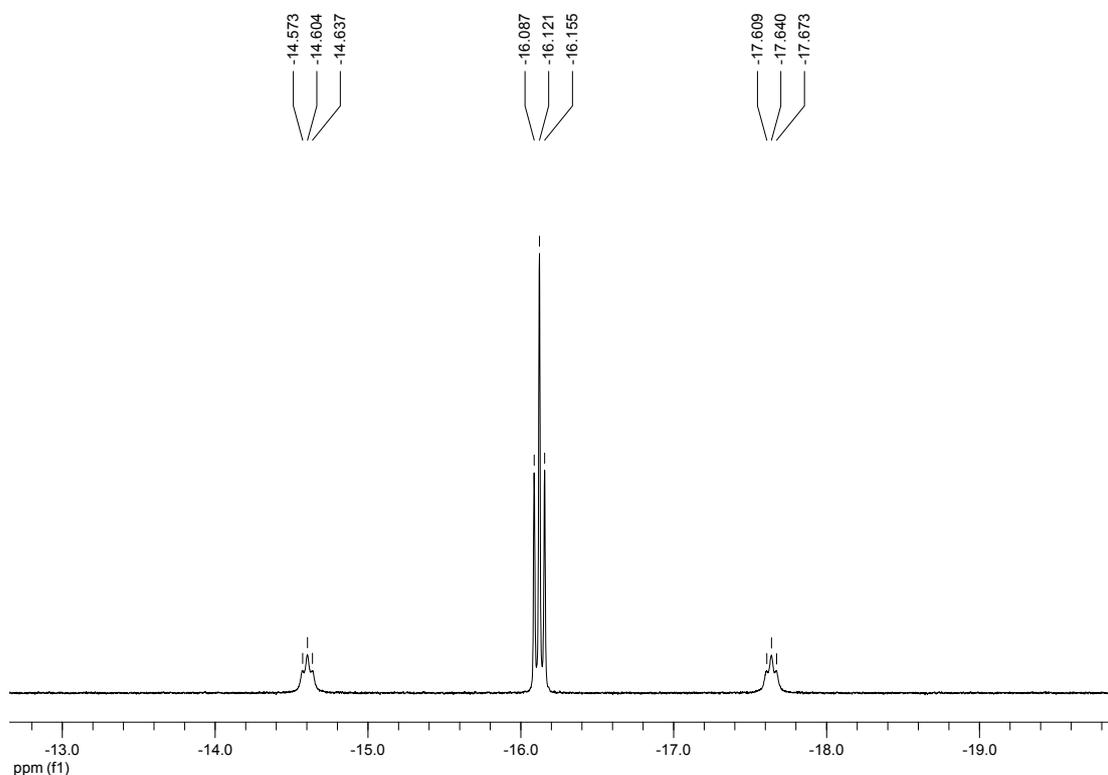


Abb. 3.1.90: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**): Ausschnitt

Wie im Falle der Hydrido-Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) ist eine deutliche Tieffeld-Verschiebung des Hydrido-Signals und eine Vergrößerung der $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung für $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) im Vergleich zur nicht-oxidierten Verbindung $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) zu bemerken ($\delta = -20.25$ ppm, $^1J_{\text{H,Pt}} = 904.8$ Hz).

Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante von 1214.6 Hz für $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) ist um etwa 176 Hz größer als die entsprechende Kopplungskonstante für

$[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) ($^1J_{\text{H,Pt}} = 1039.1$ Hz). Dies resultiert aus dem unterschiedlich großen *trans-Einfluss* der $\text{CyXP}_2\text{P}(=\text{O})$ -Liganden (X: P, N) und wurde bereits für die XP_3 - und CyXP_3 -Hydrido-Komplexe diskutiert.

In dem in Abb. 3.1.91 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes ist ein Signal in Form eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 53.5$ ppm zu beobachten, das den beiden Phosphor-Liganden P_a des Komplex-Kations $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) zugeordnet werden kann ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2710.9$ Hz). Das Singulett bei 50.7 ppm ist dem Phosphoratom des oxidierten Phosphan-Arms P_b zuzuordnen. Das Intensitäts-Verhältnis dieser beiden Signale beträgt 2:1, was mit der Stöchiometrie der Zielverbindung übereinstimmt. Das Septett bei -143.1 ppm ist auf das PF_6^- -Anion der Verbindung $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) zurückzuführen.

Für das oxidierte Phosphoratom P_b von Komplex **36** ist keine $J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung zu beobachten, was bereits für die Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) beschrieben und diskutiert wurde.

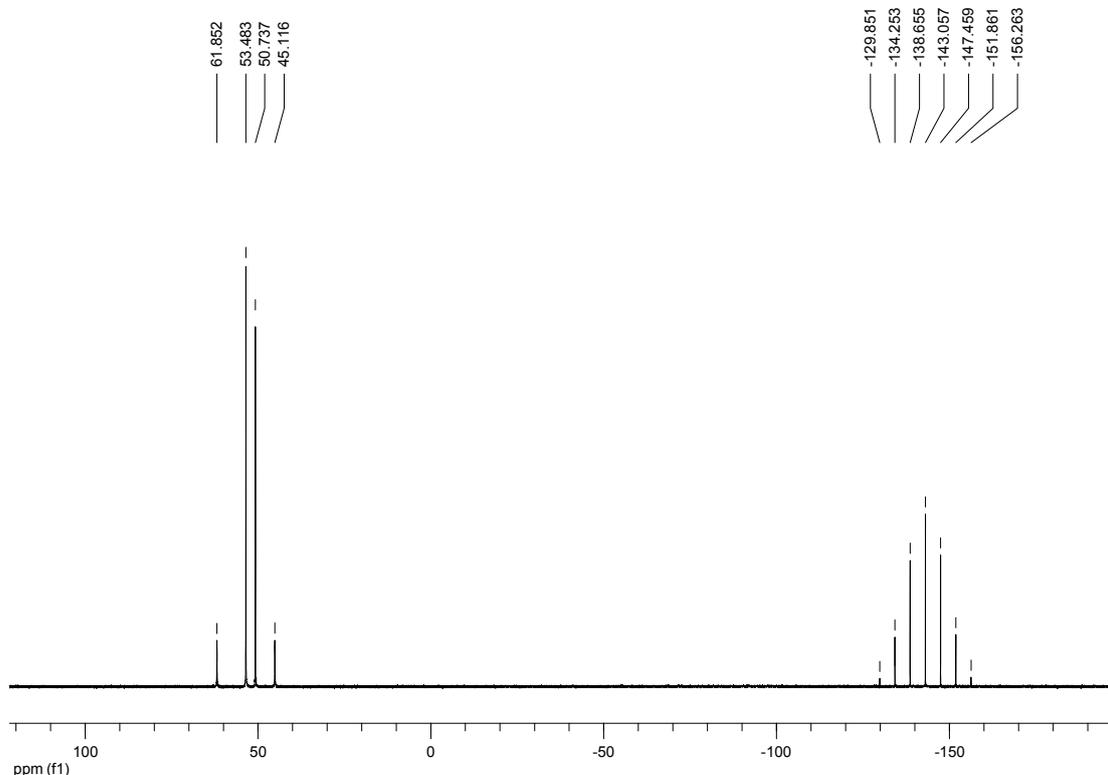


Abb. 3.1.91: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) in C_6D_6

Im IR-Spektrum der Verbindung $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) ist eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2170 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die der Pt-H-Valenzschwingung des kationischen Hydrido-Komplexes zugeordnet werden kann. Die Pt-H-Bande von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) weist mit 2170 cm^{-1} eine deutlich höhere Frequenz auf als die entsprechende Bande von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) ($\tilde{\nu}(\text{Pt-H}): 1975 \text{ cm}^{-1}$), was auf den unterschiedlich großen *trans*-Einfluss des Stickstoff- im Vergleich zum Phosphor-Liganden zurückgeführt werden kann.

Ferner gelang es, Kristalle des Produktes zu erhalten, die für eine Einkristallstruktur-Analyse geeignet waren. $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen, zwei PF_6^- -Anionen, vier Methanol-Molekülen und einem 2/3-besetzten Wassermolekül in der Elementarzelle. In Abb. 3.1.92 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt.

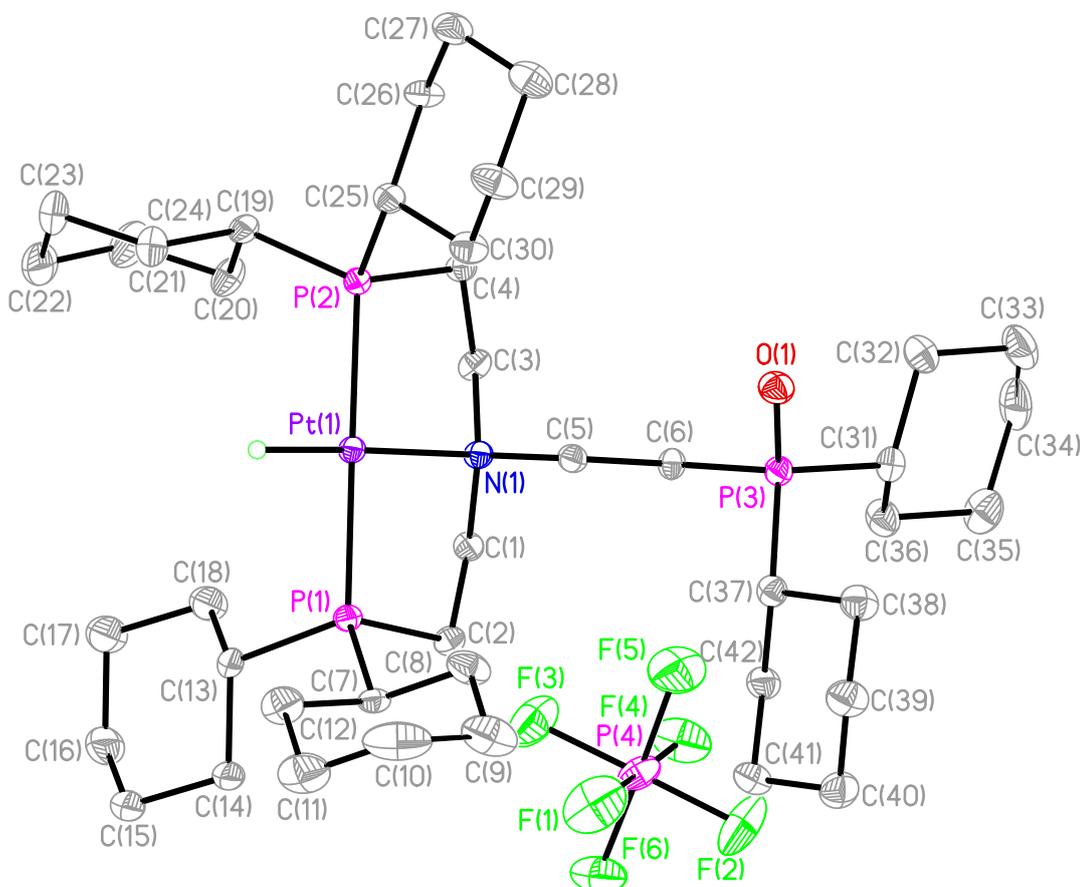


Abb. 3.1.92: Einkristallstruktur von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**)

Das Platin-Zentrum des kationischen Komplexes liegt vierfach koordiniert in einer verzerrten quadratisch-planaren Geometrie vor. Der Hydrido-Ligand und das Stickstoffatom sowie die beiden Phosphoratome P(1) und P(2) liegen jeweils *trans* zueinander angeordnet vor. Das Phosphoratom P(3) liegt in oxidierter Form vor und koordiniert nicht am Platin-Zentrum. Eines der kokristallisierten Methanol-Moleküle bildet eine Wasserstoffbrücken-Bindung zu dem Sauerstoffatom des oxidierten Phosphans O(1).

In Tabelle 3.1.19 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand des Stickstoffatoms zum Platin-Zentrum beträgt 2.184(2) Å und die P-Pt-Bindungslängen für P(1) und P(2) betragen 2.267(1) Å und 2.275(1) Å. Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1) und P(2)-Pt(1)-N(1) betragen 85.67(7)° und 86.01(7)° und weichen damit im Durchschnitt um 4.6% von einem 90°-Winkel ab, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und N(1)-Pt(1)-HPt(1) betragen 167.48(3)° und 176.7(12)° und weichen im Mittel um 4.4% von einem idealen 180°-Winkel ab. Die Winkelsumme beträgt 359.5° und weicht damit nur geringfügig von dem für eine quadratisch-planare Geometrie zu erwartenden Wert von 360° ab.

Tabelle 3.1.19: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **36**

Pt(1)-P(1)	2.267(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	167.48(3)
Pt(1)-P(2)	2.275(1)	P(1)-Pt(1)-N(1)	85.67(7)
Pt(1)-N(1)	2.184(2)	P(2)-Pt(1)-N(1)	86.01(7)
Pt(1)-HPt(1)	1.58(3)	P(1)-Pt(1)-HPt(1)	92.3(12)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	95.5(12)
		N(1)-Pt(1)-HPt(1)	176.7(12)

Die Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**), die bei der Zersetzung von $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) entstanden ist (Abb. 3.1.42), weist ein interessantes Ligandensystem auf. Der NP_2 -Ligand (NP_2 : $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) ist einer Ligandengruppe zuzuordnen, die als *Pincer-Liganden* bezeichnet wird und eine große strukturelle Vielfalt aufweist. Zahlreiche Pincer-Komplexe verschie-

dener Übergangsmetalle weisen für diverse Reaktionen katalytische Aktivität auf.^[79]

Der *HPNP*-Ligand (*HPNP*: $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$) ist ein *Pincer-Ligand*, der strukturell mit dem NP_2 -Liganden verwandt ist, jedoch anstelle von Phenylresten *iso*-Propyl-Substituenten an den Phosphoratomen aufweist. Komplexe des *HPNP*-Liganden wurden in unterschiedlichen Hydrogenierungsreaktionen erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.^[80] *Schneider et al.* untersuchten den *HPNP*-Dihydrido-Ru(II)-Komplex $[(\text{HPNP})\text{Ru}(\text{H})_2\text{PMe}_3]$ und stellten fest, dass bei Raumtemperatur H_2 in Form des *NH*-Protons und eines Hydrido-Liganden eliminiert werden kann.^[80, 81] Der dabei resultierende Monohydrido-Komplex reagiert wiederum mit H_2 zum Ausgangskomplex, was die Reversibilität der Reaktion zeigt (Abb. 3.1.93).

Eine derartige Aktivierung von H_2 ist für viele Hydrogenierungsreaktionen von Bedeutung und könnte auch für die Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wichtig sein. Ein NP_2 -Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]^+$ würde in Analogie zu dem in Abb. 3.1.93 dargestellten Ru-Komplex ebenfalls das Strukturmotiv eines *NH*-Protons in räumlicher Nähe zu einem Hydrido-Liganden aufweisen, was für eine Hydrogenierung von CO_x interessant sein könnte. Es wurde daher versucht, den NP_2 -Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]^+$ darzustellen.

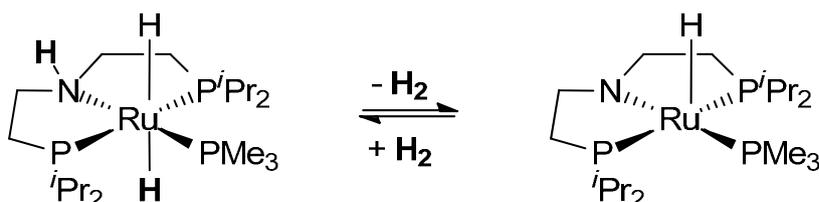


Abb. 3.1.93: H_2 -Aktivierung mit einem Ru(II)-Pincer-Komplex nach *Schneider et al.*^[80, 81]

Der NP_2 -Ligand wurde zunächst in Form des Hydrochlorids Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)ammoniumchlorid (NP_2^+HCl) (**37**) nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[82] Hierbei wurden zwei Äquivalente Diphenylphosphan unter Verwendung von Kalium-*tert*-butoxid deprotoniert und mit einem Äquivalent Bis(2-chlorethyl)amin versetzt (Abb. 3.1.94).

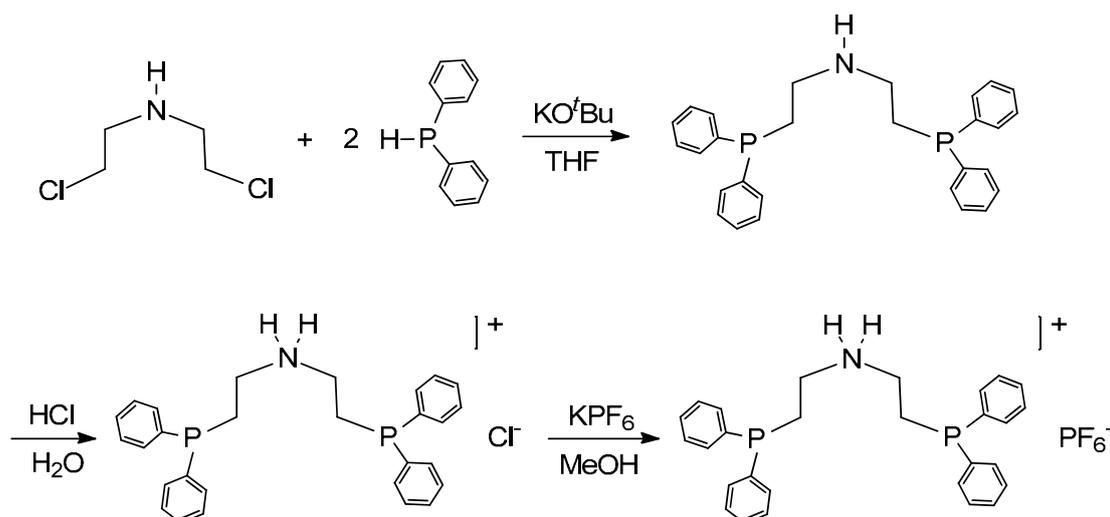


Abb. 3.1.94: Darstellung von $\text{NP}_2^+\text{HPF}_6^-$ (**38**)

Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, wobei das NP_2 -Hydrochlorid NP_2^+HCl (**37**) durch Zugabe von Salzsäure gefällt wurde. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 29% erhalten. Hieran anschließend wurde ein Austausch des Chlorid-Anions gegen ein PF_6^- -Ion vorgenommen, indem das NP_2 -Hydrochlorid NP_2^+HCl (**37**) in Methanol mit Kaliumhexafluorophosphat umgesetzt wurde. Die Verbindung Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)ammoniumhexafluorophosphat ($\text{NP}_2^+\text{HPF}_6^-$) (**38**) wurde in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 72% isoliert.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{NP}_2^+\text{HPF}_6^-$ (**38**) in Methanol- d_4 ist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -22.0$ ppm zu beobachten, das den beiden äquivalenten Phosphoratomen des protonierten NP_2 -Liganden zuzuordnen ist. Die chemische Verschiebung stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $\delta = -20.3$ ppm (in CDCl_3) für die analoge Verbindung NP_2^+HCl recht gut überein.^[82] Das Septett bei -144.5 ppm ist auf das PF_6^- -Anion zurückzuführen. Das Intensitäts-Verhältnis der beiden Signale beträgt 2:1, was mit der Stöchiometrie der Verbindung übereinstimmt.

Darüber hinaus konnte das NP_2 -Hydrochlorid NP_2^+HCl (**37**) auch anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)$ mit zwei HNP_2^+ -Kationen und zwei Chlorid-Anionen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.95 ist die Molekülstruktur der Verbindung dargestellt. Der mittlere N-C-Bindungsabstand beträgt 1.492 \AA und der Bindungswinkel $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(3)$ beträgt $113.5(3)^\circ$. Bindungsabstand und -winkel sind mit den entsprechenden Werten des strukturell verwandten NP_3 -Liganden (**18**) vergleichbar. Die Bindungsabstände der Phosphoratome zu aliphatischen (C_{aliph}) und aromatischen (C_{arom}) Kohlenstoffatomen betragen durchschnittlich 1.852 \AA und 1.836 \AA . Die Bindungswinkel $\text{C}_{\text{aliph}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ und $\text{C}_{\text{arom}}\text{-P-C}_{\text{arom}}$ betragen im Mittel 101.93° und 101.88° . Diese Werte sind im Rahmen der Fehlerabschätzung vergleichbar mit den bereits diskutierten Werten für den NP_3 -Liganden (**18**) und das in der Literatur beschriebene Diphosphan 1,4-Bis(diphenylphosphano)butan ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$).^[63]

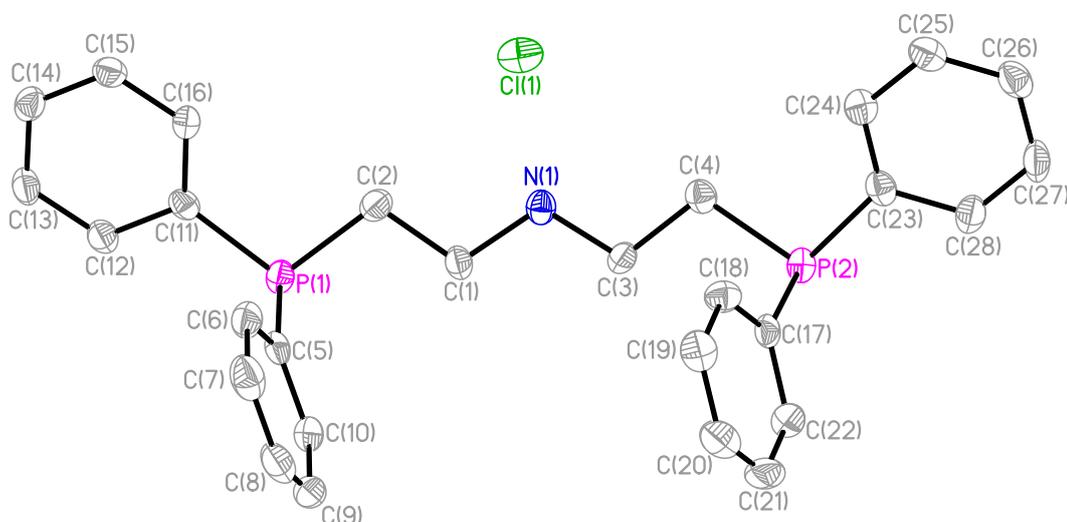


Abb. 3.1.95: Einkristallstruktur von NP_2^+HCl (**37**)

Die Darstellung der NP_2 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) erfolgte durch Umsetzung des Platin(0)-Komplexes Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin mit $\text{NP}_2^+\text{HPF}_6$ (**38**) (Abb. 3.1.96). Ein Zusatz von Hexafluorophosphorsäure war nicht nötig, da der Ligand in Form eines Ammonium-Salzes eingesetzt wurde. Die Zielverbindung $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 69% erhalten.

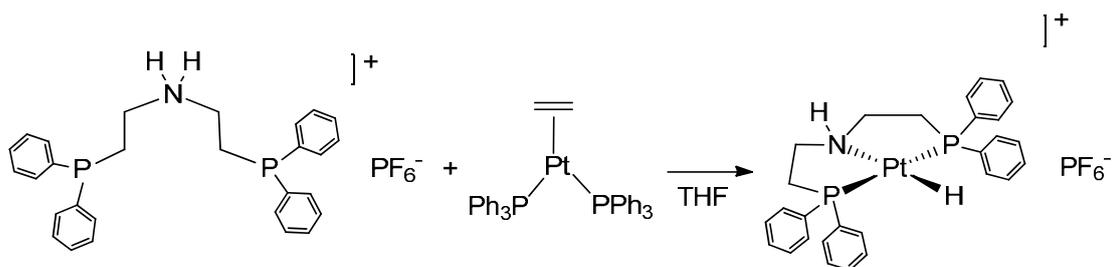


Abb. 3.1.96: Darstellung von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**)

In Abb. 3.1.97 ist das 1H -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Die Signale im Bereich von $\delta = 7.87$ - 7.50 ppm sind auf die aromatischen Protonen und die Signale im Bereich von 3.84 - 2.46 ppm auf die aliphatischen Protonen der Verbindung $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) zurückzuführen. Das Signal bei 4.68 - 4.62 ppm ist dem NH -Proton des NP_2 -Liganden zuzuordnen. Bei einer chemischen Verschiebung von -13.50 ppm ist ein charakteristisches Signal zu erkennen, das dem Hydrido-Liganden des Komplex-Kations $[(NP_2)PtH]^+$ zugeordnet werden kann.

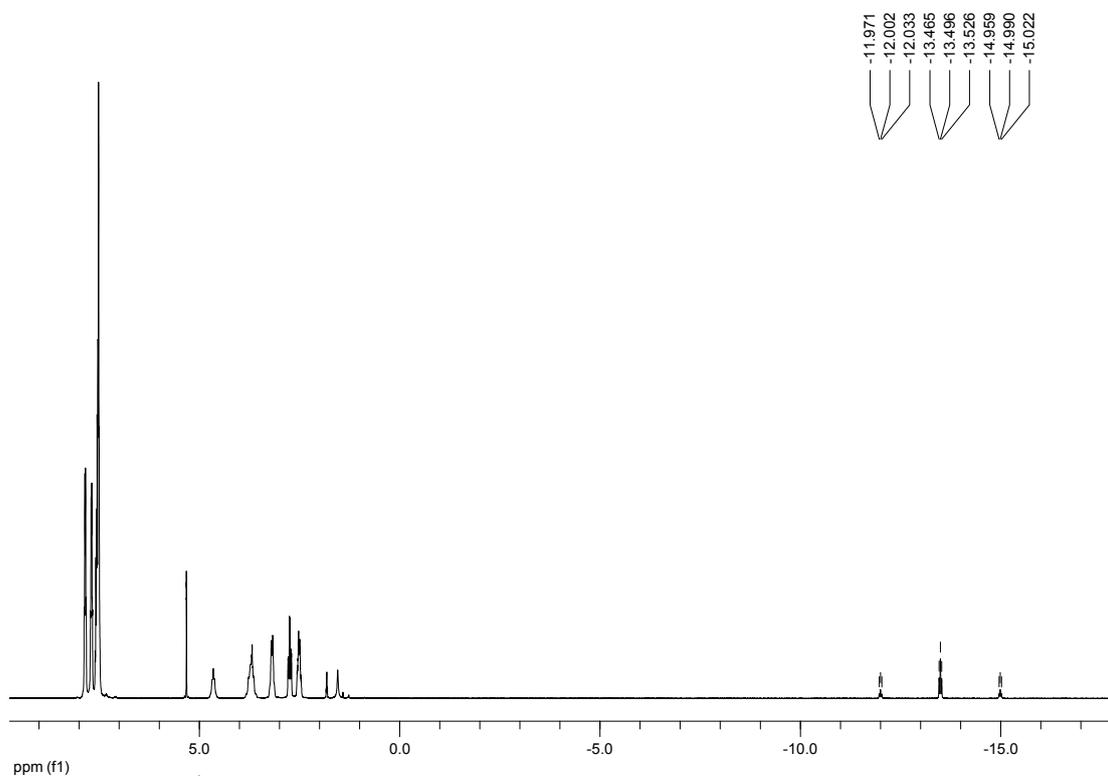


Abb. 3.1.97: 1H -NMR-Spektrum von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.1.98 ist eine vergrößerte Ansicht dieses Signals dargestellt. Das Hydrido-Signal weist die Form eines Triplets auf, was aus einer $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung von 12.7 Hz des Hydrido-Liganden mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen des NP_2 -Liganden resultiert. Die $^1J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1195.5 Hz.

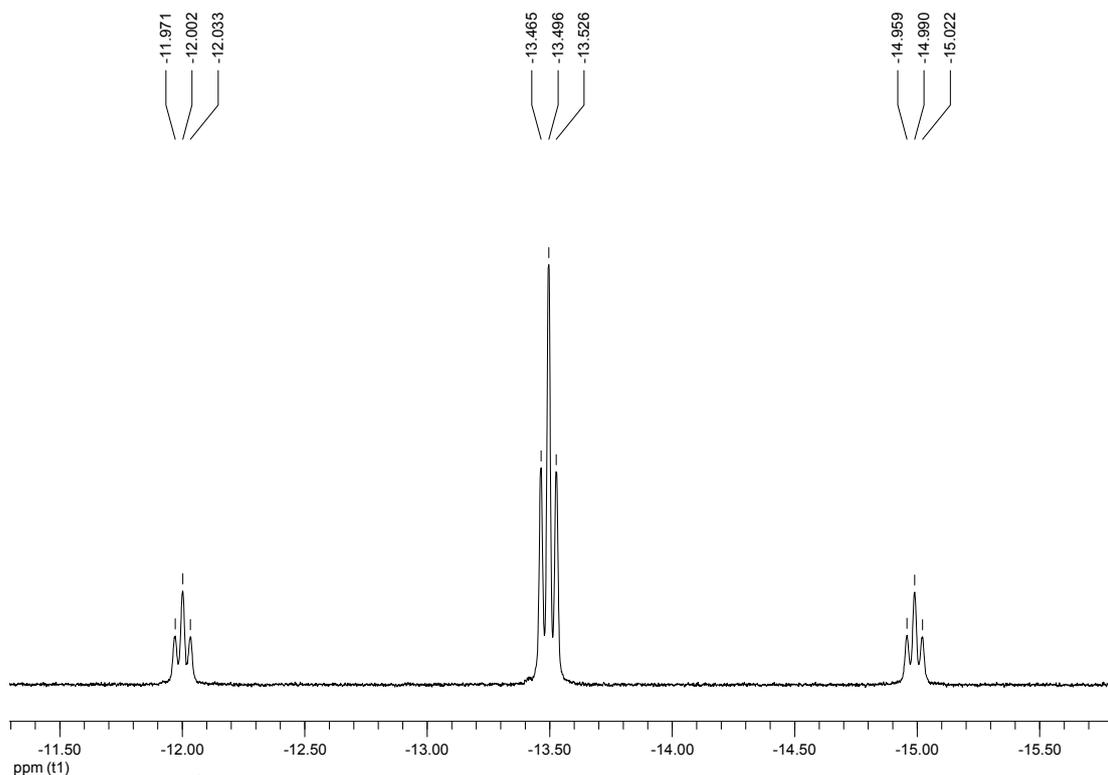


Abb. 3.1.98: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**): Ausschnitt

Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten des Hydrido-Signals sind mit den entsprechenden Werten der strukturell verwandten Hydrido-Verbindung $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) vergleichbar ($\delta = -16.12$ ppm, $^2J_{\text{H,P}} = 13.6$ Hz, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1214.6$ Hz).

In dem in Abb. 3.1.99 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) ist das Signal bei $\delta = 42.7$ ppm in Form eines Singulett den Phosphoratomen des Komplex-Kations zuzuordnen. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2945.2 Hz. Das Septett bei -144.5 ppm ist auf das PF_6^- -Anion der Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) zurückzuführen. Die beiden Signale weisen ein Intensitäts-Verhältnis von 2:1 auf, was mit der Stöchiometrie der Zielverbindung übereinstimmt.

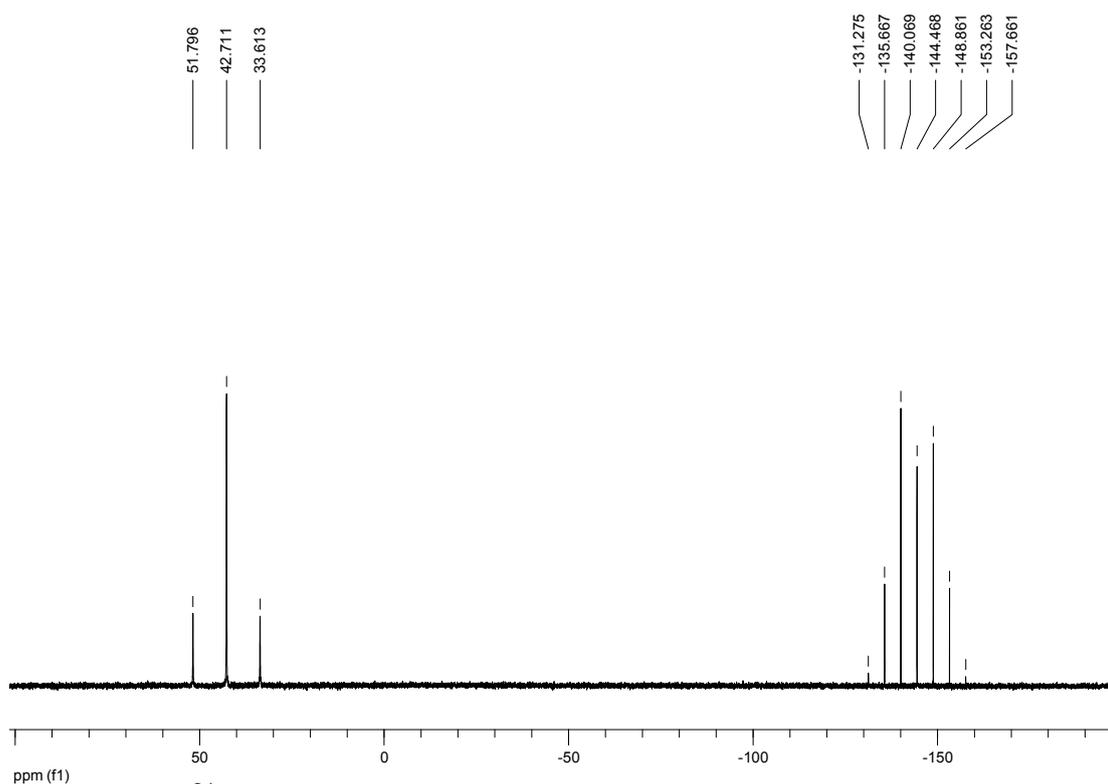


Abb. 3.1.99: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) in CD_2Cl_2

Eine reversible Aktivierung von H_2 konnte von *Schneider et al.* mit Hilfe des *HPNP*-Dihydrido-Ru(II)-Komplexes $[(\text{HPNP})\text{Ru}(\text{H})_2\text{PMe}_3]$ erreicht werden (Abb. 3.1.93).^[81] Darüber hinaus untersuchten sie mit Hilfe von ^1H -EXSY-NMR-Spektroskopie (EXSY: Exchange Spectroscopy), ob ein Austausch zwischen dem *NH*-Proton und den Hydrido-Liganden in Lösung erfolgt.^[80] In wasserfreiem THF-d_8 konnte kein derartiger Austausch beobachtet werden. Durch Zugabe von Wasser wurde schließlich ein Wasser-vermittelter Austausch zwischen dem *NH*-Proton und dem räumlich benachbarten Hydrido-Liganden festgestellt. Anhand von DFT-Rechnungen (DFT: Dichtefunktionaltheorie) zeigten *Schneider et al.*, dass Wasser die Eliminierung von H_2 in dem Komplex $[(\text{HPNP})\text{Ru}(\text{H})_2\text{PMe}_3]$ katalysiert.^[80]

Um zu untersuchen, ob eine H_2 -Aktivierung mit dem strukturell verwandten Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]^+$ (**39**) ebenfalls möglich ist, wurden ^1H -EXSY-NMR-Messungen durchgeführt. In wasserfreiem CD_2Cl_2 wurde für die Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) bei Mischzeiten von 0.4 s, 0.7 s und 1.0 s kein Austausch zwischen dem *NH*-Proton und dem Hydrido-Liganden festgestellt. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Wasser konnte lediglich ein Austausch

zwischen dem *NH*-Proton und Wasser, jedoch kein Wasser-vermittelter Austausch zwischen dem *NH*-Proton und dem Hydrido-Liganden, festgestellt werden.

Auch eine Freisetzung von H_2 aus dem Hydrido-Komplex $[(NP_2)PtH]^+$ (**39**) konnte NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Hierbei wurde eine Lösung von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) in wasserfreiem und wasserhaltigem 1,2-Dichlorbenzol- d_4 nach 4-tägigem Erhitzen auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Es konnte jedoch keine Umsetzung festgestellt werden.

Im IR-Spektrum von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2155\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die der Pt-H-Valenzschwingung des Komplex-Kations zugeordnet werden kann.

Es gelang, von dem Produkt Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen und zwei PF_6^- -Anionen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.1.100 ist die asymmetrische Einheit der Elementarzelle dargestellt. Das Platin-Zentrum liegt verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor, wobei das Stickstoffatom und der Hydrido-Ligand sowie die beiden Phosphoratome P(1) und P(2) jeweils *trans* zueinander angeordnet sind.

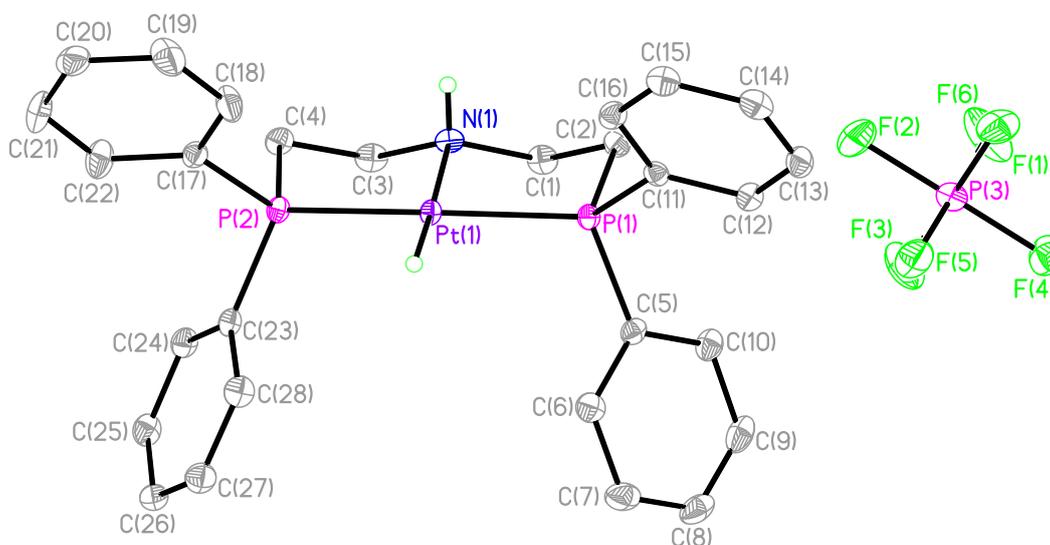


Abb. 3.1.100: Kristallstruktur von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**)

In Tabelle 3.1.20 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand des Stickstoffatoms zum Platin-Zentrum beträgt 2.156(2) Å und die P-Pt-Bindungslängen der Phosphor-Liganden P(1) und P(2) betragen 2.273(1) Å und 2.263 (1) Å.

Tabelle 3.1.20: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **39**

Pt(1)-P(1)	2.273(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	167.21(2)
Pt(1)-P(2)	2.263 (1)	P(1)-Pt(1)-N(1)	84.81(5)
Pt(1)-N(1)	2.156(2)	P(2)-Pt(1)-N(1)	84.34(5)
Pt(1)-HPt(1)	1.52(3)	P(1)-Pt(1)-HPt(1)	97.0(11)
		P(2)-Pt(1)-HPt(1)	93.7(11)
		N(1)-Pt(1)-HPt(1)	178.0(11)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1) und P(2)-Pt(1)-N(1) betragen 84.81(5)° und 84.34(5)° und weichen damit durchschnittlich um 6.0% von einem 90°-Winkel einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ab. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) und N(1)-Pt(1)-HPt(1) betragen 167.21(2)° und 178.0(11)° und weichen im Mittel um 4.1% von einem idealen 180°-Winkel ab. Die Winkelsumme beträgt 359.9° und entspricht damit fast exakt dem für eine quadratisch-planare Geometrie zu erwartenden Wert von 360°. Der Hydrido-Ligand liegt mit einem Winkel N(1)-Pt(1)-HPt(1) von 178.0(11)° annähernd linear zu dem Stickstoffatom des NP₂-Liganden vor. Das Amino-Wasserstoffatom und das Platin-Zentrum befinden sich in einem Winkel Pt(1)-N(1)-HN(1) von 106.4(18)° zueinander.

Der erfolgreich synthetisierte und charakterisierte Hydrido-Platin-Komplex [(NP₂)PtH]⁺ (**39**) ist das erste Beispiel eines NP₂-Hydrido-Übergangsmetall-Komplexes [(NP₂)MH]^x.

3.1.3 Zusammenfassung

Hydrido-Platin-Komplexe stellen für die Untersuchung einer homogen-katalysierten Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid inte-

ressante Verbindungen dar. Sowohl die generelle katalytische Eignung des Platins bei Hydrogenierungsreaktionen als auch das Auftreten von Hydrido-Platin-Zwischenstufen in wichtigen katalytischen Reaktionen lassen eine genauere Untersuchung der Eigenschaften von Hydrido-Platin-Komplexen sinnvoll erscheinen. Für nachfolgende Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber CO und CO₂ wurden die Hydrido-Platin-Verbindungen [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**), [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**), [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**), [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**), [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**), [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**) und [(NP₂)PtH]PF₆ (**39**) unter Verwendung mehrzähliger Phosphan-Liganden synthetisiert. Alle Verbindungen konnten spektroskopisch und anhand von Einkristallstrukturen charakterisiert werden.

Durch gezielte Variation des verwendeten Ligandensystems hinsichtlich der Donoratome (PP₃, NP₃), der Substituenten am Ligandengerüst (CyPP₃, CyNP₃) sowie der Haptizität (CyPP₂P(=O), CyNP₂P(=O), NP₂) kann nachfolgend die Reaktivität der Hydrido-Verbindungen in Abhängigkeit dieser Variationen untersucht werden.

Im Falle der Verbindung [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) wurde anhand einer VT-NMR-Studie (VT: Variable Temperatur) eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten festgestellt, die auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts (Arm-on/arm-off-Gleichgewicht) zurückgeführt wurde.

Verschiedene PP₃-Platin-Komplexe ([PP₃)PtX]⁺²⁺ mit unterschiedlichen Liganden „X“ in der axialen Position wurden hinsichtlich des *trans*-Einflusses dieser Liganden durch Bestimmung der ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstanten des *trans*-ständigen Phosphoratoms untersucht. Hierbei ergab sich für die Liganden folgende Reihenfolge nach abnehmendem *trans*-Einfluss: C(O)H⁻ > HCN^tBu⁻ > H⁻ > CH₃⁻ > CN⁻ > CO > CN^tBu > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > CD₃CN.

Im Rahmen einer VT-NMR-Untersuchung der NP₃-Chlorido-Verbindung [(NP₃)PtCl]Cl (**19**) wurde bei 60 °C eine anteilige Zersetzung des kationischen Komplexes beobachtet, die nach dreitägigem Erwärmen bei 60 °C quantitativ verlief. Das Zersetzungsprodukt konnte spektroskopisch und mit Hilfe einer Einkristallstruktur als [(NP₂)Pt(ViPPh₂)](Cl)₂ (**20**) identifiziert werden. Die Entstehung dieser Verbindung lässt auf eine thermische Spaltung einer der drei N-C-Bindungen des ursprünglichen NP₃-Liganden schließen, die bislang

in der Literatur unbekannt ist. Bei der Verbindung $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) handelt es sich um das Produkt einer Retro-Hydroaminierungsreaktion.

Beim Versuch zur Kristallisation der NP_3 -Chlorido-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) wurde das Oxidationsprodukt $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**) erhalten. Die Oxidation eines Phosphan-Arms könnte hierbei durch Luftsauerstoff erfolgt sein, der möglicherweise am Platin-Zentrum des Komplexes aktiviert wurde. Ob es sich bei der Reaktion tatsächlich um eine O_2 -Aktivierung handelt, könnte in zukünftigen Studien eventuell durch Isotopenmarkierungs-Experimente unter Verwendung von $^{18}\text{O}_2$ überprüft werden. Hierbei könnte außerdem untersucht werden, ob intermediär eine Platin(IV)-Oxido-Spezies entsteht, die nachfolgend das Sauerstoffatom auf den Phosphan-Liganden überträgt.

3.2 Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid

3.2.1 Methanol als Energieträger der Zukunft

Die Ziele einer möglichst CO₂-neutralen zukünftigen Energieversorgung und einer Schonung der endlichen fossilen Ressourcen Erdöl, Erdgas und Kohle rücken Methanol als potentiellen Energieträger der Zukunft in den Blickpunkt.^[83, 84] Eine Umstellung unserer auf fossilen Quellen basierenden Energiewirtschaft auf eine „*Methanol Economy*“ wurde von *Olah* vorgeschlagen und umfassend diskutiert.^[2]

Insbesondere auf dem Transportsektor ist der Einsatz von Methanol als Energieträger anstelle von Kohlenwasserstoff-Gemischen (Benzin, Diesel) interessant. Methanol stellt eine gut speicherbare und transportable Flüssigkeit dar, was den großen Vorteil bietet, dass, im Gegensatz zu dem ebenfalls diskutierten Energieträger Wasserstoff, die bestehenden logistischen Netze weiterhin genutzt werden können.

Methanol kann in leicht modifizierten Otto-Motoren direkt als Treibstoff eingesetzt werden und bei seiner Verbrennung werden deutlich geringere Mengen an Schadstoffen wie SO₂ und NO_x erzeugt als bei Verwendung von Benzin oder Diesel. Auch der Einsatz einer Mischung aus Methanol und Benzin ist möglich. In den USA werden derzeit etwa 20 000 Fahrzeuge mit dem Kraftstoff „M85“ betrieben, einer Mischung aus 85% Methanol und 15% Benzin.^[2]

Darüber hinaus wurden Methanol-basierte Brennstoffzellen entwickelt, in denen Methanol in Gegenwart von Wasser elektrochemisch mit Sauerstoff zur Erzeugung elektrischer Energie umgesetzt wird.^[85] Diese „*Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*“ wird neben Anwendungen im Bereich portabler Geräte (Handy, Notebook) derzeit prototypisch in verschiedenen Fahrzeugtypen getestet. Ein großer Vorteil dieser Brennstoffzellen-Technologie im Transportbereich ist, dass keine Schadstoff-Emission von SO₂ und NO_x erfolgt, sondern lediglich Kohlenstoffdioxid und Wasser gebildet werden.

Ausgehend von Methanol können über den „*Methanol to Olefin (MTO)*“- und den „*Methanol to Gasoline (MTG)*“-Prozess verschiedene Kohlenwasserstoffe

gewonnen werden, die als Ausgangsstoffe in der Chemischen Industrie von hoher Bedeutung sind.^[2, 86, 87] Beide Verfahren wurden in den 1970er bis 1980er Jahren von der *Mobil Oil Company* entwickelt und nutzen Zeolithe als Katalysatoren, von denen „ZSM-5“ und „ZSM-12“ die bekanntesten sind. In dem MTO-Prozess werden durch Dehydratisierung von Methanol im Wesentlichen Ethylen und Propylen erzeugt.^[88-90] Nach weiteren Reaktionsschritten können im Rahmen des MTG-Prozesses schließlich höhere Olefine, Alkane und Aromaten gewonnen werden.^[91] Methanol dient in beiden Verfahren folglich als Kohlenwasserstoff-Quelle.

Um mit Hilfe von Methanol als Energieträger eine möglichst CO₂-neutrale zukünftige Energieversorgung ermöglichen zu können, muss das Methanol aus nicht-fossilen Ressourcen hergestellt werden.

Durch eine Synthese von Methanol aus Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂) wäre es möglich, CO₂ aus industriellen Abgasen nutzbar zu machen, was einen Beitrag zum *Carbon Capture and Reuse (CCR)* leisten würde. Der hierbei eingesetzte Wasserstoff müsste jedoch auf Basis erneuerbarer Energien gewonnen werden.

Methanol wird derzeit aus Synthesegas, einer Mischung aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoffgas, in einer exothermen Reaktion dargestellt (Gl. 3.2.1).^[84]



Das hierbei verwendete Synthesegas wird überwiegend aus Erdgas erzeugt. Es ist jedoch auch möglich, Synthesegas durch Reformierung von Biomasse zu gewinnen, wodurch Methanol zukünftig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden könnte.^[2, 92]

Neben seiner Bedeutung als potentieller zukünftiger Energieträger stellt Methanol eine der wichtigsten Industriechemikalien dar, die im Jahre 2010 in einem Umfang von ca. 45 Millionen Tonnen (Mt) bei steigendem Bedarf produziert wurde.^[93] Weltweit werden etwa 60% des Methanols für die Darstellung von Formaldehyd (33%), Methyl-*tert*-Butylether (15%) und Essig-

säure (10%) verwendet. In 2010 wurden darüber hinaus ca. 13% des hergestellten Methanols als Treibstoffzusatz eingesetzt.

Eine Darstellung von Methanol durch Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid wurde erstmals von *Sabatier* im Jahre 1905 vorgeschlagen.^[2]

Im Jahre 1913 patentierte die *Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF)* erstmals ein von *Mittasch et al.* entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Methanol aus Synthesegas.^[94] Bei diesem Prozess wurde das aus Kohle gewonnene Synthesegas bei 300-400 °C und einem Druck von 250-350 bar an einem heterogenen Zinkoxid/Chromoxid-Katalysator umgesetzt. Aufgrund der verwendeten hohen Drücke ist dieser Prozess der Methanol-Synthese als „Hochdruck-Verfahren“ bekannt.^[2]

Die *Imperial Chemical Industries (ICI)* entwickelte 1966 einen unter dem Namen „Niederdruck-Verfahren“ bekannten Prozess, bei dem es aufgrund des Einsatzes eines aktiveren Kupfer/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysators (Cu/ZnO/Al₂O₃) gelang, Methanol bei tieferen Temperaturen von 250-300 °C und einem geringeren Druck von 100 bar herzustellen.^[95] Entscheidend für die erfolgreiche Weiterentwicklung des Verfahrens war hierbei die Verwendung des aktiveren Kupfer-Katalysators. Ein Einsatz dieses Katalysators war deshalb möglich geworden, weil das Synthesegas nun aus Erdgas, anstelle von Kohle, gewonnen wurde und daher eine höhere Reinheit des Gases durch geringere Schwefelanteile (Katalysatorgift) erreicht wurde.^[2]

Nur kurze Zeit später stellte *Lurgi* ein optimiertes Verfahren zur Methanol-Synthese vor. Auch hier wurde der heterogene Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt, wobei jedoch niedrigere Temperaturen von 230-250 °C und geringere Drücke von 40-50 bar verwendet wurden.^[2]

Das Niederdruckverfahren wurde von *Chinchen et al.* und *Rozovskii et al.* eingehend untersucht.^[96-101] Auf Basis der Ergebnisse von Isotopen-Markierungsexperimenten unter Verwendung von radioaktivem ¹⁴CO und ¹⁴CO₂ wurde postuliert, dass nicht Kohlenstoffmonoxid, sondern überwiegend Kohlenstoffdioxid zu Methanol hydrogeniert wird.



Ein Kohlenstoffmonoxid-Molekül des eingesetzten Synthesegases reagiert demnach zunächst in der sogenannten „*watergas shift reaction*“ mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (Gl. 3.2.2). In dem nachfolgenden Reaktionsschritt wird das CO_2 zu Methanol und Wasser hydrogeniert (Gl. 3.2.3).

Diese vorgeschlagene Reaktionsfolge stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass bei der industriellen Methanol-Synthese Zusätze von Kohlenstoffdioxid und Wasser die Reaktion beschleunigen.

Das weltweit produzierte Methanol wird heute ausschließlich nach dem Niederdruck-Verfahren (*ICI, Lurgi*) hergestellt.^[2] Eine zukünftige Methanolbasierte Energiewirtschaft würde die Bereitstellung großer Mengen Methanol erfordern. Um beispielsweise 10% unseres heutigen Energiebedarfs auf dem Transportsektor decken zu können, wären 350 Mt Methanol erforderlich, was etwa dem 8-Fachen der derzeitigen Weltjahresproduktion entspricht.^[2] Dies würde es notwendig machen, den derzeitigen Herstellungsprozess effektiver zu gestalten. Ein großes Problem stellt hierbei die geringe Aktivität des verwendeten heterogenen $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators dar.

Sowohl die Struktur der heterogenen Katalysatoroberfläche als auch der Mechanismus der Reaktion sind weitgehend unbekannt. Mechanistische Studien sind bei heterogenen Katalysatoren problematisch, da die häufig sehr komplexen Oberflächenreaktionen nur an wenigen aktiven Zentren erfolgen, was eine spektroskopische Untersuchung stark erschwert. Eine Optimierung heterogener Katalysatoren erfolgt daher in der Praxis meist auf empirische Weise.

Neben einer Steigerung der Katalysatoraktivität wird eine Verringerung der Temperaturen und Drücke bei dem Methanol-Herstellungsverfahren angestrebt.^[2]

Durch eine Verwendung homogener Katalysatoren könnten die genannten Ziele möglicherweise erreicht werden. Homogene Katalysatoren weisen im Allgemeinen deutlich höhere Aktivitäten als heterogene Katalysatoren auf, wodurch höhere Umsatzraten unter milderer Reaktionsbedingungen möglich werden. Des Weiteren sind mechanistische Untersuchungen des Reaktionsverlaufs in homogener Phase erleichtert, was die Möglichkeit einer gezielten Optimierung des Katalysators aufgrund von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bietet.

Anhand von Übergangsmetall-Komplexen, die als Modell-Verbindungen für potentielle homogene Katalysatoren dienen, kann die direkte Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid, ohne vorgelagerte *water gas shift reaction*, untersucht werden.

3.2.2 Stand der Forschung

Modellstudien zur homogenen Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid wurden von *Thorn* an Iridium-Komplexen durchgeführt, wobei es gelang, potentielle Intermediate auf unabhängigem Wege zu synthetisieren.^[102, 103] Aus diesen Studien wurde das in Abb. 3.2.1 dargestellte mechanistische Bild vom Reaktionsverlauf der CO-Hydrogenierung abgeleitet.

Im ersten Schritt des katalytischen Kreislaufs reagiert ein Übergangsmetall-Hydrido-Komplex 1 (Abb. 3.2.1) mit Kohlenstoffmonoxid zu dem entsprechenden Hydrido-Carbonyl-Komplex 2. Anschließend erfolgt eine (migratorische) Insertion des Carbonyl-Liganden in die Metall-Wasserstoff-Bindung unter Bildung eines Formyl-Komplexes 3. Dieser wird nachfolgend über die Zwischenstufen eines Diwasserstoff-Formyl-Komplexes 4, eines Formaldehyd-Hydrido-Komplexes 5 und eines Hydroxymethyl-Komplexes 6 zu Methanol und dem eingangs eingesetzten Hydrido-Komplex 1 hydrogeniert.

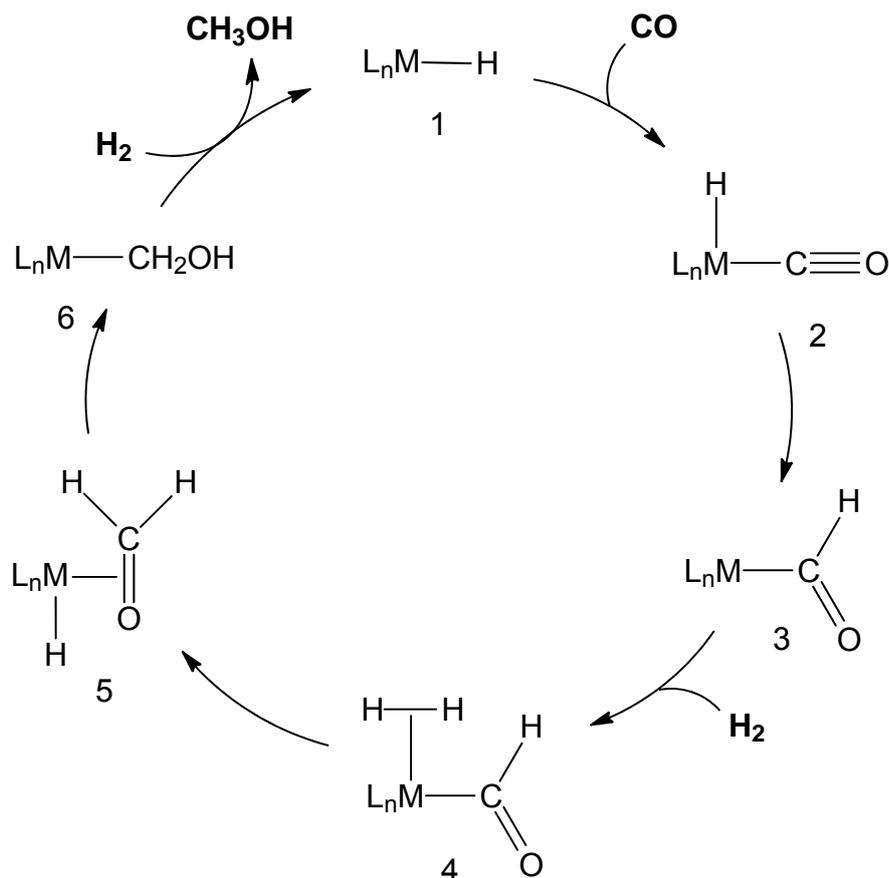


Abb. 3.2.1: Postulierter Reaktionsmechanismus einer homogen-katalysierten Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid nach *Thorn*^[102, 103]

Frenking et al. führten anhand des Modell-Komplexes $[HRh(CO)_4]$ *ab initio* quatenchemische Rechnungen auf MP2-Niveau zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid durch.^[104] Diese ergaben, dass die migratorische CO-Insertion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Der Reaktionsschritt verläuft mit $+118 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark endotherm und weist eine Aktivierungsbarriere von $+119 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf, die als Ursache für die in der Praxis erforderlichen hohen Temperaturen und Drücke angeführt wird.

Im Jahre 1978 berichteten *Floriani et al.* von experimentellen Untersuchungen zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid mit dem Schwarz'schen Reagenz $[Cp_2Zr(H)Cl]$ (Cp: Cyclopentadienid, $C_5H_5^-$).^[105, 106] Wie in Abb. 3.2.2 dargestellt ist, reagiert der Zirkonocen-Hydrido-Komplex 1 bei Raumtemperatur und einer Atmosphäre CO zu dem dinuklearen Komplex 2, bei dem ein Formaldehyd- bzw. Oxymethyl-Ligand verbrückend koordiniert vorliegt. Es wurde postuliert, dass zunächst eine CO-Insertion in die Zr-H-Bindung unter

Bildung einer intermediären Formyl-Spezies erfolgt, die durch ein zweites Äquivalent des Komplexes 1 zu dem Produkt 2 reduziert wird. Ein spektroskopischer Nachweis einer Formyl-Zwischenstufe gelang jedoch nicht.

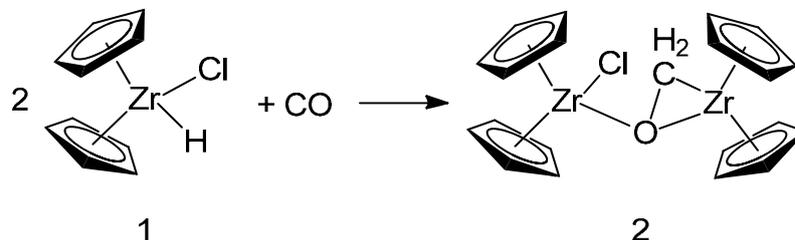


Abb. 3.2.2: Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ mit CO nach *Floriani et al.* ^[105, 106]

Im gleichen Jahr beschrieben *Bercaw et al.* die Reaktion des Zirkonocen-Dihydrido-Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{H})_2]$ (Cp^* : Pentamethylcyclopentadienid) mit CO, die in Abb. 3.2.3 schematisch dargestellt ist. ^[107, 108]

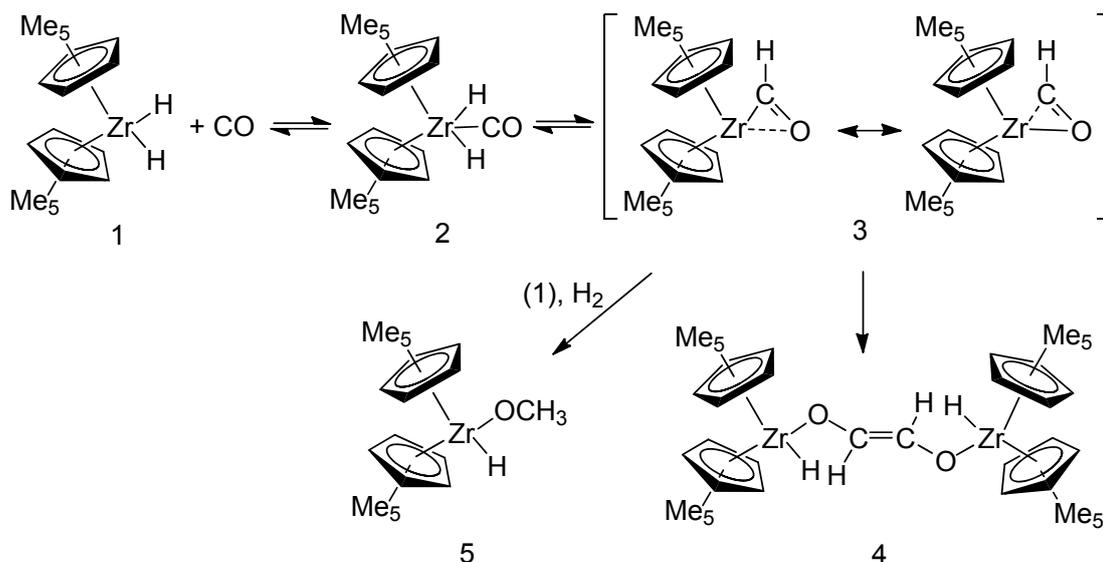


Abb. 3.2.3: Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{H})_2]$ mit CO nach *Bercaw et al.* ^[107, 108]

Bei einer Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnte zunächst die Bildung des Carbonyl-Dihydrido-Komplexes 2 (Abb. 3.2.3) aus dem Edukt-Komplex 1 und CO beobachtet werden. Beim Aufwärmen der Reaktionslösung auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Endiolat-verbrückte zweikernige Komplex 4 als Produkt erhalten. Wenn die Reaktionslösung in einer H_2 -Atmosphäre erwärmt wurde, konnte neben dem zweikernigen Komplex 4 auch die Methoxido-Spezies 5 nachgewiesen werden.

Für die Bildung der beiden Produkte wurde auch hier das Vorliegen eines intermediären Formyl- bzw. Oxymethylen-Komplexes 3 (Abb. 3.2.3) angenommen. Die Bildung eines Endiolat-verbrückten Komplexes durch Dimerisierung wurde dabei auf den carbenoiden Charakter des Oxymethylen-Komplexes 3 zurückgeführt. Die postulierte Formyl-Zwischenstufe konnte auch in diesem Fall experimentell nicht nachgewiesen werden.

Marks et al. gelang es schließlich, Formyl-Komplexe als Produkt einer CO-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung von Hydrido-Thorium-Komplexen zu erhalten.^[109-111]

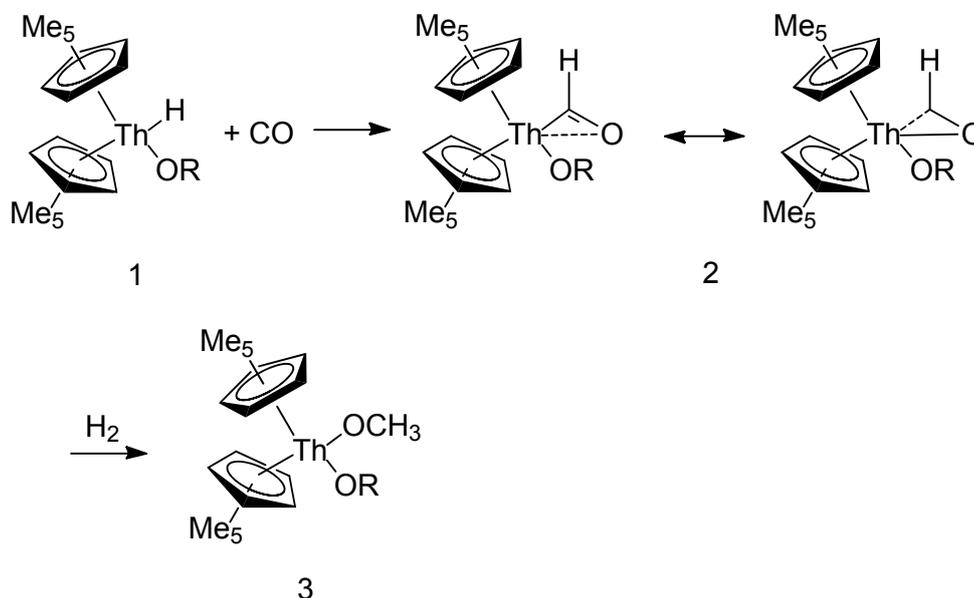


Abb. 3.2.4: Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{H})(\text{OR})]$ mit CO nach *Marks et al.*^[109-111]

Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkoxido-Liganden (OR) in den Edukt-Komplexen 1 (Abb. 3.2.4) wurde die Bildung Endiolat-verbrückter dinuklearer Komplexe unterdrückt, wodurch Formyl-Komplexe 2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 0.7 atm. CO spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. In einer Wasserstoff-Atmosphäre (6 atm. H₂) wurde durch Hydrogenierung der Formyl-Spezies 2 der Methoxido-Komplex 3 als Produkt erhalten.

Die erfolgreiche Darstellung der Formyl- bzw. Oxymethylen-Komplexe führten *Marks et al.* hierbei auf die hohe Oxophilie des Thorium-Zentrums zurück, die zu einer Stabilisierung der Formyl-Spezies durch Koordination des Carbonyl-Sauerstoffatoms führt. Darüber hinaus liegt bei dem Metall-Zentrum eine d^0 -

Elektronenkonfiguration vor, die die Bildung eines stabilen Carbonyl-Komplexes verhindert, da eine π -Rückbindung vom Metall-Zentrum auf den Carbonyl-Liganden nicht möglich ist.

In den von *Bercaw et al.* und *Marks et al.* beschriebenen Untersuchungen zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid wurden jeweils Methoxido-Komplexe als Produkte erhalten, was auf die ausgeprägte Oxophilie der verwendeten Metallzentren (Zr und Th) zurückzuführen ist. Eine Hydrogenolyse der Methoxido-Komplexe zu Methanol und dem anfangs eingesetzten Hydrido-Komplex ist aufgrund der starken Metall-Sauerstoff-Bindung nicht möglich, wodurch die Komplexe für eine katalytische Anwendung ungeeignet sind.

Im Jahre 1981 berichteten *Wayland et al.* von einem quadratisch-pyramidalen Hydrido-Rhodium(III)-Komplex 1 (Abb. 3.2.5), der bei Raumtemperatur mit Kohlenstoffmonoxid (0.8 bar) quantitativ zu dem entsprechenden Formyl-Komplex 2 reagiert.

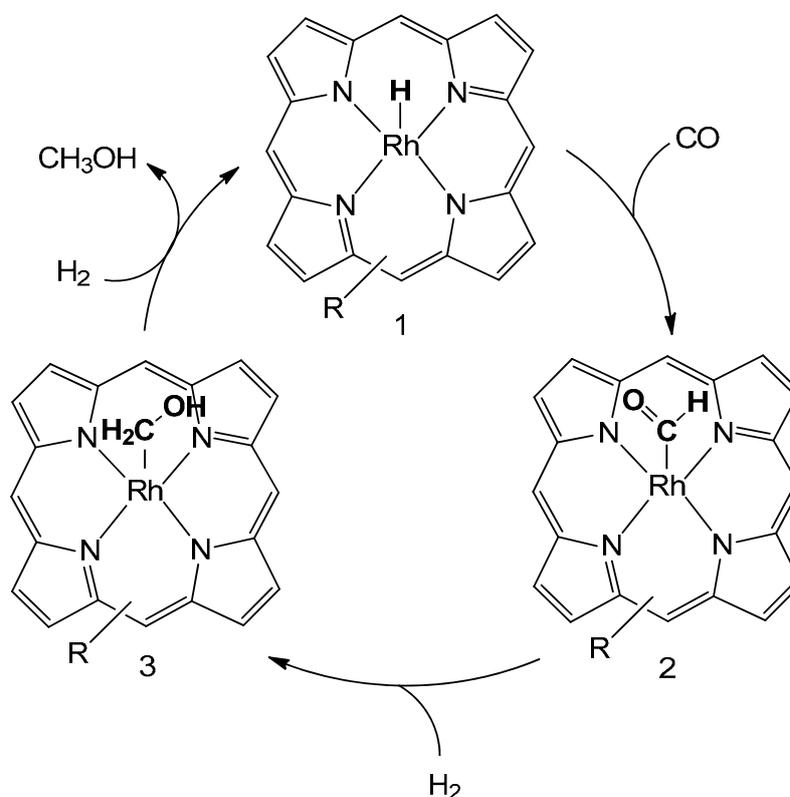


Abb. 3.2.5: Reaktion von $[(OEP)RhH]$ mit CO nach *Wayland et al.* ^[112-116]

Hierbei wurde der vierzählige Octaethylporphyrinato-Ligand (OEP) verwendet und der Hydrido-Komplex (1) durch Reaktion des Dimers $[(\text{OEP})\text{Rh}]_2$ mit Wasserstoff generiert.^[112] Der Formyl-Rhodium-Komplex 2 wurde spektroskopisch und anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert.^[112, 113] In weiterführenden Studien gelang die katalytische CO-Hydrogenierung zu Methanol, wobei der Hydroxymethyl-Komplex 3 als Zwischenstufe identifiziert wurde.^[114-116] Der Komplex $[(\text{OEP})\text{RhH}]$ zeigte jedoch nur eine geringe katalytische Aktivität für die Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid.

Die erfolgreiche homogen-katalysierte Methanol-Synthese ist durch die Bildung einer Hydroxymethyl-, anstelle einer Methoxido-Spezies, die von *Bercaw et al.* und *Marks et al.* beobachtet wurde, begründet. Dies ist auf die Verwendung von Rhodium als Komplex-Zentrum zurückzuführen, da die späten Übergangsmetalle im Gegensatz zu den oxophilen frühen Übergangsmetallen, eher carbophil reagieren. Die bevorzugte Bildung einer Hydroxymethyl- gegenüber einer Methoxido-Spezies wurde von *Wayland et al.* auch experimentell durch Untersuchung einer entsprechenden Isomerisierungsreaktion bestätigt.^[117]

Darüber hinaus könnte das Fehlen einer freien Koordinationsstelle in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden für die erfolgreiche Bildung des Formyl-Komplexes $[(\text{OEP})\text{Rh}(\text{C}(\text{O})\text{H})]$ von Bedeutung sein. Durch die Besetzung dieser Positionen durch den makrocyclischen Porphyrinato-Liganden wird die Bildung eines stabilen Carbonyl-Komplexes erschwert.

Neben einer Bildung des Formyl-Komplexes durch (migratorische) CO-Insertion in die Rh-H-Bindung besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass das Produkt aus einer radikalischen Reaktion hervorgeht. Die Formyl-Spezies könnte hierbei durch Reaktion eines radikalischen Carbonyl-Rh(II)-Komplexes $[(\text{OEP})\text{Rh}(\text{CO})]^\cdot$ mit H_2 oder $[(\text{OEP})\text{RhH}]$ gebildet werden.^[118, 119] Auf welchem dieser Reaktionswege der Formyl-Komplex schließlich entsteht, konnte abschließend nicht geklärt werden.

Neben den Porphyrinato-Rhodium-Formyl-Komplexen wurden analoge Formyl-Rhodium-Verbindungen unter Verwendung nicht-makrocyclischer vierzähliger N_4 - und N_2O_2 -(Schiff-Base-) Liganden beschrieben.^[120-122]

Kürzlich berichteten *Bercaw et al.* von Modellstudien zur homogenen Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid.^[123, 124] Sie verwendeten hierbei den oktaedrischen Carbonyl-Rhenium(I)-Phosphan-Komplex 1 (Abb. 3.2.6), in dem ein freier tertiärer Boran-Ligand in der zweiten Koordinationssphäre vorliegt.

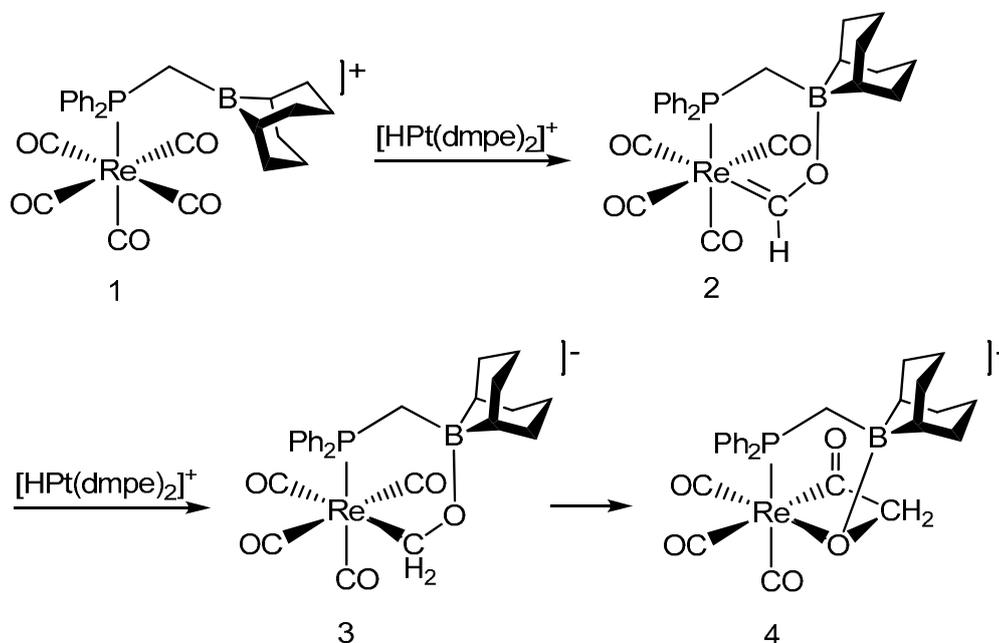


Abb. 3.2.6: Modellstudien zur CO-Hydrogenierung nach *Bercaw et al.*^[123, 124]

Mit Hilfe des Hydrido-Platin-Komplexes [HPt(dmpe)₂]⁺ (dmpe: 1,2-Bis-(dimethylphosphano)ethan) gelang es, einen der Carbonyl- zu einem Formyl-Liganden zu reduzieren, wobei der freie Boran-Ligand durch Ausbildung einer stabilen B-O-Bindung den Formyl- als Boroxycarben-Liganden stabilisiert (2). Komplex 2 konnte durch Verwendung eines zweiten Äquivalents [HPt(dmpe)₂]⁺ zu der Oxymethyl-Spezies 3 hydrogeniert werden, die in einer langsamen Reaktion durch Insertion eines Carbonyl-Liganden zu dem Acyl-Komplex 4 reagierte.

In den Modellstudien von *Bercaw et al.* wurde eine Vielzahl von Komplexen durch Variation der Alkylketten-Länge des freien Boran-Liganden synthetisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. In den meisten Fällen gelang eine Stabilisierung des reduzierten Carbonyl-Liganden als Boroxycarben-Ligand, wobei es jedoch nicht möglich war, die durch Hydrogenierung erhaltenen unterschiedlichen Alkyl- bzw. Acyl-Liganden freizusetzen. Der Lewis-saure Boran-Ligand ermöglicht zwar die Stabilisierung einer Formyl-Spezies,

birgt jedoch den großen Nachteil, dass eine stabile B-O-Bindung gebildet wird, die nicht einfach wieder gespalten werden kann.

Neben den beschriebenen mechanistischen Studien zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid wurde in Patenten von *Mahajan et al.* eine homogen-katalysierte Synthese von Methanol beschrieben.^[125, 126] Hierbei wurde als Katalysatorsystem ein Carbonyl-Nickel-Komplex (meist $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) und ein Alkoxid (z.B. CH_3O^-) bei einem Synthesegas-Anfangsdruck von durchschnittlich etwa 50 bar und Temperaturen von 100-150 °C in einem Methanol-Lösungsmittelgemisch eingesetzt. In einer späteren Studie berichteten *Mahajan et al.* für das Katalysatorsystem Nickeltetracarbonyl/Kalium-2-Methyl-2-butoxid von einer maximalen Umsatzrate (turnover frequency, TOF) von 66 h^{-1} bei einer Temperatur von 100 °C und einem Synthesegas-Anfangsdruck von 21 bar.^[127] Der Mechanismus der Reaktion oder die katalytisch aktive Spezies sind jedoch nicht untersucht worden, was eine zukünftige systematische Optimierung des Katalysators erschwert.

In den beschriebenen mechanistischen Untersuchungen zur homogen-katalysierten Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid gelang es lediglich *Wayland et al.* anhand eines Hydrido-Rhodium-Komplexes eine katalytische Umsetzung zu erreichen. Unter der Annahme, dass die Bildung des Formyl-Komplexes tatsächlich durch CO-Insertion in die Rh-H-Bindung, und nicht durch eine radikalische Reaktion erfolgt, lassen sich verschiedene mögliche Gründe für die erfolgreiche Katalyse finden.

Die Verwendung eines späten Übergangsmetalls (Rh) ist aufgrund der vorliegenden Carbophilie für die Bildung einer Hydroxymethyl- anstelle einer Methoxido-Spezies von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus ist es für den ersten Reaktionsschritt der Bildung eines Formyl-Komplexes erforderlich, dass kein stabiler Hydrido-Carbonyl-Komplex entstehen kann. Im Falle des von *Wayland et al.* beschriebenen Systems wird dies dadurch vermieden, dass der makrocyclische Porphyrinato-Ligand die Koordinationsstellen in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden besetzt.

Unter Berücksichtigung dieser potentiellen Erfolgsfaktoren sind auch Komplexe anderer Übergangsmetalle als mögliche Katalysatoren denkbar. Das im Periodensystem schräg unter dem Rhodium angeordnete Element Platin ist in der homogenen Katalyse und in Hydrogenierungs-Reaktionen ähnlich etabliert (siehe Kapitel 3.1).

Unter Verwendung des vierzähligen Phosphan-Liganden Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3) wurde daher der in Abb. 3.2.7 dargestellte Hydrido-Platin-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ synthetisiert (siehe Kapitel 3.1) und hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht.

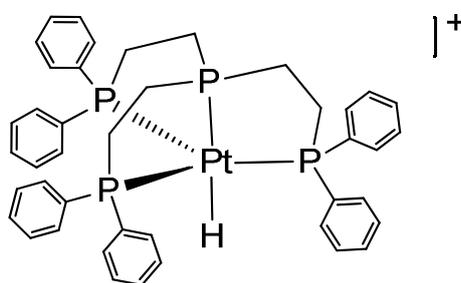


Abb. 3.2.7: PP_3 -Hydrido-Platin-Komplex

Dieser monokationische Hydrido-Komplex diente dabei als Startpunkt der Untersuchungen, wobei der erste Schritt der CO-Hydrogenierung, die Bildung einer Formyl-Spezies, näher betrachtet werden sollte. Der Phosphan-Ligand PP_3 wurde bereits zuvor in der Literatur bei verschiedenen katalytischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt (siehe Kapitel 3.1).

Beim Platin handelt es sich (wie beim Rhodium) ebenfalls um ein spätes Übergangsmetall, was bei einer möglichen Hydrogenierung von CO die Bildung eines weiter reduzierbaren Hydroxymethyl-Komplexes erwarten lässt. Die Bildung eines stabilen Hydrido-Carbonyl-Komplexes wird durch den vierzähligen Phosphan-Liganden erschwert, der das Platin-Zentrum in eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zwingt, in der keine freien Koordinationsstellen in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden vorhanden sind.

Vergleicht man die Grenzorbitale des von *Wayland et al.* beschriebenen quadratisch-pyramidalen Hydrido-Rhodium(III)-Komplexes mit denen des zu untersuchenden trigonal-bipyramidalen Hydrido- PP_3 -Platin(II)-Komplexes

(Abb. 3.2.8), fällt auf, dass diese sich in der relativen energetischen Lage und der Symmetrie ähneln.^[128] Dies lässt daher ähnliche Reaktivitäten erwarten.

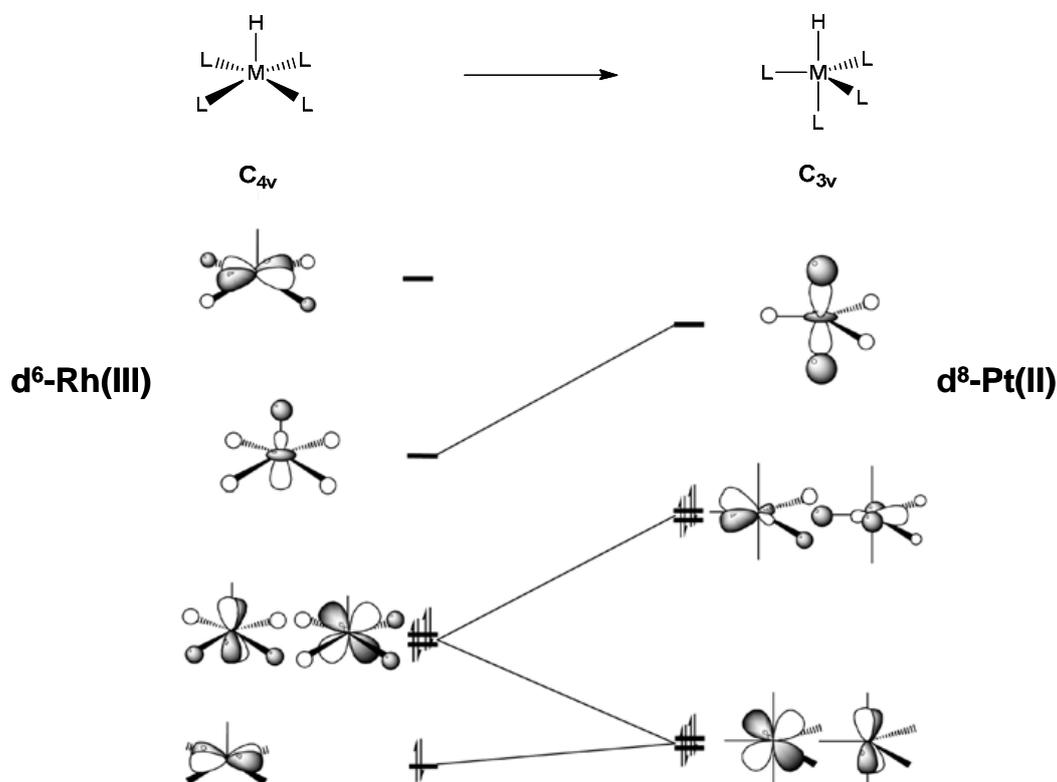


Abb. 3.2.8: Grenzorbital-Diagramm zum Vergleich von quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Geometrie nach *Albright et al.*^[128]

Die “Lowest Unoccupied Molecular Orbitals” (LUMOs) beider HML_4 -Fragmente verhalten sich jeweils antibindend bezüglich des axial angeordneten Hydrido-Liganden. Bei einem Angriff eines Nucleophils wie z.B. CO würde Elektronendichte auf diese Molekülorbitale übertragen werden, was eine Schwächung der Metall-Wasserstoff-Bindung und eine damit einhergehende Steigerung der Reaktivität zur Folge hätte.

3.2.3 Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen gegenüber CO

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde die Reaktivität verschiedener Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht. Hierbei galt es, herauszufinden, unter welchen Reaktionsbedingungen eine CO-Insertion in die Pt-H-Bindung möglich ist, wobei es sich voraussichtlich um

den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der CO-Hydrogenierung handelt. Durch gezielte Variation des verwendeten Ligandensystems wurde der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität des Hydrido-Komplexes untersucht.

Da zu Beginn der Forschungsarbeit eine *in situ*-spektroskopische Verfolgung der Reaktion unter hohen Drücken nicht möglich war, wurden die Reaktivitäten der Komplexe zunächst bei 1 bar CO-Druck untersucht. Hohe Drücke sind jedoch für die meisten homogen-katalysierten Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid erforderlich, da dieses Gas bei Atmosphärendruck nur sehr schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Mechanistische Studien zur CO-Hydrogenierung sollten später mit Hilfe eines Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchens durchgeführt werden, das jedoch erst gegen Ende der Arbeit zur Verfügung stand.

Als Startpunkt der Untersuchungen zur CO-Hydrogenierung diene der PP_3 -Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$. Da es sich bei dieser Spezies um einen koordinativ und elektronisch gesättigten trigonal-bipyramidalen 18-Valenzelektronen-Komplex handelt, ist auf den ersten Blick nicht ersichtlich, wie eine Insertion von CO in die Pt-H-Bindung erfolgen könnte. In den klassischen Mechanismen der homogenen Katalyse erfolgt in einem der ersten Reaktionsschritte stets die Koordination eines Reaktanden über eine freie Koordinationsstelle am Metall-Zentrum des Komplexes. Eine derartige freie Koordinationsstelle ist jedoch in dem zu untersuchenden Hydrido-Platin-Komplex nicht vorhanden. Auch in dem von *Wayland et al.* untersuchten quadratisch-pyramidalen Porphyrinato-Rhodium-Komplex ist keine freie Koordinationsstelle in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden verfügbar und doch erfolgt eine CO-Insertion in die Rh-H-Bindung.

Im Falle des PP_3 -Hydrido-Platin-Komplexes könnte eine Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid durch eine schwache Koordination eines CO-Moleküls am Platin-Zentrum eingeleitet werden, woraus ein 20-Valenzelektronen-Komplex resultieren würde (Abb. 3.2.9). Diese Koordination würde der Grenzorbital-Betrachtung in Abb. 3.2.8 zufolge eine Schwächung und Reaktivitätssteigerung der Pt-H-Bindung bewirken und eine nachfolgende (migratorische) Insertion ermöglichen.

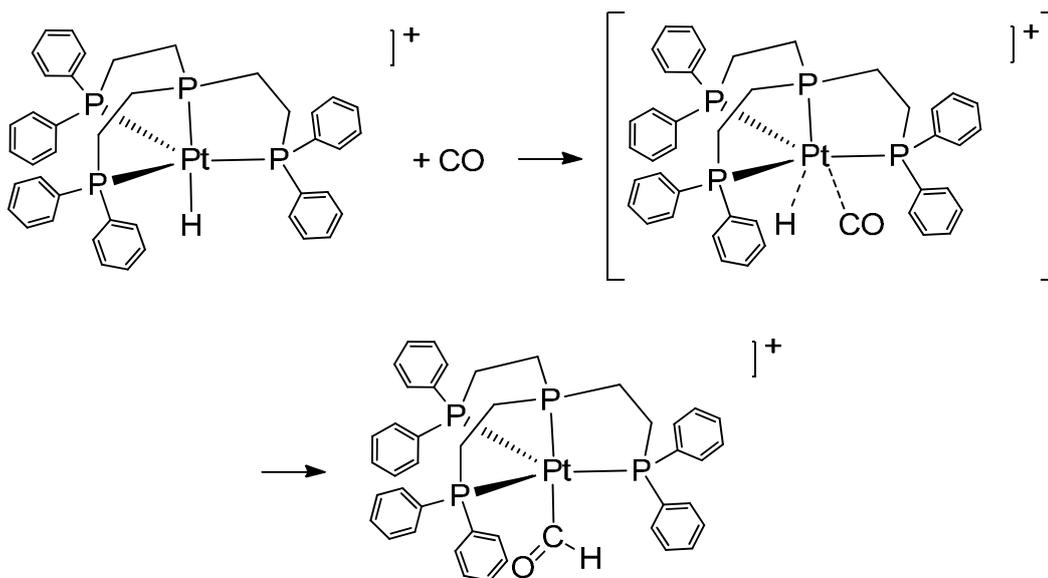


Abb. 3.2.9: Möglicher Verlauf einer CO-Insertion in die Pt-H-Bindung

Ein möglicher alternativer Mechanismus der Bildung eines Formyl-Komplexes ist in Abb. 3.2.10 dargestellt. Durch Dekoordination eines „Phosphan-Arms“ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) des PP_3 -Liganden kann eine temporäre freie Koordinationsstelle am Platin-Zentrum gebildet werden, die dann durch ein CO-Molekül besetzt werden kann. Nach erfolgter CO-Insertion kommt es zu einer Rekoordination des freien Phosphan-Arms unter Bildung des trigonal-bipyramidalen Formyl-Komplexes. Ein mögliches Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen „Arm-on“- und „Arm-off“-Spezies wurde für die trigonal-bipyramidalen Hydrido-Platin-Komplexe bereits in Kapitel 3.1 diskutiert. Die räumliche Nähe und das Bestreben zur Rekoordination des temporär dekoordinierten Phosphan-Arms verhindern in dem betrachteten Fall die Bildung eines stabilen Hydrido-Carbonyl-Komplexes.

Der in Abb. 3.2.10 dargestellte Arm-off-Mechanismus wurde von *Bianchini et al.* für die CO-Insertion in die Rh-C-Bindung eines analogen PP_3 -Methyl-Rhodium(I)-Komplexes vorgeschlagen und anhand von Tieftemperatur- ^{31}P -NMR- und IR-Untersuchungen belegt.^[16] Hierbei gelang es, die Arm-off-Spezies als thermodynamisches Minimum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in einer CO-gesättigten Dichlormethan-Lösung spektroskopisch zu charakterisieren. Die große Ähnlichkeit bezüglich der Insertionsreaktion und der untersuchten Komplexe lässt für den betrachteten Hydrido-Platin-Komplex im Falle einer erfolgreichen Umsetzung einen ähnlichen Reaktionsmechanismus vermuten.

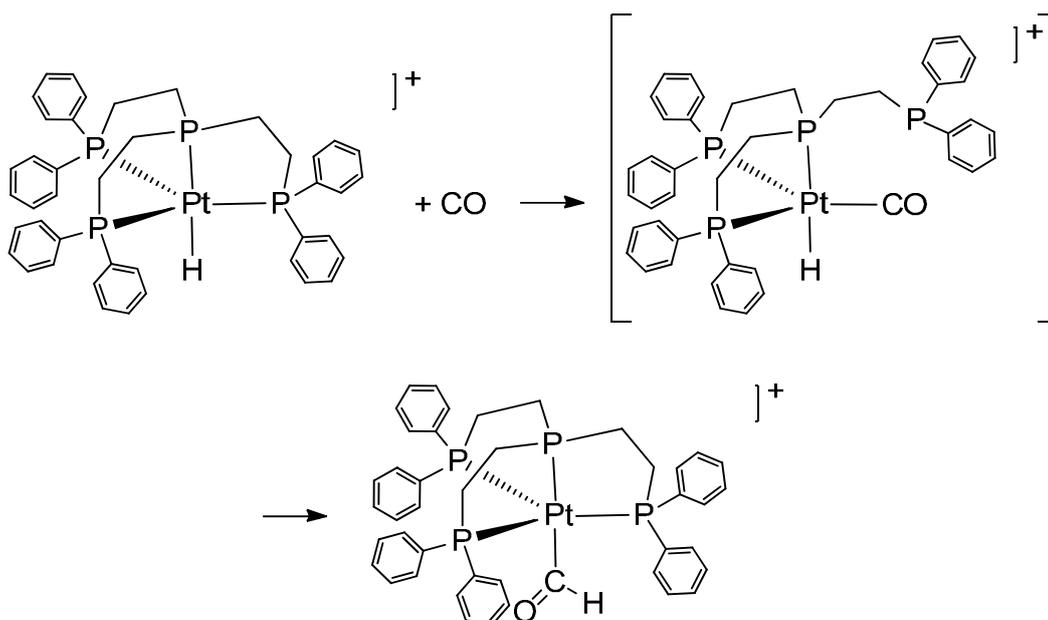


Abb. 3.2.10: Möglicher Arm-off-Mechanismus einer CO-Insertionsreaktion

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Reaktivität der Verbindung $[(PP_3)PtH]BPh_4$ gegenüber CO bereits untersucht.^[35] In einer Lösung des Komplexes in DMSO-*d*₆ konnte unter einem CO-Druck von 1 bar NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet werden. Da sich die Verbindung lediglich in Dimethylsulfoxid (DMSO) löste, waren keine Untersuchungen bei tiefen Temperaturen möglich. Durch Austausch des Tetraphenylborat-Ions gegen ein Hexafluorophosphat-Anion (siehe Kapitel 3.1) wurde eine sehr gute Löslichkeit der Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in Dichlormethan erreicht. Hierdurch waren nun auch spektroskopische Studien bei tiefer Temperatur möglich. Da Kohlenstoffmonoxid bei niedrigen Temperaturen eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist als bei Raumtemperatur, könnte die Bildung einer Formyl-Spezies möglicherweise bei tiefen Temperaturen zu beobachten sein.

Zur Untersuchung der Reaktivität von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) gegenüber Kohlenstoffmonoxid, wurde in einem Young-NMR-Röhrchen eine Lösung der Verbindung in CD₂Cl₂ mit 1 bar CO versetzt. Die Reaktionslösung wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur und bei -90 °C untersucht. Auch nach mehrtägiger Reaktionszeit konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet werden.

Da für die untersuchte PP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) bei 1 bar Druck keine Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid festgestellt werden konnte, sollte ermittelt werden, ob durch Variation des Ligandensystems eine höhere Reaktivität erreicht werden kann.

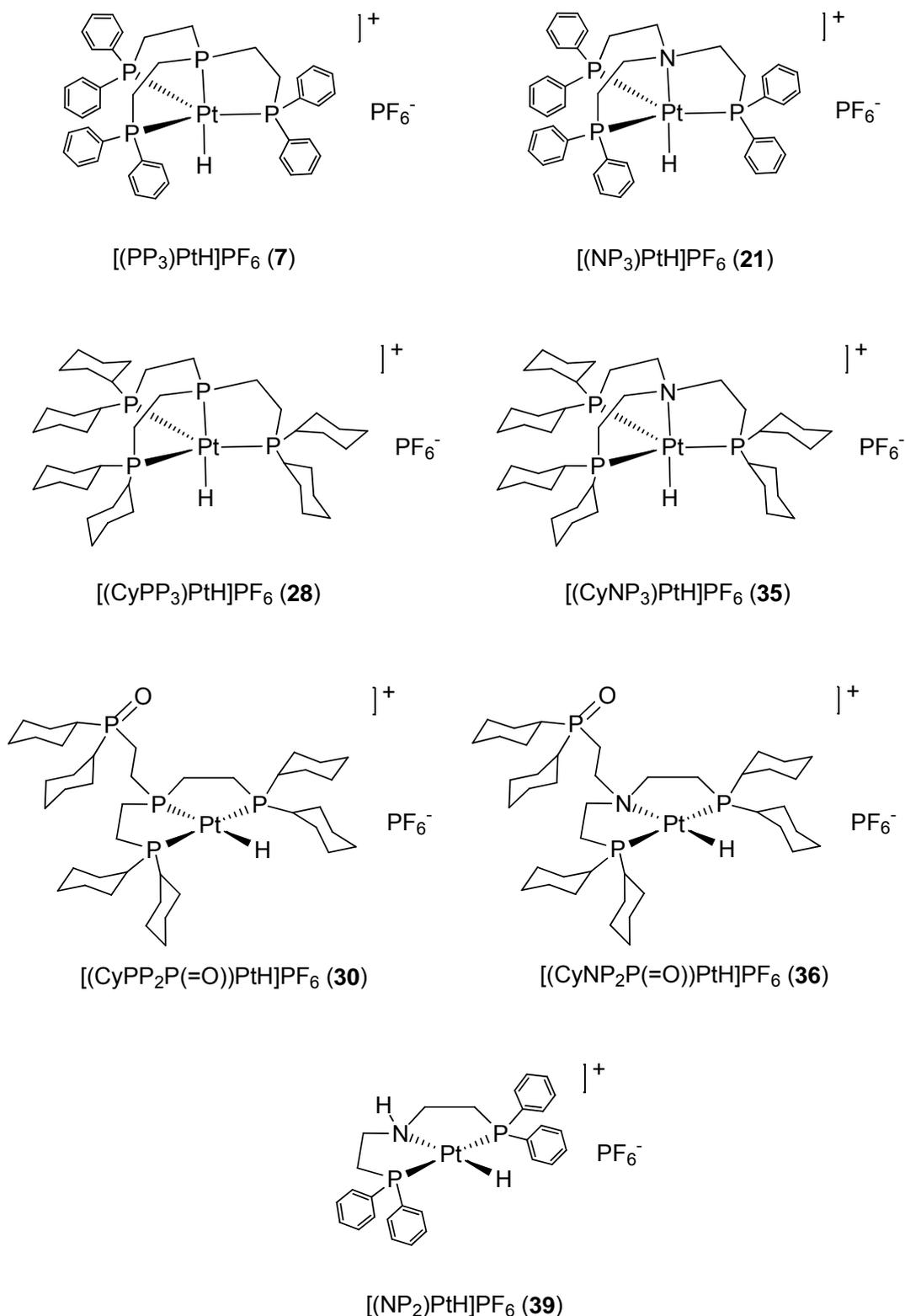


Abb. 3.2.11: Bezüglich ihrer Reaktivität untersuchte Hydrido-Platin-Komplexe

In Abb. 3.2.11 sind die hierbei untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe dargestellt, deren Synthese und Charakterisierung bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurden. Zunächst seien einige grundlegende Überlegungen zum Mechanismus einer möglichen CO-Insertionsreaktion anhand dieser Komplexe vorangestellt.

Durch Austausch des zentralen Phosphoratoms im PP_3 -Liganden gegen ein Stickstoffatom resultiert die entsprechende NP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**). Der zum Hydrido-Liganden *trans*-ständige Ligand (hier: „P“ bzw. „N“) weist einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Hydrido-Liganden auf, was anhand eines Vergleichs der chemischen Verschiebungen und der $^1J_{H,Pt}$ -Kopplungskonstanten des PP_3 - bzw. NP_3 -Komplexes ersichtlich ist (siehe Kapitel 3.1). Diese veränderten elektronischen Eigenschaften des NP_3 -Hydrido-Komplexes lassen auch eine Veränderung bezüglich der Reaktivität des Komplexes erwarten.

Darüber hinaus ist im Falle des NP_3 -Komplexes neben dem bereits für den analogen PP_3 -Komplex beschriebenen Arm-off-Mechanismus ein weiterer Reaktionsverlauf für die CO-Insertion denkbar, der in Abb. 3.2.12 dargestellt ist.

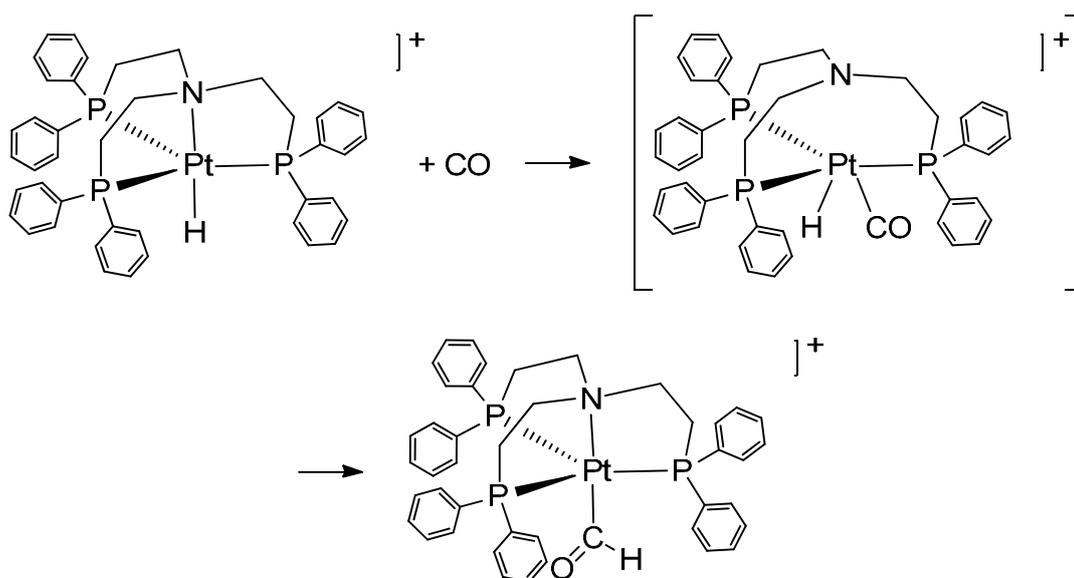


Abb. 3.2.12: Möglicher Mechanismus einer CO-Insertion beim NP_3 -Hydrido-Platin-Komplex

Bei dem postulierten Mechanismus wird die im Vergleich zu einer P-Pt-Bindung schwächere N-Pt-Bindung vorübergehend gebrochen, wodurch eine freie Koordinationsstelle am Platin-Zentrum entsteht, durch die ein CO-Molekül gebunden werden kann. Nach erfolgter Insertion des Carbonyl-Liganden kommt es zu einer Rückbildung der N-Pt-Bindung. Dieser Reaktionsmechanismus wurde von *Sacconi et al.* für die CO-Insertion in die Ni-C-Bindung des analogen NP_3 -Methyl-Nickel(II)-Komplexes postuliert.^[13]

Neben dem Austausch des zentralen Phosphoratoms gegen ein Stickstoffatom, wurden darüber hinaus die organischen Reste am Ligandengerüst variiert. Zusätzlich zu den PP_3 - und NP_3 -Hydrido-Platin-Komplexen wurden die analogen CyPP_3 - und CyNP_3 -Hydrido-Platin-Verbindungen $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) und $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**) bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber CO untersucht. Wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert wurde, könnte der deutlich größere sterische Anspruch der Cyclohexyl-; im Vergleich zu den Phenyl-Resten; die Bildung eines Arm-off-Komplexes und damit möglicherweise auch eine CO-Insertion erleichtern.

Durch selektive Oxidation eines der terminalen Phosphoratom des CyPP_3 - und CyNP_3 -Liganden wurden die entsprechenden Hydrido-Verbindungen $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) und $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) erhalten. Diese können als Modell-Verbindungen eines Arm-off-Komplexes dienen. Durch einen Vergleich mit den entsprechenden nicht-oxidierten Hydrido-Komplexen kann der Einfluss einer permanenten potentiellen freien Koordinationsstelle auf die Reaktivität der Komplexe untersucht werden.

Eine im Gleichgewicht vorliegende schwache Koordination des freien oxidierten Phosphan-Arms kann trotz fehlender spektroskopischer Belege nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dies könnte in geringem Ausmaß die Bildung eines stabilen Hydrido-Carbonyl-Komplexes ebenfalls erschweren und damit eine CO-Insertion ermöglichen. Spektroskopische Hinweise für eine mögliche Koordination eines oxidierten Phosphan-Arms am Platin-Zentrum wurden für die Verbindung $[(\text{PP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) erhalten (siehe Kapitel 3.1).

Die Verbindung $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) könnte für die katalytische Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid interessant sein, da bei diesem Komplex ein aminisches Proton neben einem Hydrido-Liganden vorliegt. Bei einer etwaigen CO-Insertion in die Pt-H-Bindung könnte der generierte Formyl-Komplex durch den aminischen Wasserstoff protoniert und damit in einen Formaldehyd-Liganden überführt werden. Ein Formaldehyd-Komplex stellt eines der postulierten Intermediate der homogen-katalysierten Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid dar (Abb. 3.2.1).

Lösungen der in Abb. 3.2.11 dargestellten Hydrido-Platin-Verbindungen wurden in einem Young-NMR-Röhrchen mit 1 bar Kohlenstoffmonoxid versetzt (Abb. 3.2.13).

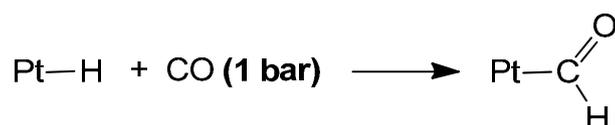
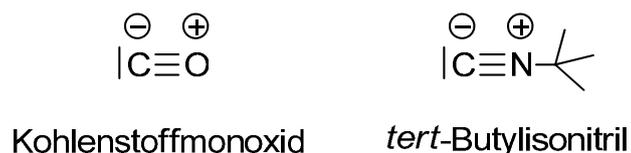


Abb. 3.2.13: Versuch zur Umsetzung der Hydrido-Komplexe mit 1 bar CO

Die Reaktionslösungen wurden 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Auch nach mehrtägiger Reaktionszeit konnte bei keiner der Hydrido-Verbindungen eine Umsetzung beobachtet werden.

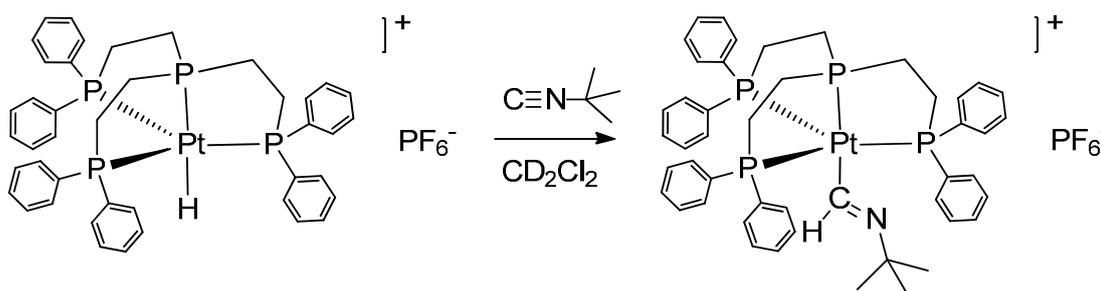
Eine mögliche Ursache dafür, dass bei 1 bar Druck keine Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid festgestellt werden konnten, könnte die oben bereits erwähnte zu geringe Konzentration des Gases in Lösung sein. Da Kohlenstoffmonoxid nur sehr schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist, sind wahrscheinlich höhere Drücke erforderlich, um eine Umsetzung zu erreichen.

Da zu diesem Zeitpunkt der Forschungsarbeit keine Hochdruck-Apparaturen für Reaktionen unter erhöhtem Druck zur Verfügung standen, wurden zunächst Untersuchungen zur Reaktivität der Hydrido-Komplexe anhand einer CO-Modell-Verbindung durchgeführt. Als Modell-Verbindung wurde das *tert*-Butylisonitril gewählt, das dem Kohlenstoffmonoxid strukturell ähnelt (Abb. 3.2.14).

Abb. 3.2.14: Vergleich von Kohlenstoffmonoxid und *tert*-Butylisonitril

Isonitrile stellen in der Literatur etablierte Modelle für Kohlenstoffmonoxid dar, anhand derer Insertionsreaktionen untersucht wurden.^[108, 113, 129] Das *tert*-Butylisonitril bietet im Vergleich zum gasförmigen Kohlenstoffmonoxid den Vorteil, dass es als Flüssigkeit, die in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, leicht in beliebigem Überschuss eingesetzt werden kann.

Als Ausgangspunkt der Reaktivitätsuntersuchungen wurde zunächst die PP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) mit einem 10-fachen Überschuss an *tert*-Butylisonitril versetzt (Abb. 3.2.15).

Abb. 3.2.15: Darstellung von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**8**)

Nach 5-tägigem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde die Reaktion beendet und das Produkt NMR-spektroskopisch analysiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes ist neben den Signalen des Hydrido-Komplexes (Edukt) ein neues Signal bei $\delta = 10.91$ ppm in Form eines überlagerten Dubletts vom Quartett zu erkennen (Abb. 3.2.16, unten). Dieses Signal ist aufgrund seiner charakteristischen Form und chemischen Verschiebung dem Formimido-Proton ($\text{Pt-C}(\text{H})=\text{NR}$) des Insertionsproduktes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**8**) zuzuordnen. Die Signalform eines Dubletts vom Quartett ist auf die Kopplung des Formimido-Protons mit dem axialen Phos-

phor-Liganden und den drei äquatorialen Phosphoratomen zurückzuführen (${}^3J_{\text{H,P(ax)}} = 31.7 \text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{H,P(eq)}} = 10.1 \text{ Hz}$).

Anhand des im oberen Teil der Abb. 3.2.16 dargestellten ${}^{31}\text{P}$ -entkoppelten ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (${}^1\text{H} \{ {}^{31}\text{P} \}$) kann gezeigt werden, dass die Multiplizität des Signals bei 10.91 ppm aus $J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen resultiert. Durch die ${}^{31}\text{P}$ -Entkopplung verändert sich die Signalform eines Dubletts vom Quartett zu einem Singulett. Eine ${}^2J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung zum Platin-Zentrum ist nicht zu beobachten, was möglicherweise auf eine zu große Linienbreite zurückzuführen ist.

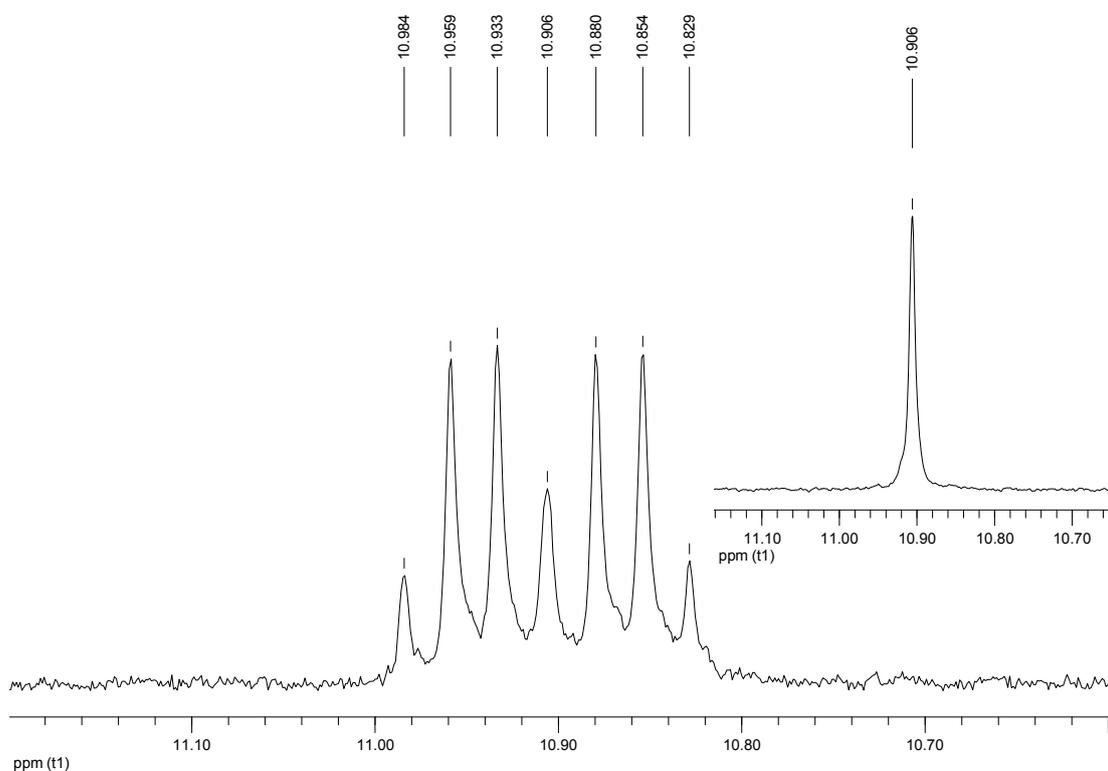


Abb. 3.2.16: Ausschnitt aus dem ${}^1\text{H}$ - (unten) und ${}^1\text{H} \{ {}^{31}\text{P} \}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**8**) in CD_2Cl_2

Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.2.17) sind neben den Signalen des Eduktes („E“) neue Signale bei $\delta = 112.2 \text{ ppm}$ (${}^1J_{\text{P,Pt}} = 1314.6 \text{ Hz}$) und 18.5 ppm (${}^1J_{\text{P,Pt}} = 2964.0 \text{ Hz}$) zu erkennen, die dem axialen Phosphor-Liganden und den drei äquatorialen Phosphoratomen des trigonal-bipyramidalen Produkt-Komplexes („P“) zugeordnet werden können.

Auffällig ist die ${}^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante des axialen Phosphoratoms von 1314.6 Hz , die noch kleiner ist als die entsprechende Kopplung im Hydrido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) (${}^1J_{\text{P,Pt}} = 1414.2 \text{ Hz}$). Hieraus lässt sich folgern, dass

der Formimido-Ligand einen noch stärkeren *trans*-Einfluss besitzt als der Hydrido-Ligand (siehe Kapitel 3.1).

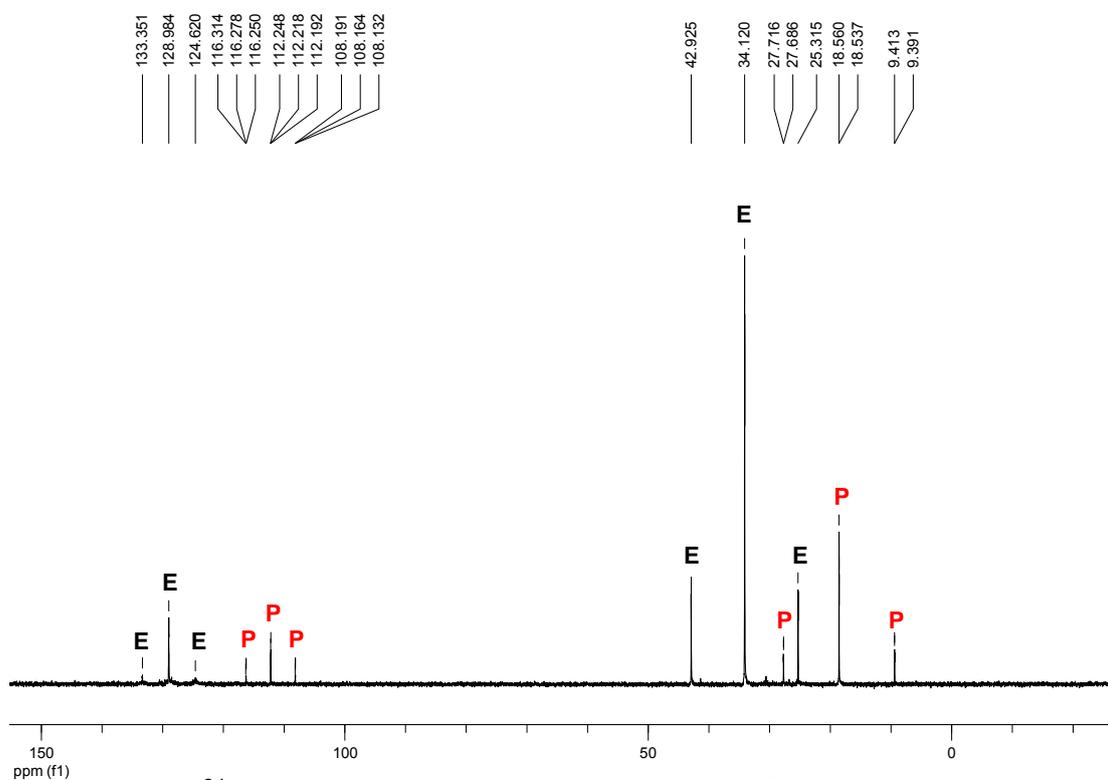


Abb. 3.2.17: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**8**) in CD_2Cl_2 : Ausschnitt (E: Edukt; P: Produkt)

Da nach 5-tägiger Reaktionszeit nur eine partielle Umsetzung des Hydrido-Komplexes erfolgte, wurde der zeitliche Verlauf der Insertionsreaktion NMR-spektroskopisch verfolgt, um den Endpunkt der Reaktion ermitteln zu können. Hierzu wurde eine Lösung von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) mit 10 Äquivalenten *tert*-Butylisocyanid versetzt und in ein Young-NMR-Röhrchen überführt. Der Umsatz des Hydrido-Komplexes wurde durch Integration der ^{31}P -NMR-Signale des Insertionsproduktes gegen die Signale des Eduktes bestimmt.

In Abb. 3.2.18 ist der zeitliche Verlauf der Insertionsreaktion graphisch dargestellt. Es ist ein annähernd linearer Kurvenverlauf zu erkennen, wobei nach 9-tägiger Reaktionszeit erst 12.3% des Formimido-Komplexes (**8**) gebildet wurden.

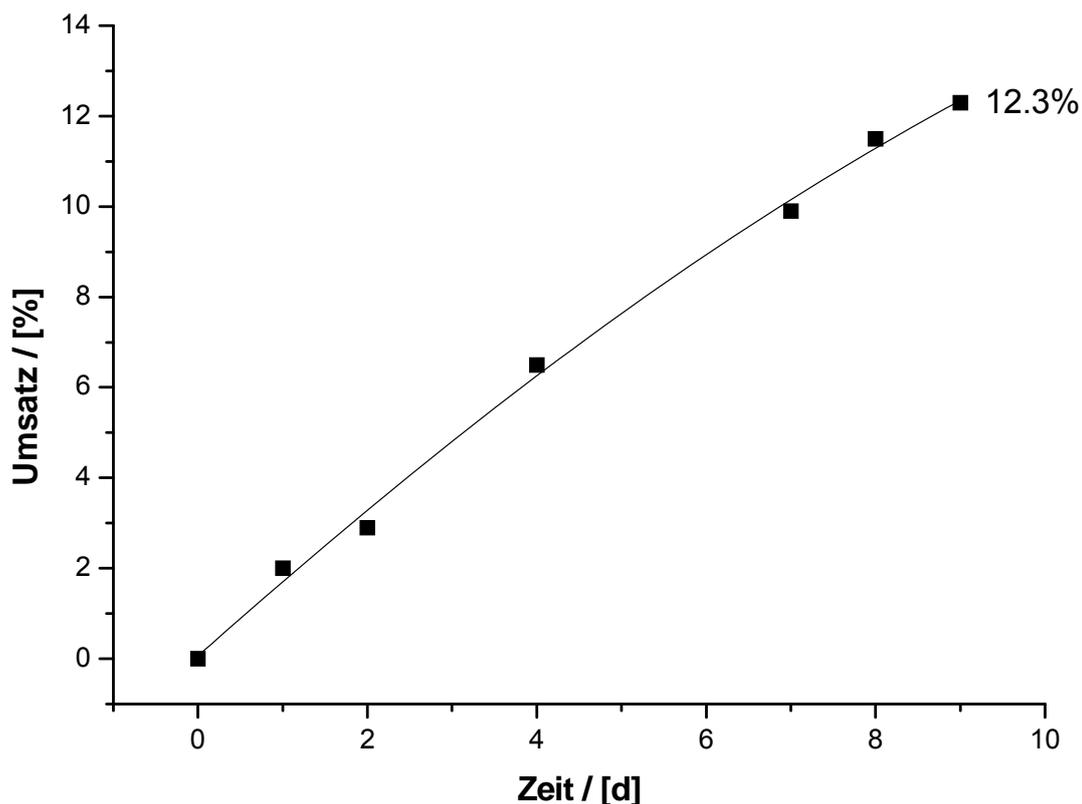


Abb. 3.2.18: Zeitlicher Verlauf der Insertionsreaktion für $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) (9 d)

Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 246(!) Tagen regelmäßig spektroskopisch untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen ist die Bildung eines zweiten Produktes im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen. In Abb. 3.2.19 ist die anteilige Zusammensetzung der Reaktionslösung im zeitlichen Verlauf graphisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der Anteil des Eduktes $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in einem hyperbolischen Kurvenverlauf kontinuierlich bis auf einen Wert von 14.5% ($t = 246$ d) abnimmt. Für den Graphen der Bildung des Insertionsproduktes $[(PP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**8**) ist zunächst ebenfalls ein hyperbolischer Verlauf zu beobachten, wobei nach ca. 31-tägiger Reaktionszeit eine Sättigung bei einem Anteil von etwa 30% einsetzt. Ab dem Zeitpunkt $t = 148$ Tage fällt die Kurve linear ab und es wird am Ende der Reaktionsverfolgung ein Anteil von 13.2% für das Insertionsprodukt erreicht.

Nach 10-tägiger Reaktionszeit ist die Bildung eines zweiten Produktes im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen. Der Graph der Bildung dieses Produktes weist zunächst bis zum Zeitpunkt $t = 127$ Tage einen hyperbolischen Verlauf auf,

dem anschließend ein annähernd linearer Kurvenverlauf folgt. Nach 246-tägiger Reaktionszeit liegt in der Reaktionslösung ein Anteil von 72.3% für das zweite Produkt vor.

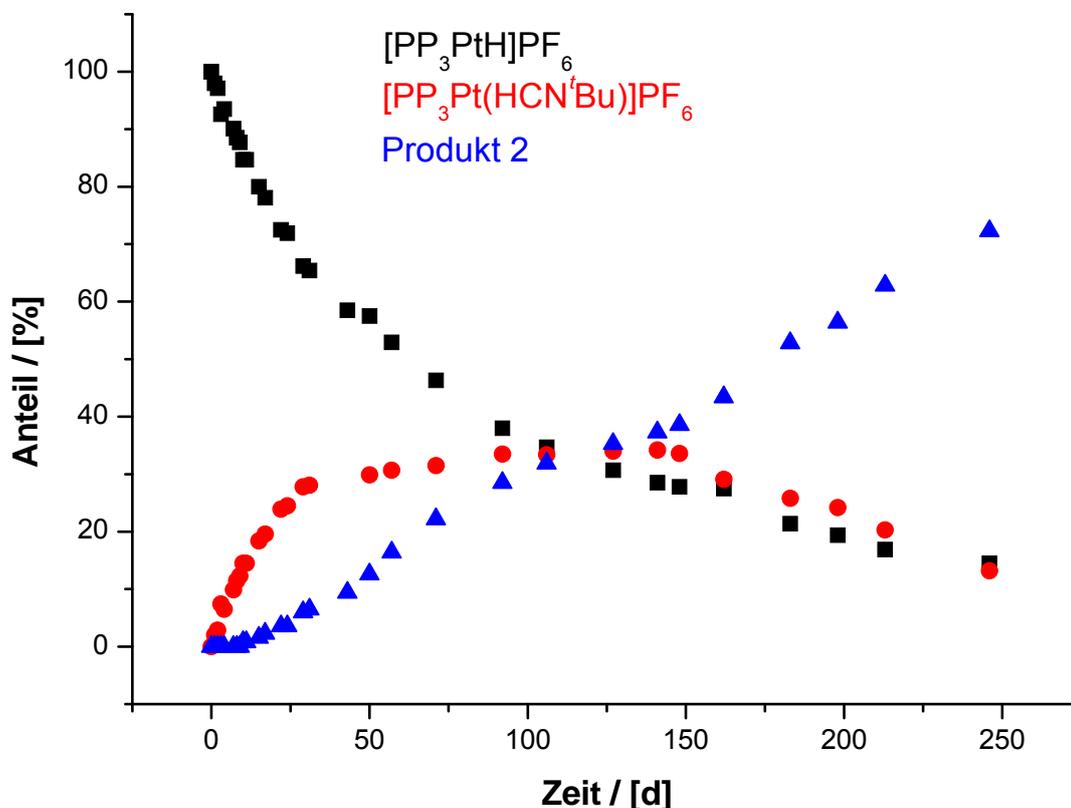


Abb. 3.2.19: Zeitlicher Verlauf der Insertionsreaktion für $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) (246 d)

Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von insgesamt 458 Tagen, jedoch ohne zwischenzeitliche spektroskopische Untersuchungen, fortgeführt. Nach dieser Reaktionszeit lag bis auf ca. 1% $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) und geringen Mengen nicht charakterisierter Nebenprodukte ausschließlich das zweite Reaktionsprodukt vor. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass es sich bei diesem Produkt ebenfalls um eine trigonal-bipyramidale Spezies handelt. Ein Signal bei $\delta = 123.0$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1843.5$ Hz) ist dabei dem axialen Phosphor-Liganden und ein Signal bei 25.4 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2526.8$ Hz) den äquatorialen Phosphoratomen des Komplexes zuzuordnen.

Da die Verbindung NMR-spektroskopisch (^1H , ^{31}P , HSQC, HMBC) nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wurde versucht, Einkristalle des Pro-

duktes zu erzeugen, um mit Hilfe von Röntgenbeugung die Struktur aufzuklären. Es gelang, Einkristalle der Verbindung durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung des Produktes in Dichlormethan zu erhalten.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Positionen der Komplex-Kationen, PF_6^- -Anionen und Lösungsmittel-Moleküle (Dichlormethan) sind nur zu 50% besetzt. In der Elementarzelle befinden sich vier Komplex-Kationen (8/2), vier PF_6^- -Anionen (8/2) und vier Dichlormethan-Moleküle (8/2). Aus der in Abb. 3.2.20 dargestellten Molekülstruktur geht hervor, dass es sich bei dem zweiten Reaktionsprodukt um die Cyanido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]\text{PF}_6$ (**9**) handelt.

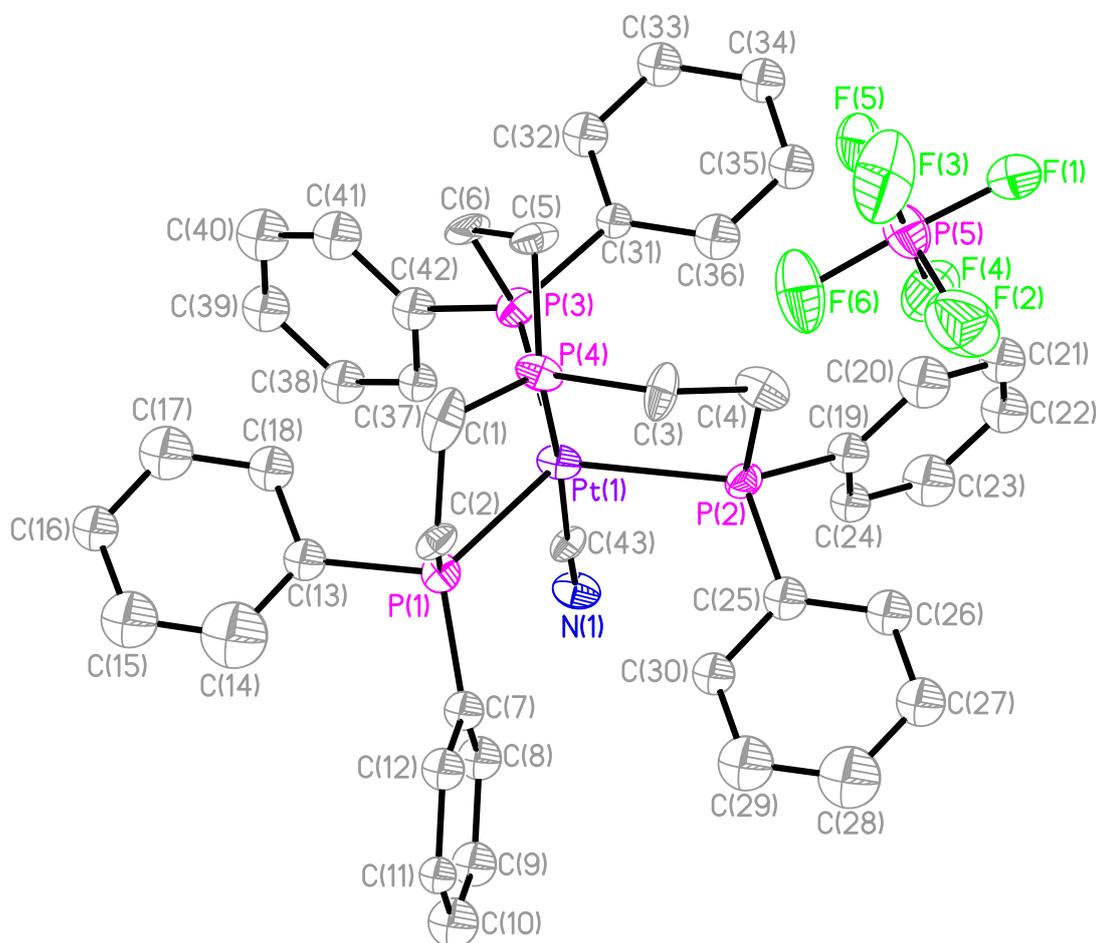


Abb. 3.2.20: Einkristallstruktur von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]\text{PF}_6$ (**9**)

In der Zwillingsstruktur wurden lediglich die Schweratome des Komplex-Kations, die Atome des Cyanido-Liganden und die Atome des PF_6^- -Anions anisotrop verfeinert. Alle übrigen Atome wurden isotrop angepasst.

In dem Komplex-Kation $[(PP_3)Pt(CN)]^+$ weist das Platin-Zentrum eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Das zentrale Phosphoratom des PP_3 -Liganden P(4) und der Cyanido-Ligand besetzen hierbei die axialen Positionen und die endständigen Phosphoratom P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt.

Tabelle 3.2.1: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **9**

Pt(1)-P(1)	2.315(3)	P(1)-Pt(1)-P(2)	118.1(2)
Pt(1)-P(2)	2.491(3)	P(1)-Pt(1)-P(3)	124.2(1)
Pt(1)-P(3)	2.339(3)	P(1)-Pt(1)-P(4)	84.3(2)
Pt(1)-P(4)	2.268(3)	P(2)-Pt(1)-P(3)	115.4(1)
Pt(1)-C(43)	2.072(11)	P(2)-Pt(1)-P(4)	86.5(3)
		P(3)-Pt(1)-P(4)	84.3(2)
		P(1)-Pt(1)-C(43)	93.5(5)
		P(2)-Pt(1)-C(43)	96.8(9)
		P(3)-Pt(1)-C(43)	94.9(5)
		P(4)-Pt(1)-C(43)	176.7(7)

Der Bindungsabstand zwischen dem axialen Phosphoratom P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.268(3) Å und ist damit um durchschnittlich 0.114 Å kürzer als der Abstand der äquatorialen Phosphoratom zum Komplex-Zentrum. Die Ursachen dieser unterschiedlichen Bindungslängen wurden bereits in Kapitel 3.1 ausführlich diskutiert.

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen $84.3(2)^\circ$, $86.5(3)^\circ$ und $84.3(2)^\circ$ und weichen damit um durchschnittlich 5.5% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale trigonale Bipyramide zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen $118.1(2)^\circ$, $124.2(1)^\circ$ und $115.4(1)^\circ$ und weichen um durchschnittlich 3.6% von einem idealen 120° -Winkel ab. Mit einem Bindungswinkel von $176.7(7)^\circ$ sind der Cyanido-Ligand und das axiale Phosphoratom P(4) annähernd linear zueinander angeordnet.

Eine vergleichbare Einkristallstruktur des Komplexes mit einem Cyanid- anstelle eines PF_6^- -Anions ($[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]\text{CN}$) wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[38]

Anhand der beschriebenen Einkristallstruktur konnte das zweite Reaktions- produkt als die Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]\text{PF}_6$ (**9**) identifiziert werden. Die ^{31}P - NMR-Daten der Verbindung stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten (trotz unterschiedlicher Gegenionen) recht gut überein.^[38]

Im FAB-Massenspektrum des Reaktionsproduktes ist bei $m/z = 891$ ein Peak zu erkennen, der dem Komplex-Kation $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]^+$ zugeordnet werden kann und einen weiteren Beleg für die vorgeschlagene Struktur des zweiten Produktes liefert.

Die Bildung des Cyanido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]^+$ (**9**) erfolgt wahrscheinlich durch Zersetzung der Formimido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**8**) (Abb. 3.2.21).

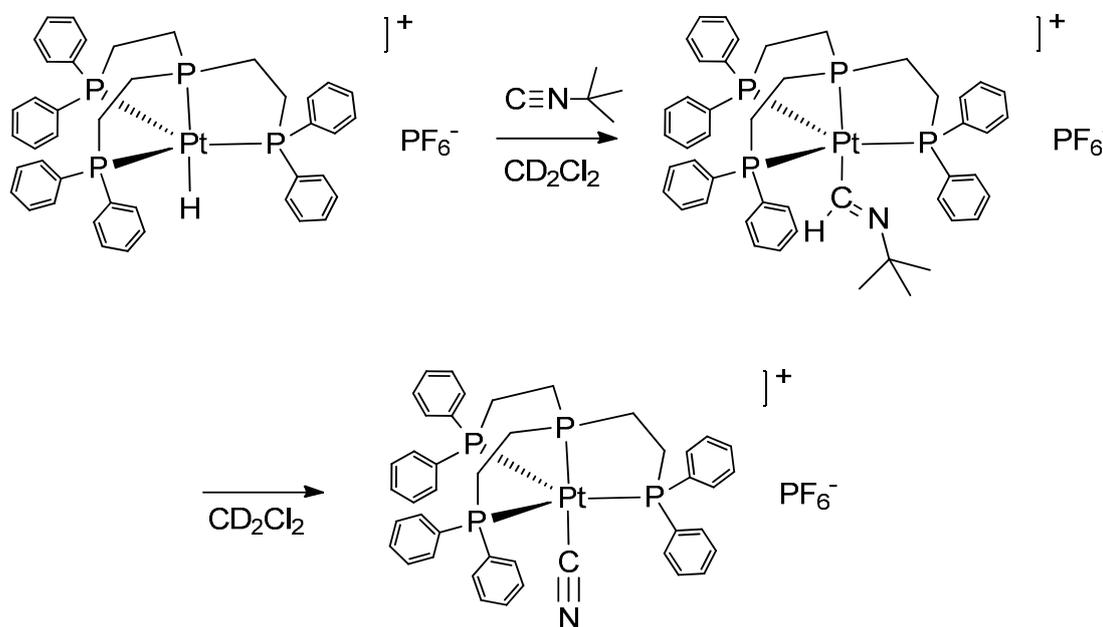


Abb. 3.2.21: Bildung der Cyanido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CN})]\text{PF}_6$ (**9**)

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten die in Abb. 3.2.22 dargestellten Nebenprodukte (A, B und C) der Zersetzung des Formimido-Komplexes identifiziert werden.

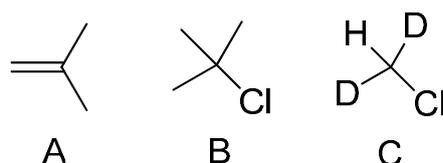


Abb. 3.2.22: Nebenprodukte der Zersetzung von $[(PP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**8**)

Bei den Verbindungen A und B handelt es sich um Reaktionsprodukte einer vom Formimido-Liganden abgespaltenen *tert*-Butylgruppe, die im Falle der Bildung von Spezies B und C anscheinend mit dem eingesetzten Lösungsmittel (CD_2Cl_2) reagiert hat.

Um den Einfluss des Ligandensystems auf die Reaktivität des Hydrido-Komplexes zu untersuchen, wurde auch die NP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) mit *tert*-Butylisocyanid umgesetzt (Abb. 3.2.23).

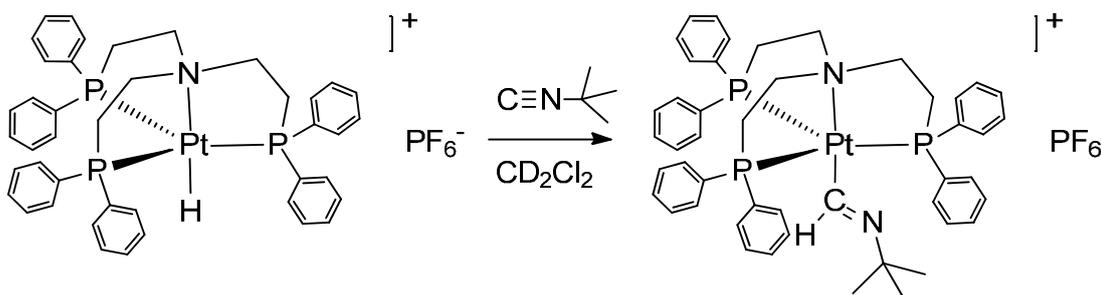


Abb. 3.2.23: Darstellung von $[(NP_3)Pt(H)C \equiv N^tBu]PF_6$ (**22**)

Eine Lösung von $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) wurde hierzu mit einem 10-fachen Überschuss an *tert*-Butylisocyanid versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Aus dem 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zu erkennen, dass bereits nach 3-tägiger Reaktionszeit eine vollständige Umsetzung des Hydrido-Komplexes stattgefunden hat. In Abb. 3.2.24 ist ein charakteristisches Signal bei $\delta = 9.61$ ppm in Form eines Quartetts ($^3J_{H,P} = 10.6$ Hz) zu erkennen (Abb. 3.2.24, unten), das auf das Formimido-Proton des Insertionsproduktes $[(NP_3)Pt(H)C \equiv N^tBu]PF_6$ (**22**) zurückgeführt werden kann. Die Signal-

form eines Quartetts resultiert aus der Kopplung des Formimido-Protons mit den drei äquivalenten Phosphoratomen des NP_3 -Liganden. Durch ^{31}P -Entkopplung vereinfacht sich das Signal zu einem Singulett (Abb. 3.2.24, oben), wobei ^{195}Pt -Satelliten erkennbar werden, die im nicht-entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der Überlagerung mit dem Hauptsignal nur ansatzweise zu beobachten sind. Die $^2J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 27.9 Hz.

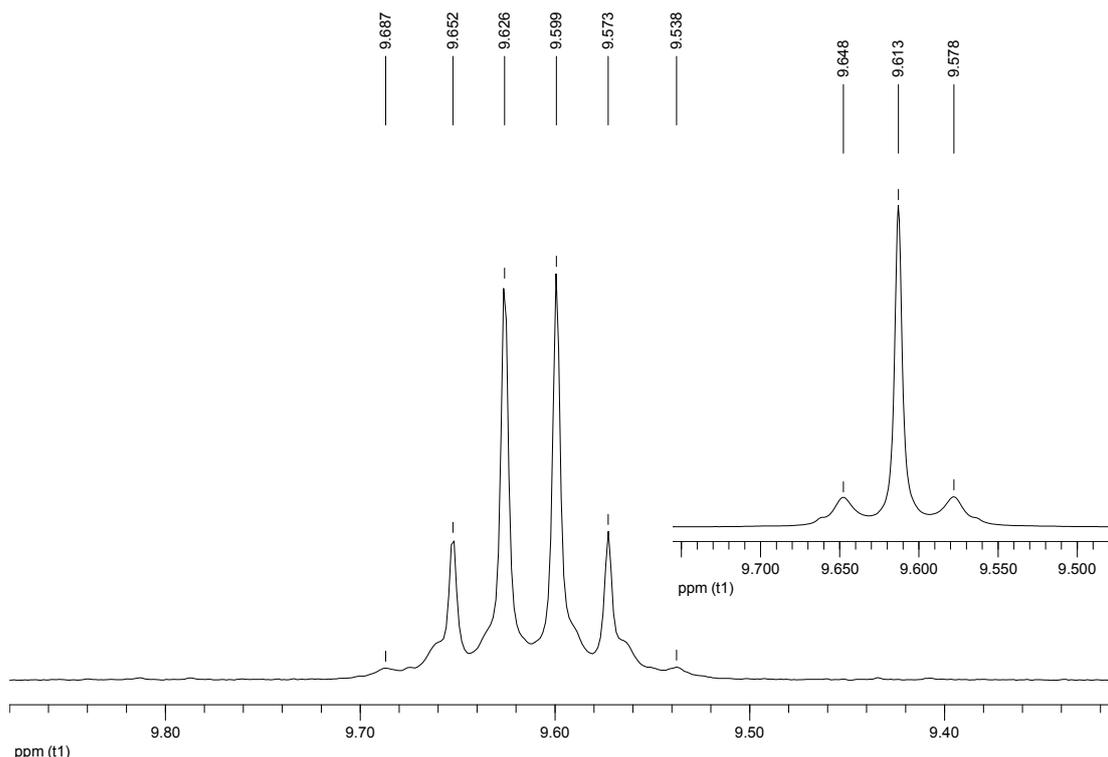
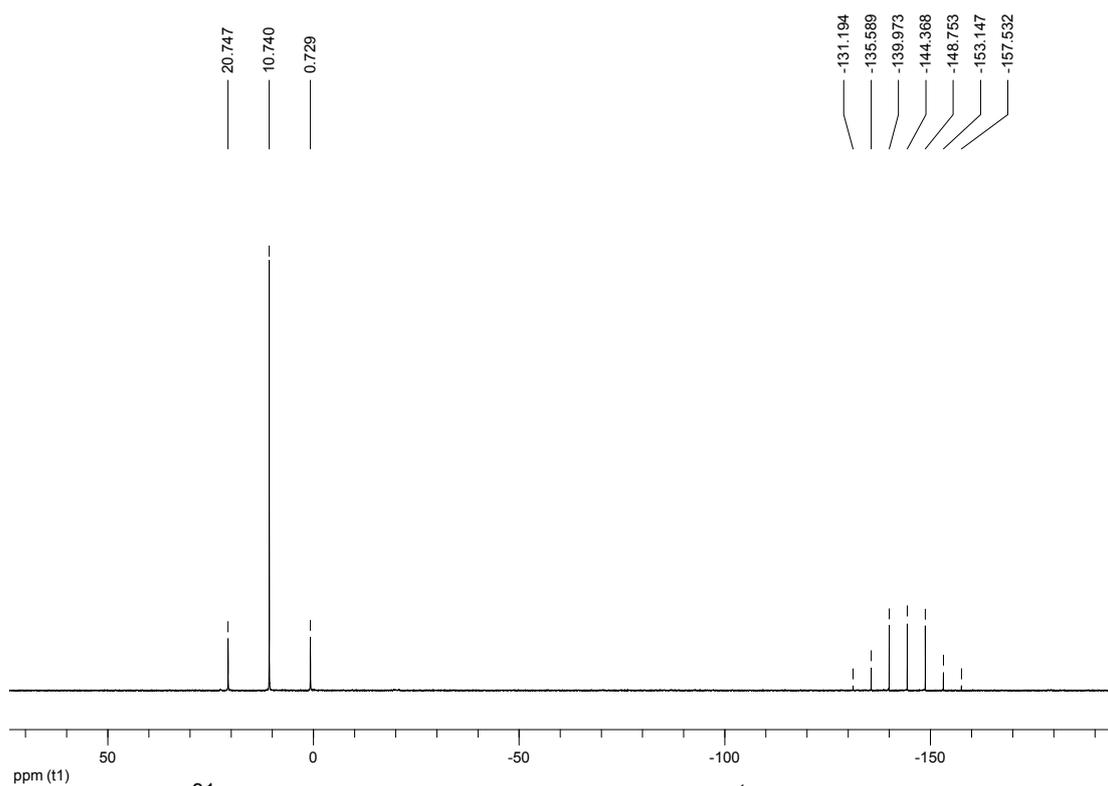
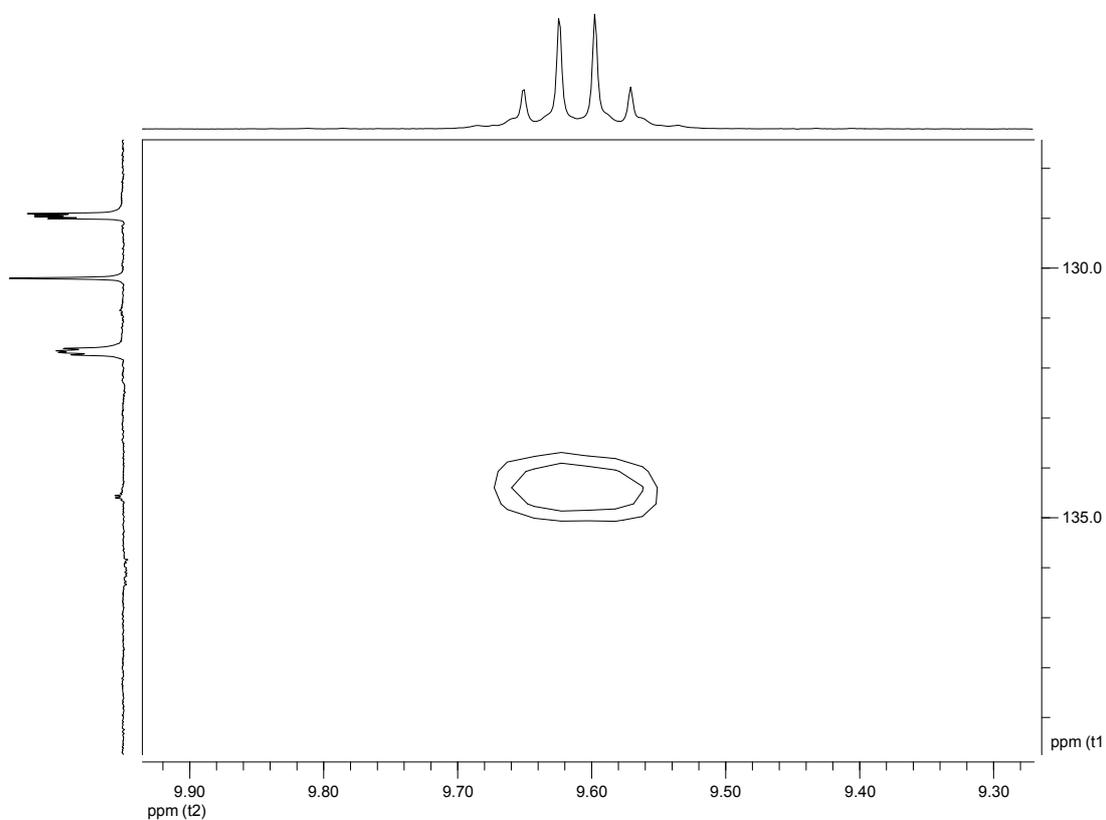


Abb. 3.2.24: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) in CD_2Cl_2

In dem in Abb. 3.2.25 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zu erkennen, dass die Insertionsreaktion quantitativ verlaufen ist, so dass kein Signal des eingesetzten Hydrido-Komplexes (**21**) (Edukt) mehr zu beobachten ist. Neben dem Septett-Signal des PF_6^- -Anions bei -144.4 ppm ist bei 10.7 ppm ein Singulett zu erkennen, das den Phosphoratomen des Formimido-Komplexes $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]^+$ (**22**) zuzuordnen ist. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung beträgt 3242.5 Hz.

Abb. 3.2.25: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) in CD_2Cl_2 Abb. 3.2.26: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

Mit Hilfe des in Abb. 3.2.26 dargestellten HSQC-NMR-Spektrums wurde für das tertiäre Formimido-Kohlenstoffatom (Pt-C(H)=NR) ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 134.6$ ppm erhalten. Dieses Korrelations-signal ist indikativ für ein Wasserstoffatom, das direkt an einem Kohlenstoffatom gebunden vorliegt und ist damit ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines Formimido-Liganden.

Versuche, das Insertionsprodukt aus der Reaktionslösung durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zu gewinnen, ergaben neben dem gewünschten Reaktionsprodukt geringe Mengen des Eduktes $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**). Eine Trocknung im Hochvakuum scheint eine anteilige Rückreaktion des Formimido-Komplexes zur Hydrido-Spezies zu begünstigen. Es wurde daher (auch für die weiteren Formimido-Komplexe) auf eine Elementaranalyse des Produktes verzichtet.

Um die Reaktivitäten der PP_3 - und NP_3 -Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber *tert*-Butylisocyanid vergleichen zu können, wurde die Insertionsreaktion des NP_3 -Hydrido-Komplexes (**21**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Falle des PP_3 -Komplexes (**7**) (Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur) NMR-spektroskopisch verfolgt.

In Abb. 3.2.27 ist der zeitliche Verlauf der Umsetzung der Hydrido-Spezies (**21**) zum Formimido-Komplex (**22**) graphisch dargestellt. Aus dem hyperbolischen Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass nach einer Reaktionszeit von 41 Stunden die Reaktion quantitativ verlaufen ist, d.h. ein Umsatz von etwa 100% vorliegt.

Bei einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten des NP_3 -Hydrido-Komplexes $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) und des PP_3 -Hydrido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) ist eine deutlich höhere Reaktivität des NP_3 -Komplexes zu bemerken. Im Falle des NP_3 -Hydrido-Komplexes ist nach 41-stündiger Reaktionszeit eine quantitative Umsetzung erreicht, wohingegen beim analogen PP_3 -Komplex selbst nach 9 Tagen(!) lediglich 12.3% des Insertionsproduktes gebildet wurden.

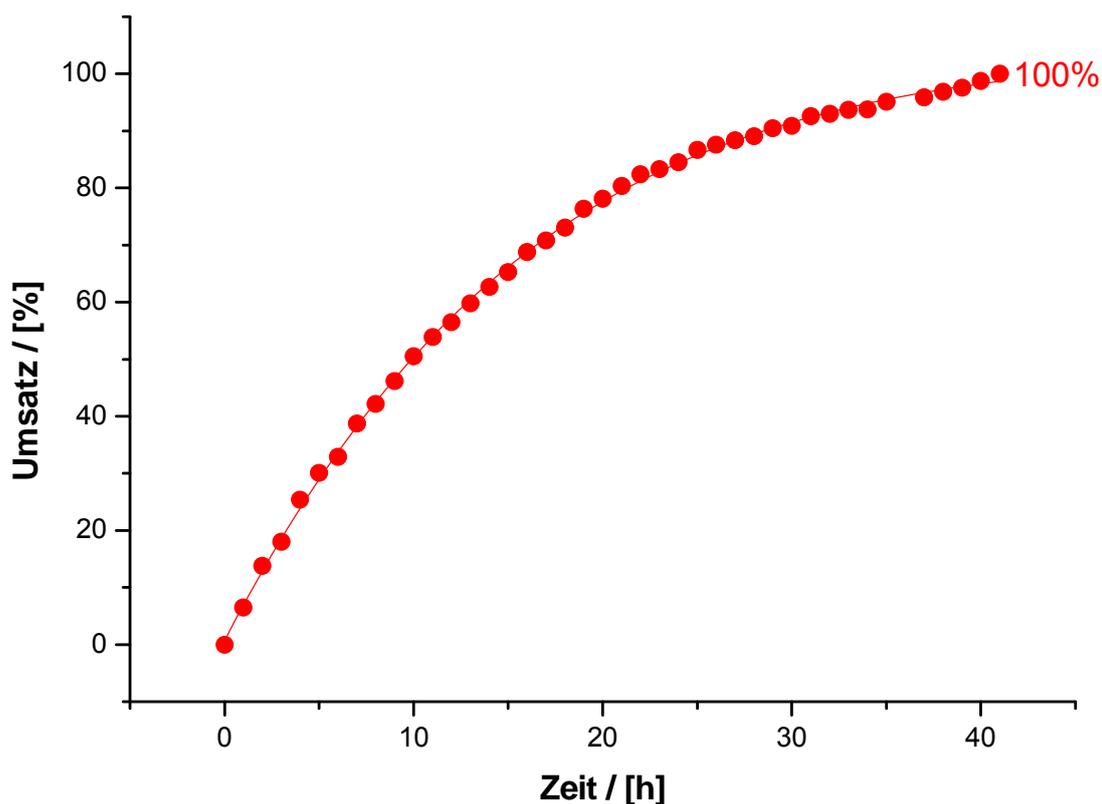


Abb. 3.2.27: Zeitlicher Verlauf der Insertionsreaktion für $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**)

Der formale Austausch des zentralen Phosphoratoms im PP_3 -Liganden gegen ein Stickstoffatom bewirkt eine erhebliche Reaktivitäts-Steigerung des Hydrido-Komplexes bei der Insertionsreaktion. Dies zeigt in eindrucksvoller Weise den großen Einfluss des Ligandensystems auf die Reaktivität des Komplexes.

Im Falle des NP_3 -Komplexes sorgt möglicherweise die bereits anhand von Abb. 3.2.12 diskutierte größere Flexibilität in der Haptizität des Liganden für eine erleichterte Koordination und anschließende Insertion des Isonitrils.

Es gelang, das Produkt der Insertionsreaktion $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) auch anhand einer Einkristallstruktur zu charakterisieren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, mit vier Komplex-Kationen, vier PF_6^- -Anionen und vier Dichlormethan-Molekülen pro Elementarzelle.

In Abb. 3.2.28 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Im verzerrt trigonal-bipyramidalen Komplex-Kation besetzen das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden und der Formimido-Ligand die axialen Positionen und die drei terminalen Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) die äquatorialen Positionen. Der Formimido-Ligand weist eine gewinkelte Struktur mit einem Bindungs-

winkel C(43)-N(2)-C(44) von $129.9(8)^\circ$ auf, der indikativ für eine C-N-Doppelbindung ist.

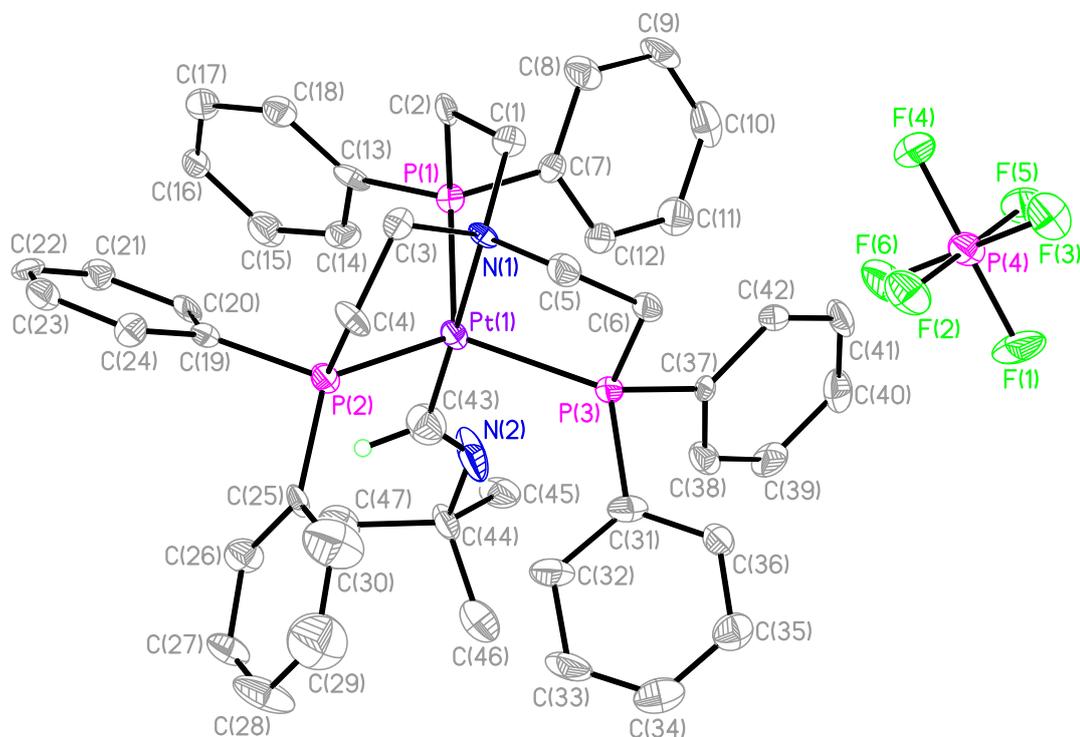


Abb. 3.2.28: Einkristallstruktur von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**)

Tabelle 3.2.2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **22**

Pt(1)-P(1)	2.347(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	121.2(1)
Pt(1)-P(2)	2.309(2)	P(1)-Pt(1)-P(3)	112.5(1)
Pt(1)-P(3)	2.340(2)	P(1)-Pt(1)-N(1)	84.4(2)
Pt(1)-N(1)	2.208(6)	P(2)-Pt(1)-P(3)	123.7(1)
Pt(1)-C(43)	1.949(10)	P(2)-Pt(1)-N(1)	84.0(2)
C(43)-N(2)	1.167(11)	P(3)-Pt(1)-N(1)	85.7(2)
N(2)-C(44)	1.472(10)	P(1)-Pt(1)-C(43)	96.5(3)
		P(2)-Pt(1)-C(43)	94.7(3)
		P(3)-Pt(1)-C(43)	94.9(3)
		N(1)-Pt(1)-C(43)	178.6(3)

In Tabelle 3.2.2 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) aufgeführt. Das Stickstoffatom N(2) des Form-

imido-Liganden weist eine leichte Fehlordnung auf. Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom N(1) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.208(6) Å. Die Bindung zwischen den drei terminalen Phosphoratomen und dem Platin-Zentrum ist durchschnittlich 2.332 Å lang.

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1), P(2)-Pt(1)-N(1) und P(3)-Pt(1)-N(1) betragen 84.4(2)°, 84.0(2)° und 85.7(2)° und weichen von einem 90°-Winkel einer idealen trigonalen Bipyramide um durchschnittlich 6.0% ab. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) weichen mit Werten von 121.2(1)°, 112.5(1)° und 123.7(1)° im Mittel um 3.4% von einem idealen 120°-Winkel ab. Das N-Atom des NP₃-Liganden N(1) und das Formimido-Kohlenstoffatom C(43) liegen mit einem annähernd idealen Winkel von 178.6(3)° etwa linear zueinander vor.

Der formale Austausch des zentralen Phosphoratoms des PP₃-Liganden gegen ein Stickstoffatom hat eine große Wirkung auf die Reaktivität der resultierenden Komplexe, was aus den experimentellen Studien zur Isonitril-Insertion in die Pt-H-Bindung der entsprechenden Hydrido-Komplexe hervorgeht.

Darüber hinaus wurde untersucht, welchen Einfluss die Substituenten am Ligandengerüst auf die Insertionsreaktion haben. Die durch Austausch der Phenyl- gegen Cyclohexylreste resultierende CyPP₃-Hydrido-Platin-Verbindung [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) wurde hierfür mit 10 Äquivalenten *tert*-Butylisonitril versetzt (Abb. 3.2.29).

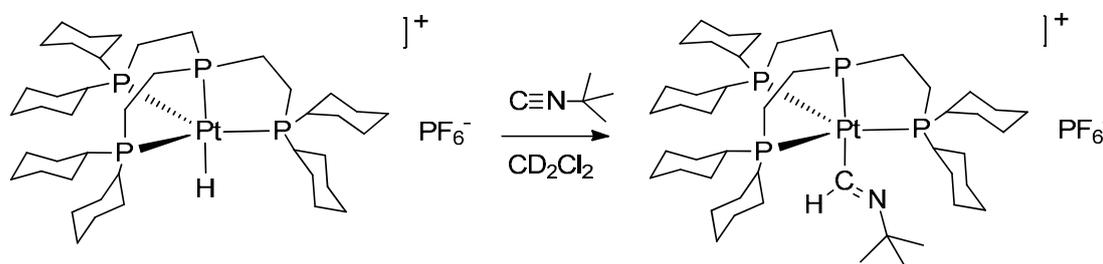


Abb. 3.2.29: Darstellung von [(CyPP₃)Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**29**)

Nach 24-stündiger Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine etwa 93%-ige Umsetzung des Hydrido-

Komplexes (**28**) zum Insertionsprodukt $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) festgestellt wurde.

In dem in Abb. 3.2.30 (unten) dargestellten Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ein charakteristisches Signal bei $\delta = 11.39$ ppm in Form eines Dubletts vom Quartett zu beobachten, das dem Formimido-Proton des Insertionsproduktes (**29**) zuzuordnen ist. Es sind ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen, die mit dem Hauptsignal leicht überlagert vorliegen.

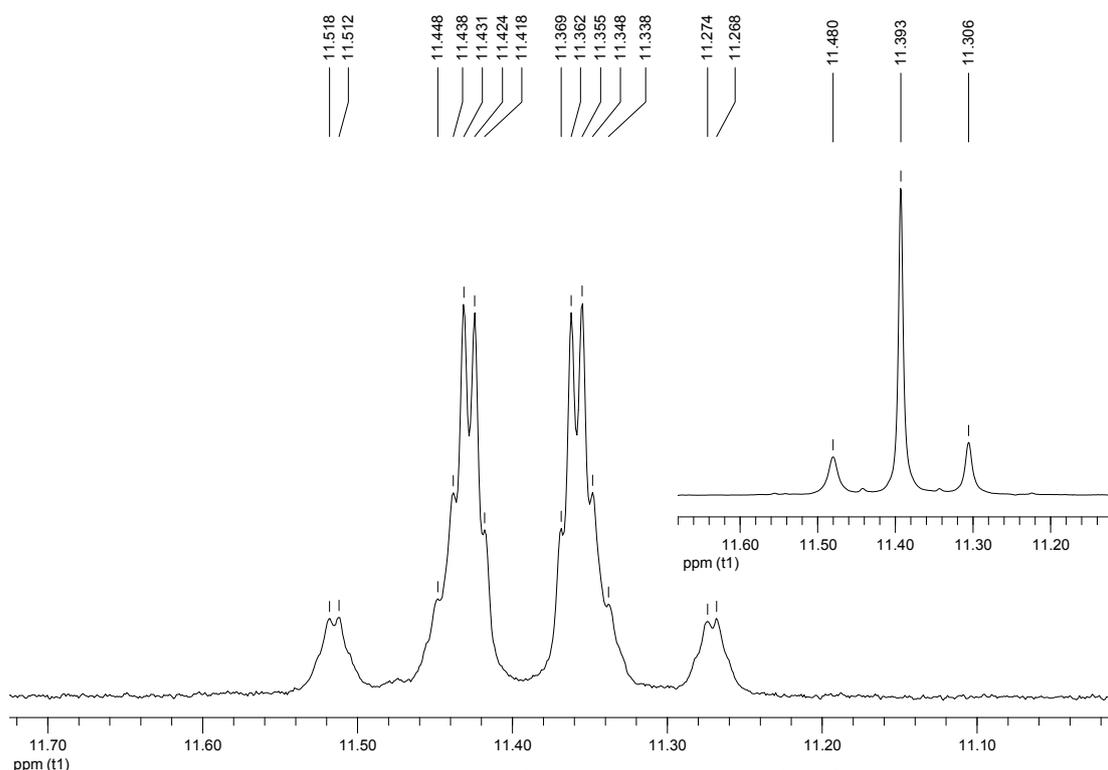


Abb. 3.2.30: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) in CD_2Cl_2

In Tabelle 3.2.3 sind für die Formimido-Signale des PP_3 - und CyPP_3 -Komplexes die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vergleichend aufgeführt. Auffällig ist die für $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) deutlich geringere Kopplung des Formimido-Protons mit den drei äquatorialen Phosphoratomen ($^3J_{\text{H,P}(\text{eq})} = 2.6$ Hz).

Wird das ^1H -NMR-Spektrum ^{31}P -entkoppelt gemessen, vereinfacht sich das Signal in Form eines Dubletts vom Quartett zu einem Singulett (Abb. 3.2.30, oben). Die ^{195}Pt -Satelliten liegen in diesem Falle klar separiert vom Haupt-

signal vor und es kann eine $^2J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante von 69.9 Hz bestimmt werden.

Tabelle 3.2.3: Vergleich von ^1H -NMR-Daten

$[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (8)	$[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (29)
$\delta = 10.91$ ppm (dq)	$\delta = 11.39$ ppm (dq)
$(^3J_{\text{H,P}(\text{eq})} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,P}(\text{ax})} = 31.7$ Hz)	$(^3J_{\text{H,P}(\text{eq})} = 2.6$ Hz, $^3J_{\text{H,P}(\text{ax})} = 27.9$ Hz)

Mit Hilfe eines HSQC-NMR-Spektrums wurde für das Formimido-Kohlenstoffatom des Insertionsproduktes (**29**) (Pt-C(H)=NR) ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 181.2$ ppm erhalten.

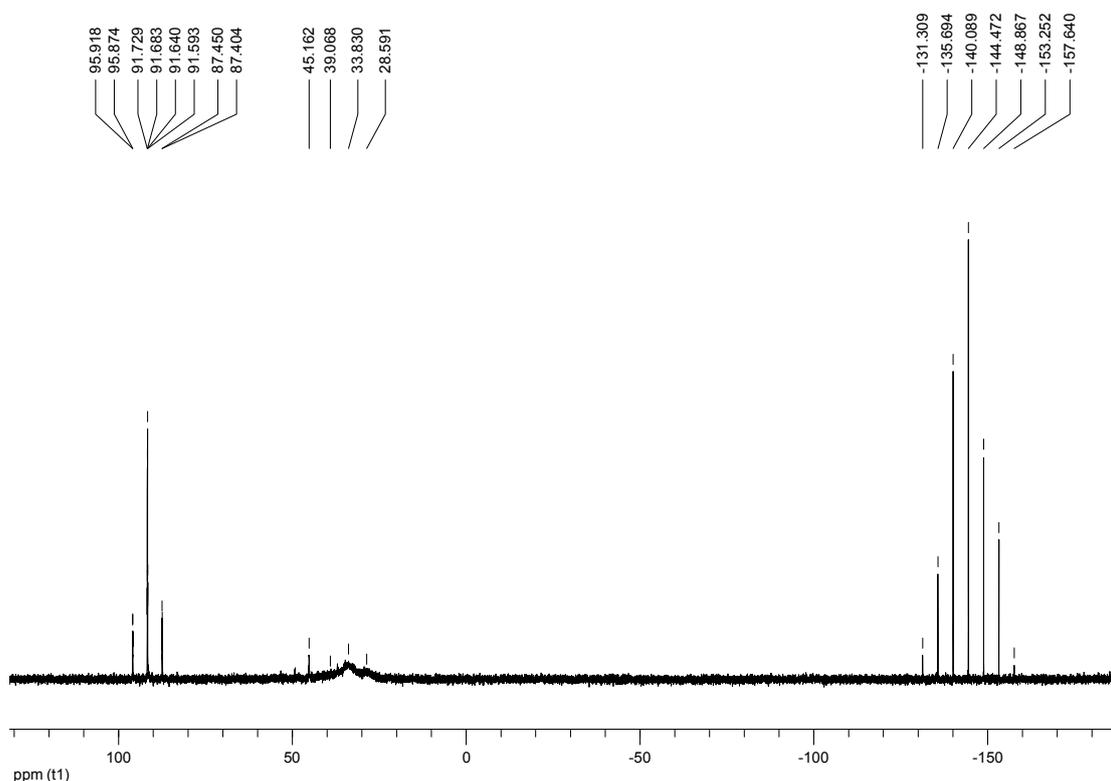


Abb. 3.2.31: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.2.31 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dargestellt. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 91.7$ ppm ist ein Signal in Form eines Quartetts zu erkennen ($J_{\text{P,P}} = 7.4$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1371.8$ Hz), das dem axialen Phosphor-Liganden des Formimido-Komplexes (**29**) zugeordnet werden kann. Ein sehr breites Signal ist bei 33.8 ppm zu beobachten ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1696.9$ Hz), das auf die drei äquatorialen Phosphoratome des Pro-

dukt-Komplexes zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist ein intensitätsschwaches Signal bei 45.2 ppm zu verzeichnen, das den äquatorialen Phosphoratomen des Hydrido-Komplexes (**28**) (Edukt) zuzuordnen ist. In der Reaktionslösung liegen neben dem Insertionsprodukt (**29**) etwa 7% des Eduktes $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) vor.

Auffällig ist die starke Verbreiterung des Signals der äquatorialen Phosphoratome, die möglicherweise aus dem Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts resultiert. Interessanterweise liegt das Signal des axialen Phosphor-Liganden des Komplexes nicht verbreitert vor, so dass hier sogar eine $J_{\text{P,P}}$ -Kopplung mit den äquatorialen Phosphoratomen beobachtet werden kann. Um die Ursache für die Signal-Verbreiterung näher zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

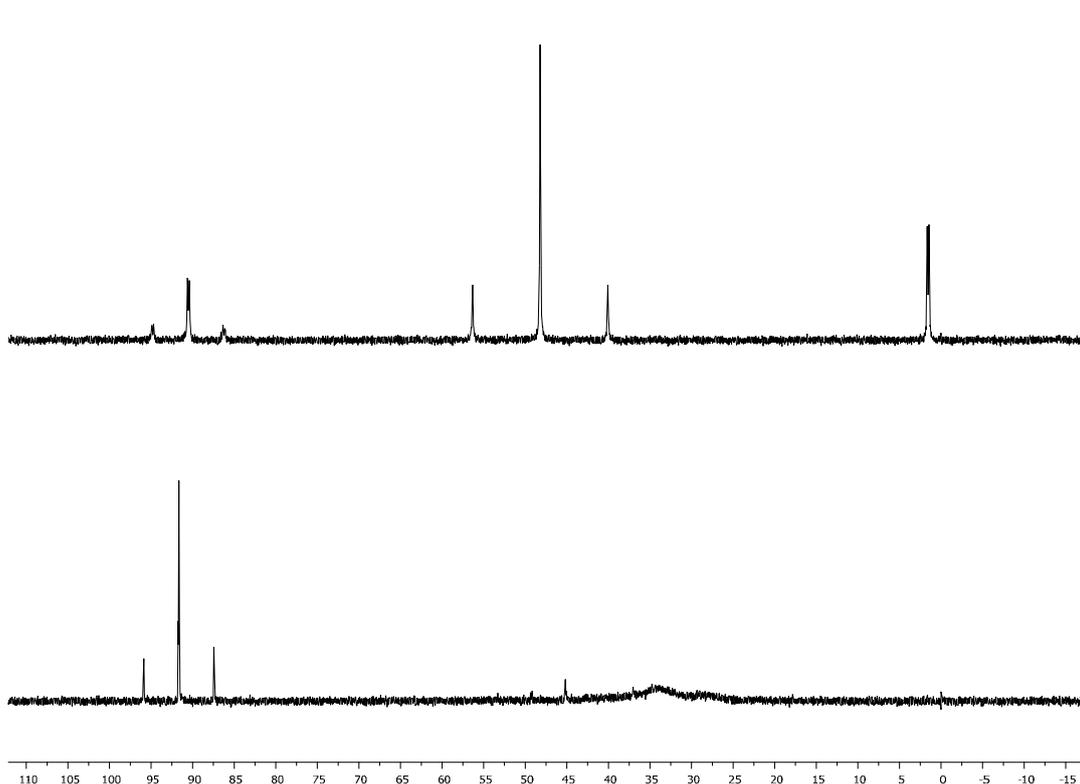


Abb. 3.2.32: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur (unten) und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (oben)

In Abb. 3.2.32 sind die bei Raumtemperatur (RT) (unten) und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) gemessenen ^{31}P -NMR-Spektren des Insertionsproduktes (**29**) vergleichend dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ anstelle eines breiten Signals bei 33.8 ppm (RT) ein Singulett bei 48.2 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}}=$

2633.4 Hz) und ein Dublett bei 1.6 ppm ($^3J_{P,P} = 33.7$ Hz) vorliegen. Die beiden neuen Signale liegen in einem Intensitäts-Verhältnis von 2:1 vor. Das Signal bei 1.6 ppm in Form eines Dubletts weist keine ^{195}Pt -Satelliten auf, was indikativ für ein nicht am Platin-Zentrum gebundenes, freies Phosphoratom ist. Das Signal des axialen Phosphoratoms weist bei -90°C eine leichte Hochfeldverschiebung auf ($\delta = 90.5$ ppm), wobei sich die Signalform von einem Quartett bei Raumtemperatur zu einem Dublett ($^3J_{P,P} = 35.1$ Hz) bei tiefer Temperatur verändert hat. In Abb. 3.2.33 ist das bei -90°C gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum für den gesamten Signalbereich dargestellt.

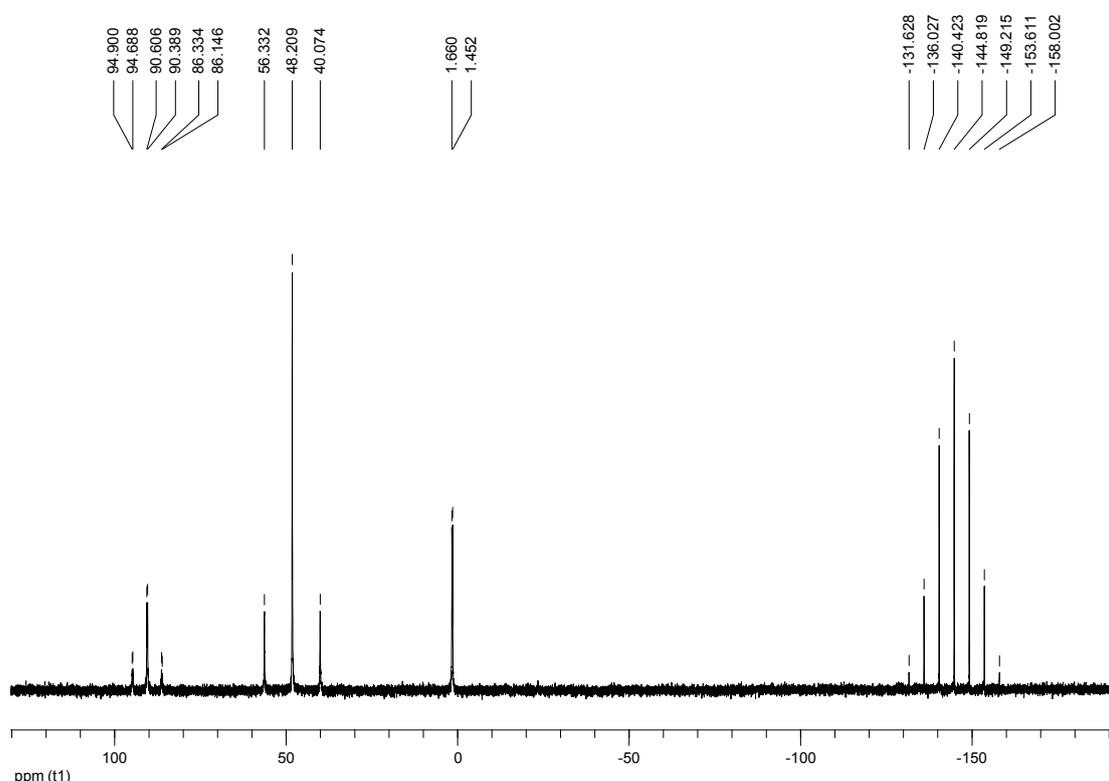


Abb. 3.2.33: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) bei -90°C in CD_2Cl_2

Die drei verschiedenen Signale des Komplex-Kations bei -90°C weisen ein Intensitätsverhältnis von 1:2:1 auf. Die charakteristischen chemischen Verschiebungen, Signalformen und Kopplungskonstanten deuten bei einem Vergleich mit der Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) (siehe Kapitel 3.1) auf das Vorliegen eines quadratisch-planaren Komplexes hin, bei dem ein Phosphan-Arm unkoordiniert vorliegt. Aus der chemischen Verschiebung des

freien Phosphan-Arms lässt sich folgern, dass es sich um ein nicht-oxidiertes tertiäres Phosphoratom handelt.

Die Beobachtungen aus den ^{31}P -NMR-Spektren bei Raumtemperatur und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich durch das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen trigonal-bipyramidalem Arm-on-Komplex und quadratisch-planarer Arm-off-Spezies für den Formimido-Komplex (**29**) deuten (Abb. 3.2.34).

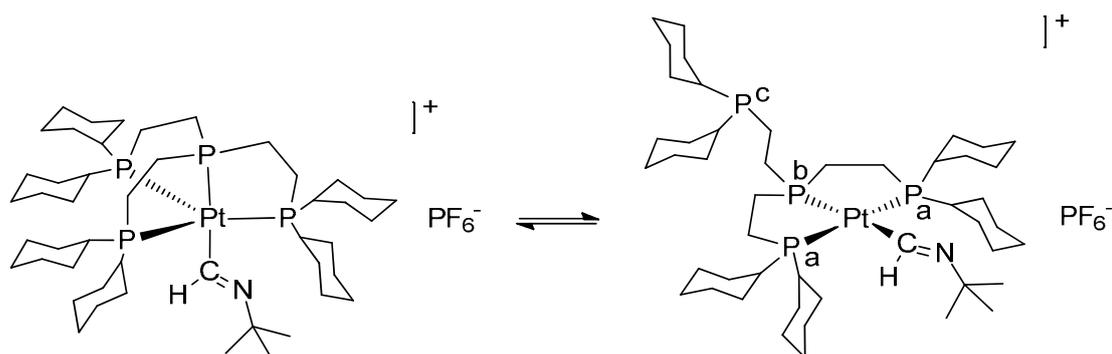


Abb. 3.2.34: Dynamisches Gleichgewicht für $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**)

Bei Raumtemperatur liegen der trigonal-bipyramidale und der quadratisch-planare Komplex in einem schnellen Gleichgewicht vor, so dass im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich ein gemitteltes, breites Signal für die terminalen Phosphor- atome der Komplexe zu beobachten ist. Durch das Abkühlen der Reaktions- lösung auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ verschiebt sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Arm-off-Spezies und im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die typischen Signale eines quadratisch-planaren Komplexes mit unkoordiniertem Phosphan-Arm zu erkennen.

Das Vorliegen eines solchen Gleichgewichts bei dem Insertionsprodukt $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**), das bei den zuvor beschriebenen Formimido- Komplexen nicht beobachtet wurde, ist möglicherweise auf den hohen sterischen Anspruch der Cyclohexyl-Substituenten des Phosphan-Liganden zurückzuführen. Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Cyclohexyl- resten und dem Formimido-Liganden in dem trigonal-bipyramidalen Komplex führen im Gleichgewicht zu einer Dekoordination eines Phosphan-Arms, die eine Verringerung der repulsiven Wechselwirkungen bewirkt.

Im Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wäre für das Formimido-Proton des quadratisch-planaren Arm-off-Komplexes ein Signal in Form eines Dubletts vom Triplet zu erwarten. Es sind jedoch aufgrund verbreiteter Linien lediglich ein breites Dublett und ^{195}Pt -Satelliten zu verzeichnen (Abb. 3.2.35).

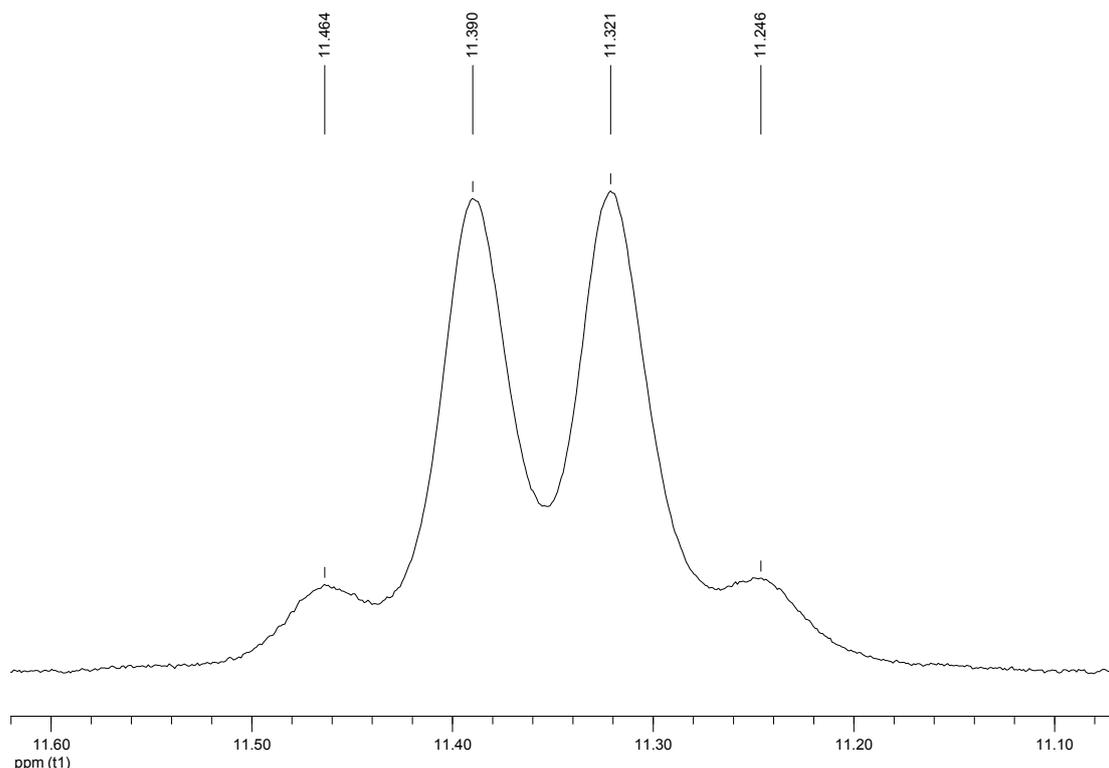


Abb. 3.2.35: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

Um die Reaktivität der Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) gegenüber *tert*-Butylisonitril mit denen der bisher untersuchten Komplexe vergleichen zu können, wurde die Insertionsreaktion unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen ebenfalls NMR-spektroskopisch verfolgt.

In Abb. 3.2.36 ist der zeitliche Verlauf der Umsetzung graphisch dargestellt. Es ist ein hyperbolischer Kurvenverlauf erkennbar, wobei nach einer Reaktionszeit von 44 Minuten ein Gleichgewichtszustand bei einem Umsatz von 93.2% erreicht wird. Die Tatsache, dass anstelle einer quantitativen Umsetzung ein Gleichgewichtszustand beobachtet wird, lässt sich anhand der bereits diskutierten repulsiven sterischen Wechselwirkungen deuten, die eine Rückreaktion unter Eliminierung des Isonitrils begünstigen.

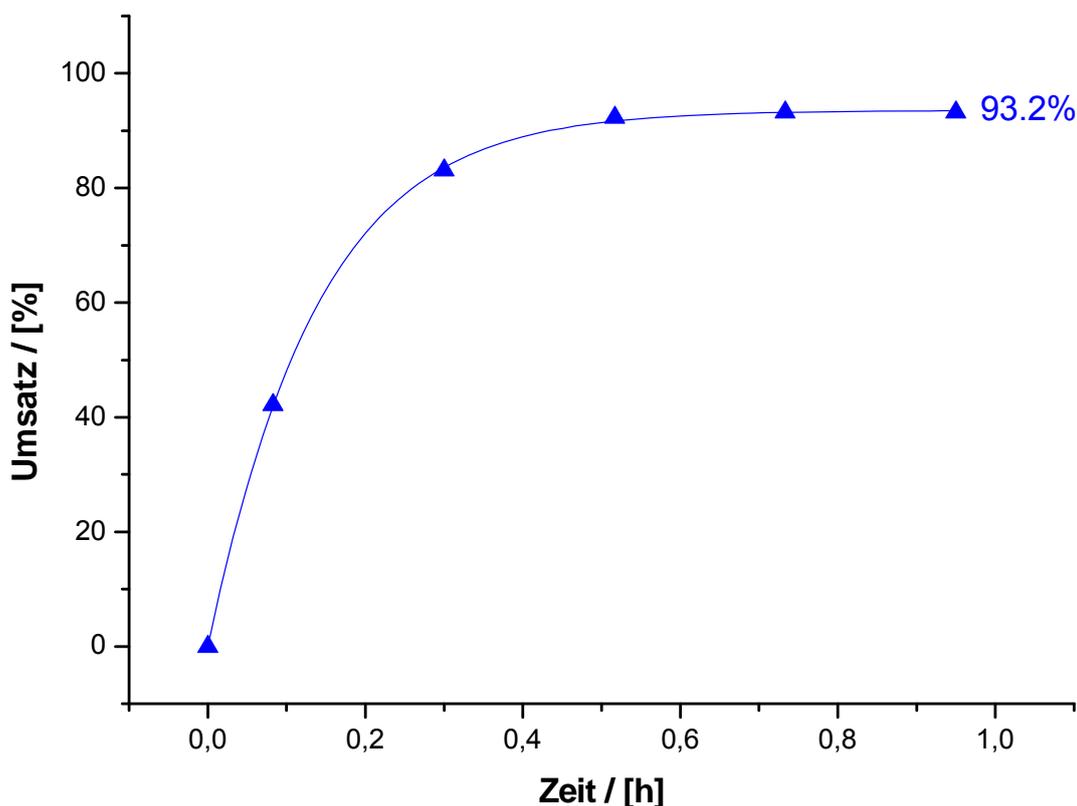


Abb. 3.2.36: Zeitlicher Verlauf der Insertionsreaktion für $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**)

Der Austausch der Phenylreste des PP_3 -Liganden gegen Cyclohexyl-Substituenten bewirkt eine immense Reaktivitäts-Steigerung des resultierenden CyPP_3 -Hyrido-Komplexes gegenüber *tert*-Butylisonitril. Wird bei $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) nach 9-tägiger Reaktionszeit lediglich eine Umsetzung von 12.3% erreicht, so ist im Falle von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) die Reaktion bei einem Umsatz von 93.2% bereits nach 44 Minuten(!) abgeschlossen.

Die erhöhte Reaktivität des CyPP_3 -Hyrido-Komplexes resultiert wahrscheinlich aus einer erleichterten Bildung einer temporären freien Koordinationsstelle durch Ausbildung eines Arm-off-Komplexes, was bereits anhand von Abb. 3.2.10 diskutiert wurde.

Um den Einfluss einer freien Koordinationsstelle am Platin-Zentrum auf die Geschwindigkeit der Insertionsreaktion zu untersuchen, wurde die Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) mit *tert*-Butylisonitril umgesetzt (Abb. 3.2.37).

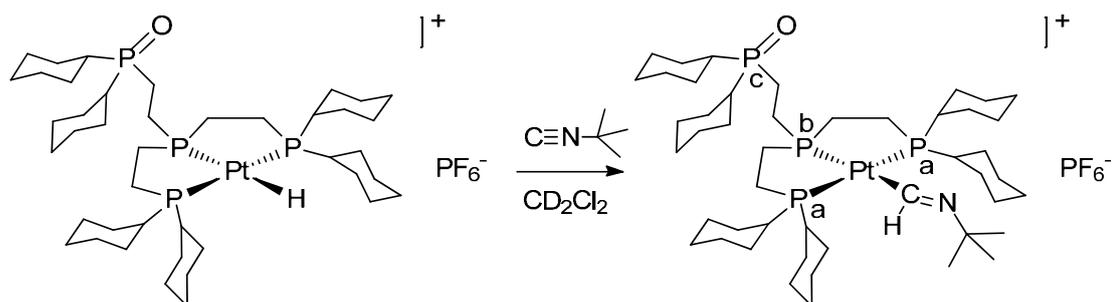


Abb. 3.2.37: Darstellung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**)

Bei dem Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) handelt es sich um einen quadratisch-planaren Komplex. Ein Angriff eines Nucleophils kann oberhalb oder unterhalb der quadratischen Ebene in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden erfolgen, weshalb diese Positionen nachfolgend als „potentielle (freie) Koordinationsstellen“ bezeichnet werden. Eine schwache Koordination des freien oxidierten Phosphan-Arms kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Eine Lösung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) wurde mit einem 10-fachen Überschuss an *tert*-Butylisonitril versetzt und nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden NMR-spektroskopisch analysiert.

Anhand des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung war eine quantitative Umsetzung des Hydrido-Komplexes feststellbar. In dem in Abb. 3.2.38 dargestellten Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum ist ein charakteristisches Signal bei $\delta = 11.40$ ppm in Form eines Dubletts vom Triplet zu beobachten, das dem Formimido-Proton des Produktes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) zugeordnet werden kann. Die Multiplizität des Signals kommt durch die Kopplung des Formimido-Protons mit dem *trans*-ständigen Phosphoratom P_b ($^3J_{\text{H,P}(b)} = 27.9$ Hz) und den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen P_a ($^3J_{\text{H,P}(a)} = 4.1$ Hz) zustande.

In dem ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.38, oben) ist eine typische Vereinfachung des Formimido-Signals zu einem Singulett zu beobachten, wobei jedoch eine schwache Residual-Kopplung zu erkennen ist, die

auf eine nicht ganz vollständige ^{31}P -Entkopplung zurückzuführen ist. Die $^2J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 70.2 Hz.

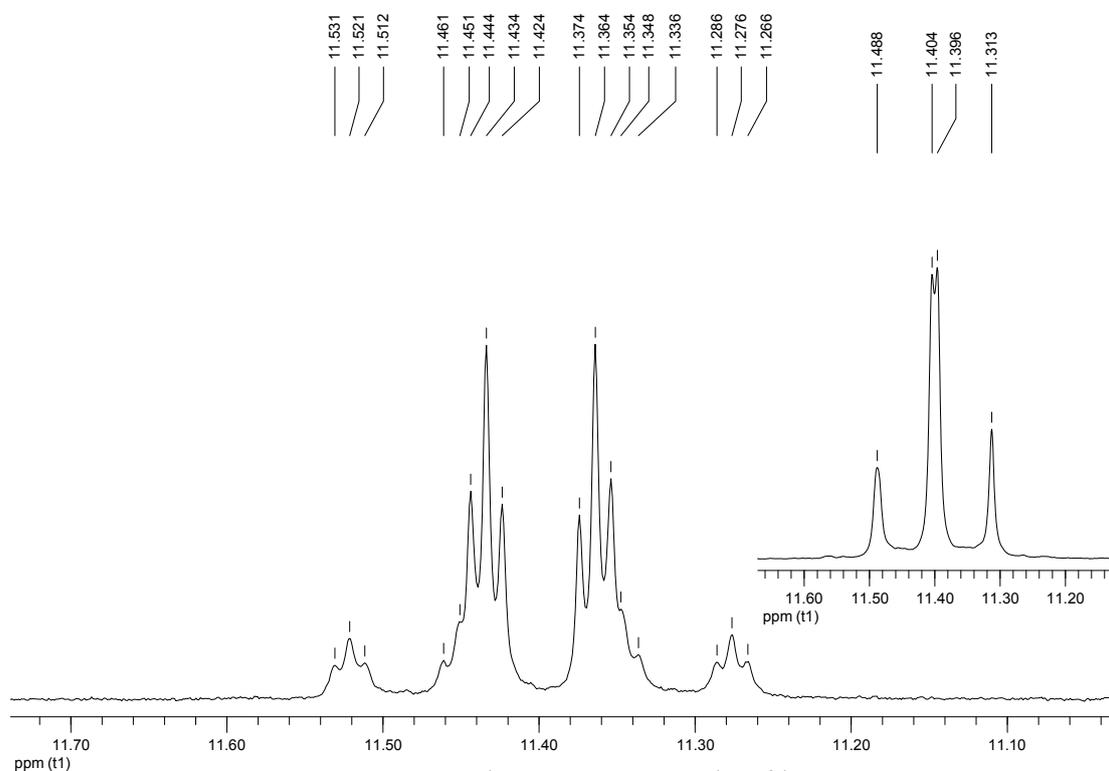


Abb. 3.2.38: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) in CD_2Cl_2

In Abb. 3.2.39 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dargestellt. Für das zum Formimido-Liganden *trans*-ständige Phosphoratom P_b ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 93.5$ ppm in Form eines Dubletts ($^3J_{\text{P,P}} = 22.2$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1380.9$ Hz) zu verzeichnen. Die einander überlagernden Signale in Form eines Singulett ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2630.3$ Hz) und eines Dubletts bei 49.2 ppm sind den *cis*-ständigen Phosphoratomen P_a und dem oxidierten Phosphoratom des freien Phosphan-Arms P_c zuzuordnen.

Anhand eines HSQC-NMR-Spektrums wurde für das Formimido-Kohlenstoffatom des Insertionsproduktes ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 181.1$ ppm erhalten.

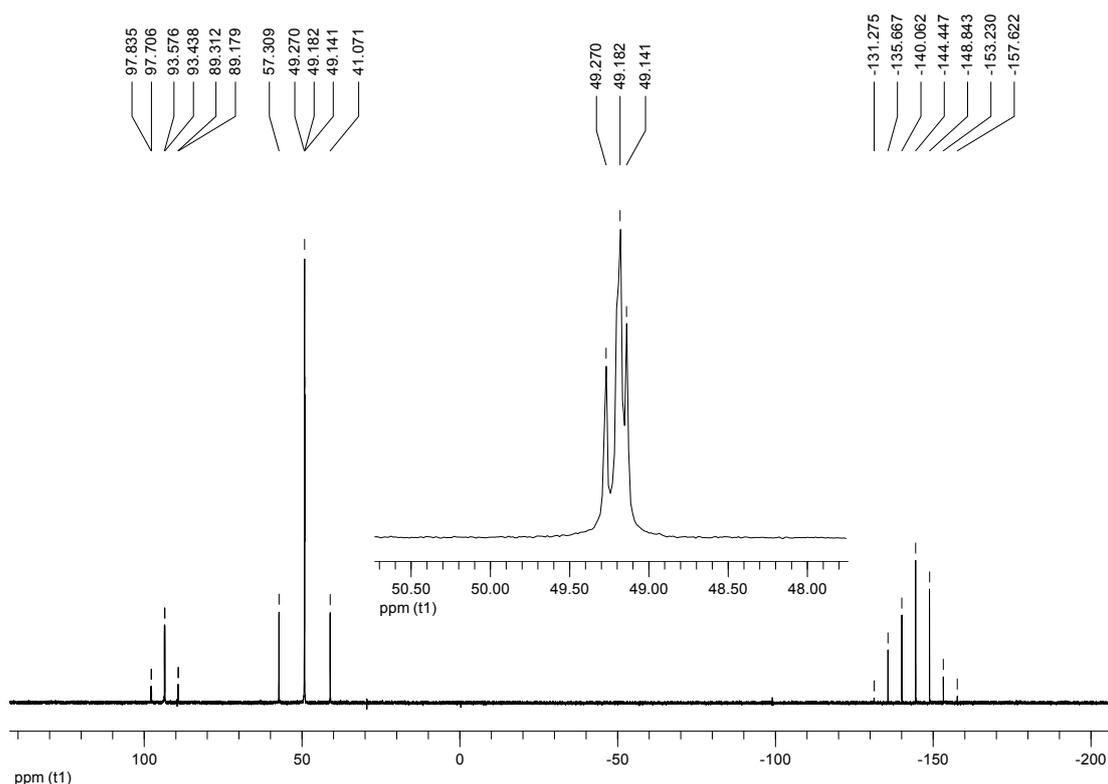


Abb. 3.2.39: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) in CD_2Cl_2

Tabelle 3.2.4: Vergleich von ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten

$[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (29)	$[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (31)
$^1\text{H-NMR}$ ($-90\text{ }^\circ\text{C}$):	$^1\text{H-NMR}$:
$\delta = 11.36$ ppm (br d)	$\delta = 11.40$ ppm (dt)
($^3J_{\text{H,P(b)}} = 27.5$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 59.5$ Hz)	($^3J_{\text{H,P(b)}} = 27.9$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 70.2$ Hz)
$^{31}\text{P-NMR}$ ($-90\text{ }^\circ\text{C}$):	$^{31}\text{P-NMR}$:
$\delta = 90.5$ ppm (d)	$\delta = 93.5$ (d)
($^3J_{\text{P,P}} = 35.1$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1385.6$ Hz);	($^3J_{\text{P,P}} = 22.2$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1380.9$ Hz)
$\delta = 48.2$ ppm (s)	$\delta = 49.2$ ppm (s)
($^1J_{\text{P,Pt}} = 2633.4$ Hz)	($^1J_{\text{P,Pt}} = 2630.3$ Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (RT):	$^{13}\text{C-NMR}$:
$\delta = 181.2$ ppm	$\delta = 181.1$ ppm

Der in Tabelle 3.2.4 angestellte Vergleich der ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**29**) und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) stützt aufgrund der großen Übereinstimmungen die für den CyPP_3 -Form-

imido-Komplex diskutierte Arm-off-Struktur (Abb. 3.2.34) bei tiefer Temperatur (-90 °C).

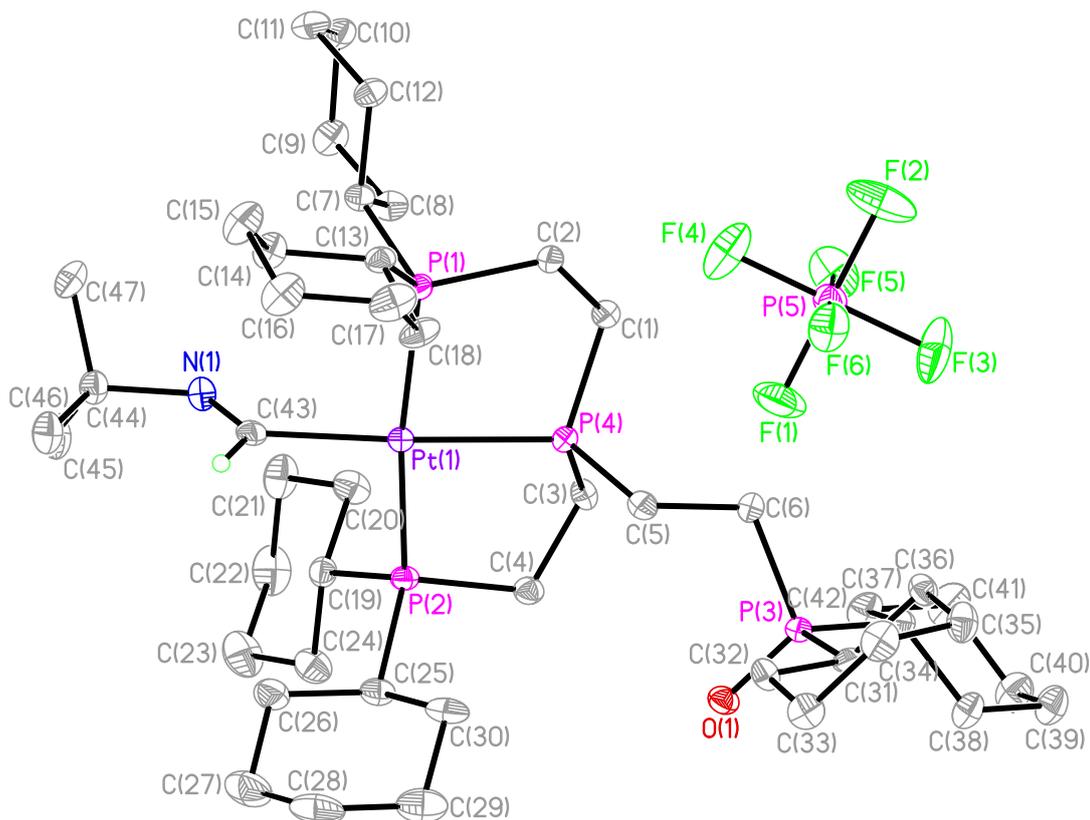
Für eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Insertionsreaktion wurde $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen mit 10 Äquivalenten *tert*-Butylisonitril versetzt. Vor der Messung des ersten ^{31}P -NMR-Spektrums lag jedoch bereits eine quantitative Umsetzung vor, was einer Reaktionszeit von weniger als 5 Minuten entspricht.

Die potentielle freie Koordinationsstelle in dem Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) bewirkt im Vergleich zum Komplex $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) eine weitere deutliche Steigerung der Reaktivität, die wahrscheinlich auf eine erleichterte Koordination des Isonitrils zurückzuführen ist.

Ferner gelang es, von dem Insertionsprodukt $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) eine Einkristallstruktur zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen und zwei PF_6^- -Anionen pro Elementarzelle. Ferner befinden sich zwei Dichlormethan- und zwei fehlgeordnete *n*-Hexan-Moleküle in der Elementarzelle.

In Abb. 3.2.40 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Das Komplex-Kation weist eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie auf, in der das zentrale Phosphoratom P(4) und der Formimido-Ligand *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Das oxidierte Phosphoratom P(3) liegt ungebunden außerhalb der Koordinationssphäre vor. Der Formimido-Ligand weist eine gewinkelte Struktur auf, wobei der Bindungswinkel C(43)-N(1)-C(44) $121.4(4)^\circ$ beträgt.

In Tabelle 3.2.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für das Insertionsprodukt aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt $2.277(1) \text{ \AA}$ und ist damit im Mittel um 0.018 \AA kürzer als die P-Pt-Bindungen der zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P(1) und P(2). Der geringfügig kürzere P-Pt-Bindungsabstand ist auf die Einbindung von P(4) in zwei verzerrte fünfgliedrige Chelatringe zurückzuführen.^[38]

Abb. 3.2.40: Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**)**Tabelle 3.2.5:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **31**

Pt(1)-P(1)	2.291(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	165.9(1)
Pt(1)-P(2)	2.298(1)	P(1)-Pt(1)-P(4)	86.2(1)
Pt(1)-P(4)	2.277(1)	P(2)-Pt(1)-P(4)	84.9(1)
Pt(1)-C(43)	2.062(4)	P(1)-Pt(1)-C(43)	93.2(1)
N(1)-C(43)	1.277(5)	P(2)-Pt(1)-C(43)	94.5(1)
N(1)-C(44)	1.494(5)	P(4)-Pt(1)-C(43)	174.0(1)

Der Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(2) weicht mit einem Wert von $165.9(1)^\circ$ deutlich von einem 180° -Winkel ab, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Diese Verzerrung in Richtung des zentralen Phosphoratoms P(4) ist ebenfalls auf das Vorliegen der beiden fünfgliedrigen Chelatringe zurückzuführen.

Der Formimido-Ligand und das zentrale Phosphoratom P(4) liegen mit einem Winkel von $174.0(1)^\circ$ näherungsweise linear zueinander vor.

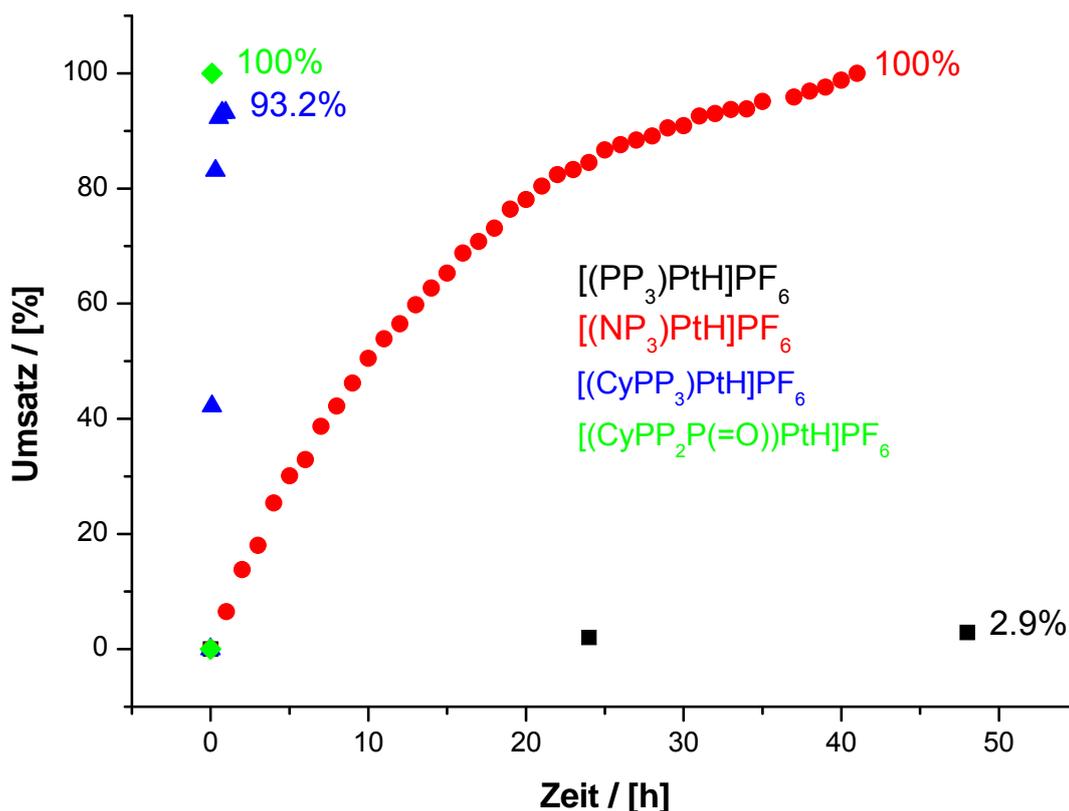


Abb. 3.2.41: Zeitlicher Verlauf der Insertionsreaktionen für die unterschiedlichen Hydrido-Platin-Komplexe

In Abb. 3.2.41 ist der zeitliche Verlauf der Isonitril-Insertionsreaktionen für die untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe vergleichend dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) die geringste Reaktivität gegenüber *tert*-Butylisonitril aufweist. Nach einer Reaktionszeit von 9 Tagen wurden lediglich 12.3% des Eduktes umgesetzt. Aus dem Austausch des zentralen Phosphoratoms im PP_3 -Liganden gegen ein Stickstoffatom resultiert eine deutliche Reaktivitäts-Steigerung. $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) wird nach 41 Stunden quantitativ zu dem entsprechenden Insertionsprodukt umgesetzt. Wie bereits anhand von Abb. 3.2.12 diskutiert wurde, kann durch Spaltung der im Vergleich zur P-Pt-Bindung schwächeren N-Pt-Bindung leichter eine temporäre freie Koordinationsstelle gebildet werden. Dies hätte eine erleichterte Koordination des Isonitrils und dadurch möglicherweise auch eine höhere Geschwindigkeit der Insertionsreaktion zur Folge. Auch die Substituenten am Ligandengerüst weisen einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit auf. Durch den Austausch der Phenyl- gegen Cyclohexyl-Reste am PP_3 -Ligandengerüst resultiert für den $CyPP_3$ -Hydrido-Komplex

$[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) eine drastisch erhöhte Reaktivität. Nach einer Reaktionszeit von nur 44 Minuten wird ein Gleichgewichtszustand bei einem Umsatz von 93.2% erreicht. Diese gegenüber dem analogen PP_3 -Komplex immense Steigerung in der Reaktivität ist wahrscheinlich, wie im Falle des NP_3 -Komplexes, auf eine erleichterte Bildung einer temporären freien Koordinationsstelle zurückzuführen. Durch repulsive sterische Wechselwirkungen der sperrigen Cyclohexylreste ist die Bildung einer Arm-off-Spezies beim CyPP_3 -im Vergleich zum PP_3 -Komplex bevorzugt (siehe *Tolman'scher Kegelwinkel*, Kapitel 3.1). Die Bedeutung einer freien Koordinationsstelle für die Insertionsreaktion wird im Falle des Hydrido-Platin-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) deutlich. Die Reaktion verläuft hier quantitativ in weniger als 5 Minuten, was anscheinend durch die potentielle freie Koordinationsstelle in dem quadratisch-planaren Hydrido-Komplex bedingt ist.

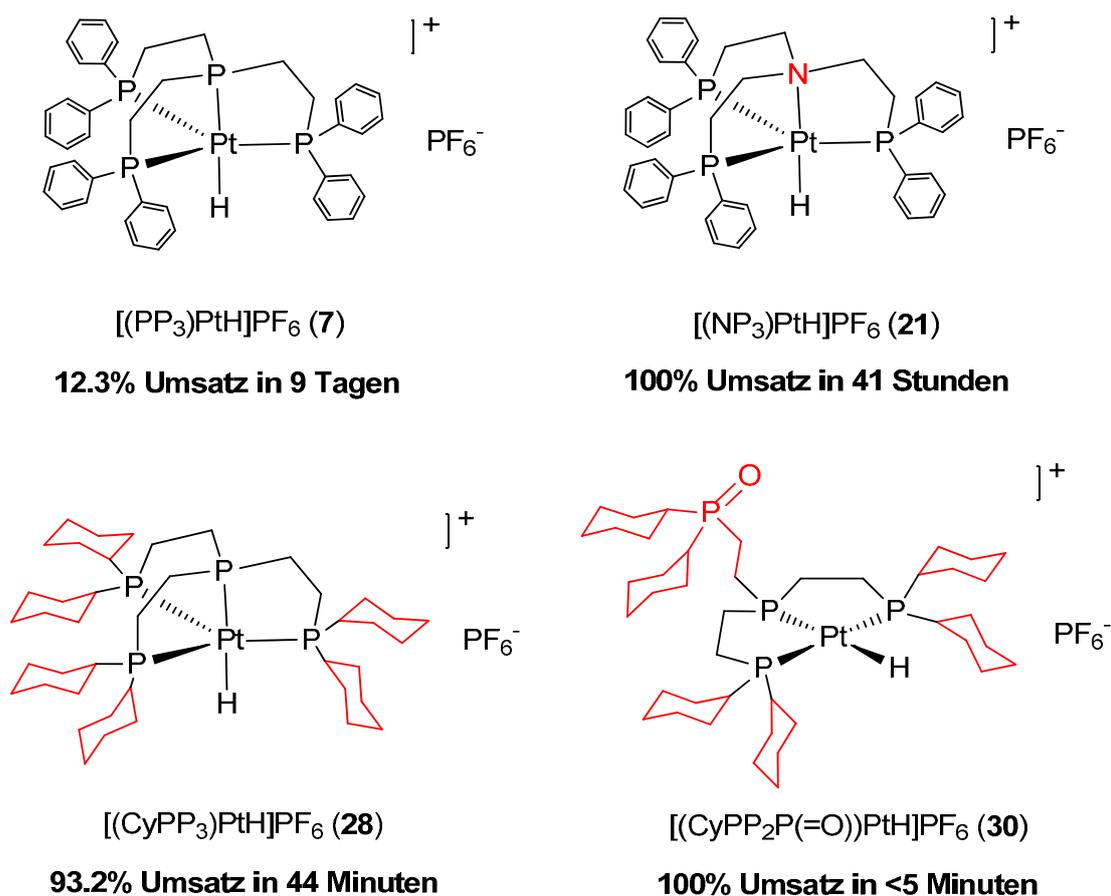


Abb. 3.2.42: Vergleich der untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber *tert*-Butylnitril

In Abb. 3.2.42 sind die untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber *tert*-Butylisonitril vergleichend dargestellt. Die Variationen am Ligandensystem sind hierbei farbig hervorgehoben.

Neben dem Einfluss, den diese Variationen auf die (temporäre) Bildung einer freien Koordinationsstelle haben, resultieren aus den Variationen auch veränderte elektronische Eigenschaften der Hydrido-Komplexe. Das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden weist in dem Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) einen schwächeren *trans*-Einfluss auf als das zentrale Phosphoratom in dem analogen PP_3 -Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**). Dies führt zu einer vergleichsweise geringeren Destabilisierung der Pt-H-Bindung in dem NP_3 -Hydrido-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) (siehe Kapitel 3.1). Auch die Variation der organischen Reste am Ligandengerüst hat einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Phosphan-Liganden. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, erhöhen die Cyclohexyl-Substituenten im Vergleich zu Phenyl-Resten die Elektronendichte an den terminalen Phosphoratomen, wodurch der σ -Donorcharakter dieser Liganden verstärkt wird. Dies sollte auch zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Platin-Zentrum führen und damit einen indirekten Einfluss auf die Pt-H-Bindung der Hydrido-Komplexe haben.

Der Einfluss, den die Variationen am Ligandensystem auf die Verfügbarkeit einer (potentiellen) freien Koordinationsstelle haben, scheint jedoch für die Reaktivität der Hydrido-Komplexe gegenüber *tert*-Butylisonitril von entscheidender Bedeutung zu sein. Dies zeigt sich insbesondere in der erheblich höheren Geschwindigkeit der Insertionsreaktion für $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) im Vergleich zu $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**).

Eine erfolgreiche Insertion von Isonitrilen in die Metall-Wasserstoff-Bindung ist in der Literatur für quadratisch-planare Hydrido-Platin-Komplexe ^[130, 131] und Hydrido-Komplexe anderer Übergangsmetalle ^[108, 113, 129] beschrieben worden.

Einer Recherche anhand des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC, Version 5.3.2) zufolge ist bisher lediglich eine Einkristallstruktur eines Formimido-Platin-Komplexes bekannt.^[132] Die erhaltenen Einkristallstrukturen

der Verbindungen **22** und **31** stellen folglich erst die zweite bzw. dritte Struktur eines Formimido-Platin-Komplexes überhaupt dar.

Es ist in der Literatur beschrieben worden, dass Isonitrile zwar ähnliche Reaktionsmuster wie Kohlenstoffmonoxid aufweisen, jedoch deutlich reaktiver sind.^[113] Dieser Reaktivitäts-Unterschied wird anhand des in der Literatur beschriebenen Komplexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$ deutlich.^[133] Wird dieser Komplex mit *tert*-Butylisonitril versetzt, kommt es ausschließlich zu einer Insertion des Isonitrils in die Fe-C-Bindung. Die Bildung einer Acyl-Spezies durch Insertion von CO wurde nicht beobachtet.

Eine befriedigende Begründung für die unterschiedliche Reaktivität von Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen konnte auch auf theoretischer Ebene nicht gegeben werden.^[134] Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten könnte eine entropische Begünstigung der Isonitril- gegenüber der CO-Insertion sein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich beim Isonitril, im Gegensatz zu dem gasförmigen Kohlenstoffmonoxid, um eine Flüssigkeit handelt, die im Vergleich einen geringeren negativen Beitrag zur Reaktionsentropie leistet.

Die Reaktivität der untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber *tert*-Butylisonitril konnte durch systematische Variation des Ligandensystems eingestellt werden, wobei sich die folgende Reihenfolge steigender Aktivität ergab: $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) < $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) < $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) < $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**). Diese Reihenfolge wurde auf das verstärkte (temporäre) Vorliegen einer freien Koordinationsstelle zurückgeführt.

Der quadratisch-planare Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) weist die höchste Reaktivität bei der Isonitril-Insertionsreaktion auf, was offensichtlich aus dem Vorliegen einer potentiellen freien Koordinationsstelle in *cis*-Position zum Hydrido-Liganden resultiert. Obwohl das *tert*-Butylisonitril als CO-Modell-Verbindung eingesetzt wurde, ist dieses Ergebnis nicht auf den Fall einer Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die Pt-H-Bindung eines Hydrido-Platin-Komplexes übertragbar. In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur Reaktion von quadratisch-planaren Hydrido-Platin-Komplexen mit Kohlenstoffmonoxid beschrieben worden, bei denen jedoch in keinem Fall ein

Formyl-Komplex erhalten wurde.^[135-140] Möglicherweise ist das Fehlen einer (potentiellen) freien Koordinationsstelle im Grundzustand, wie bereits aus den von *Wayland et al.* beschriebenen Untersuchungen gefolgert wurde (Abschnitt 3.2.2), eine Voraussetzung für eine erfolgreiche CO-Insertion. Auf diese Weise wird die Bildung eines stabilen Hydrido-Carbonyl-Komplexes vermieden.

Unter diesem Gesichtspunkt wären für die Untersuchungen zur CO-Hydrogenierung insbesondere die trigonal-bipyramidalen Hydrido-Platin-Komplexe interessant, die durch die Variation des Ligandensystems unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Die erfolgreiche Insertion des *tert*-Butylisonitrils in die Pt-H-Bindung der trigonal-bipyramidalen Komplexe zeigt deutlich, dass auch ohne eine (potentielle) freie Koordinationsstelle eine derartige Reaktion möglich ist.

Die Synthese von Formyl-Platin-Komplexen wurde in der Literatur ausschließlich durch Reduktion eines entsprechenden Carbonyl-Komplexes beschrieben.^[141-145] Diese Formyl-Komplexe zersetzten sich jedoch innerhalb kurzer Zeit zum Hydrido-Komplex und freiem Kohlenstoffmonoxid.

Es wurde daher untersucht, ob sich der PP_3 -Formyl-Platin-Komplex ebenfalls durch Reduktion des entsprechenden Carbonyl-Komplexes darstellen lässt und welche Eigenschaften diese Verbindung aufweist. Da in einem möglichen PP_3 -Formyl-Komplex in *cis*-Position zum Formyl-Liganden keine freie Koordinationsstelle vorliegt, könnte die Verbindung hinreichend stabil sein, um spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können. Zunächst galt es, den PP_3 -Carbonyl-Komplex darzustellen, der dann nachfolgend mit einem geeigneten Hydrid-Transferreagenz zum Formyl-Komplex reduziert werden sollte (Abb. 3.2.43).

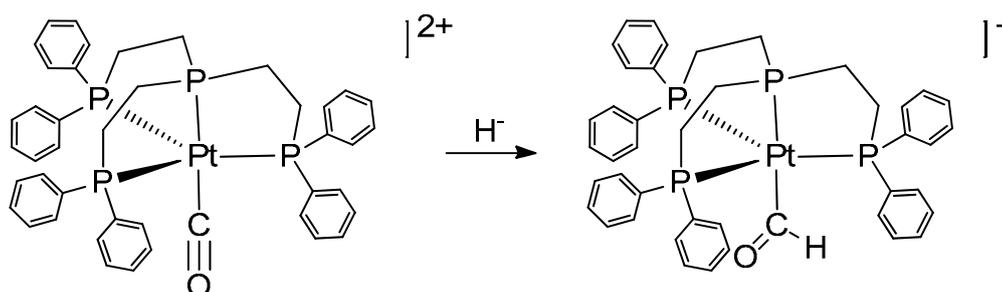


Abb. 3.2.43: Möglicher Weg zur Darstellung des PP_3 -Formyl-Komplexes

Zur Darstellung des Carbonyl-Komplexes wurde versucht, diesen in einer Liganden-Austauschreaktion aus der Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ (**1**) durch Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid zu erhalten. Unter einem CO-Druck von 1 bar konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden, was wahrscheinlich auf eine zu starke Cl-Pt-Bindung zurückzuführen ist. Erschwerend kommt hinzu, dass bei dieser Reaktion ein anionischer Ligand durch einen Neutral-Liganden aus dem kationischen Komplex verdrängt werden müsste.

Um die Spaltung einer starken Halogen-Platin-Bindung auf dem Weg zur Synthese des Carbonyl-Komplexes zu vermeiden, sollte eine halogenfreie Platin-Verbindung als Edukt verwendet werden. Die Anzahl der kommerziell zu erwerbenden halogenfreien Platin(II)-Verbindungen ist jedoch äußerst begrenzt.

Es wurde schließlich Platin(II)-acetylacetonat mit PP_3 in einem Lösungsmittel-Gemisch aus Acetonitril, Dichlormethan und Wasser umgesetzt. Um die Acetylacetonat-Gegenionen auszutauschen, wurde Magnesiumnitrat eingesetzt und abschließend ein großer Überschuss Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben. Nach einer zweitägigen Reaktionszeit wurde ein farbloser Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff konnte nur in DMSO und Nitromethan vollständig gelöst werden.

Im 1H -NMR-Spektrum des Produktes sind im Signalbereich der aliphatischen und aromatischen Protonen lediglich sehr breite Signale zu verzeichnen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.2.44) stimmt hinsichtlich der chemischen Verschiebungen und Form der Signale sowie den Kopplungskonstanten sehr gut mit dem für die Verbindung $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ in der Literatur angegebenen Spektrum überein.^[146] Die Verbindung wurde von *Aizawa et al.* durch Umsetzung der Chlorido-Verbindung $[(PP_3)PtCl]Cl$ mit Silberhexafluorophosphat dargestellt, was jedoch den Nachteil einer aufwendigen Abtrennung der Silbersalze mit sich bringt.

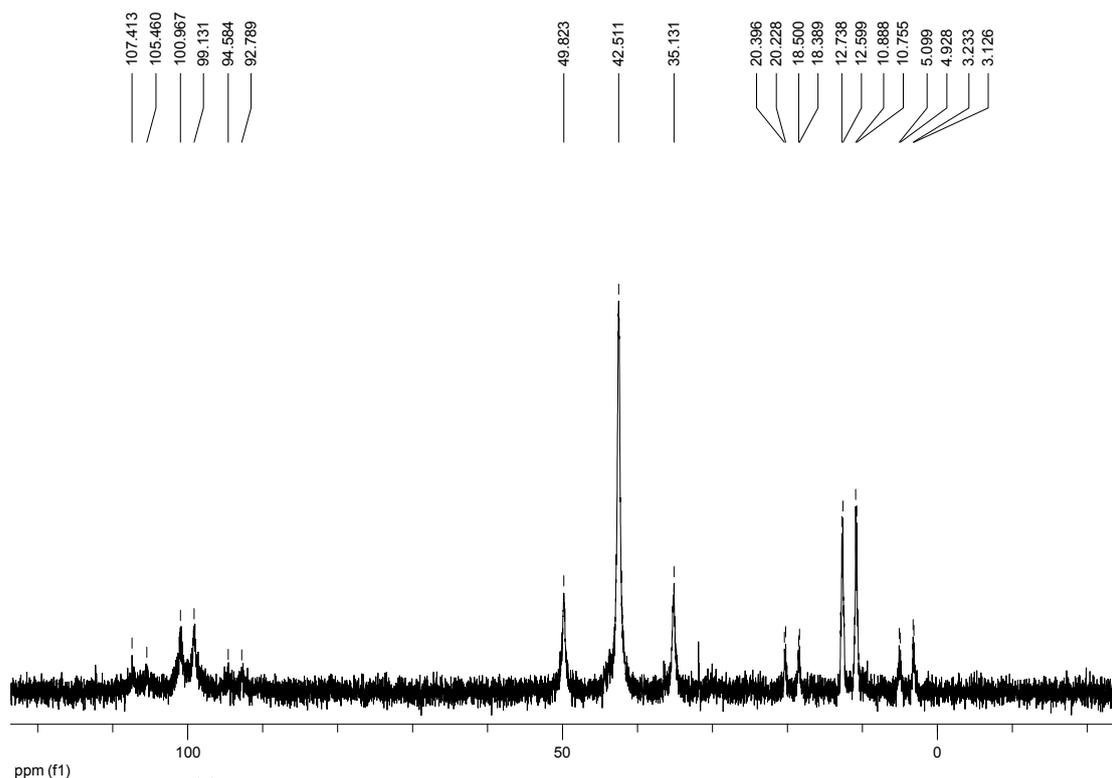


Abb. 3.2.44: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**) in Nitromethan- d_3 : Ausschnitt

Dem ^{31}P -NMR-Spektrum wurde dabei die in Abb. 3.2.45 dargestellte dimere Struktur zugeordnet, in der zwei Platin-Zentren durch jeweils einen Phosphan-Arm des PP_3 -Liganden zweifach verbrückt vorliegen. Das Platin-Zentrum weist dabei eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf.

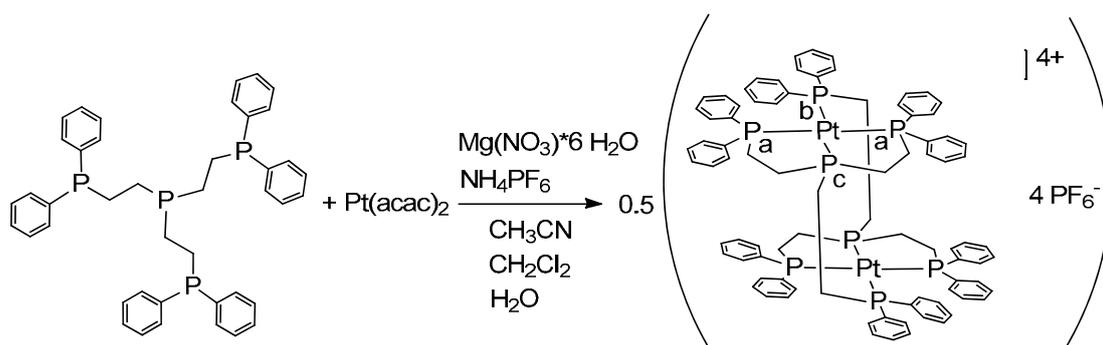


Abb. 3.2.45: Darstellung von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**)

Aus den chemischen Verschiebungen und Formen der beobachteten Signale kann die angegebene dimere Struktur des Komplex-Kations abgeleitet werden.

Die breiten Signale im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum sind möglicherweise auf ein in Lösung vorliegendes schnelles Gleichgewicht zwischen dimerer und monomerer Form zurückzuführen (Abb. 3.2.46).

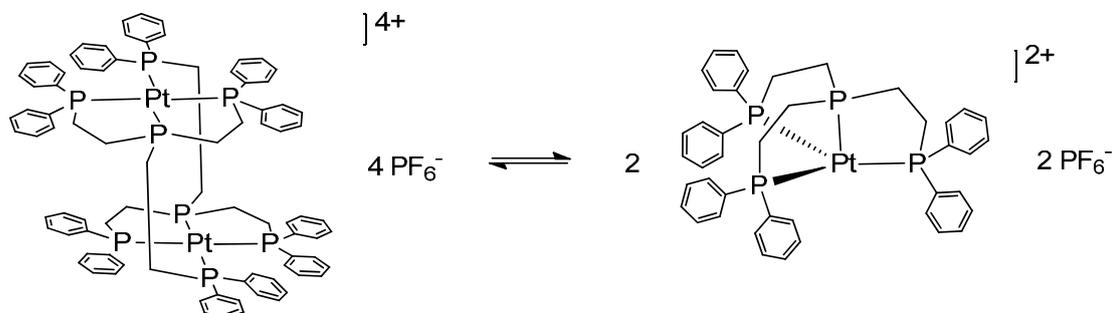


Abb. 3.2.46: Mögliches Gleichgewicht zwischen dimerer und monomerer Struktur von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**)

Darüber hinaus ist neben der angegebenen dimeren Form jedoch auch eine polymere Struktur denkbar, in der mehrere Platin-Zentren durch jeweils einen Phosphan-Arm des PP_3 -Liganden verbrückend angeordnet sind. Eine derartige Struktur wäre mit den ^{31}P -NMR-Daten ebenfalls vereinbar und ist für die analoge Palladium-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pd}](\text{BF}_4)_2$ in der Literatur postuliert worden.^[147]

Weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der exakten Struktur des Reaktionsproduktes in Lösung wurden nicht durchgeführt. Es ist jedoch festzustellen, dass das Reaktionsprodukt, das hier vereinfachend mit „ $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ “ bezeichnet wird, die angegebene Stöchiometrie aufweist, was durch eine Elementaranalyse belegt werden konnte. Die Bildung einer dimeren oder polymeren Struktur ist auf das Fehlen eines geeigneten Liganden zurückzuführen, der die Koordinationsstelle in *trans*-Position zum zentralen Phosphoratom in einem trigonal-bipyramidalen Komplex besetzen könnte.

Wird die Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**) mit Acetonitril- d_3 versetzt, bildet sich eine hellgelbe Suspension. Nach Dekantieren einer hellgelben Lösung wurde diese NMR-spektroskopisch untersucht.

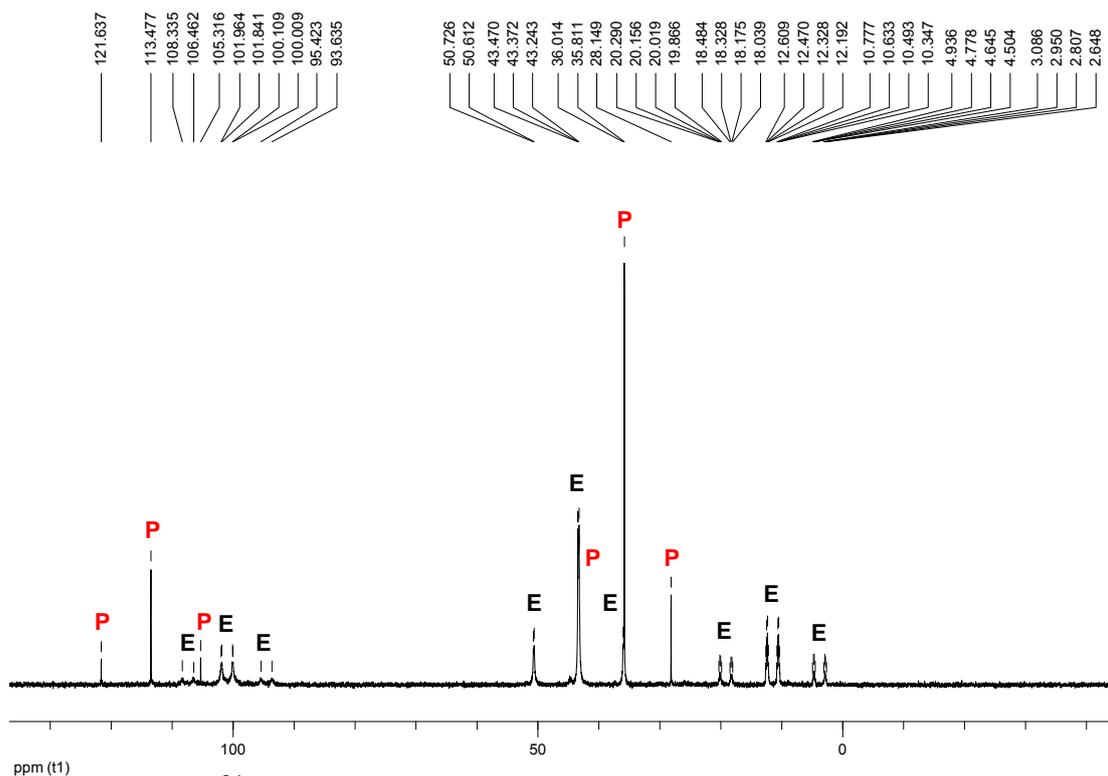


Abb. 3.2.47: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CD}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) in Acetonitril- d_3 : Ausschnitt (E: Edukt; P: Produkt)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung (Abb. 3.2.47) sind neben den Signalen des Eduktes („E“) zwei neue Signale („P“) zu beobachten, die auf die Bildung einer trigonal-bipyramidalen Spezies hindeuten. Die Signale bei $\delta = 113.5$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2643.7$ Hz) und 35.8 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2481.8$ Hz) können dem axialen Phosphor-Liganden und den äquatorialen Phosphoratomen des trigonal-bipyramidalen Acetonitril-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CD}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) zugeordnet werden.

In Lösung liegen das Edukt $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**) (82%) und das Produkt $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CD}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) (18%) in einem Gleichgewicht vor, das in Abb. 3.2.48 dargestellt ist. Acetonitril scheint ein zu schwacher Ligand zu sein, um eine quantitative Umsetzung der dimeren Verbindung zum Acetonitril-Komplex zu bewirken. Durch Entfernen des Lösungsmittels (Acetonitril- d_3) im Vakuum, wird das Gleichgewicht unter Zersetzung des Acetonitril-Komplexes vollständig auf die Seite des Eduktes verlagert.

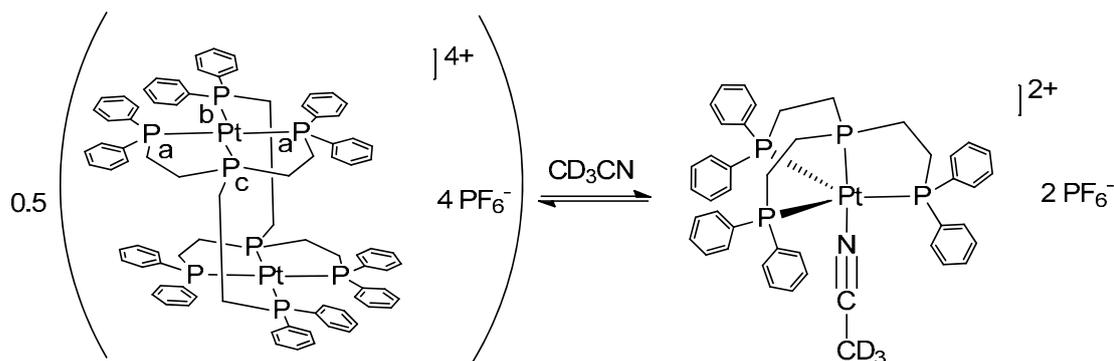


Abb. 3.2.48: Gleichgewicht zwischen der dimeren Verbindung $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) und dem Acetonitril-Komplex $[(PP_3)Pt(CD_3CN)](PF_6)_2$ (**16**)

Im Hinblick auf die angestrebte Synthese des PP_3 -Carbonyl-Platin-Komplexes wurde untersucht, ob eine vollständige Umsetzung der dimeren Verbindung $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) mit anderen Neutral-Liganden möglich ist. Hierzu wurde $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) mit 5 Äquivalenten der CO-Modell-Verbindung *tert*-Butylisonitril umgesetzt (Abb. 3.2.49). Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurde aus der anfänglichen Suspension eine Lösung, aus der das Produkt in Form eines hellgelben Feststoffs durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten wurde.

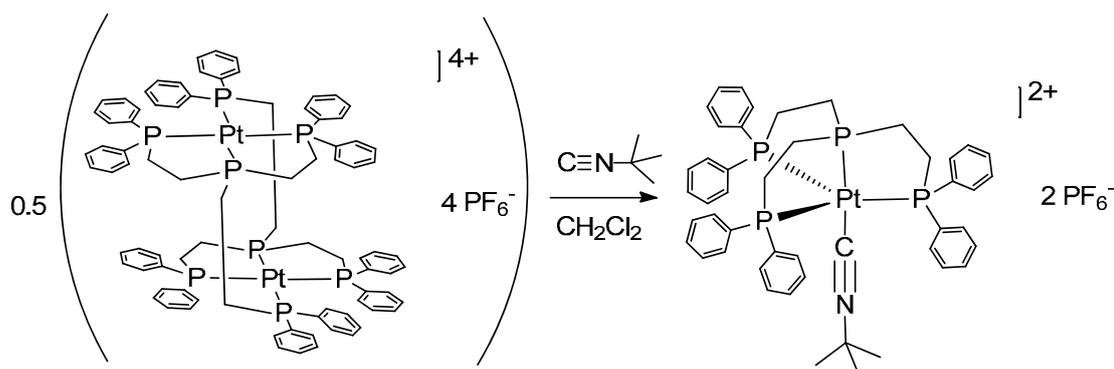


Abb. 3.2.49: Darstellung von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.2.50) sind neben einem Signal bei $\delta = -144.4$ ppm, das auf das PF_6^- -Anion zurückzuführen ist, zwei Signale bei 129.8 ppm ($^1J_{P,Pt} = 1976.2$ Hz) und 33.9 ppm ($^1J_{P,Pt} = 2356.7$ Hz) zu beobachten. Diese sind dem axialen Phosphor-Liganden und den drei äquato-

rialen Phosphoratomen des trigonal-bipyramidalen dikationischen Isonitril-Komplexes $[(PP_3)Pt(CN^tBu)]^{2+}$ zuzuordnen.

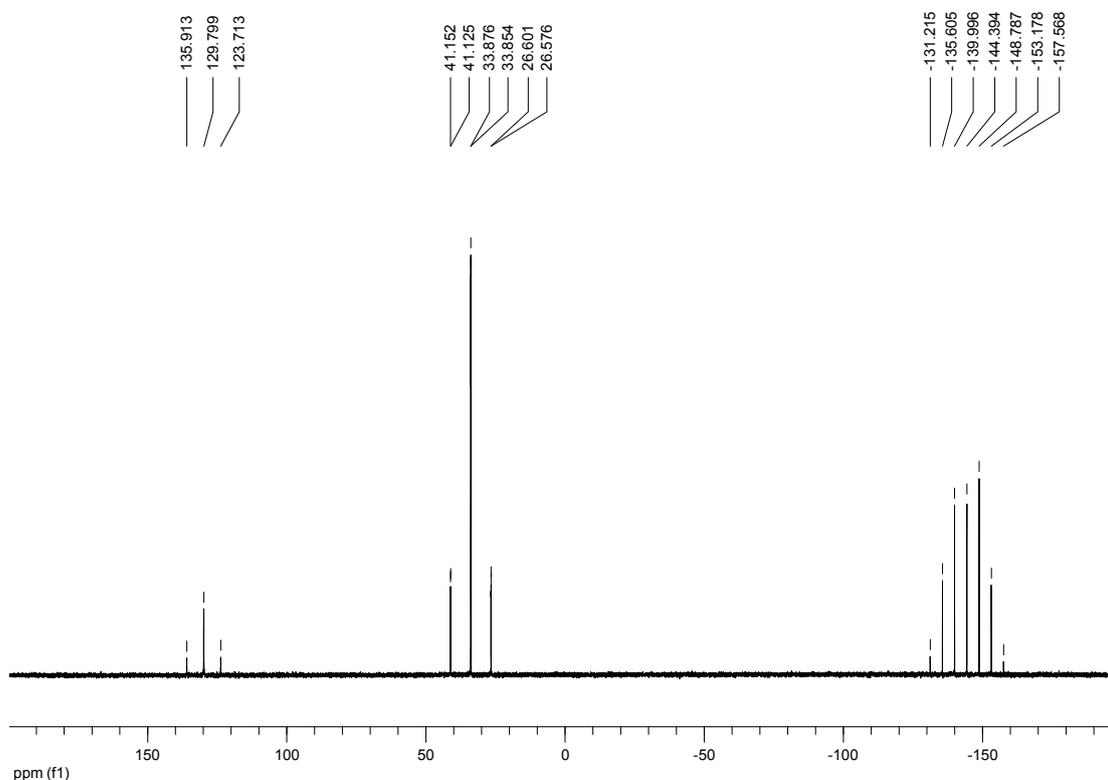


Abb. 3.2.50: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**) in CD_2Cl_2

Da im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Signale des Eduktes (**12**) zu beobachten sind, kann auf eine quantitative Bildung von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**) geschlossen werden. Im Gegensatz zu der Synthese des Acetonitril-Komplexes $[(PP_3)Pt(CD_3CN)]^{2+}$ (**16**) liegt hier kein Gleichgewicht zwischen dem dimeren Edukt-Komplex (**12**) und dem trigonal-bipyramidalen Produkt-Komplex (**15**) vor, was zeigt, dass das *tert*-Butylisonitril ein stärkerer Ligand als Acetonitril ist. Das Produkt $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**) ist auch im Hochvakuum stabil und konnte analysenrein in einer Ausbeute von 83% isoliert werden.

Ferner gelang es, Kristalle des Produktes zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/c mit vier Komplex-Kationen und acht PF_6^- -Anionen in der Elementarzelle. In Abb. 3.2.51 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt.

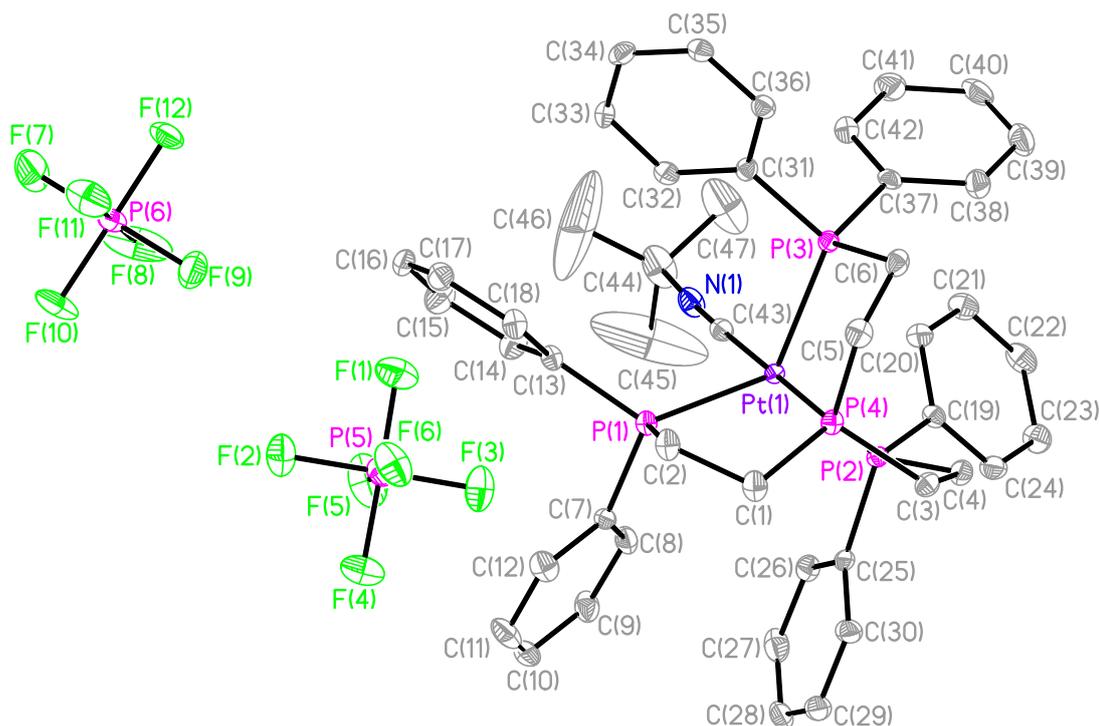


Abb. 3.2.51: Einkristallstruktur von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**)

In dem dikationischen Komplex liegt das Platin-Zentrum fünffach koordiniert in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide vor. Das zentrale Phosphoratom P(4) und der *tert*-Butylisonitril-Ligand besetzen die axialen Positionen und die drei terminalen Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) spannen die äquatoriale Ebene auf. Der Isonitril-Ligand weist eine annähernd lineare Struktur auf, wobei die Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe C(45), C(46) und C(47) fehlgeordnet sind. Neben dem dikationischen Komplex liegen zwei ungebundene Hexafluorophosphat-Anionen vor.

In Tabelle 3.2.6 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel für Verbindung **15** aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem axialen Phosphoratom P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.2690(7) Å und ist damit um durchschnittlich 0.0961 Å kürzer als die P-Pt-Bindungen der äquatorialen Phosphoratome. Dieser Unterschied in den Bindungslängen wurde bereits für andere PP_3 -Komplexe in Kapitel 3.1 beschrieben und diskutiert.

Tabelle 3.2.6: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **15**

Pt(1)-P(1)	2.3573(6)	P(1)-Pt(1)-P(2)	125.61(2)
Pt(1)-P(2)	2.3603(6)	P(1)-Pt(1)-P(3)	119.29(2)
Pt(1)-P(3)	2.3776(7)	P(1)-Pt(1)-P(4)	84.31(2)
Pt(1)-P(4)	2.2690(7)	P(2)-Pt(1)-P(3)	112.67(2)
Pt(1)-C(43)	1.993(3)	P(2)-Pt(1)-P(4)	85.51(2)
N(1)-C(43)	1.140(3)	P(3)-Pt(1)-P(4)	84.65(2)
		P(1)-Pt(1)-C(43)	94.58(7)
		P(2)-Pt(1)-C(43)	95.98(7)
		P(3)-Pt(1)-C(43)	95.01(8)
		P(4)-Pt(1)-C(43)	178.49(7)

Die Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4), P(2)-Pt(1)-P(4) und P(3)-Pt(1)-P(4) betragen 84.31(2)°, 85.51(2)° und 84.65(2)° und weichen im Mittel um 5.2% von einem 90°-Winkel ab, der für eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die Winkel P(1)-Pt(1)-P(2), P(1)-Pt(1)-P(3) und P(2)-Pt(1)-P(3) betragen 125.61(2)°, 119.29(2)° und 112.67(2)° und weichen um durchschnittlich 4.6% von einem idealen 120°-Winkel ab. Mit einem Winkel von 178.49(7)° liegen das axiale Phosphoratom P(4) und der Isonitril-Ligand annähernd linear zueinander vor.

Der Bindungsabstand des Isonitril-Kohlenstoffatoms C(43) zu dem Platin-Zentrum beträgt 1.993(3) Å und stimmt mit entsprechenden Abständen von in der Literatur beschriebenen kationischen *tert*-Butylisonitril-Platin-Komplexen gut überein. Für die Komplexe [Pt(PPh₃)₂(η^1 -CH₂C≡CPh)(CN^tBu)]⁺ und [Pt(C[^]N[^]N)(CN^tBu)]⁺ (HC[^]N[^]N: 6-Phenyl-2,2'-bipyridin) wurden C-Pt-Abstände von 1.999(17) Å^[148] und 1.936(8) Å^[149] berichtet.

Für die Verbindung [(PP₃)Pt(CN^tBu)](PF₆)₂ (**15**) ist im IR-Spektrum eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2207 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die der C≡N-Valenzschwingung des Isonitril-Liganden zuzuordnen ist. Für die kationischen *tert*-Butylisonitril-Platin-Komplexe [Pt(trpy)(CN^tBu)]²⁺ (trpy: 2,2':6',2''-Terpyridin) und

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CN}^t\text{Bu})]^+$ wurden in der Literatur entsprechende Banden bei 2244 cm^{-1} ^[150] und 2213 cm^{-1} ^[148] beschrieben.

Die Bande der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung von Komplex **15** ($\tilde{\nu} = 2207\text{ cm}^{-1}$) liegt gegenüber der entsprechenden Bande für das freie *tert*-Butylisonitril ($\tilde{\nu} = 2136\text{ cm}^{-1}$) ^[151] zu höheren Wellenzahlen hin verschoben vor. Dieses Phänomen wird in der Literatur als „nicht-klassisches“ Verhalten bezeichnet, da für neutrale oder anionische Komplexe eine Verschiebung der Bande zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wird.^[152] Für Übergangsmetalle, die nicht in einer d^0 -Elektronenkonfiguration vorliegen, ist bei Isonitril-Komplexen eine π -Rückbindung vom Metall-Zentrum zum Isonitril-Liganden zu erwarten ($\text{M}(\pi)\rightarrow\text{CNR}(\pi^*)$), die die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung schwächt und dadurch eine Verschiebung der entsprechenden IR-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen bewirkt.

Nicht-klassisches Verhalten wurde zunächst anhand von kationischen Carbonyl-Komplexen beschrieben, die daher in der Literatur als „nicht-klassische Carbonyl-Komplexe“ bezeichnet werden.^[152] Die Beobachtung, dass die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung in diesen Komplexen gegenüber freiem Kohlenstoffmonoxid nicht geschwächt wird, wird auf eine geringere π -Rückbindung ($\text{M}(\pi)\rightarrow\text{CO}(\pi^*)$) in kationischen Carbonyl-Komplexen zurückgeführt (Abb. 3.2.52). Durch die positive Ladung des Komplexes kommt es zu einer Kontraktion der d -Orbitale des Metalls, was eine verringerte Überlappung dieser Orbitale mit den π^* -Orbitalen des Carbonyl-Liganden zur Folge hat.^[152]

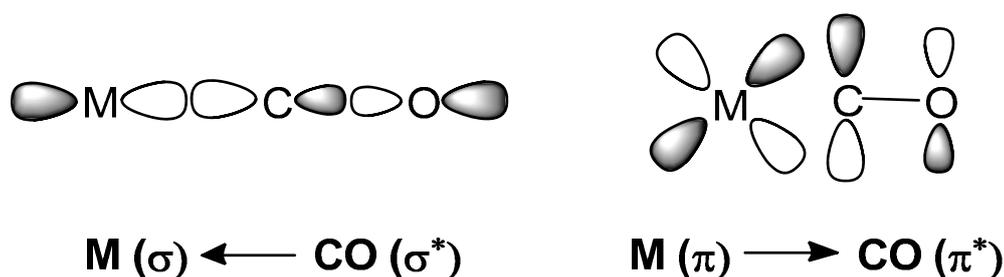


Abb. 3.2.52: σ -Donor- und π -Akzeptor-Bindung in Metall-Carbonyl-Komplexen nach *Elschenbroich* ^[152]

Die bei nicht-klassischen Carbonyl-Komplexen beobachtete Verstärkung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung und die damit einhergehende Verschiebung der IR-Bande zu

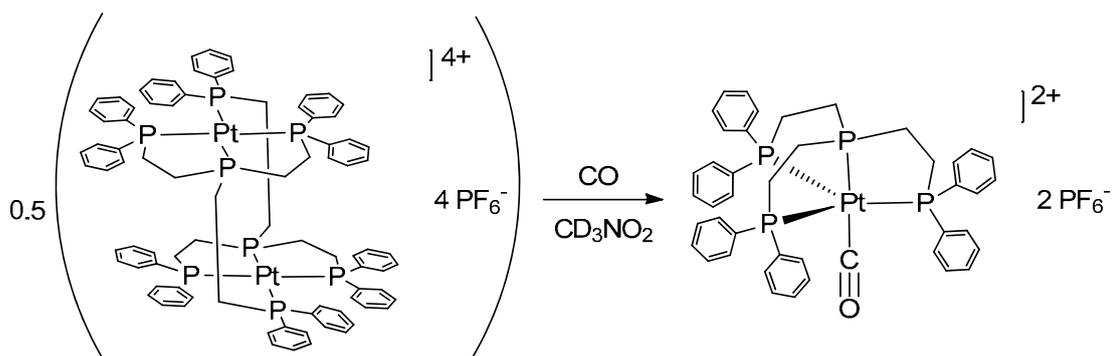
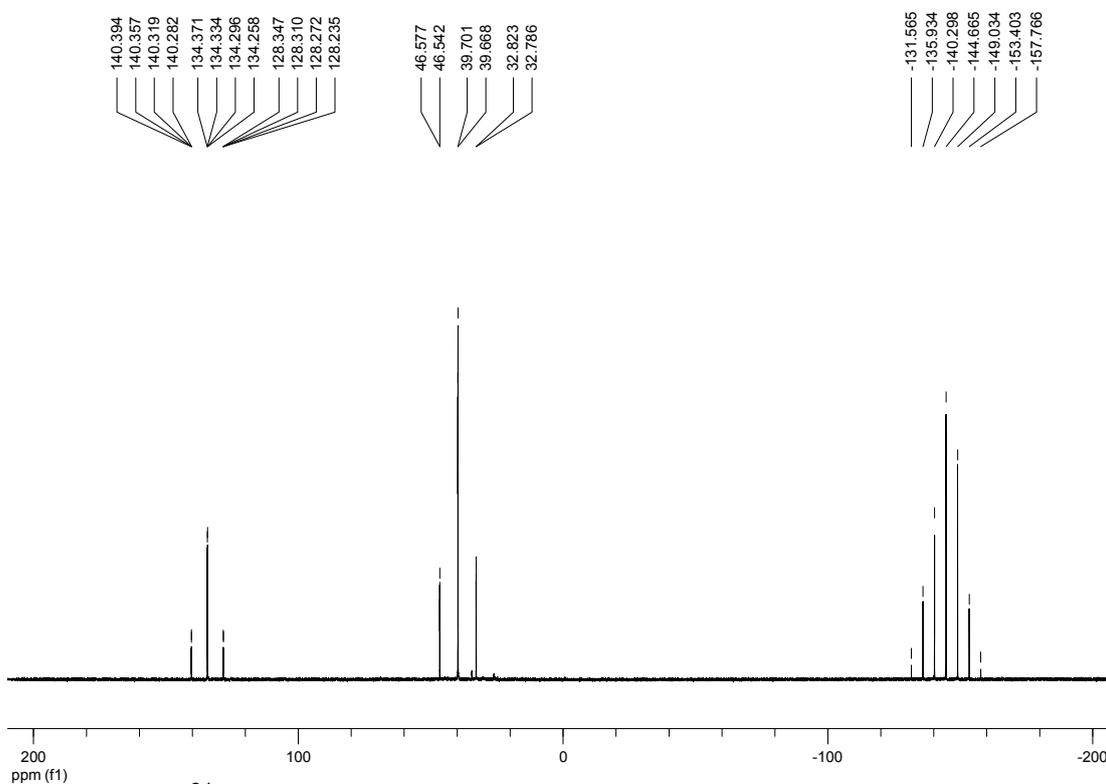
höheren Wellenzahlen können durch die Wechselwirkung des HOMOs von CO (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) mit dem Metall-Zentrum erklärt werden (Abb. 3.2.52). Da es sich bei dem HOMO um ein leicht antibindendes σ -Orbital handelt (σ^*), wird in Folge der Wechselwirkung die Antibindung geschwächt und die C=O-Bindung folglich gestärkt.^[152]

Einer alternativen Erklärung zufolge bewirkt die Koordination des Carbonyl-Liganden eine Erhöhung der positiven Partialladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom, die eine Steigerung des Kovalenzgrades der Bindungen im CO-Liganden zur Folge hat.^[152]

Die Erklärungen zum nicht-klassischen Verhalten von einigen Carbonyl-Komplexen lassen sich auch auf die Isonitril-Komplexe anwenden. Die für den Komplex $[(PP_3)Pt(CN^tBu)]^{2+}$ (**15**) beobachtete Verschiebung der IR-Bande ($\tilde{\nu}$ (CN)) zu höheren Wellenzahlen resultiert aus der positiven Ladung des dikationischen Komplexes. Diese bewirkt eine verminderte π -Rückbindung vom Platin-Zentrum auf den Isonitril-Liganden und sorgt zusätzlich für eine Stärkung der C \equiv N-Bindung.

Aus der erfolgreichen Synthese des Isonitril-Komplexes (**15**) unter Verwendung der CO-Modell-Verbindung *tert*-Butylisonitril kann geschlossen werden, dass auch eine Darstellung des entsprechenden Carbonyl-Komplexes aus dem Edukt $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) und Kohlenstoffmonoxid unter geeigneten Bedingungen möglich sein müsste.

Eine äußerst langsame Reaktion des Eduktes (**12**) unter einem CO-Druck von 1 bar wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung festgestellt. Die Reaktion wurde daher in einem Laborautoklav unter erhöhtem Druck wiederholt. Hierzu wurde eine Lösung von $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) in Nitromethan- d_3 unter Sauerstoffausschluss in einen rostfreien Stahlautoklav überführt und mit einem CO-Druck von 70 bar versetzt (Abb. 3.2.53). Nach 8-tägiger Reaktionszeit wurde der Autoklav geöffnet und die Reaktionslösung direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

Abb. 3.2.53: Darstellung von $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**)Abb. 3.2.54: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) in CD_3NO_2

In Abb. 3.2.54 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dargestellt. Anhand zweier neuer Signale im Intensitäts-Verhältnis von 3:1 ist zu erkennen, dass sich eine trigonal-bipyramidale Spezies gebildet hat. Das Signal bei $\delta = 134.3$ ppm in Form eines Quartetts ($J_{P,P} = 6.1$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 1951.4$ Hz) ist dabei dem axialen Phosphor-Liganden und das Dublett bei 39.7 ppm ($J_{P,P} = 6.1$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 2227.9$ Hz) den drei äquatorialen Phosphoratomen des Komplexes zuzuordnen.

Die Bildung eines trigonal-bipyramidalen Komplexes deutet darauf hin, dass eine Umsetzung des Eduktes $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) zu der Carbonyl-Verbindung $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) erfolgte.

In Tabelle 3.2.7 sind die ^{31}P -NMR-Daten des *tert*-Butylisonitril-Komplexes $[(PP_3)Pt(CN^tBu)]^{2+}$ (**15**) mit denen des potentiellen Carbonyl-Komplexes $[(PP_3)Pt(CO)]^{2+}$ (**13**) vergleichend aufgeführt. Da es sich bei *tert*-Butylisonitril und Kohlenstoffmonoxid um strukturell verwandte Verbindungen handelt, sind für die entsprechenden dikationischen PP_3 -Komplexe ähnliche spektroskopische Eigenschaften zu erwarten.

$[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (15) (in CD_2Cl_2)	$[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (13) (in CD_3NO_2)
$\delta = 129.8$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 1976.2$ Hz)	$\delta = 134.3$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 1951.4$ Hz)
$\delta = 33.9$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 2356.7$ Hz)	$\delta = 39.7$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 2227.9$ Hz)

Es ist eine große Ähnlichkeit der NMR-Daten bezüglich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten zu erkennen, was die Annahme stützt, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um die Carbonyl-Verbindung $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) handelt. Insbesondere die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungen der axialen Phosphoratome, die charakteristisch für den zweiten axialen Liganden sind, weisen mit Werten von 1976.2 Hz und 1951.4 Hz eine hohe Übereinstimmung auf.

Im 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind im Bereich der aliphatischen und aromatischen Protonen breite Signale geringer Intensität zu erkennen, die mit den scharfen Signalen des trigonal-bipyramidalen Komplexes überlagert vorliegen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass noch geringe Mengen des Eduktes $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) vorhanden sind, das mit dem Produkt $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) in einem Gleichgewicht vorliegen könnte.

Ein ähnliches Gleichgewicht wurde für den analogen Nickel-Komplex $[(PP_3)Ni(CO)]^{2+}$ in der Literatur beschrieben.^[153]

Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Verbindung $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) unter einer Stickstoff-Atmosphäre instabil ist, und sich unter Abspaltung von CO zum Edukt (**12**) zersetzt. Die NMR-spektroskopische Beobachtung geringer Mengen an Edukt könnte folglich auch auf eine bereits erfolgte anteilige Zersetzung des Carbonyl-Komplexes hindeuten.

Die Reaktionslösung wurde des Weiteren IR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2095 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die der C≡O-Valenzschwingung des Carbonyl-Komplexes $[(PP_3)Pt(CO)]^{2+}$ (**13**) zugeordnet werden kann. Diese IR-Bande liegt gegenüber der entsprechenden Bande in freiem Kohlenstoffmonoxid ($\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben vor.^[152] Dies ist indikativ für eine leichte Destabilisierung der C≡O-Bindung im Carbonyl-Komplex, was auf eine π -Rückbindung vom Platin-Zentrum auf den Carbonyl-Liganden hindeutet ($M(\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$). Der Komplex $[(PP_3)Pt(CO)]^{2+}$ (**13**) ist folglich eher der Gruppe der „klassischen“ Carbonyl-Komplexe zuzuordnen.

Diese Beobachtung ist unerwartet, da im entsprechenden Isonitril-Komplex $[(PP_3)Pt(CN^tBu)]^{2+}$ (**15**) „nicht-klassisches“ Verhalten unter Verstärkung der C≡N-Bindung vorliegt. Eine Verschiebung der IR-Bande ($\tilde{\nu}(\text{CO})$) zu niedrigeren Wellenzahlen wurde auch für andere Literatur-bekannt kationische Platin-Carbonyl-Komplexe beschrieben. Für die Komplexe $[Pt(\text{triphos})(CO)]^{2+}$ (triphos: Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)phenylphosphan),^[57] *trans*- $[Pt(PMe_3)_2Cl(CO)]^+$ ^[154] und $[Pt(P-C)(PPh_3)(CO)]^+$ (P-C: tBu_2PCMe_2CH_2)^[155] wurden Werte für $\tilde{\nu}(\text{CO})$ von 2110 cm^{-1} , 2115 cm^{-1} und 2085 cm^{-1} berichtet. Die für den Carbonyl-Komplex $[(PP_3)Pt(CO)]^{2+}$ (**13**) beobachtete Schwächung der C≡O-Bindung deutet darauf hin, dass auch eine π -Rückbindung vorliegt ($M(\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$), deren Einfluss im Schwingungsspektrum eine σ -Hinbindung überwiegt. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Isonitril-Komplex $[(PP_3)Pt(CN^tBu)]^{2+}$ (**15**) und ist darauf zurückzuführen, dass Isonitrile, im Vergleich zu CO, schwächere π -Akzeptoreigenschaften aufweisen,^[152] da die π^* -(Akzeptor)Orbitale im Vergleich energetisch höher liegen.^[156]

Durch Reduktion der dargestellten Carbonyl-Verbindung $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) wurde nun versucht, den analogen Formyl-PP₃-Komplex zu erhalten (Abb. 3.2.55).

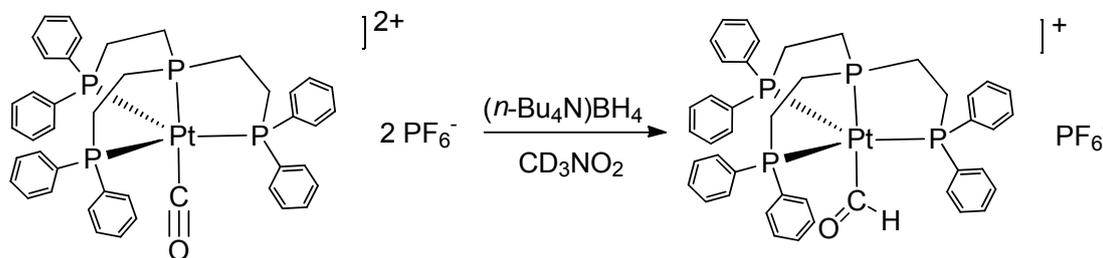


Abb. 3.2.55: Darstellung von $[(PP_3)Pt(C(O)H)]PF_6$ (**14**)

Hierzu wurde eine Lösung von $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (**13**) in Nitromethan-d₃, unmittelbar nach der Entnahme aus dem Laborautoklav, auf -30 °C abgekühlt und mit einer Lösung von 1.3 Äquivalenten Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid in Nitromethan-d₃ versetzt. Die Reaktionslösung wurde direkt NMR-spektroskopisch bei -25 °C untersucht.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 3.2.56, unten) ist bei $\delta = 16.14$ ppm ein charakteristisches Signal in Form eines Dubletts vom Quartett (³J_{H,P(ax)} = 60.0 Hz, ³J_{H,P(eq)} = 12.1 Hz) zu erkennen, das auf die Bildung des trigonal-bipyramidalen Formyl-PP₃-Komplexes $[(PP_3)Pt(C(O)H)]^+$ (**14**) hindeutet.

Die chemische Verschiebung des Formyl-Signals liegt mit 16.14 ppm in dem für Formyl-Platin-Komplexe typischen Bereich von etwa 13-19 ppm.^[141-145] Ferner ist im ¹H-NMR-Spektrum zu erahnen, dass die ¹⁹⁵Pt-Satelliten des Formyl-Signals mit dem Hauptsignal überlagert vorliegen. Dies konnte durch die Messung eines ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrums bestätigt werden (Abb. 3.2.56, oben), in dem eine Vereinfachung des Dubletts vom Quartett zu einem Singulett zu erkennen ist. Durch die ³¹P-Entkopplung sind die ¹⁹⁵Pt-Satelliten des Formyl-Signals erkennbar und eine ²J_{H,Pt}-Kopplungskonstante von 42.8 Hz bestimmbar.

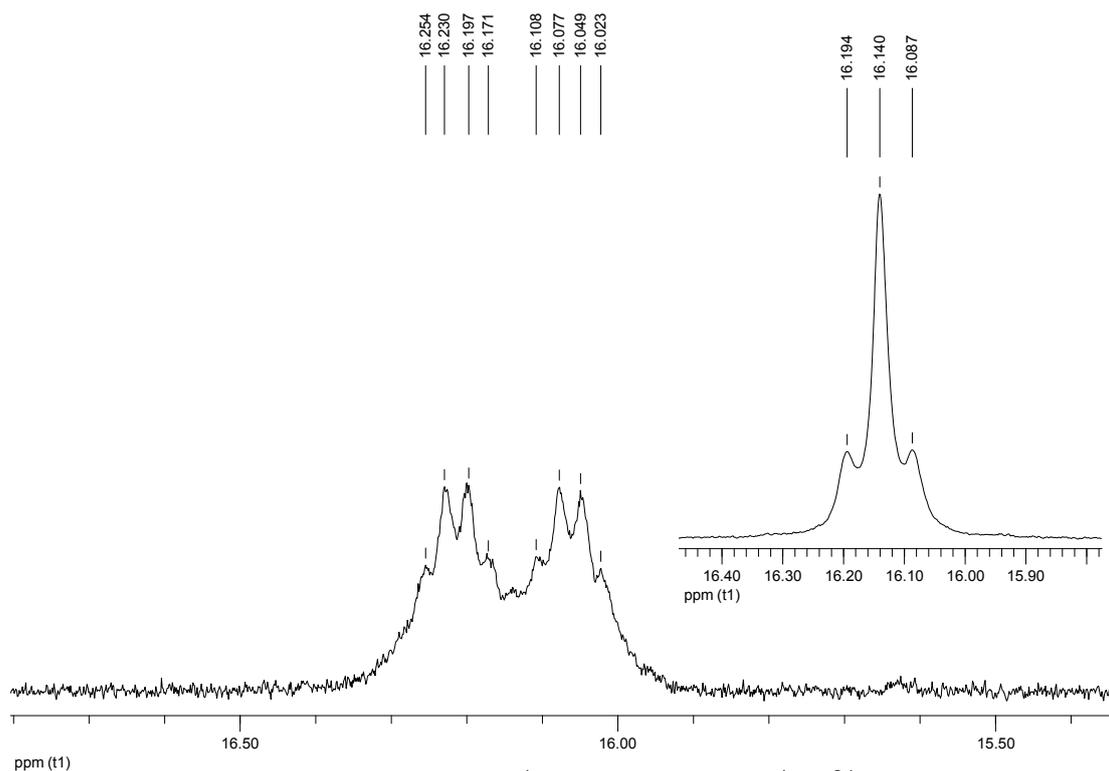


Abb. 3.2.56: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]\text{PF}_6$ (**14**) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_3NO_2

Neben dem Formyl-Signal ist im ^1H -NMR-Spektrum bei -8.28 ppm ein intensitätsschwaches Signal in Form eines Dubletts vom Quartett zu erkennen, das dem Hydrido-Liganden des Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) zuzuordnen ist. Bei dem Hydrido-Komplex handelt es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt des Formyl-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**).

Mit Hilfe eines HSQC-NMR-Spektrums wurde ein Signal bei $\delta = 225.7\text{ ppm}$ ermittelt, das dem Carbonyl-Kohlenstoffatom des Formyl-Liganden ($\text{C}(\text{O})\text{H}$) zugeordnet werden kann (Abb. 3.2.57).

Die chemische Verschiebung von 225.7 ppm ist charakteristisch für ein Formyl-Kohlenstoffatom und liegt in dem für Formyl-Platin-Komplexe typischen Bereich von etwa $220\text{-}290\text{ ppm}$.^[141-145]

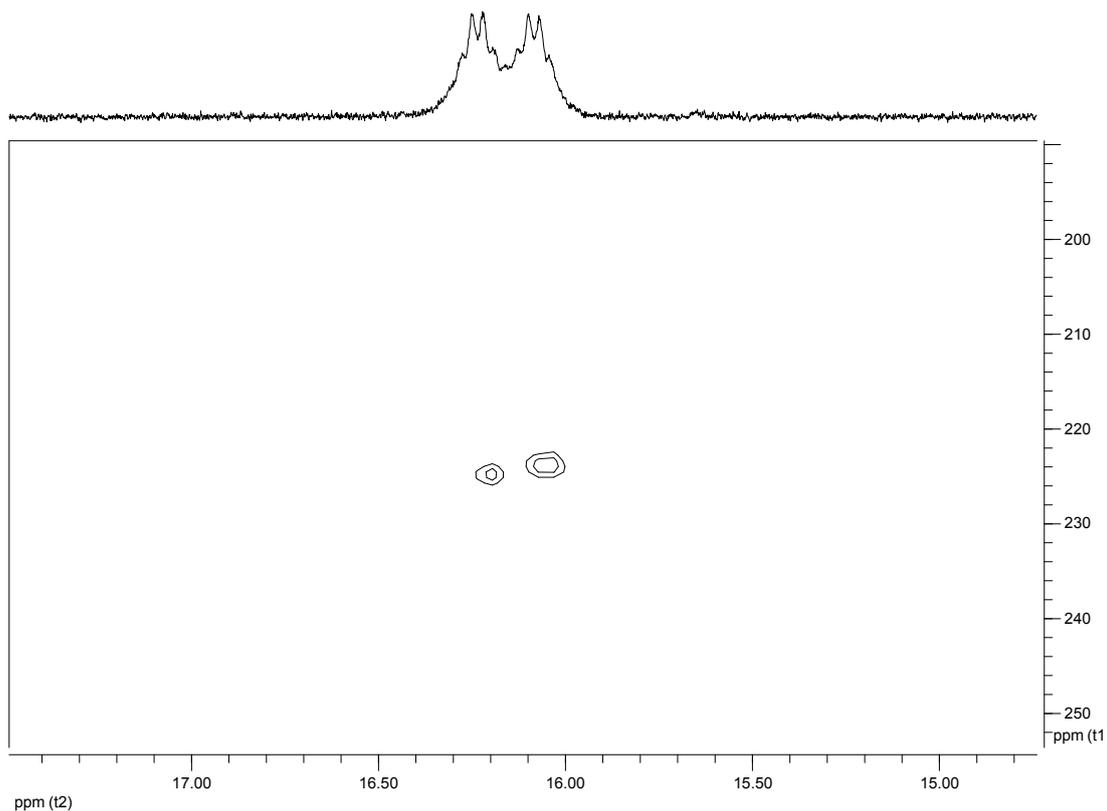


Abb. 3.2.57: HSQC-NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(C(O)H)]PF_6$ (**14**) bei $-25^\circ C$ in CD_3NO_2 : Ausschnitt

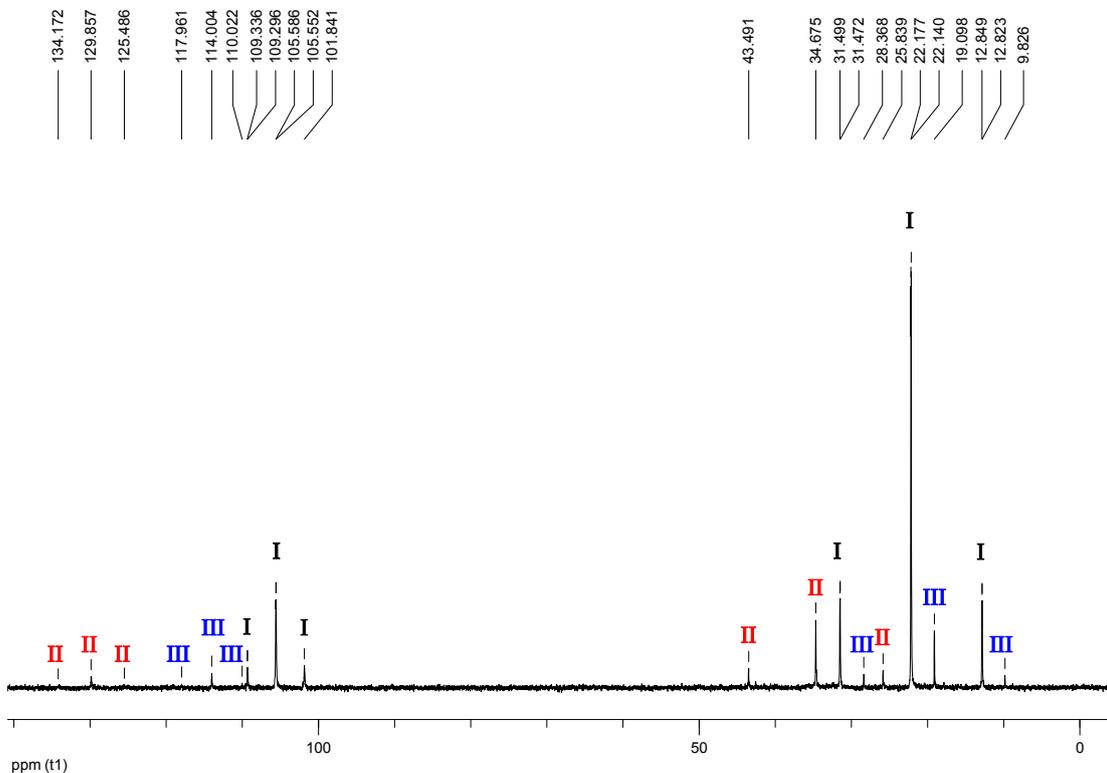


Abb. 3.2.58: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(C(O)H)]PF_6$ (**14**) bei $-25^\circ C$ in CD_3NO_2 : Ausschnitt

In dem in Abb. 3.2.58 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind Signale von drei verschiedenen trigonal-bipyramidalen Komplexen zu erkennen. Die intensivsten Signale (I) bei $\delta = 105.6$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1210.8$ Hz) und 22.2 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3020.8$ Hz) sind dem axialen Phosphor-Liganden und den äquatorialen Phosphoratomen des Formyl-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**) zuzuordnen. Die mit „II“ gekennzeichneten Signale bei 129.9 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1407.0$ Hz) und 34.7 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2859.2$ Hz) resultieren aus der bereits erwähnten Bildung des Hydrido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**). Die Signale bei 114.0 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1285.9$ Hz) und 19.1 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3003.3$ Hz) sind auf den axialen Phosphor-Liganden und die äquatorialen Phosphoratome einer weiteren trigonal-bipyramidalen Spezies (III) zurückzuführen. Es gelang jedoch nicht, diese Signale einer Verbindung zuzuordnen. Durch Integration der Signale wurde ermittelt, dass sich das Produkt-Gemisch aus 80% $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**), 13% $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) und 7% der nicht identifizierten Verbindung zusammensetzt.

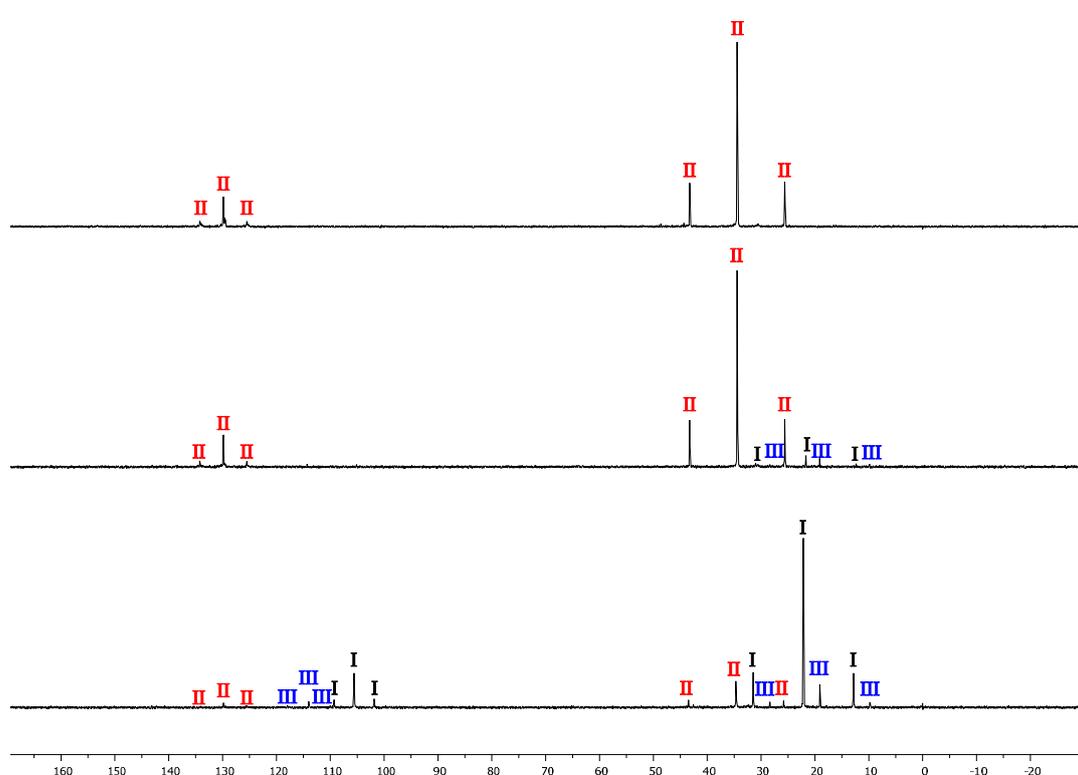


Abb. 3.2.59: ^{31}P -NMR-Spektren zum Zeitpunkt $t = 0$ h (unten, -25 °C), $t = 1.5$ h (Mitte, RT), $t = 6.5$ h (oben, RT) von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]\text{PF}_6$ (**14**)

Die Reaktionslösung wurde zusätzlich 1.5 und 6.5 Stunden nach der Zugabe des Borhydrids NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur untersucht. In Abb. 3.2.59 sind die ^{31}P -NMR-Spektren zu den unterschiedlichen Zeitpunkten vergleichend dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich im zeitlichen Verlauf der Reaktion der Formyl-Komplex (I), der das Hauptprodukt bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zum Zeitpunkt $t=0\text{ h}$ darstellt, zersetzt und bei $t=6.5\text{ h}$ nicht mehr zu detektieren ist. Auch bei der unbekanntem Verbindung (III) kommt es bis zum Zeitpunkt $t=6.5\text{ h}$ zu einer vollständigen Zersetzung. Die Signale des Hydrido-Komplexes (II) nehmen im zeitlichen Verlauf an Intensität zu, wobei nach 6.5 Stunden nur noch der Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (7) in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgern, dass sich sowohl der Formyl-Komplex als auch die unbekanntem Verbindung innerhalb kurzer Zeit quantitativ zu dem entsprechenden Hydrido-Komplex zersetzen. Die Zersetzung eines Formyl-Komplexes zum Hydrido-Komplex unter Abspaltung von CO ist auch für andere Platin-Formyl-Komplexe in der Literatur beschrieben worden.^[141-145]

Der Formyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (14) konnte durch Reduktion des Carbonyl-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})]^{2+}$ (13) unter Verwendung eines Borhydrids synthetisiert und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Aus der Zersetzung des Formyl-Komplexes zum Hydrido-Komplex unter Eliminierung von CO lässt sich durch das „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ folgern, dass auch die umkehrte Reaktion, die Bildung des Formyl-Komplexes durch CO-Insertion, möglich sein müsste. Es gilt daher, geeignete Reaktionsparameter für eine Insertion von CO in die Pt-H-Bindung zu ermitteln.

Um die geeigneten Reaktionsbedingungen für eine mögliche CO-Insertion bei PP_3 - bzw. NP_3 -Platin-Komplexen zu untersuchen, wurden die entsprechenden Methyl-Komplexe als Modell-Verbindungen verwendet.

Alkyl-Übergangsmetall-Komplexe stellen in der Literatur etablierte Modelle zur Untersuchung von CO-Insertionsreaktionen dar.^[107, 111, 116] Eine (migratorische) Insertion von Kohlenstoffmonoxid in Metall-Kohlenstoff-Bindungen

erfolgt deutlich leichter als eine Insertion in Metall-Wasserstoff-Bindungen. Dies konnten *Bercaw et al.* anhand des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{ZrH}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)]$ experimentell zeigen, wobei der Komplex in einer CO-Atmosphäre ausschließlich zu dem Acyl-Komplex $[\text{Cp}^*\text{ZrH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHMe}_2)]$, nicht jedoch zum Formyl-Komplex, reagierte.^[107] Als Ursache für die Bevorzugung einer CO-Insertion in M-C-Bindungen gegenüber M-H-Bindungen wurden die unterschiedlichen Bindungsenergien angeführt.^[116, 157] Metall-Wasserstoff-Bindungen sind in der Regel stabiler als Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Diese auf der Thermodynamik der Reaktion basierende Begründung wurde mit Hilfe von theoretischen Methoden bestätigt.^[158] Kinetisch ist die Bildung eines Formyl-Komplexes gegenüber einem Acyl-Komplex bevorzugt.^[134, 158] Die vergleichsweise höhere Aktivierungsbarriere für die CO-Insertion in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung ist dadurch begründet, dass die M-C-Bindung stärker gerichtet ist als die M-H-Bindung.^[158] Obwohl die Bildung eines Formyl-Komplexes gegenüber einem Acyl-Komplex kinetisch bevorzugt ist, werden in der Praxis fast ausnahmslos lediglich Acyl-Komplexe erhalten.

Die Synthese der Methyl-Verbindungen $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) und $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) erfolgte in Anlehnung an die von *Ghildardi et al.* beschriebene Synthese der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$.^[159]

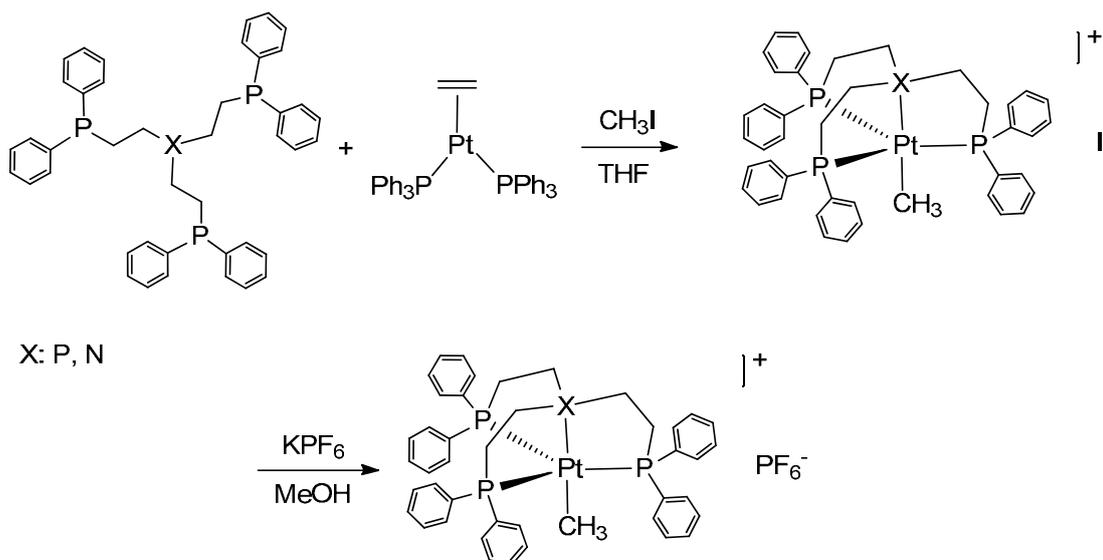


Abb. 3.2.60: Darstellung von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) und $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**)

Die Pt(0)-Verbindung Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin wurde mit einer stöchiometrischen Menge des PP_3 - bzw. NP_3 -Liganden versetzt. Durch Zugabe eines Überschusses an Methyljodid wurde die Verbindung $[(\text{XP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (X: P, N) erhalten, die in einer nachfolgenden Anionen-Austauschreaktion in $[(\text{XP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ überführt wurde (Abb. 3.2.60).

Die Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) wurde analysenrein in einer Gesamtausbeute (über beide Synthesestufen) von 38% erhalten.

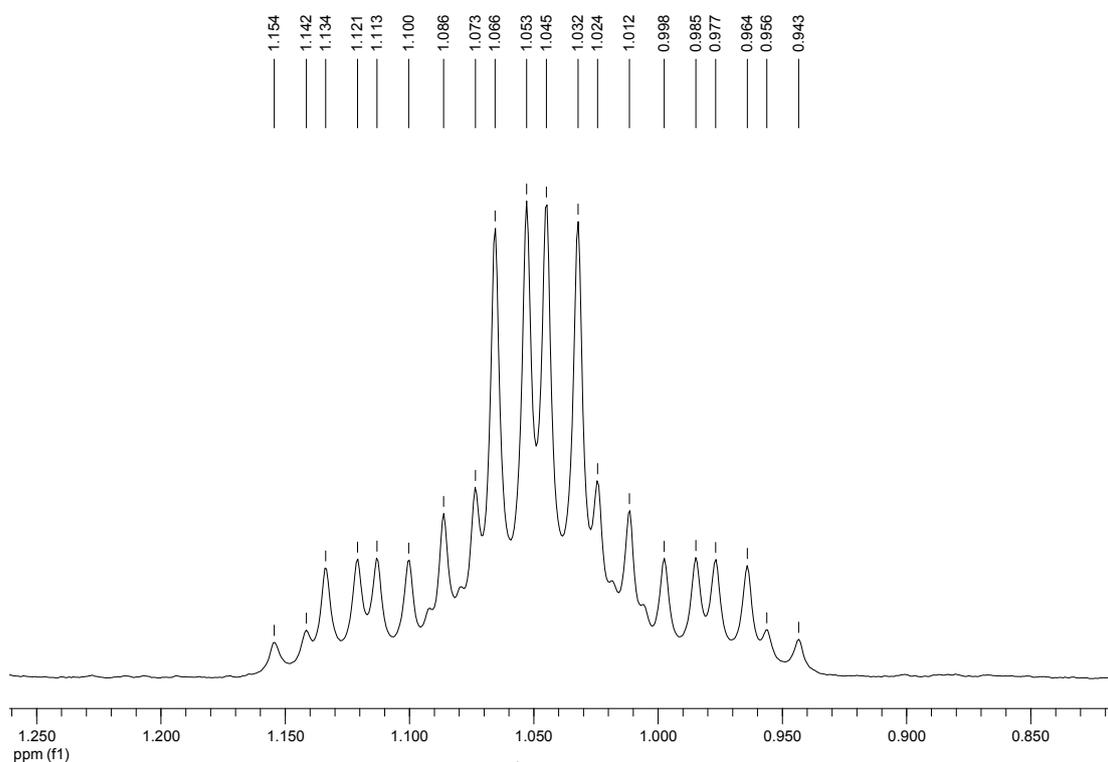


Abb. 3.2.61: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) in CD_2Cl_2

Im ^1H -NMR-Spektrum der PP_3 -Methyl-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) ist neben den Signalen der aromatischen Protonen im Bereich von $\delta = 7.34$ - 7.11 ppm und den Signalen der Ethylen-Protonen bei 2.60 - 2.27 ppm ein charakteristisches Signal bei 1.05 ppm in Form eines überlagerten Dubletts vom Quartett zu erkennen (Abb. 3.2.61). Das Signal ist dem Methyl-Liganden des Komplexes **11** zuzuordnen, wobei die Multiplizität des Signals durch die Kopplung mit dem axialen Phosphor-Liganden ($^3J_{\text{H,P(ax)}} = 5.1$ Hz) und den drei äquatorialen Phosphoratomen ($^3J_{\text{H,P(eq)}} = 8.3$ Hz) zustande kommt. Darüber

hinaus sind ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen ($^2J_{\text{H,Pt}} = 54.5 \text{ Hz}$), die mit dem Hauptsignal leicht überlagert vorliegen.

Der Methyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ ist bereits von *Peringer et al.* auf einem anderen Syntheseweg dargestellt worden.^[160] Die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten des Methyl-Signals stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten sehr gut überein ($\delta = 1.01 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{H,P(ax)}} = 5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,P(eq)}} = 8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H,Pt}} = 54.3 \text{ Hz}$).

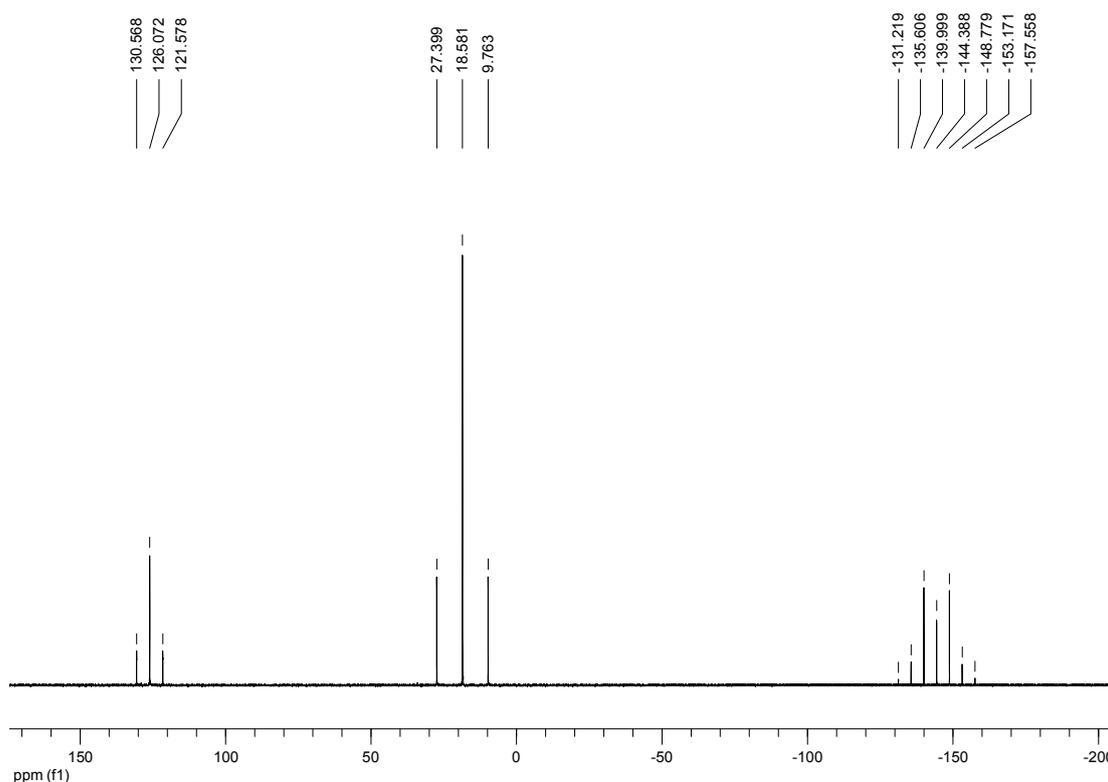


Abb. 3.2.62: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) in CD_2Cl_2

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) (Abb. 3.2.62) sind für das Komplex-Kation zwei Signale bei $\delta = 126.1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1456.1 \text{ Hz}$) und 18.6 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2856.6 \text{ Hz}$) zu erkennen, die dem axialen Phosphor-Liganden und den äquatorialen Phosphoratomen des Methyl-Komplexes zuzuordnen sind. Auch hier liegt eine hohe Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten vor ($\delta = 126.1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P,Pt}} = 1452 \text{ Hz}$), 18.1 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2859 \text{ Hz}$)).^[160]

Für das Kohlenstoffatom des Methyl-Liganden wurde mit Hilfe eines HSQC-NMR-Experiments ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -31.3$ ppm detektiert.

Ferner gelang es, von der Verbindung $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (**10**) eine Einkristallstruktur zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit einem Komplex-Kation und einem Iodid-Gegenion pro Elementarzelle. In Abb. 3.2.63 ist die Molekülstruktur der Verbindung dargestellt.

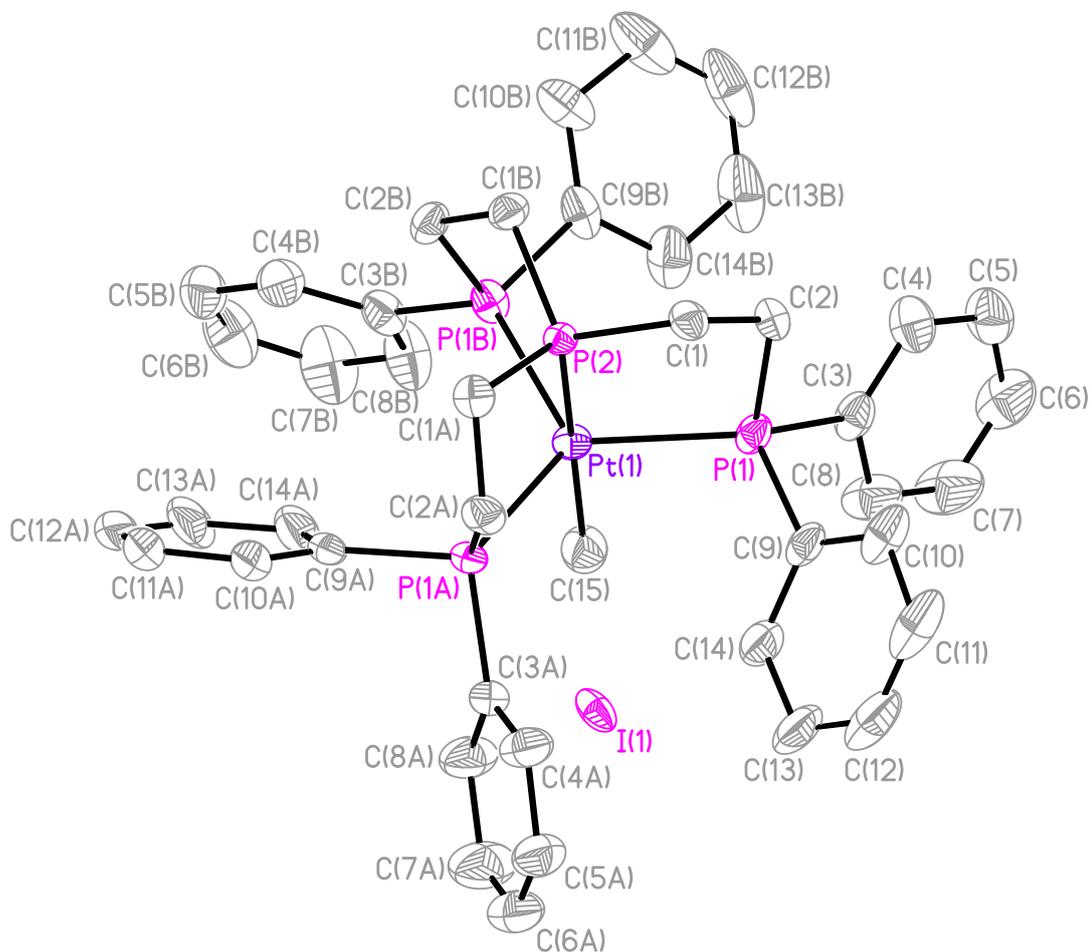


Abb. 3.2.63: Einkristallstruktur von $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (**10**)

Es ist zu erkennen, dass sich das Iodid-Gegenion ungebunden auf der dreizähligen Drehachse (C_3) des Komplex-Kations angeordnet befindet, die durch das axiale Phosphoratom und den Methyl-Liganden verläuft. Das Iodid-Ion weist eine leichte Fehlordnung auf. Die asymmetrische Einheit enthält ein

Drittel der Verbindung $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$. Das Kation weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, bei der das zentrale Phosphoratom des PP_3 -Liganden und der Methyl-Ligand die axialen Positionen und die drei terminalen Phosphoratom die äquatorialen Positionen besetzen. In Tabelle 3.2.8 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem axialen Phosphoratom P(2) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.263(2) Å und ist damit um 0.084 Å kürzer als der P-Pt-Abstand der äquatorialen Phosphoratom. Der Bindungsabstand des Methyl-Kohlenstoffatoms C(15) zum Platin-Zentrum beträgt 2.361(13) Å. Der Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(2) beträgt 84.08(3)° und weicht damit um etwa 6.6% von einem 90°-Winkel ab, der für eine ideale trigonale Bipyramide zu erwarten wäre. Das freie Iodid-Ion und das Methyl-Kohlenstoffatom C(15) befinden sich in einem Abstand I(1)-C(15) von 3.764 Å zueinander.

Tabelle 3.2.8: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **10**

Pt(1)-P(1)	2.347(1)	P(1)-Pt(1)-P(1A)	118.95(1)
Pt(1)-P(1A)	2.347(1)	P(1)-Pt(1)-P(1B)	118.95(1)
Pt(1)-P(1B)	2.347(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	84.08(3)
Pt(1)-P(2)	2.263(2)	P(1A)-Pt(1)-P(1B)	118.95(1)
Pt(1)-C(15)	2.361(13)	P(1A)-Pt(1)-P(2)	84.08(3)
		P(1B)-Pt(1)-P(2)	84.08(3)
		P(1)-Pt(1)-C(15)	95.92(3)
		P(1A)-Pt(1)-C(15)	95.92(3)
		P(1B)-Pt(1)-C(15)	95.92(3)
		P(2)-Pt(1)-C(15)	180.00(3)

Die Methyl-Verbindung $[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**24**) konnte analysenrein in einer Gesamtausbeute (über beide Synthesestufen) von 70% dargestellt werden.

Im 1H -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.2.64) ist ein charakteristisches Signal in Form eines Quartetts bei $\delta = 1.28$ ppm zu beobachten, das auf den Methyl-Liganden des Komplexes $[(NP_3)Pt(CH_3)]^+$ (**24**) zurückgeführt werden kann. Die Signalform eines Quartetts resultiert aus der Kopplung des Methyl-

Liganden mit den drei äquivalenten Phosphoratomen des Komplexes, wobei die $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante 8.6 Hz beträgt. Des Weiteren konnte eine $^2J_{\text{H,Pt}}$ -Kopplung von 66.5 Hz bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten stimmen mit den von *Ghilardi et al.* angegebenen Werten für $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ sehr gut überein ($^3J_{\text{H,P}} = 8.6$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 66$ Hz).^[159] Die chemische Verschiebung des Methyl-Signals weicht mit $\delta = 1.28$ ppm jedoch deutlich von dem in der Literatur beschriebenen Wert von 2.93 ppm ab.

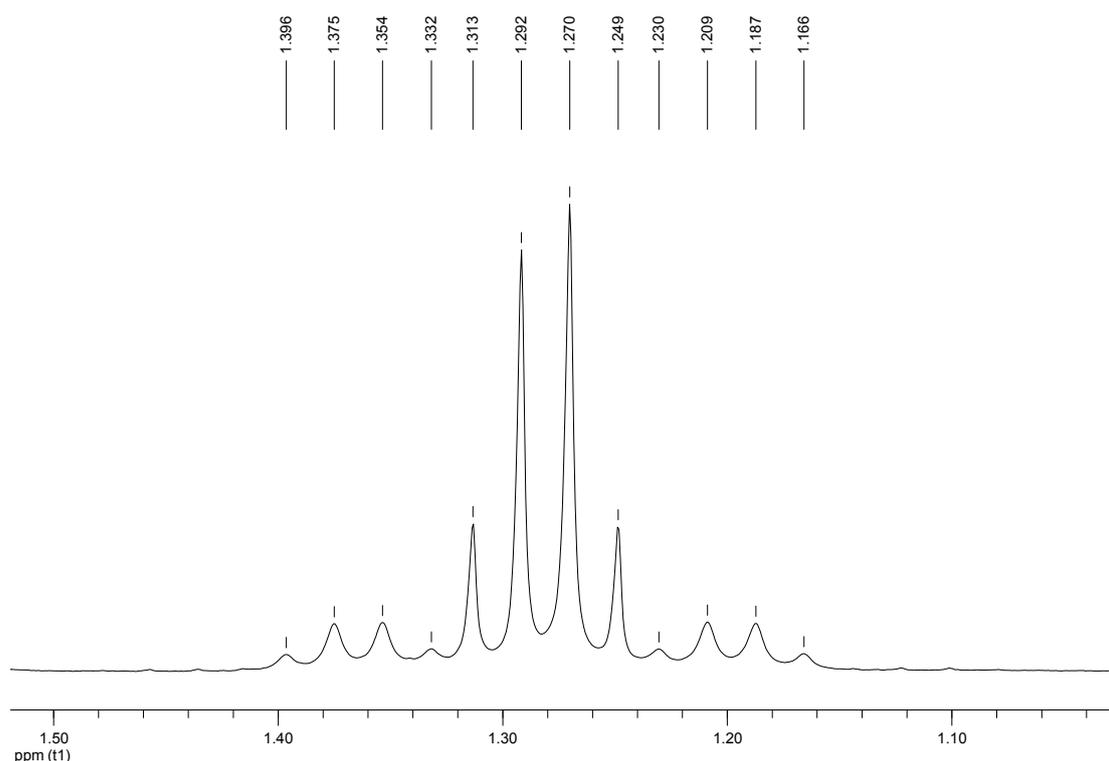


Abb. 3.2.64: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**): Ausschnitt

In dem in Abb. 3.2.65 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **24** ist neben dem Signal des PF_6^- -Anions bei $\delta = -144.4$ ppm ein Signal bei 8.7 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3095.4$ Hz) zu erkennen, das den drei äquivalenten Phosphoratomen des Komplex-Kations $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ (**24**) zugeordnet werden kann. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstante stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten sehr gut überein ($\delta = 8.9$ ppm, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3097$ Hz).^[159]

Anhand eines HSQC-NMR-Spektrums wurde dem Kohlenstoffatom des Methyl-Liganden ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -28.8$ ppm zugeordnet.

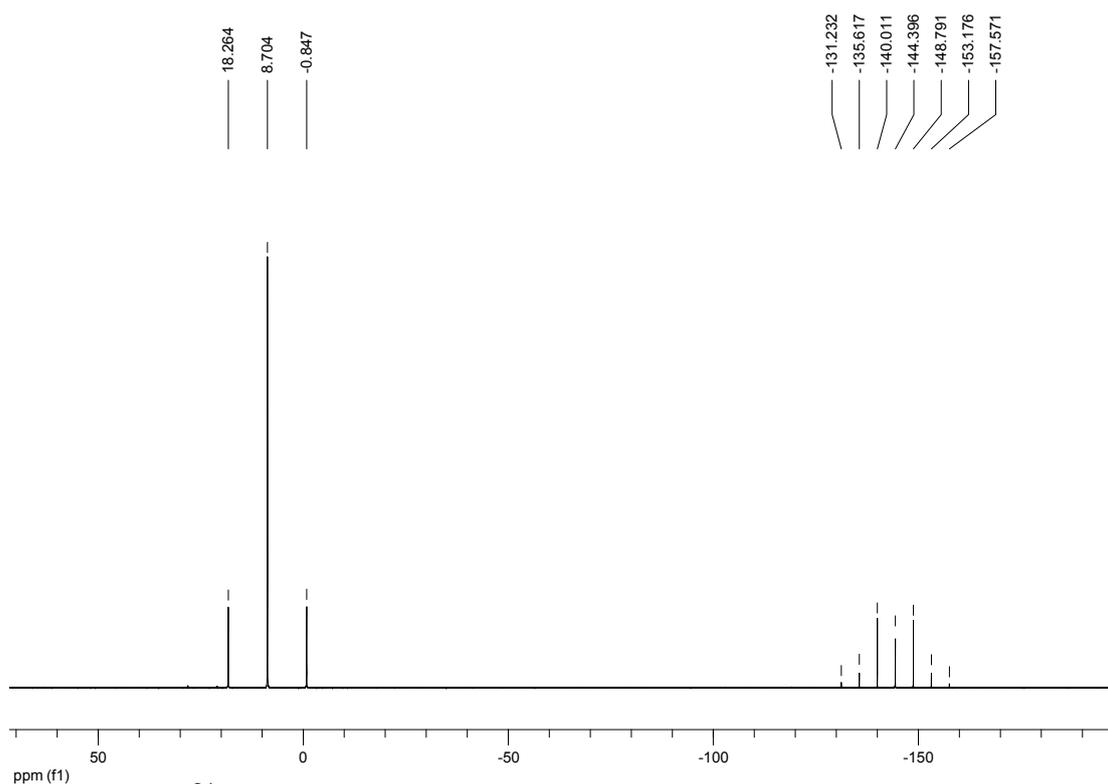


Abb. 3.2.65: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) in CD_2Cl_2

Von der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) konnte ebenfalls eine Einkristallstruktur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit einem Komplex-Kation und einem Iodid-Ion in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Drittel der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**). Die Kristallstrukturen von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**10**) (Abb. 3.2.63) und $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) sind isotyp.

In Abb. 3.2.66 ist die Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) dargestellt. Das Platin-Zentrum weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, in der das Stickstoffatom des NP_3 -Liganden und der Methyl-Ligand die axialen Positionen besetzen. Die drei Phosphoratome des NP_3 -Liganden spannen die äquatoriale Ebene auf. Das Iodid-Gegenion befindet sich auf der C_3 -Drehachse, die durch die axialen Liganden N(1) und C(15) verläuft.

In Tabelle 3.2.9 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom des NP_3 -Liganden und dem Platin-Zentrum beträgt $2.230(6)$ Å und der P-Pt-Abstand der äquatorialen Phosphoratome weist

einen Wert von 2.319(1) Å auf. Der Bindungsabstand des Methyl-Kohlenstoffatoms C(15) zum Platin-Zentrum beträgt 2.097(8) Å und ist damit 0.264 Å kürzer als der entsprechende Abstand in dem PP_3 -Methyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ (**10**). Diese Differenz weist auf den geringeren *trans*-Einfluss des NP_3 -Stickstoffatoms im Vergleich zum zentralen Phosphoratom des PP_3 -Liganden hin.

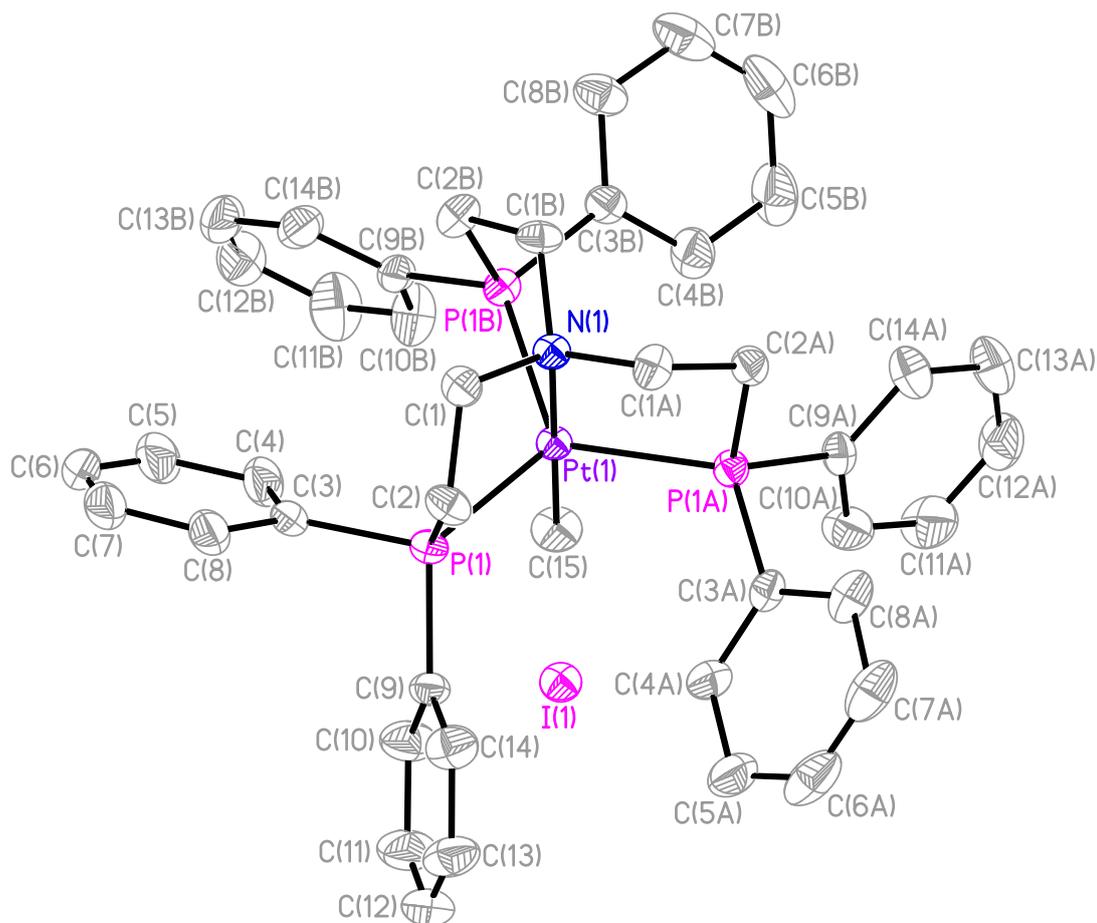


Abb. 3.2.66: Einkristallstruktur von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**)

Der Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-N(1) beträgt $84.52(3)^\circ$ und weicht um ca. 6.1% von einem 90° -Winkel ab, der für eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Das Iodid-Gegenion und das Methyl-Kohlenstoffatom C(15) befinden sich in einem Abstand I(1)-C(15) von 3.732 Å zueinander.

Tabelle 3.2.9: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **23**

Pt(1)-P(1)	2.319(1)	P(1)-Pt(1)-P(1A)	119.10(1)
Pt(1)-P(1A)	2.319(1)	P(1)-Pt(1)-P(1B)	119.10(1)
Pt(1)-P(1B)	2.319(1)	P(1)-Pt(1)-N(1)	84.52(3)
Pt(1)-N(1)	2.230(6)	P(1A)-Pt(1)-P(1B)	119.10(1)
Pt(1)-C(15)	2.097(8)	P(1A)-Pt(1)-N(1)	84.52(3)
		P(1B)-Pt(1)-N(1)	84.52(3)
		P(1)-Pt(1)-C(15)	95.48(3)
		P(1A)-Pt(1)-C(15)	95.48(3)
		P(1B)-Pt(1)-C(15)	95.48(3)
		N(1)-Pt(1)-C(15)	180.00(2)

Die Methyl-Verbindungen $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**11**) und $[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**24**) konnten erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden. Die Verbindungen wurden im Folgenden als Modelle zur Untersuchung der CO-Insertionsreaktion verwendet.

Derartige Untersuchungen wurden in der Literatur für PP_3 - und NP_3 -Komplexe anderer Übergangsmetalle bereits beschrieben.^[13, 16, 161]

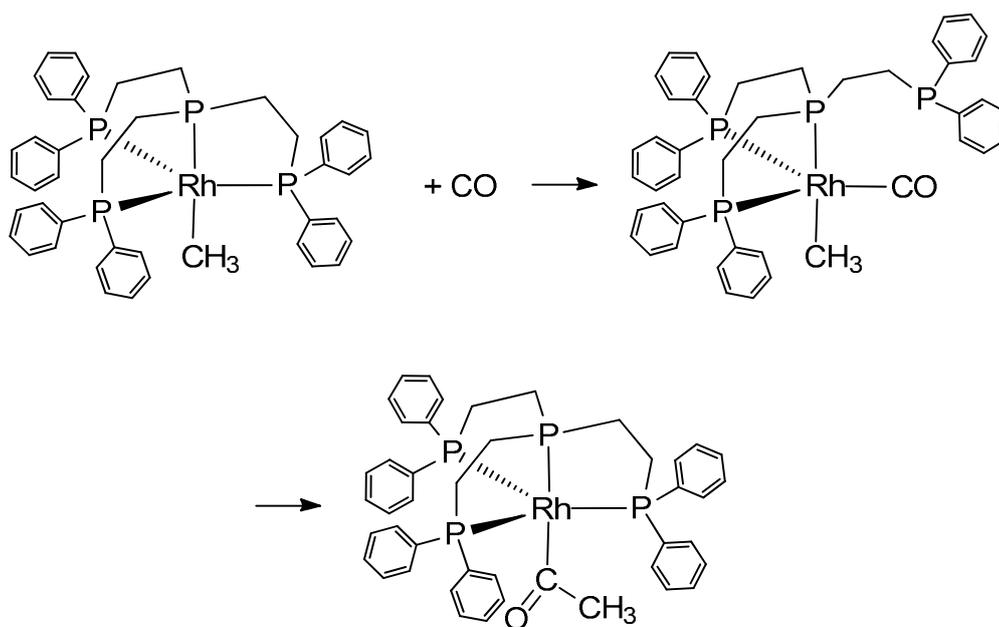


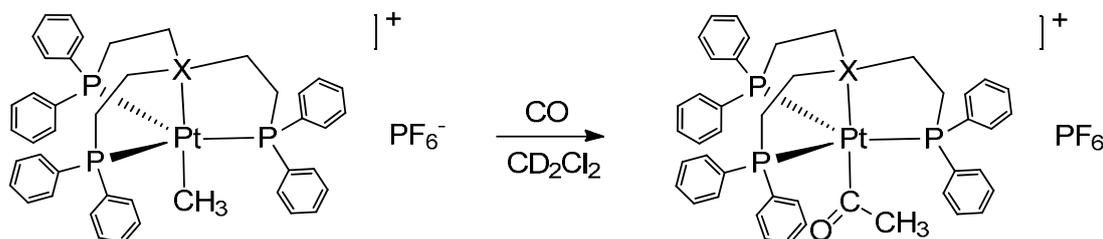
Abb. 3.2.67: Reaktion von $[(PP_3)Rh(CH_3)]$ mit CO nach *Bianchini et al.*^[16]

Bianchini et al. berichteten von der erfolgreichen Insertion von CO in die Rh-C-Bindung des Komplexes $[(PP_3)Rh(CH_3)]$ unter Bildung des Acyl-Komplexes $[(PP_3)Rh(C(O)CH_3)]$.^[16] Es gelang ihnen hierbei, die Zwischenstufe eines Carbonyl-Methyl-Komplexes (Arm-off-Komplex) bei tiefer Temperatur ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren (Abb. 3.2.67).

Die analoge Darstellung der Nickel-Acyl-Verbindung $[(PP_3)Ni(C(O)CH_3)]BPh_4$ wurde von *Maak* berichtet.^[161] *Stoppioni et al.* gelang es, die NP_3 -Nickel-Acyl-Verbindung $[(NP_3)Ni(C(O)CH_3)]BPh_4$ durch eine CO-Insertionsreaktion darzustellen und anhand einer Einkristallstruktur zu charakterisieren.^[13]

Bei den in der Literatur beschriebenen Insertionsreaktionen wurden die Methyl-Komplexe unter 1 bar CO-Druck erfolgreich zu den entsprechenden Acyl-Komplexen umgesetzt.^[13, 16, 161]

Die Methyl-Verbindungen $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**11**) und $[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**24**) wurden daher zunächst mit 1 bar CO versetzt (Abb. 3.2.68).



X: P, N

Abb. 3.2.68: Reaktion von $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**11**) und $[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**24**) mit Kohlenstoffmonoxid

Auch nach mehrtägiger Reaktionszeit konnte NMR-spektroskopisch jedoch keine Umsetzung festgestellt werden. Es wurde daher untersucht, ob eine CO-Insertion in die Pt-C-Bindung unter höherem Druck möglich ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass die analogen Rhodium- und Nickel-Acyl-Komplexe auch in einer CO-freien Atmosphäre gegenüber einem Zerfall in die Edukte recht stabil sind. Es wurden daher die Reaktionen in einem Laborautoklav unter einem CO-Druck von 70 bar durchgeführt, da nicht zu befürchten war, dass beim Öffnen des Autoklavs die möglicherweise gebildeten Acyl-Komplexe spontan in die Edukte zerfallen.

Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen unter einem Druck von 70 bar Kohlenstoffmonoxid konnte für den PP_3 -Methyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ (**11**) keine Umsetzung festgestellt werden. Im Falle des NP_3 -Methyl-Komplexes $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ (**24**) wurde durch eine direkt nach dem Öffnen des Autoklavs durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchung eine neue Verbindung in der Reaktionslösung nachgewiesen.

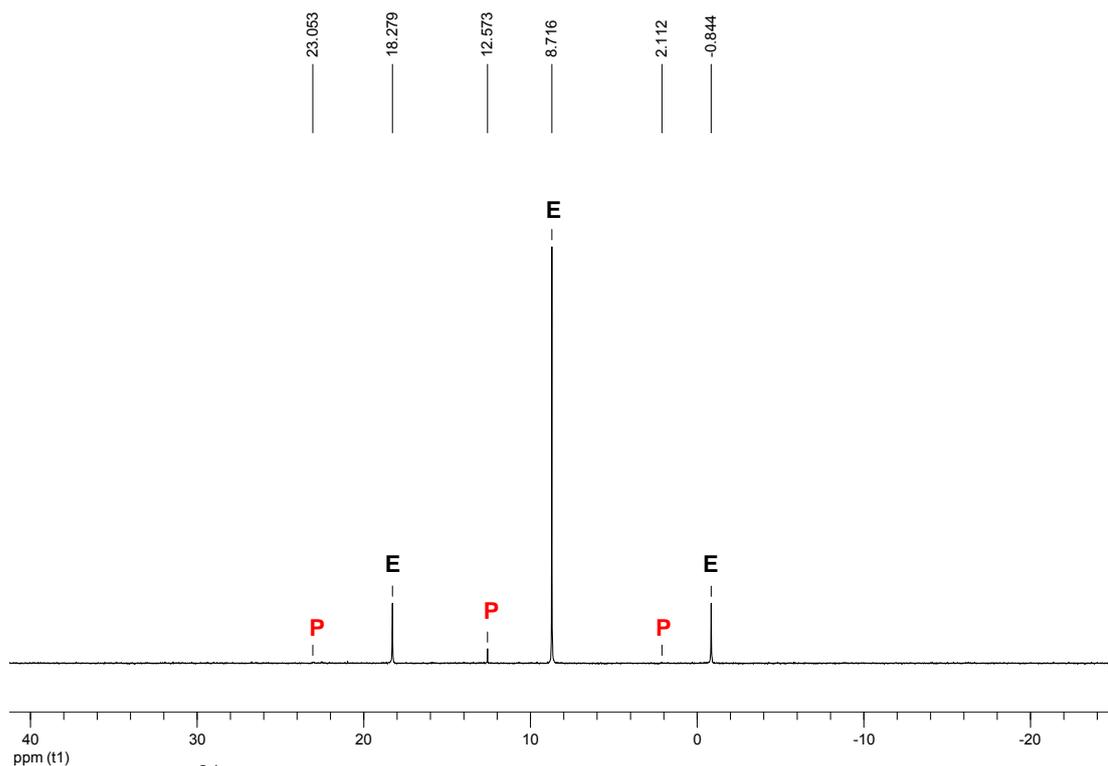


Abb. 3.2.69: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**25**) in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 3.2.69) ist neben dem Signal der Phosphoratome des Eduktes („E“) bei $\delta = 8.7$ ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3097.4$ Hz) ein neues Signal („P“) bei 12.6 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 3391.8$ Hz) zu erkennen, das auf die Bildung eines zweiten trigonal-bipyramidalen Komplexes hindeutet. Durch Integration der Signale wurde ein Verhältnis von 3% Produkt zu 97% Edukt bestimmt.

In Abb. 3.2.70 (unten) ist ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dargestellt. Es ist ein neues intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 2.11$ ppm in Form eines Quartetts ($^4J_{\text{H,P}} = 2.2$ Hz) zu erkennen. An den

Rändern dieses Signals befinden sich sehr kleine Peaks, die möglicherweise auf das Vorliegen von ^{195}Pt -Satelliten hindeuten.

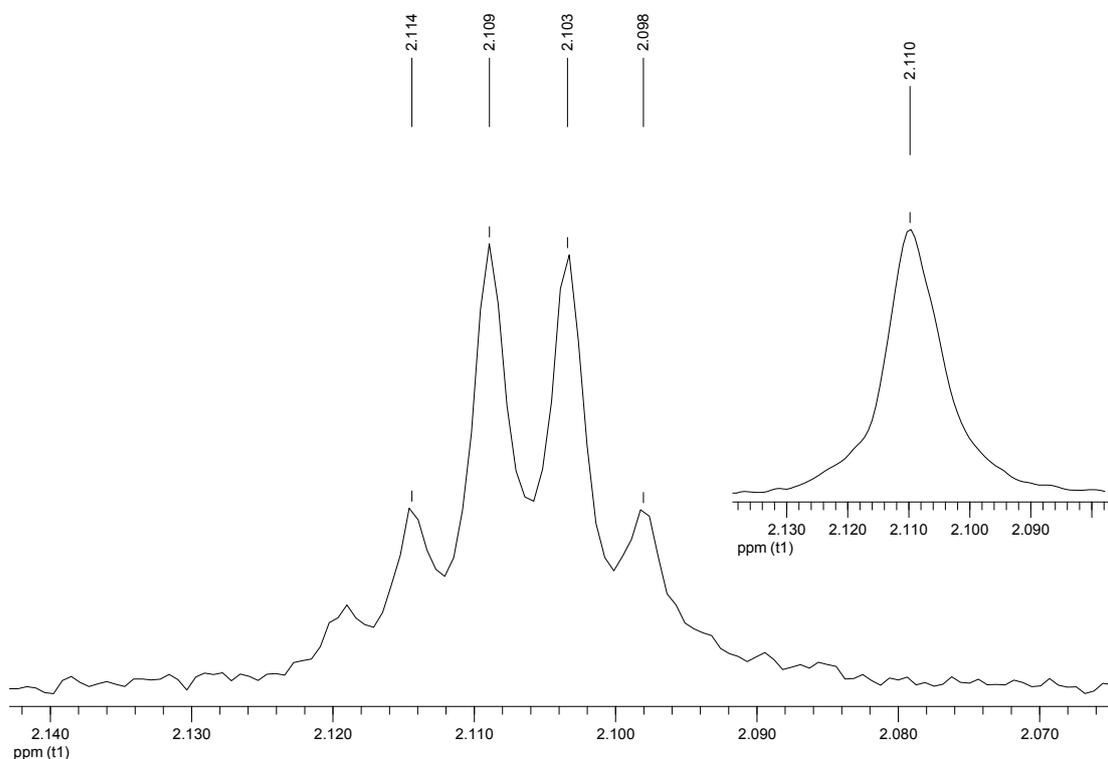


Abb. 3.2.70: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**25**) in CD_2Cl_2

Durch einen Vergleich der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstante des Signals mit den entsprechenden Werten für den in der Literatur beschriebenen Komplex $[(\text{NP}_3)\text{Rh}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$ kann das Signal den Methylprotonen eines Acyl-Liganden zugeordnet werden. *Bianchini et al.* konnten die Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Rh}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$ in einer mehrstufigen Synthese aus dem analogen Hydrido-Komplex und Acetaldehyd darstellen.^[162] Sie ordneten den Methylprotonen des Acyl-Liganden ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 2.03$ ppm in Form eines Quartetts ($^4J_{\text{H,P}} = 2.7$ Hz) zu. Auch für die chemisch verwandten Komplexe $[(\text{PP}_3)\text{Rh}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$ und $[(\text{PP}_3)\text{Ni}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]^+$ wurden für den Acyl-Liganden Signale bei vergleichbaren chemischen Verschiebungen von 2.16 ppm und 2.30 ppm berichtet.^[13, 16, 161]

Durch ^{31}P -Entkopplung vereinfacht sich das Quartett-Signal im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Singulett (Abb. 3.2.70, oben), was indikativ für eine $J_{\text{H,P}}$ -Kopplung ist und die Annahme der Bildung eines Acyl-Komplexes stützt.

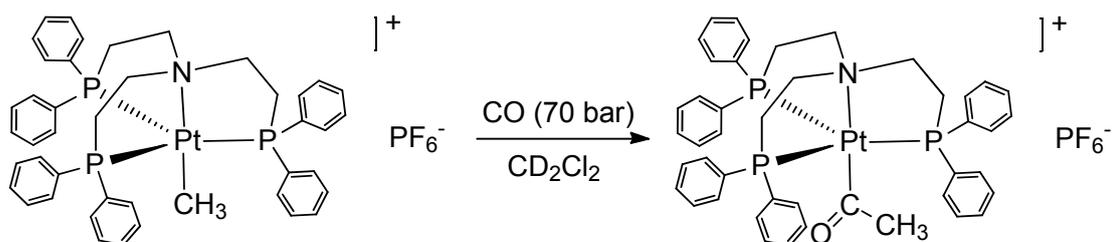


Abb. 3.2.71: Darstellung von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**25**)

Auf Basis der diskutierten NMR-Daten konnte die bei der Reaktion entstandene Spezies als die Acyl-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**25**) identifiziert werden (Abb. 3.2.71). Die Verbindung war in der Folgezeit auch in einer CO-freien Atmosphäre stabil. Die Bildung des Produktes lässt auf eine (migratorische) CO-Insertion in die Pt-C-Bindung schließen.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Insertionsreaktion zu erhalten, sollte die Reaktion unter hohem Druck *in situ* NMR-spektroskopisch untersucht werden. Hierzu wurde ein Hochdruck-Saphir-NMR-Röhrchen angeschafft, mit dem Untersuchungen unter hohen Drücken möglich sind.



Abb. 3.2.72: Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchen

In Abb. 3.2.72 ist dieses Hochdruck-NMR-Röhrchen dargestellt. Es besteht aus einem Saphirrohr (10 mm Durchmesser), das am oberen Ende mit einem Titankopf verbunden ist. Dieser Titankopf lässt sich nach dem Prinzip eines Autoklavs mit Hilfe von vier Schrauben verschließen und trägt neben einer Öffnung zum Gaseinlass am oberen Ende ein Nadelventil. Mit diesem Saphir-NMR-Röhrchen sind spektroskopische Messungen unter einem Druck von bis zu 200 bar möglich.

Um den Mechanismus der CO-Insertion in die Pt-C-Bindung zu untersuchen, wurde eine Lösung der Methyl-Verbindung $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) in CD_2Cl_2 unter Sauerstoffausschluss in das Saphir-Röhrchen überführt. Das Röhrchen wurde mit dem Titankopf verschlossen und mit einem CO-Druck von 100 bar versetzt. Nach 5-tägiger Reaktionszeit kam es jedoch zu einer spontanen Explosion des Saphir-Röhrchens! Durch die Zerstörung

des NMR-Röhrchens waren Hochdruck-NMR-Studien zur Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht möglich.

Anhand der Modell-Komplexe $[(PP_3)Pt(CH_3)]^+$ (**11**) und $[(NP_3)Pt(CH_3)]^+$ (**24**) konnte eine Insertionsreaktion von Kohlenstoffmonoxid untersucht werden. Eine erfolgreiche CO-Insertion in die Pt-C-Bindung war nur mit dem NP_3 -Methyl-Komplex (**24**) möglich. Diese höhere Reaktivität des NP_3 -Komplexes gegenüber dem PP_3 -Komplex wurde auch bereits für die Insertion von *tert*-Butylisonitril anhand der analogen Hydrido-Komplexe festgestellt. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich durch die größere Flexibilität in der Haptizität des NP_3 -Liganden zu erklären, was für eine erleichterte Koordination und anschließende Insertion des Reaktanden (CO, Isonitril) sorgen könnte (Abb. 3.2.12). Der NP_3 -Acyl-Komplex $[(NP_3)Pt(C(O)CH_3)]^+$ (**25**) wurde unter einem Druck von 70 bar Kohlenstoffmonoxid erhalten.

Die Reaktionsparameter (Druck, Reaktionszeit, Temperatur) der erfolgreichen CO-Insertion beim NP_3 -Methyl-Komplex wurden nun auf die Umsetzungen der Hydrido-Platin-Komplexe mit Kohlenstoffmonoxid übertragen. Da die ursprünglich geplanten *in situ*-Hochdruck-NMR-Studien nicht realisiert werden konnten, wurden die Reaktionen im Autoklav durchgeführt. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass vor der spektroskopischen Analyse der Reaktionslösung der CO-Druck auf Atmosphärendruck vermindert werden muss. Dies kann dazu führen, dass sich ein eventuell gebildeter reaktiver Formyl-Komplex spontan in die Edukte zersetzt, bevor eine NMR-Messung erfolgen kann.

Die in Abb. 3.2.11 dargestellten Hydrido-Verbindungen wurden im Laborautoklav mit einem CO-Druck von 70 bar versetzt (Abb. 3.2.73). Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wurden die Reaktionslösungen entnommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

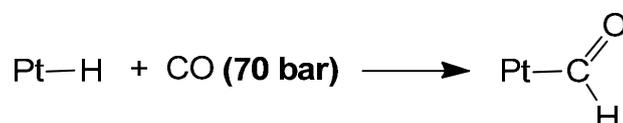


Abb. 3.2.73: Versuch zur Umsetzung der Hydrido-Komplexe mit 70 bar CO

Im Falle der Verbindungen [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**) und [(NP₂)PtH]PF₆ (**39**) konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Nach der Reaktion der PP₃-Hyrido-Verbindung [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) mit Kohlenstoffmonoxid in CD₂Cl₂ ist im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Bildung zweier neuer Verbindungen zu erkennen. Neben den Signalen bei $\delta = 128.8$ ppm (¹J_{P,Pt} = 1410.7 Hz) und 34.1 ppm (¹J_{P,Pt} = 2852.4 Hz), die dem Edukt-Komplex [(PP₃)PtH]⁺ (**7**) zugeordnet werden können, sind Signale in Form eines Dubletts bei 86.9 ppm (³J_{P,P} = 35.2 Hz, ¹J_{P,Pt} = 2968.1 Hz), in Form eines Singulettts bei 41.7 ppm (¹J_{P,Pt} = 2478.6 Hz) und in Form eines Dubletts bei 30.2 ppm zu beobachten. Die chemische Verschiebung und Form der Signale sind typisch für einen quadratisch-planaren Komplex, in dem eines der terminalen Phosphoratome des PP₃-Liganden oxidiert und ungebunden vorliegt. Durch einen NMR-Daten-Vergleich konnten die Signale dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Chlorido-Komplex [(PP₂P(=O))PtCl]⁺ (**17**) zugeordnet werden. Darüber hinaus sind im ³¹P-NMR-Spektrum Signale geringer Intensität bei 96.9 ppm (d, ³J_{P,P} = 33.7 Hz), 47.3 ppm (s, ¹J_{P,Pt} = 2722.1 Hz) und 31.0 ppm (d) zu verzeichnen, die auf eine weitere quadratisch-planare Spezies hindeuten. Das Dublett bei 96.9 ppm ist in der Intensität zu gering, um eine ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstante bestimmen zu können. Die Signale sind wahrscheinlich auf den quadratisch-planaren Hyrido-Komplex [(PP₂P(=O))PtH]⁺ zurückzuführen, der ein Oxidationsprodukt des Eduktes [(PP₃)PtH]⁺ (**7**) darstellt. Die Bildung des Chlorido-Komplexes [(PP₂P(=O))PtCl]⁺ (**17**) könnte damit auf eine Reaktion eines intermediär gebildeten Hyrido-Komplexes [(PP₂P(=O))PtH]⁺ mit dem Lösungsmittel CD₂Cl₂ zurückgeführt werden. Eine vergleichbare Reaktion wird für die Verbindung [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) in Kapitel 3.3 diskutiert. Durch Integration der ³¹P-NMR-Signale wurde eine Zusammensetzung der Reaktionslösung von 71% [(PP₃)PtH]⁺ (**7**), 22% [(PP₂P(=O))PtCl]⁺ (**17**) und 7% [(PP₂P(=O))PtH]⁺ ermittelt.

Die Bildung von Oxidationsprodukten deutet auf die Anwesenheit von Sauerstoff (O₂) im Autoklav hin. Der Autoklav wurde in einer Glovebox unter einer Stickstoffatmosphäre befüllt und die Reaktionslösung zuvor entgast. Als Quelle für das Eindringen von Sauerstoff kommt die Einleitung des CO-Gases

in Betracht. Hier wurde der verwendete Druckgasschlauch zwar vor der Befüllung mit CO gespült, konnte jedoch aus apparativen Gründen nicht im Vakuum entgast werden. Die Bildung der Oxidationsprodukte erstaunt, da das verwendete Edukt $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in Lösung an der Luft stabil ist und selbst unter Verwendung von H_2O_2 keine Oxidation zu dem Hydrido-Komplex $[(PP_2P(=O))PtH]^+$ erfolgt (siehe Kapitel 3.1). Dies deutet darauf hin, dass das Kohlenstoffmonoxid bei der Reaktion eine entscheidende Rolle spielen könnte.

Möglicherweise entsteht im Reaktionsverlauf intermediär ein Arm-off-Hydrido-Carbonyl-Komplex (Abb. 3.2.74), dessen ungebundener Phosphan-Arm oxiationsempfindlich ist und mit dem in der Autoklav-Atmosphäre vorhandenen Sauerstoff reagiert. Als Nebenprodukt könnte hierbei möglicherweise Kohlenstoffdioxid aus dem eingesetzten Kohlenstoffmonoxid und dem zweiten Sauerstoffatom des O_2 -Moleküls gebildet werden.

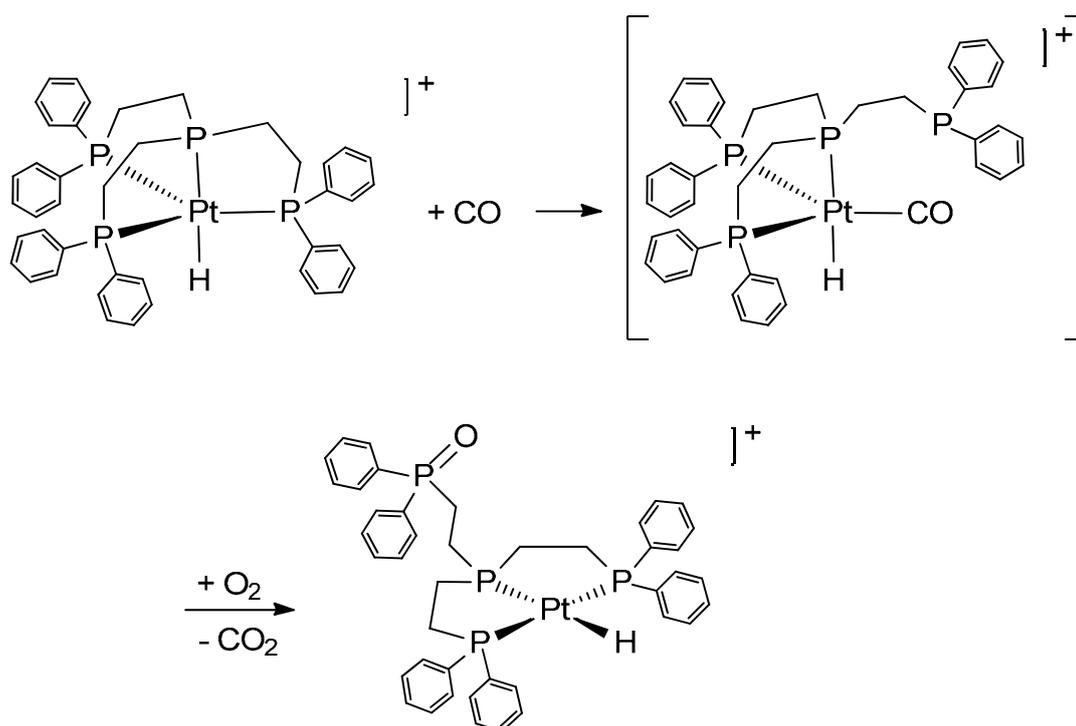


Abb. 3.2.74: Mögliche Entstehung des Hydrido-Komplexes $[(PP_2P(=O))PtH]^+$

Nach Umsetzung der NP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) mit Kohlenstoffmonoxid in CD_2Cl_2 sind im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben dem Signal für das Edukt bei $\delta = 22.5$ ppm ($^1J_{P,Pt} = 3046.2$ Hz) zwei neue Signale bei 39.9 ppm und 29.0 ppm zu beobachten. Lediglich das

Signal bei 39.9 ppm weist ^{195}Pt -Satelliten auf, wobei die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplung 2975.0 Hz beträgt. Die chemische Verschiebung und die Form der Signale deutet auf eine quadratisch-planare Spezies mit oxidiertem Phosphan-Arm hin, bei der es sich um den Hydrido-Komplex $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ handeln könnte. Diese Annahme wird durch das ^1H -NMR-Spektrum gestützt, in dem neben dem Hydrido-Signal des Edukt-Komplexes $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) ($\delta = -18.95$ ppm) ein neues Signal bei -15.7 ppm in Form eines Triplets ($^2J_{\text{H,P}} = 10.6$ Hz, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1240.1$ Hz) zu erkennen ist. Dieses Signal kann dem Hydrido-Liganden des quadratisch-planaren Komplexes $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ zugeordnet werden, wobei die Multiplizität des Signals durch die Kopplung des Hydrido-Liganden mit den beiden koordinierten Phosphan-Liganden zustande kommt. Die chemische Verschiebung des Signals und die Kopplungskonstanten sind mit den entsprechenden Werten für den analogen Komplex $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) vergleichbar. Die Reaktionslösung setzt sich aus 33% $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**) und 67% $[(\text{NP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ zusammen, wobei es sich bei dem letztgenannten Komplex um ein Oxidationsprodukt des Eduktes (**21**) handelt.

In dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind nach der Reaktion von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) mit Kohlenstoffmonoxid in CD_2Cl_2 neue Signale zu verzeichnen, die auf die Bildung zweier Produkte schließen lassen. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 125.8$ ppm und 45.3 ppm sind dem Edukt-Komplex $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) zuzuordnen. Durch einen NMR-Daten-Vergleich können die neuen Signale bei 98.8 ppm (d, $^3J_{\text{P,P}} = 25.3$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1531.3$ Hz), 64.3 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2503.8$ Hz) und 49.2 ppm (d) dem quadratisch-planaren Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) zugeordnet werden, der bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde. Darüber hinaus sind weitere Signale bei 88.2 ppm (d, $^3J_{\text{P,P}} = 20.9$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3102.1$ Hz), 59.3 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2341.1$ Hz) und 50.3 ppm (d, $^3J_{\text{P,P}} = 21.6$ Hz) zu beobachten, die auf den Chlorido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**) zurückzuführen sind. Bei dem Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) handelt es sich um ein Oxidationsprodukt des Edukt-Komplexes $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**), das mit CD_2Cl_2 zu dem Chlorido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**) reagiert. Diese Zersetzungsreaktion wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Reaktionslösung besteht

aus einem Gemisch aus 17% $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**), 72% $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]^+$ (**30**) und 11% $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtCl}]^+$ (**33**).

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ein neues Signal bei 0.56 ppm in Form eines Dubletts vom Triplet zu erkennen ($^2J_{\text{H,P(a)}} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{H,P(b)}} = 166.8$ Hz, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1051.5$ Hz), das dem Hydrido-Liganden des Oxidationsproduktes $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]^+$ (**30**) zugeordnet werden kann.

Nach einer 7-tägigen Reaktion von $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) mit CO in THF- d_8 wurde beim Öffnen des Autoklavs eine schwach gelbe Suspension erhalten. Da sich der ausgefallene Feststoff auch nach Zugabe von weiterem THF- d_8 nicht löste, wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt und der Feststoff getrocknet. Ein Teil des Produktes wurde in Aceton- d_6 gelöst und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

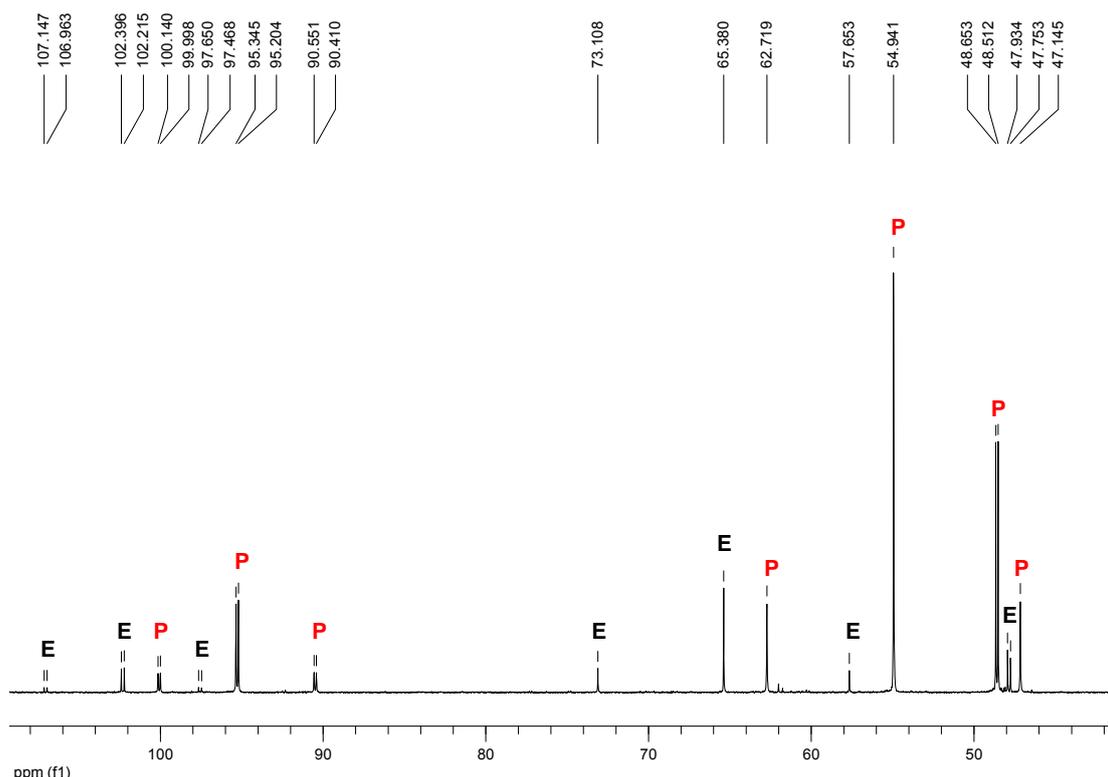


Abb. 3.2.75: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in Aceton- d_6 nach der Reaktion mit CO („E“: Edukt, „P“: Produkt)

In Abb. 3.2.75 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Die Signale bei $\delta = 102.3$ ppm (d, $^3J_{\text{P,P}} = 29.3$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1538.1$ Hz), 65.4 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2503.4$ Hz) und 47.8 ppm (d) sind dem Edukt $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$

(**30**) zuzuordnen („E“). Die neuen Signale („P“) bei 95.3 ppm (d, $^3J_{P,P}=22.8$ Hz, $^1J_{P,Pt}=1553.0$ Hz), 54.9 ppm (s, $^1J_{P,Pt}=2522.4$ Hz) und 48.6 ppm (d) deuten auf die Bildung einer weiteren quadratisch-planaren Spezies hin. Das Signal in Form eines Dubletts bei 95.3 ppm ist dabei auf das zentrale Phosphoratom des dreizähligen CyPP₂P(=O)-Liganden zurückzuführen. Die Signale bei 54.9 ppm und 48.6 ppm sind den zueinander *trans*-ständigen Phosphoratomen und dem oxidierten Phosphan-Arm zuzuordnen.

In dem in Abb. 3.2.76 dargestellten Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Produktes ist ein neues Signal bei $\delta = 10.03$ ppm in Form eines Singulett zu erkennen. Die chemische Verschiebung und die Form des Signals (breites Singulett) sind charakteristisch für einen Hydroxycarbonyl-Liganden (C(O)OH). In der Literatur sind für Hydroxycarbonyl-Platin-Komplexe typische ¹H-NMR-Verschiebungen (Pt-C(O)OH) von 8-11 ppm berichtet worden.^[163-168]

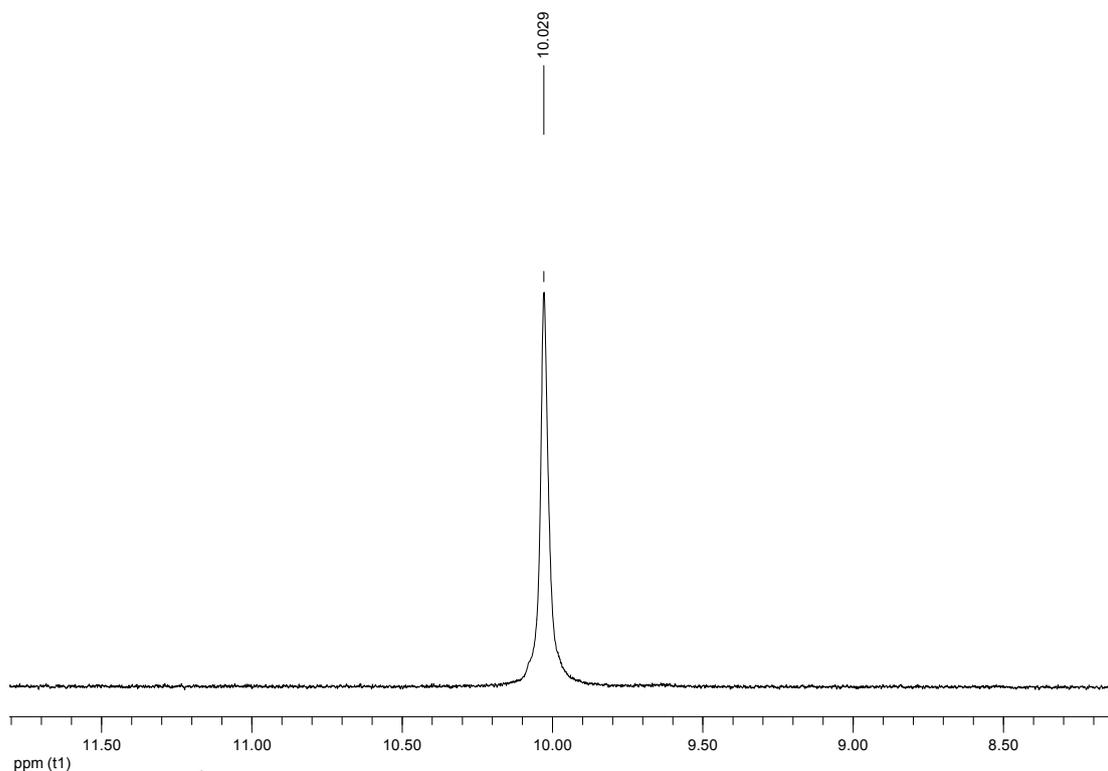


Abb. 3.2.76: ¹H-NMR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in Aceton-d₆ nach der Reaktion mit CO: Ausschnitt

Im HSQC-NMR-Spektrum ist für das Signal des potentiellen Hydroxycarbonyl-Liganden erwartungsgemäß kein Korrelationssignal zu erkennen, was als ein weiteres Indiz für die postulierte Struktur angesehen werden kann.

Im FAB-MS-Spektrum des Produktes wurde neben einem Peak des Edukt-Komplexes bei $m/z = 919$ (100%) ein Peak bei $m/z = 963$ (58%) beobachtet, der dem Hydroxycarbonyl-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ zugeordnet werden könnte.

Einen weiteren Hinweis auf die Identität des Produktes liefert das IR-Spektrum. In diesem ist eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1606 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die auf eine C=O-Schwingung ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$) eines Hydroxycarbonyl-Liganden hindeutet. Die beobachtete Bande liegt in einem für Hydroxycarbonyl-Platin-Komplexe typischen Bereich.^[163-169]

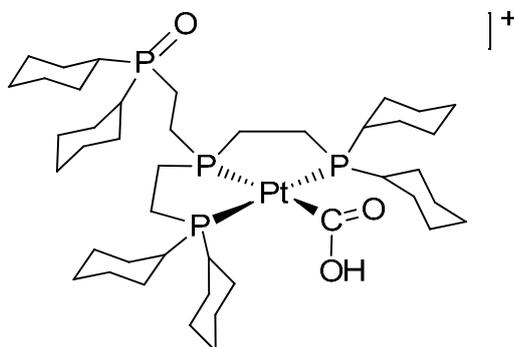


Abb. 3.2.77: Struktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$

Auf Basis der spektroskopischen Ergebnisse wird für das Produkt der Umsetzung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) mit Kohlenstoffmonoxid (70 bar) die in Abb. 3.2.77 dargestellte Struktur des Hydroxycarbonyl-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ postuliert. Die Reaktionsmischung setzt sich aus 14% $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) und 86% $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ zusammen.

Der Reaktionsweg, auf dem der Hydroxycarbonyl-Komplex gebildet wurde, ist nicht bekannt. Plausibel erscheint auch bei dieser Reaktion die Beteiligung von Sauerstoff (O_2), da die Struktur des Hydroxycarbonyl-Liganden formal gesehen neben einer CO-Einheit ein weiteres O-Atom enthält.

Die Umsetzung der Hydrido-Verbindung $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) mit Kohlenstoffmonoxid in THF- d_8 ergab analog zu der zuvor beschriebenen Reaktion ebenfalls eine Suspension. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und ein Teil des Feststoffs in Aceton- d_6 gelöst.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes ist ein neues Signal in Form eines breiten Singulets bei $\delta = 9.87$ ppm zu verzeichnen, das aufgrund der chemischen Verschiebung ebenfalls einem Hydroxycarbonyl-Liganden zugeordnet werden könnte.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die Signale des Edukt-Komplexes $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) bei 53.9 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2729.3$ Hz) und 50.7 ppm zu erkennen. Darüber hinaus deuten Signale bei 50.7 ppm und 45.4 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2777.4$ Hz) auf eine weitere quadratisch-planare Spezies hin, bei der es sich um den Hydroxycarbonyl-Komplex $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ handeln könnte.

Im HSQC-NMR-Spektrum des Produktes ist für das ^1H -NMR-Signal des potentiellen Hydroxycarbonyl-Liganden ($\delta = 9.87$ ppm), in Übereinstimmung mit der postulierten Struktur, kein Korrelationssignal zu beobachten.

Ein weiteres Indiz für die postulierte Struktur der neuen Verbindung liefert das FAB-MS-Spektrum des Produktes. Neben einem Peak des Edukt-Komplexes $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) bei $m/z = 902$ (100%) ist ein Peak bei $m/z = 946$ (58%) zu beobachten, der dem Komplex $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ zugeordnet werden könnte.

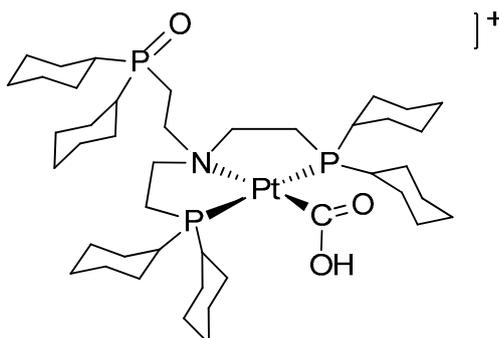


Abb. 3.2.78: Struktur von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$

Die für das Reaktionsprodukt der Umsetzung von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) mit CO postulierte Struktur ist in Abb. 3.2.78 dargestellt. Die Reaktionsmischung setzt sich aus 15% $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**36**) und 85% $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ zusammen.

Eine Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die Pt-H-Bindung der untersuchten Hydrido-Verbindungen **7**, **21**, **28**, **30**, **35**, **36** und **39** unter Bildung der entsprechenden Formyl-Komplexe konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen wurden in einigen Fällen Reaktionsprodukte erhalten, die auf die Anwesenheit von Sauerstoff (O_2) im Autoklav hindeuten, was wahrscheinlich auf eine nicht vollkommen O_2 -freie CO-Einleitung zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass kein Formyl-Komplex nachgewiesen werden konnte, ist möglicherweise auf eine schnelle Zersetzung dieser Spezies bei Atmosphärendruck zurückzuführen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Hydrido-Komplexe unter hohem CO-Druck ist in der Zukunft anzustreben. Diese Studien sollten unter absolut Sauerstoff-freien Bedingungen durchgeführt werden, was im Falle der Autoklav-Reaktionen aus apparativen Gründen nicht möglich war.

3.2.4 Zusammenfassung

Eine mögliche zukünftige Nutzung von Methanol als Energieträger würde effektivere Katalysatoren für die Methanol-Synthese erforderlich machen. Homogene Katalysatoren in Form von Übergangsmetall-Komplexen weisen im Allgemeinen höhere Aktivitäten und Selektivitäten als heterogene Katalysatorsysteme auf. Für eine Entwicklung effektiverer Katalysatoren ist es wichtig, den Mechanismus der katalysierten Reaktion zu untersuchen, um anhand von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen gezielte Optimierungen des Katalysators vornehmen zu können. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der homogen-katalysierten Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid gilt die Insertion von CO in die Metall-Wasserstoff-Bindung eines Übergangsmetall-Hydrido-Komplexes. Dieser Reaktionsschritt wurde anhand der Hydrido-Platin-Verbindungen $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**), $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**), $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**), $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**), $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**),

$[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) und $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**) untersucht. Bei der Umsetzung der Hydrido-Komplexe mit 1 bar Kohlenstoffmonoxid konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden.

Der Einfluss des Ligandensystems auf die Reaktivität der Komplexe bei einer Insertionsreaktion wurde unter Verwendung der CO-Modell-Verbindung *tert*-Butylisonitril untersucht. Die verwendeten Hydrido-Komplexe $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**), $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]^+$ (**21**), $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) reagierten mit dem Isonitril zu den entsprechenden Insertionsprodukten. Von den Formimido-Komplexen $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]^+$ (**22**) und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]^+$ (**31**) konnten hierbei Einkristallstrukturen erhalten werden, bei denen es sich erst um die zweite bzw. dritte bekannte Struktur eines Formimido-Platin-Komplexes überhaupt handelt. Die Reaktivität der Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber dem *tert*-Butylisonitril zeigte eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Ligandensystem. Es ergab sich die folgende Reihenfolge steigender Reaktivität: $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) < $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) < $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) < $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**).

Um die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften des PP_3 -Formyl-Platin-Komplexes zu studieren, wurde die Verbindung auf unabhängigem Wege dargestellt. Hierzu wurde zunächst der dikationische Carbonyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})]^{2+}$ (**13**) synthetisiert und dieser nachfolgend mit einer Borhydrid-Verbindung zum Formyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**) reduziert. Der Formyl-Komplex konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, zersetzte sich jedoch innerhalb kurzer Zeit zum Hydrido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) und freiem Kohlenstoffmonoxid. Formyl-Platin-Komplexe sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität bisher kaum in der Literatur beschrieben worden. Bei dem Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**) handelt es sich um ein seltenes Beispiel für einen kationischen Formyl-Platin-Komplex.

Eine CO-Insertionsreaktion für trigonal-bipyramidale PP_3 - und NP_3 -Platin-Komplexe wurde anhand der Methyl-Verbindungen $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) und $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) untersucht. Die bereits zuvor in der Literatur beschriebenen Methyl-Komplexe wurden hierbei erstmals auch anhand von

Einkristallstrukturen charakterisiert. Bei den Umsetzungen der Methyl-Komplexe mit 1 bar CO konnte keine Reaktion festgestellt werden. Unter einem CO-Druck von 70 bar (Laborautoklav) wurde für den NP_3 -Methyl-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]^+$ (**24**) nach mehrtägiger Reaktionszeit eine anteilige Insertionsreaktion zum Acyl-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]^+$ (**25**) beobachtet.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Reaktionszeit) wurden die Hydrido-Verbindungen **7**, **21**, **28**, **30**, **35**, **36** und **39** im Laborautoklav mit Kohlenstoffmonoxid umgesetzt. Die Bildung einer Formyl-Spezies konnte jedoch bei keiner Reaktion beobachtet werden. Stattdessen wurden bei den Umsetzungen von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**), $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**) und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) mit CO (70 bar) Oxidationsprodukte erhalten. Bei der Reaktion von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) und $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) mit CO entstanden mit hoher Wahrscheinlichkeit die entsprechenden Hydroxycarbonyl-Komplexe $[(\text{CyXP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ (X: P, N).

3.3 Darstellung und Zersetzung von Ameisensäure

3.3.1 Ameisensäure - Ein interessanter Wasserstoffträger

In einer zukünftig angestrebten Energiewirtschaft, die auf fossile Energieressourcen verzichtet, könnte neben Methanol Wasserstoff (H_2) als Energieträger eine wichtige Rolle spielen. Insbesondere auf dem Mobilitätssektor wird Wasserstoff diesbezüglich Bedeutung beigemessen. Der Einsatz von H_2 kann hier auf zwei möglichen Wegen erfolgen, nämlich durch Verbrennung in Wärmekraftmaschinen oder durch elektrochemische Oxidation in Brennstoffzellen, wobei letzteres Verfahren einen deutlich größeren Wirkungsgrad von 50-60% aufweist.^[170] Wasserstoff wird in Brennstoffzellen (z.B. Protonenaustausch-Membran-Brennstoffzellen, PEMFC) durch elektrochemische Reaktion mit Sauerstoff zur Stromerzeugung genutzt. Ein großer Vorteil von Wasserstoff als Energieträger ist seine Umweltverträglichkeit, da bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff lediglich Wasser als Reaktionsprodukt gebildet wird. Nachteilig ist jedoch, dass Wasserstoff im Vergleich mit anderen Brennstoffen eine der geringsten Energiedichten aufweist (etwa 1/3 jener von Erdgas).^[171] Ein Liter flüssiger Wasserstoff besitzt nur 1/4 des Energieinhalts einer entsprechenden Menge Benzin.^[171]

Um Wasserstoff zukünftig als Energieträger einsetzen zu können, müssen zwei grundlegende Probleme gelöst werden. Das erste Problem betrifft die Herstellung von H_2 . Wasserstoff kann als Energieträger nur dann einen Beitrag zur Umsetzung einer Energiewirtschaft basierend auf erneuerbaren Energien leisten, wenn bei seiner Gewinnung auf fossile Energieressourcen verzichtet wird. Derzeit erfolgt jedoch etwa 96% der globalen Wasserstoffproduktion aus fossilen Ressourcen (Erdgas, Erdöl, Kohle).^[171] Ansätze zur Lösung dieser Problematik wären z.B. die Verwendung erneuerbarer Energien für die Elektrolyse von Wasser oder die photochemische Wasserspaltung, die jedoch zurzeit noch grundlegend erforscht wird.

Das zweite große Problem stellt die Speicherung des Wasserstoffs dar, wobei die Speicherdichte im Vordergrund steht. Das *U.S. Department of Energy (DOE)* hat für die gravimetrische Speicherdichte für das Jahr 2010 einen Wert von 4.5 Massen-% ($kg H_2/kg System$) als Ziel formuliert.^[172] Dieser Wert soll bis 2015 auf 5.5% steigen, wobei ein Fernziel von 7.5% angestrebt wird. Für

die volumetrische Speicherdichte (g H₂/L System) wurden die folgenden Ziele formuliert: 28 g H₂/L (2010), 40 g H₂/L (2015) und 70 g H₂/L (Fernziel). Um diese Ziele zu erreichen, werden derzeit verschiedene Methoden zur Wasserstoff-Speicherung intensiv untersucht,^[170] die in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 3.3.1: Methoden zur Wasserstoff-Speicherung

Druckspeicherung	gasförmiger Wasserstoff (bis 600 bar)
Kryospeicherung	flüssiger Wasserstoff (bei 20 K)
Metallhydride	z.B. LaNi ₅ H ₆ , Mg ₂ NiH ₄ , FeTiH ₂ , LiAlH ₄
Poröse Materialien	Physisorption (bei 77 K), z.B. Zeolithe, Metal-Organic Frameworks (MOFs)
Chemische Speicherung	z.B. Ameisensäure, Aminborane

Im Rahmen der Druck- und der Kryospeicherung wird eine H₂-Speicherung in gasförmigem bzw. flüssigem Aggregatzustand beabsichtigt. Hinsichtlich einer technischen Umsetzung sind hierbei die notwendigen extremen physikalischen Bedingungen (600 bar bzw. 21 K) problematisch.

Eine weitere Möglichkeit stellt der Einsatz von Metallhydriden als Speichermedium dar. Mit den bisher untersuchten Metalllegierungen konnten die vom DOE formulierten Ziele jedoch nicht erreicht werden. Mit Hilfe der Metallhydride kann H₂ zwar gespeichert werden, jedoch ist eine Regenerierung nach erfolgter H₂-Freisetzung nicht zufriedenstellend möglich.

Poröse Materialien wie z.B. Zeolithe oder Metal-Organic Frameworks (MOFs) bieten die Möglichkeit, H₂ in den Poren dieser Verbindungen zu speichern. Auch hier stellen die erforderlichen dauerhaft tiefen Temperaturen (77 K) ein Hindernis dar.

Die chemische Speicherung von H₂ basiert auf der bedarfsgerechten Freisetzung von Wasserstoffgas aus einfachen chemischen Verbindungen wie z.B. Carbonsäuren, Alkoholen^[173] oder Aminboranen^[174]. Insbesondere Ameisensäure stellt in diesem Zusammenhang einen interessanten Wasserstoffträger dar.

Ameisensäure enthält etwa 4.4 Massen-% Wasserstoff und erfüllt damit annähernd das vom DOE für 2010 vorgegebene Ziel hinsichtlich der gravimetrischen Speicherdichte. Die volumetrische Speicherdichte beträgt 54 g H₂/L und liegt somit bereits weit über dem Ziel von 40 g H₂/L für das Jahr 2015. Darüber hinaus stellt Ameisensäure eine ungiftige und gut handhabbare Flüssigkeit dar, was die Nutzung derzeitiger Logistiksysteme, die auf den Transport von Flüssigkeiten abgestimmt sind, möglich macht.

Durch katalytische Zersetzung von Ameisensäure kann bei Bedarf Wasserstoffgas generiert werden, das dann in einer Brennstoffzelle zur Erzeugung elektrischer Energie mit Sauerstoff umgesetzt werden kann. Das bei der Zersetzungsreaktion entstehende Kohlenstoffdioxid könnte abgeschieden und nachfolgend mit Wasserstoff zur erneuten Erzeugung von Ameisensäure umgesetzt werden.

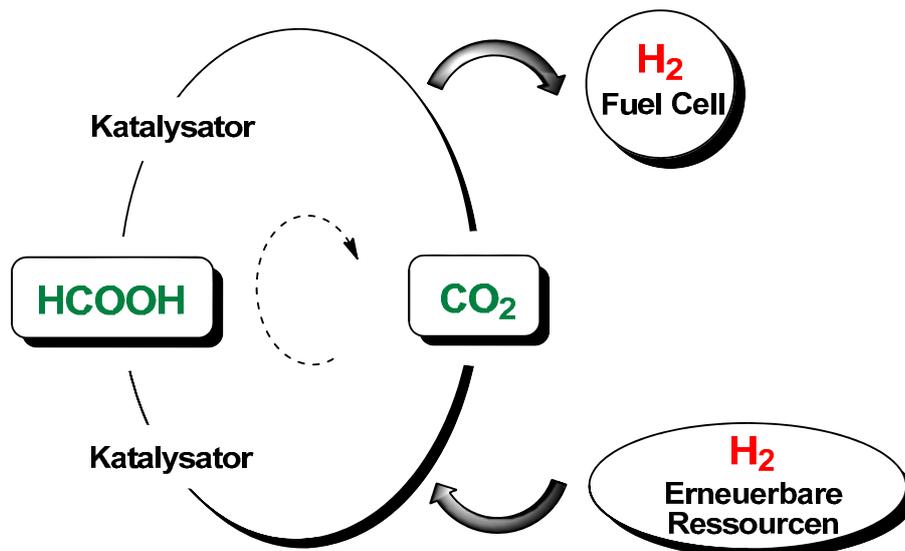
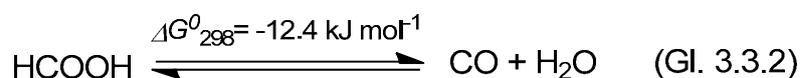
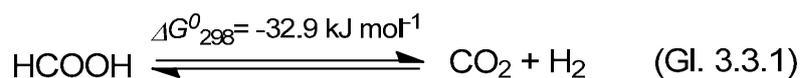


Abb. 3.3.1: Möglicher Prozess zur Nutzung von Ameisensäure als H₂-Speicher

In Abb. 3.3.1 ist ein möglicher CO₂-neutraler Kreislauf zur Nutzung von Ameisensäure als Wasserstoffspeicher skizziert. Um die Emission von zusätzlichem CO₂ zu vermeiden, müsste der zur Regenerierung von Ameisensäure benötigte Wasserstoff aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden.

Die Nutzung von Ameisensäure in Verbindung mit Brennstoffzellen wurde bereits intensiv untersucht. Das Unternehmen *Tekion Inc.* hat in Kooperation mit der *BASF SE* erste Prototypen von Brennstoffzellen auf Ameisensäure-Basis (Formira™ Fuel Cell, FFC) entwickelt. Darüber hinaus wurde kürzlich über die Entwicklung einer „Bio-reformed Formic Acid Fuel Cell (BrFAFC)“ berichtet, in der Bakterien zur Zersetzung von Ameisensäure verwendet werden.^[175]

Die Verwendung von Ameisensäure als Hydrierungsmittel ist in der präparativen organischen Chemie seit langer Zeit etabliert, wie z.B. in der *Leukart-Wallach-Reaktion*^[176] und bei der Übergangsmetall-katalysierten Transfer-Hydrogenierung^[177]. Auch die thermische Zersetzung von Ameisensäure unter Verwendung elementarer Platinmetalle als heterogene Katalysatoren ist lange bekannt.^[178] Die Erzeugung von Wasserstoffgas an Metalloberflächen hat jedoch den Nachteil, dass ein Teil des Wasserstoffs im Metallgitter oder an der Oberfläche gebunden wird. Es ist daher zusätzliche Energie erforderlich, um eine Freisetzung des Gases zu ermöglichen. Darüber hinaus stellt die mangelnde Selektivität der Zersetzung ein Problem dar. Wird Ameisensäure an einer Platin-Elektrode zersetzt, entsteht als Nebenprodukt Kohlenstoffmonoxid, das durch Bindung an der Metalloberfläche den Katalysator vergiftet.^[179] Auch bei der thermischen Zersetzung von Ameisensäure an einem heterogenen Platin-Katalysator bei hohen Temperaturen ist über die Bildung von CO als unerwünschtes Nebenprodukt berichtet worden.^[180] Neben der Zersetzung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ (Gl. 3.3.1) kann als Nebenreaktion auch die Zersetzung zu H₂O und CO (Gl. 3.3.2, Umkehrung der „*water gas shift reaction*“) ablaufen, die jedoch thermodynamisch weniger begünstigt ist.^[181]



Für den Einsatz des erzeugten Wasserstoffgases in Brennstoffzellen ist aufgrund des Vergiftungspotentials von CO, ein Katalysator erforderlich, der die Zersetzung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ selektiv katalysiert.^[182, 183]

Unter Verwendung homogener Katalysatoren erfolgt die Zersetzung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ selektiv. Darüber hinaus lassen sich mit Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren höhere Umsatzraten erzielen.

3.3.2 Stand der Forschung zur Ameisensäure-Zersetzung

Im Jahre 1967 berichtete *Coffey* von der thermischen Ameisensäure-Zersetzung unter Verwendung verschiedener Pt-, Ru- und Ir-Komplexe.^[184] Die höchste (anfängliche) Umsatzrate (turnover frequency, TOF) von 8889 h⁻¹ wurde hierbei mit der Verbindung [Ir(PPh₃)₃(H)₃] in einer refluxierenden Lösung von Ameisensäure in Essigsäure erhalten.

In der Folgezeit wurde versucht, diese drastischen Reaktionsbedingungen zu entschärfen. *Otsuka et al.* untersuchten die Dehydrogenierung von Ameisensäure anhand des Pt(0)-Komplexes [Pt(P'Pr₃)₃] in einer wässrigen Lösung von Ameisensäure in Aceton bei 20 °C (^[6]). Sie erzielten hierbei eine Umsatzzahl (turnover number, TON) von 25 innerhalb der ersten 15 Minuten. Nur ein Jahr später, im Jahre 1979, berichteten *Shriver et al.* von der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure bei 20 °C in Toluol.^[185] Mit Hilfe der Rh(I)-Verbindung [Rh(η^2 -C₆H₄PPh₂)(PPh₃)₂] wurde eine TOF von 0.06 h⁻¹ erreicht.

Trogler et al. untersuchten die Ameisensäure-Zersetzung anhand des Dinuklearen Pt(II)-Komplexes [Pt₂(PEt₃)₄(μ -H)₂H]BPh₄ in einer methanolischen Lösung von Ameisensäure und Natriumformiat bei 20 °C.^[186] Es wurden mehrere hundert Umsetzungen und eine TOF von 3.3 h⁻¹ erreicht.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden zahlreiche Katalysatorsysteme zur Dehydrogenierung von Ameisensäure beschrieben, von denen einige in Tabelle 3.3.2 aufgeführt sind. In den meisten Fällen wurden Amine als Cokatalysatoren eingesetzt.

Tabelle 3.3.2: Katalysatorsysteme zur Zersetzung von Ameisensäure

Katalysator / Präkatalysator	Reaktionsparameter	TON	TOF*/[h ⁻¹]
[Ru ₂ (μ-CO)(CO) ₄ (μ-dppm) ₂] [187, 188]	HCOOH, Aceton RT	-	500
[Fe ₃ (CO) ₁₂]/PBn ₃ /tpy ^[189]	HCOOH/NEt ₃ DMF, 60 °C, hv, 51 h	1266	25
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ^[190]	HCOOH/NEt ₃ DMF, 40 °C, 2 h	891	446
[Ir(Cp*)(DHBP)(H ₂ O)] ^[191]	HCOOH, H ₂ O 90 °C	-	14*10 ³
[RuCl ₂ (DMSO) ₄] ^[192]	HCOOH/NEt ₃ 120 °C	25*10 ³	18*10 ³
[Ru(H ₂ O) ₆](tos) ₂ /TPPTS ^[193]	HCOOH/NaHCO ₂ H ₂ O, 120 °C, 1 Monat	> 40*10 ³	460
[RuCl ₂ (C ₆ H ₆) ₂]/dppe ^[194]	HCOOH/HexNMe ₂ 25 °C, 264 h	260*10 ³	985

* Die TOF-Werte sind nicht direkt vergleichbar, da sich einige Werte auf die Gesamtreaktionszeit und andere auf die maximalen Anfangsgeschwindigkeiten beziehen. Abkürzungen: PBn₃: Tribenzylphosphan; tpy: 2,2':6'2''-Terpyridin; Cp*: Pentamethylcyclopentadienid; DHBP: 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin.

Trotz zahlreicher beschriebener Katalysatorsysteme und deren Optimierung, sind nur wenige detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion in der Literatur bekannt.

Umfangreiche mechanistische Studien führten *Puddephatt et al.* an dem zweikernigen Carbonyl-verbrückten Ruthenium-Phosphan-Komplex [Ru₂(μ-CO)(CO)₄(μ-dppm)₂] (dppm: Bis(diphenylphosphano)methan) durch.^[187, 188]

Anhand von variablen Temperatur-NMR-Studien wurde die katalytische Zersetzung von Ameisensäure untersucht, wobei es gelang, zahlreiche Intermediate zu identifizieren. Auf Basis dieser Ergebnisse, wurde der in Abb. 3.3.2 dargestellte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der koordinativ ungesättigte Verbindungen als reaktive Zwischenstufen enthält.

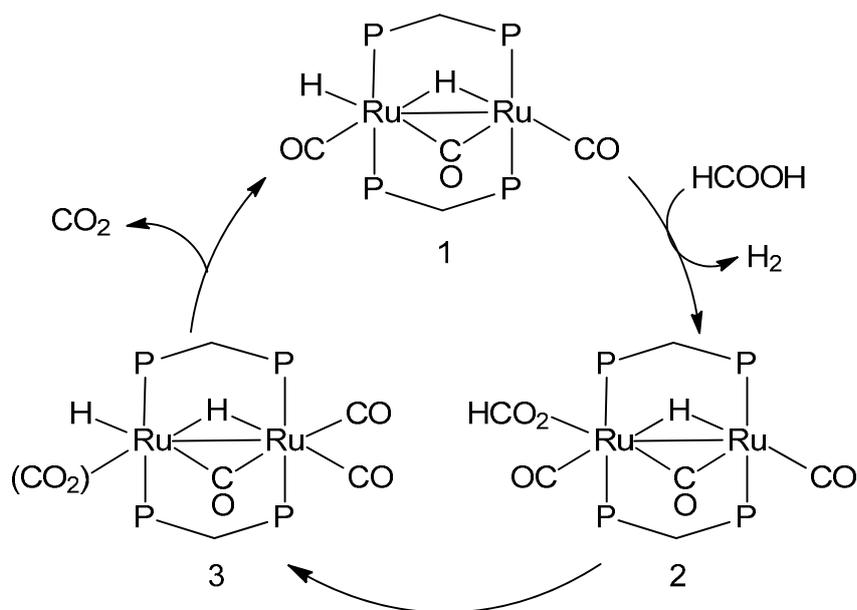


Abb. 3.3.2: Reaktionsmechanismus nach *Puddephatt et al.* ^[187, 188]

Ausgehend von dem Hydrido-Komplex 1 (Abb. 3.3.2), der zunächst aus dem Präkatalysator $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$ und Ameisensäure gebildet wird, erfolgt durch Reaktion mit weiterer Ameisensäure die Eliminierung von Wasserstoffgas unter Bildung der Formiato-Spezies 2. Durch nachfolgenden β -Hydrid-Transfer vom Formiato-Ligand auf ein Ruthenium-Zentrum wird über die Zwischenstufe 3 und anschließende Eliminierung von CO₂ der terminale Hydrido-Komplex 1 regeneriert. Der Reaktionsschritt der Zersetzung des Formiato-Komplexes durch einen β -Hydrid-Transfer wurde dabei postuliert, jedoch nicht spektroskopisch belegt.

Detaillierte mechanistische Studien führten auch *Laurenczy et al.* an einem Ruthenium-Katalysator durch, dessen Vorstufe *in situ* durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (tos: *para*-Toluolsulfonat) mit zwei Äquivalenten TPPTS (TPPTS: Trinatrium-tris(3-sulfophenyl)phosphan) erhalten wurde. ^[193, 195, 196] In

einer wässrigen Lösung von Ameisensäure und Natriumformiat (9:1) erzielten sie bei 120 °C nach einem Monat eine TON von >40 000 bei einer durchschnittlichen TOF von 460 h⁻¹. Auf Basis eingehender NMR-spektroskopischer Studien wurde der in Abb. 3.3.3 dargestellte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

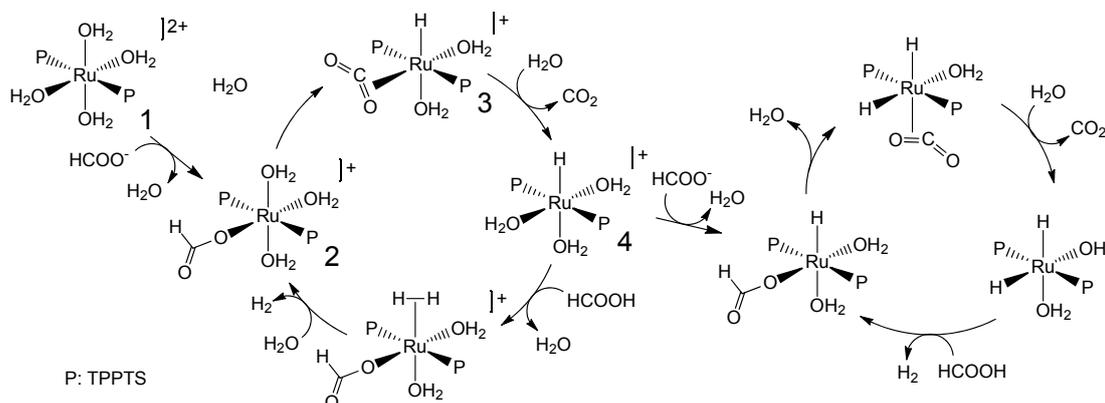


Abb. 3.3.3: Reaktionsmechanismus nach *Laurency et al.* [193]

Ausgehend von dem oktaedrischen Präkatalysator $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 1 (Abb. 3.3.3) wird durch Ligandensubstitution der Formiato-Komplex 2 gebildet. Ein anschließender β -Hydrid-Transfer unter Eliminierung eines Aqua-Liganden führt zu dem η^2 -CO₂-Komplex 3. Die nachfolgende Ligandenaustauschreaktion, in der ein Wasser-Molekül das koordinierte CO₂ unter Bildung der Spezies 4 verdrängt, wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion angenommen. Der Hydrido-Komplex 4 reagiert anschließend mit Ameisensäure unter Eliminierung von Diwasserstoff, wodurch der Formiato-Komplex 2 regeneriert wird.

Ausgehend von der Monohydrido-Spezies 4 ist aufgrund des eingesetzten Natriumformiat ein weiterer Reaktionsverlauf möglich. Komplex 4 reagiert hierbei mit dem Formiat unter Bildung eines Hydrido-Formiato-Komplexes, der sich durch β -Hydrid-Transfer zu einem η^2 -CO₂-Dihydrido-Komplex zerlegt. In diesem Komplex liegt das CO₂ *trans* zu einem Hydrido-Liganden koordiniert vor, was möglicherweise eine im Vergleich zu Komplex 3 erhöhte Reaktivität zur Folge haben könnte. Durch anschließende Freisetzung von CO₂ und Reaktion mit Ameisensäure wird der Hydrido-Formiato-Komplex nach Eliminierung von H₂ regeneriert. [193]

Die Komplexe 1, 2, 3 und 4 (Abb. 3.3.3) konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die im zweiten Katalysezyklus beschriebenen Komplexe wurden lediglich postuliert, da ein spektroskopischer Nachweis nicht gelang, was die Autoren auf eine erhöhte Reaktivität dieser Verbindungen zurückführen. Die β -Hydrid-Transfer-Schritte wurden ebenfalls ausschließlich postuliert und spektroskopisch nicht weiter untersucht.

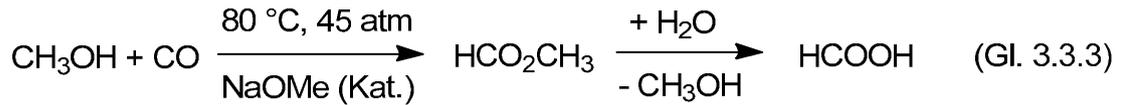
Das bis heute bezüglich der Umsatzzahl (TON) aktivste Katalysatorsystem zur Dehydrogenierung von Ameisensäure wurde 2009 von *Beller et al.* beschrieben^[194] und resultiert aus einer intensiven Weiterentwicklung zuvor untersuchter Systeme.^[190, 197, 198] Zu einem Gemisch aus Ameisensäure und *n*-Hexyl-*N,N*-dimethylamin (HexNMe₂) wurden dabei die Ruthenium-Verbindung [RuCl₂(C₆H₆)₂] und der zweizählige Phosphan-Ligand 1,2-Bis-(diphenylphosphano)ethan (dppe) im Verhältnis 1:6 gegeben. Bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C wurde durch stetige Zugabe neuer Ameisensäure eine kontinuierliche Wasserstoff-Bildung über einen Zeitraum von 264 Stunden erreicht. Es wurde hierbei eine TON von 260 000 und eine durchschnittliche TOF von 985 h⁻¹ erhalten.

Die Entwicklung dieses Katalysatorsystems erfolgte jedoch auf rein empirischem Wege. Der Mechanismus der Reaktion und die katalytisch aktiven Spezies wurden nicht weiter untersucht.

Aufgrund der geringen Anzahl an Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung, sind weitere Erkenntnisse bezüglich der Reaktionsschritte und Zwischenstufen und des Einflusses des Ligandensystems auf die Aktivität des Katalysators wünschenswert.

3.3.3 Stand der Forschung zur Darstellung von Ameisensäure

Bei der Diskussion von Ameisensäure als Wasserstoff-Speicher darf jedoch auch die Frage der Herstellung von Ameisensäure nicht außer Betracht gelassen werden. Ameisensäure wird derzeit industriell überwiegend aus Kohlenstoffmonoxid und Wasser in einem zweistufigen Prozess dargestellt.^[199]



Zunächst wird Methanol zum Ameisensäuremethylester carbonyliert, der anschließend unter Rückgewinnung des eingangs eingesetzten Methanols gespalten wird. Bei der Nettoreaktion handelt es sich folglich um die Carbonylierung von Wasser (Gl. 3.3.3).

Eine in den letzten Jahren viel diskutierte und interessante Alternative zu diesem Herstellungsverfahren stellt die Übergangsmetall-katalysierte Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid dar.^[199] Auf diesem Wege wäre es möglich, den Prozess der Ameisensäure-Zersetzung reversibel zu gestalten und das dabei entstehende CO₂ direkt wieder zu binden, was die H₂-Speicherung und -Freisetzung quasi CO₂-neutral gestalten würde. Darüber hinaus könnten große Mengen an Kohlenstoffdioxid aus industriellen Prozessen (z.B. Abgase aus Kraftwerken) in Form von Ameisensäure nutzbar gemacht werden.

Neben einer möglichen Anwendung als H₂-Speicher stellt Ameisensäure eine wichtige Industriechemikalie dar. Im Jahre 1995 betrug die Weltjahresproduktion beispielsweise 390 Mt,^[200] wobei ein steigender Bedarf zu verzeichnen ist. Der größte Teil der hergestellten Ameisensäure wird in der Tierfuttersilage und zum Gerben und Färben in der Leder- und Textilindustrie eingesetzt.^[199]

Die Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein ist eine Möglichkeit zum „Carbon Capture and Reuse“ (CCR) beizutragen. Kohlenstoffdioxid kann als C₁-Baustein in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden, von denen einige in Abb. 3.3.4 dargestellt sind. Die stoffliche Nutzung von CO₂ ist in den letzten Jahren intensiv untersucht und diskutiert worden.^[201-207] Neben der Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure seien besonders die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden zu Polycarbonaten und die Synthese von cyclischen Carbonaten aus CO₂ und Epoxiden erwähnt. Mit Hilfe dieser Synthesen ist eine längerfristige Speicherung von CO₂ in großem Maßstab möglich, wobei die gebildeten Produkte vielseitig anwendbar sind (z.B. bioabbaubare Kunststoffe).

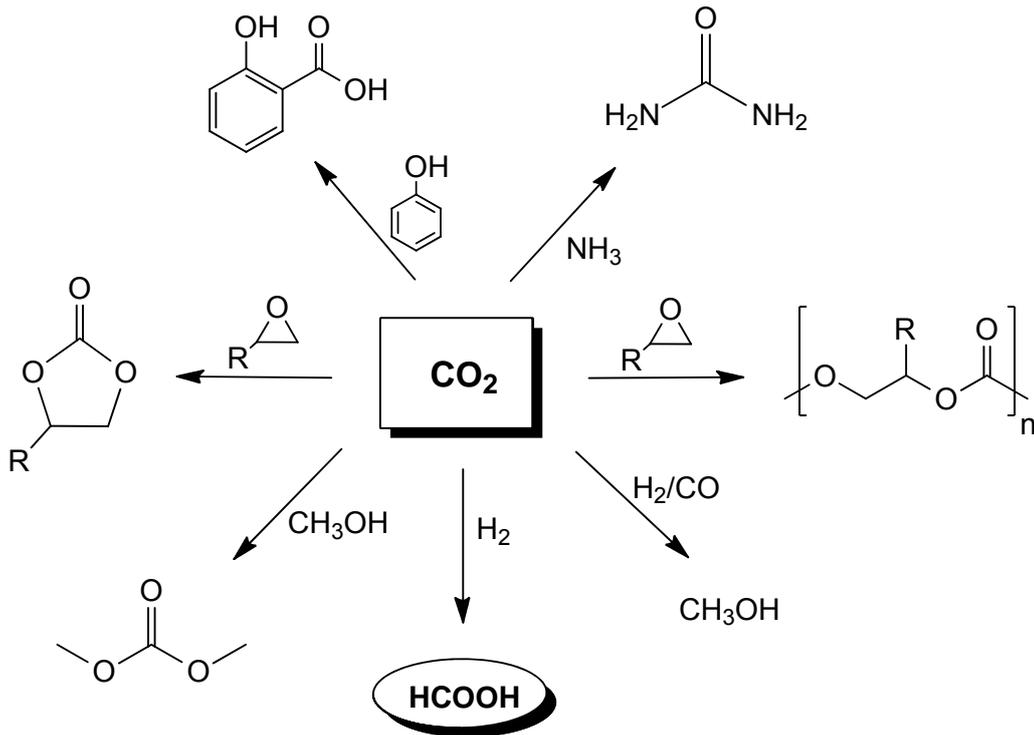
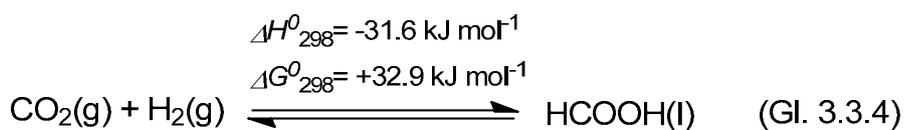


Abb. 3.3.4: Verwendung von Kohlenstoffdioxid als C₁-Baustein

Die drei genannten Beispielreaktionen haben eine für die Nutzung von CO₂ bedeutende Gemeinsamkeit, nämlich den Einsatz von energiereichen Reaktionspartnern (Wasserstoff und Epoxide). Dies ist nötig, da es sich bei Kohlenstoffdioxid um eine thermodynamisch sehr stabile Verbindung mit einer freien Standardbildungsenthalpie von $-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ handelt.^[203] Die kinetische Trägheit (Inertheit) der Verbindung kann durch Wahl geeigneter Katalysatoren überwunden werden.

Die Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure (Gl. 3.3.4) ist zwar eine exotherme ($\Delta H^0_{298} = -31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), jedoch stark endergonische Reaktion ($\Delta G^0_{298} = +32.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[199]



Diese thermodynamisch ungünstige Situation ist entropisch bedingt, da zwei Gase zu einer Wasserstoffbrücken-bildenden Flüssigkeit reagieren. Geeig-

nete Reaktionsbedingungen für eine derartige exotherme Reaktion zweier gasförmiger Edukte beinhalten typischerweise hohe Drücke und niedrige Temperaturen. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels bzw. zusätzlicher Additive kann der große Entropieunterschied zwischen den Edukten und dem Produkt verringert werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die gasförmigen Edukte möglichst gut in dem Lösungsmittel löslich sind und dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ameisensäure-Molekülen durch Solvatation aufgebrochen werden können.^[199]

Die homogen-katalytische Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid mit Phosphan-Komplexen verschiedener Übergangsmetalle (Ru, Rh, Ir, Ni, Pd) wurde 1976 erstmals von *Inoue et al.* beschrieben.^[208] Die Reaktionen wurden in Benzol unter Zusatz von Wasser und verschiedener Basen bei 25 atm. H₂ und 25 atm. CO₂ durchgeführt. Eine maximale turnover number von 87 wurde mit dem Komplex [Ru(PPh₃)₄(H)₂] erzielt. In der Folgezeit wurden deutlich aktivere Katalysatoren von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelt, von denen einige in Tabelle 3.3.3 aufgeführt sind.

Um hohe Umsatzzahlen und -raten (TON, TOF) bei der Ameisensäure-Darstellung zu erreichen, wurden verschiedene Basen (meist tertiäre Amine) als Additive dem Lösungsmittel beigefügt. Diese begünstigen die Reaktion wahrscheinlich entropisch, indem sie, ähnlich dem Lösungsmittel, für ein Aufbrechen der Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Ameisensäure-Molekülen sorgen.^[199] Es ist aus der Literatur bekannt, dass Trialkylamine mit Ameisensäure flüssige Azeotrope der Zusammensetzung 1:2 bis 1:3 bilden.^[218] Nach erfolgter katalytischer Hydrogenierung von CO₂ in organischen Lösungsmitteln wurden für das Verhältnis von Ameisensäure zu Amin Werte zwischen 1.6:1 und 1.8:1 berichtet.^[219]

Trotz intensiver Weiterentwicklung der Katalysatoren ^[199, 219, 220] verbunden mit erheblichen Steigerungen der Aktivitäten, gibt es nur wenige Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion.

Tabelle 3.3.3: Katalysatorsysteme zur homogenen Hydrogenierung von CO₂

Katalysator / Präkatalysator	Reaktions- parameter	p(H ₂ , CO ₂) /[bar]	TON	TOF* /[h ⁻¹]
[Rh(PMe ₂ Ph) ₃ (nbd)]BF ₄ [209]	THF, H ₂ O 40 °C, 48 h	48/48	128	3
[{Rh(cod)(μ-Cl)} ₂]/dppb [210]	DMSO, NEt ₃ RT, 22 h	20/20	1150	52
[{Rh(cod)(μ-H)} ₄]/dppb [211]	DMSO, NEt ₃ RT, 18 h	20/20	2200	375
[Rh(dcpb)(hfacac)] [199, 212]	DMSO, NEt ₃ 25 °C, 31 h	20/20	3005	1335
[Rh(TPPTS) ₃ Cl] [199, 213]	H ₂ O, HNMe ₂ RT, 12 h	20/20	3440	1365
[Ru(PMe ₃) ₄ (H) ₂] [214]	scCO ₂ , NEt ₃ , H ₂ O 50 °C, 1 h	85/120	1400	1400
[Ru(PMe ₃) ₄ (Cl) ₂] [215]	scCO ₂ , NEt ₃ , H ₂ O 50 °C, 47 h	85/120	7200	153
[Ir(PNP)(H) ₃] [216]	H ₂ O, KOH 120 °C, 48 h	30/30 (bei RT)	3.5*10 ⁶	73*10 ³
[Ru(PMe ₃) ₄ Cl(OAc)] [217]	scCO ₂ , NEt ₃ C ₆ F ₅ OH 50 °C, 0.3 h	70/120	28500	95*10 ³

* Die TOF-Werte sind nicht direkt vergleichbar, da sich einige Werte auf die Gesamtreaktionszeit und andere auf die maximalen Anfangsgeschwindigkeiten beziehen.

Im Jahre 1992 berichteten *Nicholas et al.* von einem basenfreien Katalysatorsystem mit dem sich eine TON von 128 nach 48 Stunden erzielen ließ.^[209] Hierbei verwendeten sie als Präkatalysator die Rhodium(I)-Verbindung [Rh(PMe₂Ph)₃(nbd)]BF₄ (nbd= Norbornadien) in wässrigem THF bei 40 °C und einem Druck von 48 bar CO₂ und 48 bar H₂. Mit Hilfe von NMR-

und IR-Studien unter erhöhtem Druck wurde der Verlauf der Reaktion mechanistisch untersucht.

Der in Abb. 3.3.5 dargestellte Katalysezyklus wurde auf Grundlage der spektroskopischen Ergebnisse vorgeschlagen.^[209] Zunächst wurde der Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{nbd})]^+$ durch Vorbehandlung mit Wasserstoffgas in die katalytisch aktive Rh(III)-Spezies $[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{S}(\text{H})_2]^+$ ($\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ oder THF) umgewandelt. Dieser oktaedrische Dihydrido-Komplex 1 (Abb. 3.3.5) reagiert mit Kohlenstoffdioxid unter Insertion von CO_2 in eine Rh-H-Bindung, wobei der η^1 -Formiato-Komplex 2 gebildet wird. Aus diesem wird nachfolgend Ameisensäure reaktiv eliminiert. Die auf diesem Wege entstandene quadratisch-planare Rh(I)-Spezies 3 wird durch oxidative Addition von H_2 in den eingangs eingesetzten Dihydrido-Komplex 1 umgewandelt. Neben dem η^1 -Formiato-Komplex 2 wurde im Reaktionsverlauf der weniger reaktive η^2 -Formiato-Komplex 4 nachgewiesen. Bei der Bildung dieser Verbindung scheint es sich um eine unproduktive Nebenreaktion zu handeln.

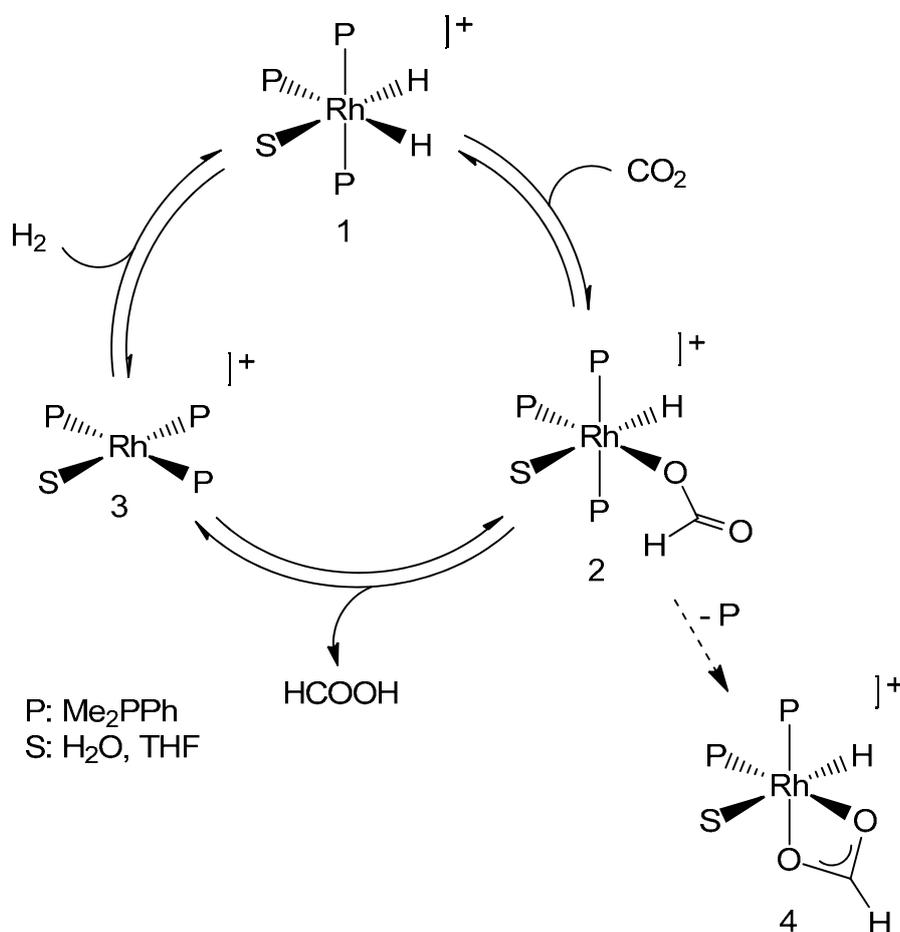


Abb. 3.3.5: Mechanismus der CO_2 -Hydrogenierung nach *Nicholas et al.*^[209]

Nicholas et al. berichteten, dass die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Bildung erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Präkatalysators, des H_2 - und des CO_2 -Drucks ist.^[209] Die kinetischen und spektroskopischen Ergebnisse deuteten darauf hin, dass es sich bei der reduktiven Eliminierung der Ameisensäure um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion handelt.

Leitner et al. entwickelten ein Katalysatorsystem, bei dem ein elektronisch ungesättigter $14e^-$ -Hydrido-Rh(I)-Komplex als katalytisch aktive Spezies fungiert. Zur Darstellung dieser Verbindung setzten sie die Präkatalysatoren $[Rh(dcpb)(hfacac)]$ (dcpb: 1,4-Bis(dicyclohexylphosphano)butan; hfacac: Hexafluoracetylacetonat), $[Rh(cod)(\mu-Cl)]_2$ (cod: 1,5-Cyclooctadien) und $[Rh(cod)(\mu-H)]_4$ mit Wasserstoffgas bzw. Wasserstoffgas und dppb (1,4-Bis(diphenylphosphano)butan) um.^[199, 210-212] Mit dem Präkatalysator $[Rh(dcpb)(hfacac)]$ in DMSO und Triethylamin und einem Druck von 20 bar CO_2 und 20 bar H_2 erhielten sie hierbei die höchsten Umsatzzahlen und -raten von 3005 und $1335 h^{-1}$.^[199, 212]

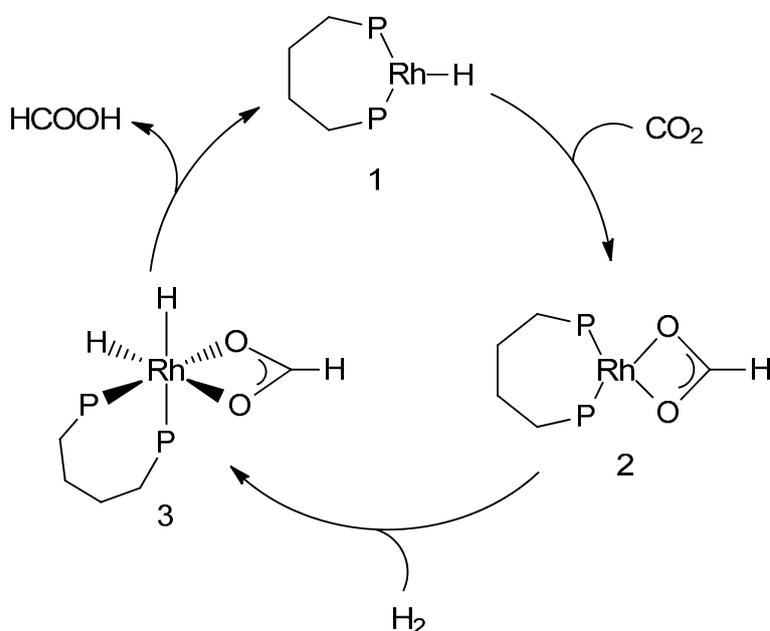


Abb. 3.3.6: Postulierter Mechanismus der Hydrogenierung von CO_2 nach *Leitner et al.*^[211]

Anhand des katalytisch wenig aktiven Modell-Komplexes $[\text{Rh}(\text{dppp})_2\text{H}]$ (dppp: 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan) gelang es, die Zwischenstufen der Hydrogenierung von CO_2 NMR-spektroskopisch nachzuweisen.^[221] Auf Grundlage dieser Ergebnisse und *ab-initio*-Rechnungen an dem Modell $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$ ^[222, 223] wurde für die katalytisch aktiven $14e^-$ -Hydrido-Rh(I)-Komplexe der in Abb. 3.3.6 dargestellte Reaktionsmechanismus postuliert.

Der elektronisch ungesättigte Hydrido-Rh(I)-Komplex 1 (Abb. 3.3.6) reagiert mit Kohlenstoffdioxid unter Insertion des CO_2 in die Rh-H-Bindung.^[211] Es bildet sich hierbei der η^2 -Formiato-Komplex 2, der im nachfolgenden Reaktionsschritt H_2 oxidativ addiert. Die Dihydrido-Formiato-Rh(III)-Spezies 3 reagiert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter reduktiver Eliminierung von Ameisensäure zum eingangs eingesetzten Hydrido-Rh(I)-Komplex 1.

Aus den Ergebnissen der *ab-initio*-Rechnungen geht hervor, dass die η^2 -Koordinationsform der Formiato-Komplexe 2 und 3 zwar die stabilste Form darstellt, jedoch die η^1 -Formiato-Komplexe die am Katalysezyklus beteiligten reaktiven Zwischenstufen sind.^[222, 223]

Sowohl in dem von *Nicholas et al.* als auch in dem von *Leitner et al.* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus findet ein Oxidationsstufenwechsel zwischen Rh(I) und Rh(III) statt. In beiden Fällen kommt es zu einer oxidativen Addition von H_2 und einer reduktiven Eliminierung von Ameisensäure. Diese mechanistische Vorstellung wurde jedoch durch die Ergebnisse von *ab-initio*-Rechnungen in Frage gestellt. Die Ergebnisse zeigen einen alternativen Reaktionspfad mit geringeren Energiebarrieren auf, bei dem durch σ -Bindungsmetathese zwischen einem η^1 -Formiato-Liganden und einem H_2 -Molekül in einem viergliedrigen Übergangszustand ein Oxidationsstufenwechsel am Rh-Zentrum vermieden wird.^[222, 223]

Auch für die Ruthenium-katalysierte CO_2 -Hydrogenierung wurden theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion durchgeführt.^[224] Anhand des Modell-Komplexes $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ wurde mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) ein Reaktionspfad erhalten, bei dem ebenfalls durch σ -Bindungsmetathese zwischen η^1 -Formiato-Ligand und H_2 -Molekül eine Reaktionsfolge von oxidativer Addition und reduktiver Elimi-

nierung vermieden wird. Für das untersuchte Modellsystem wurde ein sechsgliedriger Übergangszustand gefunden, der deutlich energieärmer als ein entsprechender viergliedriger Übergangszustand ist.

Die für den Rh- und Ru-Modell-Komplex berechneten Übergangszustände der σ -Bindungsmetathese sind in Abb. 3.3.7 skizziert.

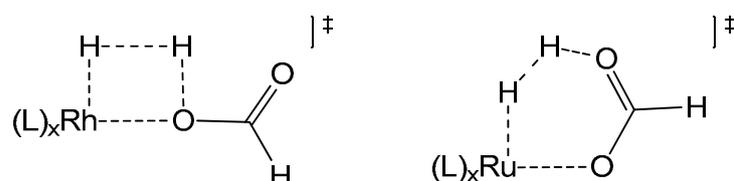


Abb. 3.3.7: Übergangszustände der σ -Bindungsmetathese ^[222-224]

Die derzeit aktivsten homogenen Katalysatoren für die Hydrogenierung von Kohlenstoffdioxid sind in Abb. 3.3.8 dargestellt.

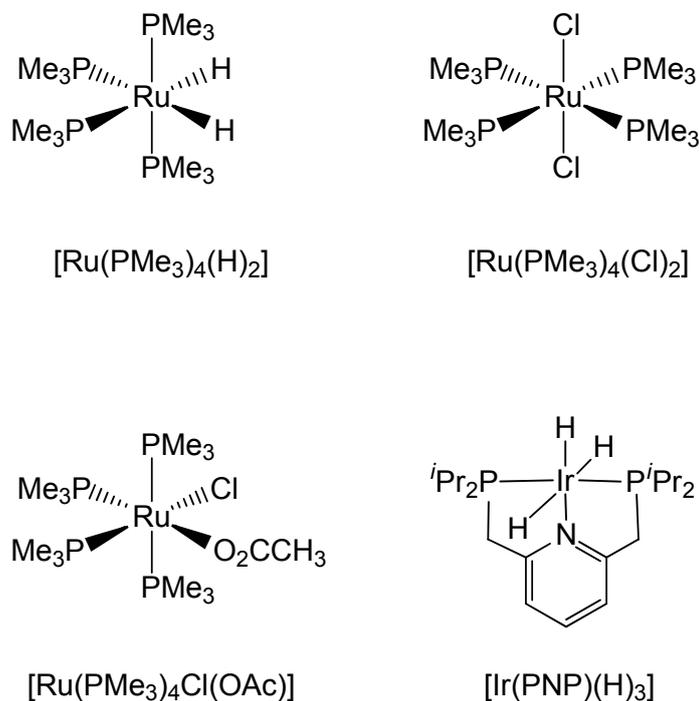


Abb. 3.3.8: Aktivste Katalysatoren für die Hydrogenierung von CO_2

Im Jahre 2009 berichteten *Nozaki et al.* von einer katalytischen CO_2 -Hydrogenierung unter Verwendung des Iridium(III)-Pincer-Komplexes $[\text{Ir}(\text{PNP})(\text{H})_3]$,

mit dem sie eine TON von 3 500 000 und eine TOF von $73\,000\text{ h}^{-1}$ erreichten.^[216] Der Komplex wurde in einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung bei 120 °C und einem Druck von 30 bar CO_2 und 30 bar H_2 (Drücke bei Raumtemperatur) eingesetzt.

Die bis heute höchste realisierte TOF von $95\,000\text{ h}^{-1}$ wurde mit dem von *Jessop et al.* beschriebenen oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}(\text{OAc})]$ erreicht.^[217] Bei dem Katalysator handelt es sich um eine Weiterentwicklung der von *Jessop* und *Noyori* wenige Jahre zuvor beschriebenen Komplexe $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$ und $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{Cl})_2]$.^[214, 215] Bei allen drei Katalysatorsystemen wurde überkritisches Kohlenstoffdioxid (scCO_2) als Lösungsmittel und Triethylamin als Base verwendet. Es wurde bei einer Reaktionstemperatur von jeweils 50 °C und Drücken von 120 bar CO_2 und 70-85 bar H_2 gearbeitet. Als wesentliche Gründe für die hohen Umsatzraten in überkritischem CO_2 werden die vollständige Löslichkeit von Wasserstoffgas in scCO_2 und der erleichterte Massentransport angeführt.^[215] Im Falle des Katalysators $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit in scCO_2 beispielsweise 18-mal höher als in THF unter vergleichbaren Bedingungen.^[214]

Wie im Falle der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung sind auch für die Hydrogenierung von CO_2 zahlreiche Katalysatorsysteme beschrieben und weiterentwickelt worden. Es sind jedoch auch hier nur wenige mechanistische Untersuchungen bekannt. Die Optimierung der bestehenden Systeme erfolgte bisher meist auf empirischem Wege. Eine gezielte und systematische Weiterentwicklung der Katalysatoren könnte durch die Untersuchung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen erfolgen. Hierfür sind weitere mechanistische Untersuchungen erforderlich. Da kinetische und mechanistische Studien in überkritischer Phase schwierig zu realisieren sind, ist eine Untersuchung der Hydrogenierung von CO_2 in organischen Lösungsmitteln vorteilhaft.

Neben der Eignung des Elements Platin für katalytische Hydrogenierungsreaktionen (Kapitel 3.1) ist Platin sowohl in elementarer Form als heterogener Katalysator^[178, 179] als auch in Übergangsmetall-Komplexen^[6, 184, 186] für die

Zersetzung von Ameisensäure eingesetzt worden. Dies scheint ein viel versprechender Ansatzpunkt für weiterführende Studien zu sein. Als Startpunkt wurden Untersuchungen zur katalytischen Dehydrogenierung von Ameisensäure unter Verwendung von Hydrido-Platin-Komplexen gewählt.

3.3.4 Hydrido-Platin-Komplexe als Katalysatoren

Um einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung zu erhalten, wurde die Reaktion anhand von definierten Hydrido-Platin-Komplexen untersucht.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde eine Darstellung des PP_3 -Formiato-Platin-Komplexes $[(PP_3)Pt(OC(=O)H)]^+$ untersucht und hierbei eine Zersetzung dieses intermediär gebildeten Komplexes zu der entsprechenden Hydrido-Spezies $[(PP_3)PtH]^+$ und CO_2 beobachtet.^[35] In Anknüpfung an diese Vorarbeiten, wurde eine mögliche Eignung der Hydrido-Platin-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) als Katalysator für die Dehydrogenierung von Ameisensäure untersucht (Abb. 3.3.9).

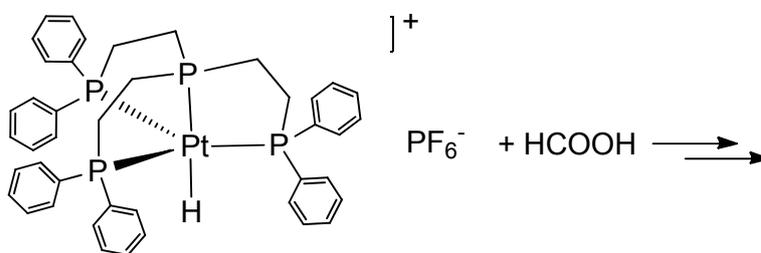


Abb. 3.3.9: Struktur der untersuchten Hydrido-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**)

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln 3.1 und 3.2 beschrieben wurde, zeichnet sich das PP_3 -Ligandensystem durch seine Flexibilität bezüglich der Haptizität aus. Bei dem kationischen Hydrido-Platin-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) handelt es sich um einen trigonal-bipyramidalen 18-Valenzelektronen-Komplex. Eine im Reaktionsverlauf vieler katalytischer Reaktionen benötigte freie Koordinationsstelle kann temporär durch Dekoordination eines Phosphan-Arms ($-CH_2CH_2PPh_2$) gebildet werden (siehe *hemilabile Liganden*, Kapitel 3.1). Dies könnte im Falle der Ameisensäure-Zersetzung für die

Koordination des Substrats oder die Eliminierung von H_2 und CO_2 von Bedeutung sein.

Um den Verlauf der Umsetzung zu untersuchen, bot sich eine NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung an, da diese Methode für eine Identifizierung möglicher Intermediate oder Nebenprodukte während der Reaktion besonders geeignet ist.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs setzte voraus, dass die Ameisensäure-Zersetzung in verdünnter Lösung durchgeführt wird. In ersten Untersuchungen wurde zunächst nach einem geeigneten Lösungsmittel für die Reaktion gesucht. Da sich die Hydrido-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) nur in wenigen Lösungsmitteln ausreichend löste, wurde die Ameisensäure-Zersetzung in CD_2Cl_2 , $DMSO-d_6$ und $Aceton-d_6$ untersucht, wobei die höchste Reaktionsgeschwindigkeit in CD_2Cl_2 beobachtet wurde. Neben der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels wurde in vorangehenden Untersuchungen festgestellt, dass die NP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) als möglicher Katalysator für die Dehydrogenierung von Ameisensäure ungeeignet ist.

Die katalytische Ameisensäure-Zersetzung wurde über einen Reaktionszeitraum von 17 Stunden 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine 100 mM Lösung von Ameisensäure in CD_2Cl_2 bei $35\text{ }^\circ C$ gerührt, wobei die Konzentration des verwendeten Katalysators $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) 14.8 mM betrug. In Intervallen von ca. 2 Stunden wurden NMR-Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Die Konzentration der Ameisensäure zu den Zeitpunkten $t = 0-17\text{ h}$ wurde in Analogie zu ähnlichen, aus der Literatur bekannten Studien, 1H -NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals des Formiato-Protons ($HCOOH$) bei $\delta = 8.05\text{ ppm}$ gegen die Signale der aliphatischen Protonen des Komplexes (siehe Kapitel 3.1) bestimmt.^[188, 193, 211]

In den 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der während der Reaktion entnommenen Proben ist keine Veränderung der Signale des Hydrido-Komplexes $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) zu beobachten, wodurch eine mögliche Zersetzung des Katalysators ausgeschlossen werden kann. Da der Hydrido-Komplex (**7**) die einzige im ^{31}P -NMR-Spektrum detektierbare Verbindung ist, kann gefolgert

werden, dass es sich bei dieser Spezies um den „resting state“ der katalysierten Reaktion handelt.

In Abb. 3.3.10 ist der zeitliche Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung graphisch dargestellt. Es ist ein sigmoidaler graphischer Kurvenverlauf zu erkennen, bei dem nach einer Induktionsphase eine mehrstündige konstante Umsatzrate folgt, ehe nach ca. 13-stündiger Reaktionszeit Sättigung einsetzt. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden ist eine etwa 50%-ige Umsetzung der eingesetzten Ameisensäure erreicht. Die TON beträgt 3.3 und die maximale TOF beträgt 0.8 h^{-1} . Diese Werte sind mit denen der zuvor beschriebenen besonders aktiven Katalysatorsysteme nicht vergleichbar, da hier in stark verdünnter Lösung gearbeitet wurde.

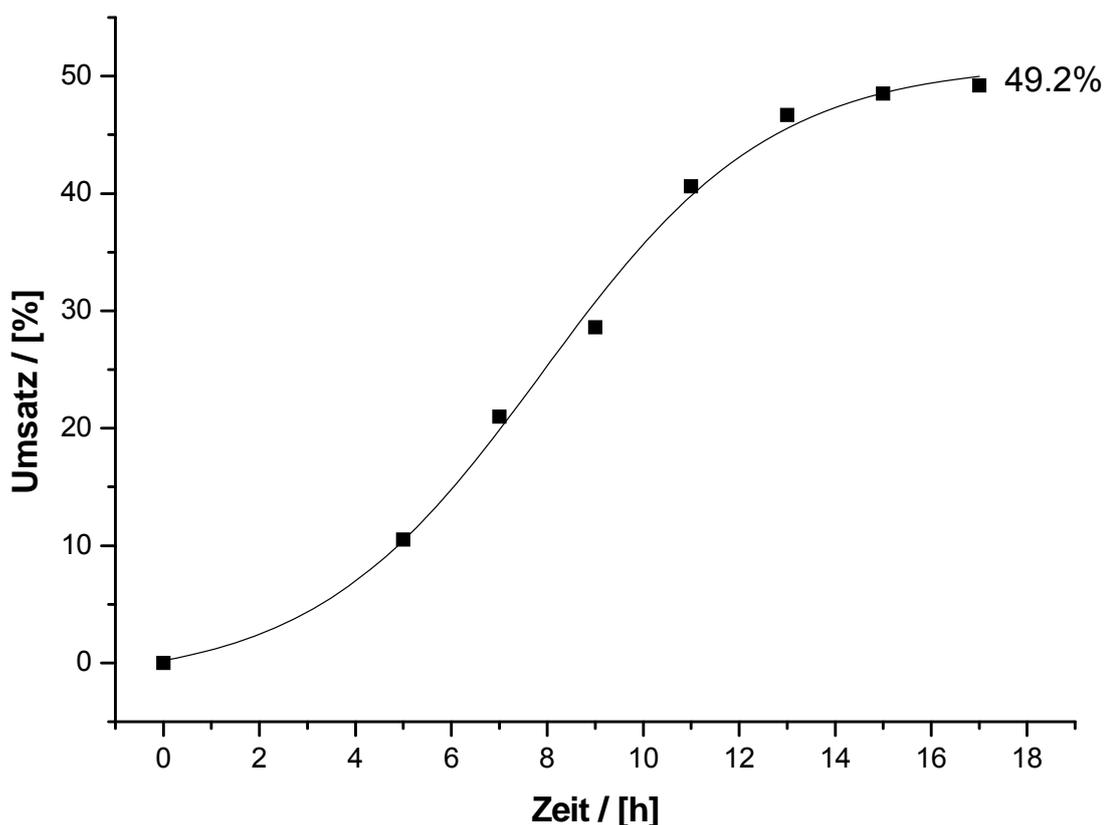


Abb. 3.3.10: Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung mit $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) als Katalysator bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$

In den ^1H -NMR-Spektren ist bei $\delta = 4.60 \text{ ppm}$ die Bildung eines Signals in Form eines Singulets zu verzeichnen, welches auf die Entstehung von H_2 zurückzuführen ist (siehe Abb. 3.3.15). Durch schnelles Abkühlen einer NMR-

Probe nach einer Reaktionszeit von 9 Stunden konnte im ^1H -NMR-Spektrum ein intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 8.46$ ppm (d, $^4J_{\text{H,P(ax)}} = 10.8$ Hz) beobachtet werden, dass dem Formiato-Liganden des Komplex-Kations $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$ zugeordnet wurde. Die Signalform eines Dubletts (anstelle eines zu erwartenden Dubletts vom Quartett) könnte darauf zurückzuführen sein, dass die $^4J_{\text{H,P}}$ -Kopplung des Formiato-Protons mit den äquatorialen Phosphoratomen des Komplexes zu klein ist, um im Spektrum aufgelöst werden zu können. Sowohl die chemische Verschiebung und Kopplungskonstante als auch die Signalform sind mit entsprechenden NMR-Daten von in der Literatur beschriebenen Formiato-Platin-Komplexen vergleichbar.^[225]

Um (neben H_2) das bei der Dehydrogenierung von Ameisensäure entstehende Kohlenstoffdioxid nachzuweisen, wurde in einem Isotopenmarkierungsexperiment ^{13}C -markierte Ameisensäure in einem Young-NMR-Röhrchen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zersetzt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte $^{13}\text{CO}_2$ durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 124.8$ ppm nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte die Bildung von CO_2 bei der Zersetzungsreaktion durch *in situ* durchgeführte IR-Spektroskopie beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen von H_2 , CO_2 und dem Formiato-Komplex stimmen mit entsprechenden Werten aus der Literatur gut überein.^[187, 188, 225]

In den in der Literatur bekannten mechanistischen Studien zur Dehydrogenierung von Ameisensäure wurden Formiato-Komplexe als wichtige Intermediate der Reaktion beschrieben, die sich durch einen β -Hydrid-Transfer auf das Metall-Zentrum zu den entsprechenden Hydrido-Komplexen und CO_2 zersetzen.^[187, 188, 193] Ein experimenteller Beleg für diesen postulierten Reaktionsschritt wurde jedoch nicht erbracht.

Ein tieferer Einblick in das Reaktionsgeschehen konnte im Rahmen der Diplomarbeit erhalten werden.^[35] Durch Umsetzung des Chlorido-Platin-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]^+$ mit Silbernitrat und Natriumformiat wurde anstelle des erwarteten Formiato-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$ die Hydrido-Spezies $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ erhalten (Abb. 3.3.11).

In einem Isotopenmarkierungsexperiment wurde diese Reaktion unter Verwendung von deuteriertem Natriumformiat wiederholt, wobei mit Hilfe von ^1H -,

^2H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, dass ausschließlich der Deuterido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtD}]^+$ entstanden war.^[35] Ausschnitte aus dem ^1H - und ^2H -NMR-Spektrum des Hydrido- und des Deuterido-Komplexes sind in Abb. 3.3.12 dargestellt.

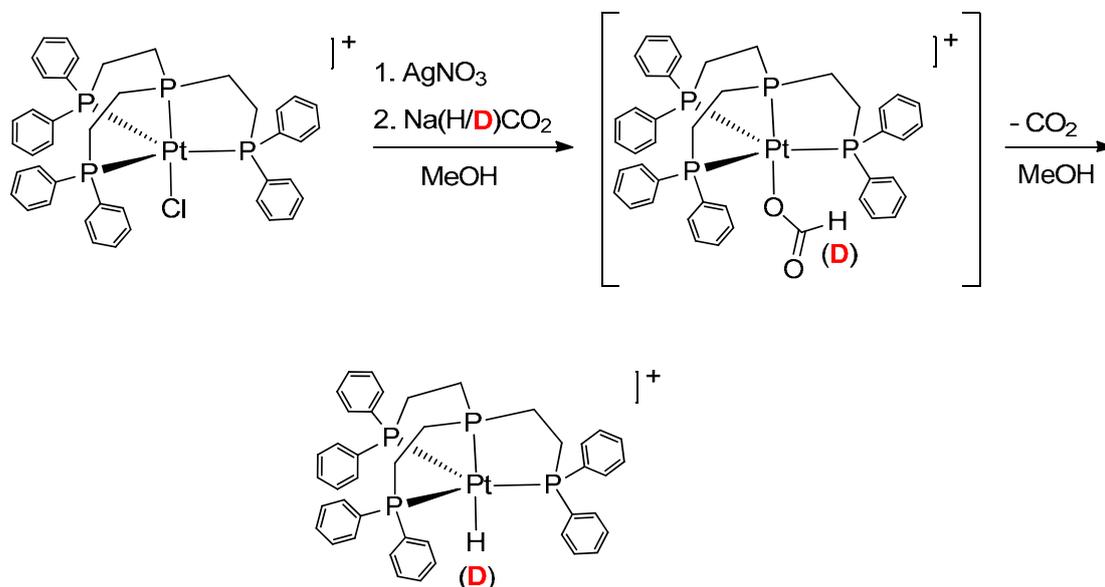


Abb. 3.3.11: Zersetzung des Formiato-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$ ^[35]

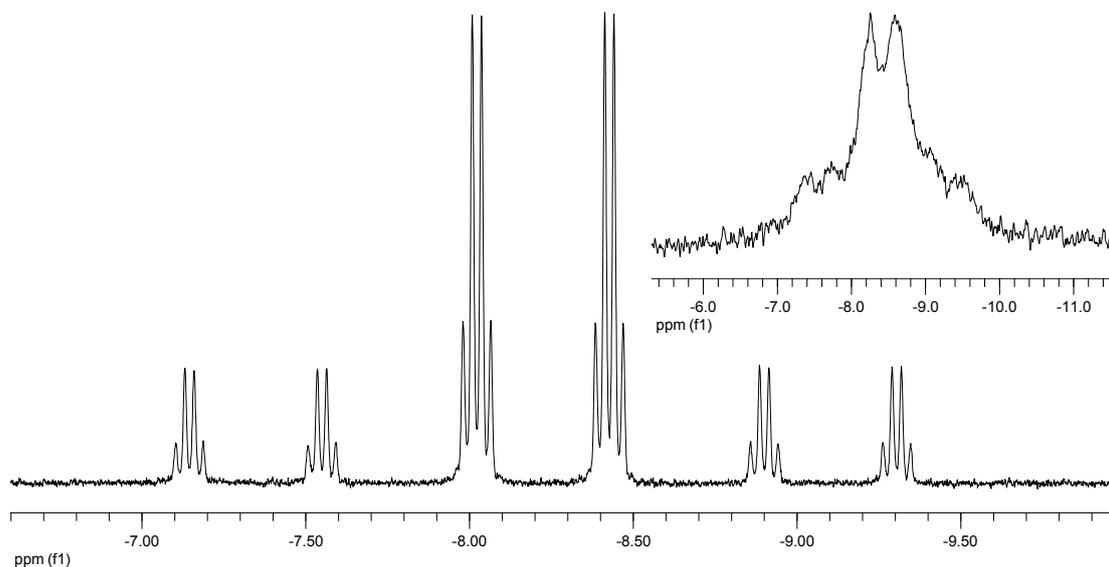


Abb. 3.3.12: Ausschnitt aus dem ^1H - (unten) und ^2H -NMR-Spektrum (oben) des Hydrido- und des Deuterido-Komplexes ^[35]

Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, dass der Hydrido- bzw. Deuterido-Ligand aus dem eingesetzten Natriumformiat stammte, was indikativ für die

Zersetzung eines intermediär gebildeten Formiato-Komplexes über eine β -Hydrid-Transfer-Reaktion ist.

Eine mögliche Darstellung des Formiato-Komplexes $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch direkte Umsetzung der Verbindung $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) mit Natriumformiat in DMSO- d_6 und alternativ Acetonitril- d_3 untersucht (Abb. 3.3.13). Trotz direkter NMR-spektroskopischer Analyse nach Zugabe des Natriumformiats konnte lediglich der Hydrido-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ nachgewiesen werden.

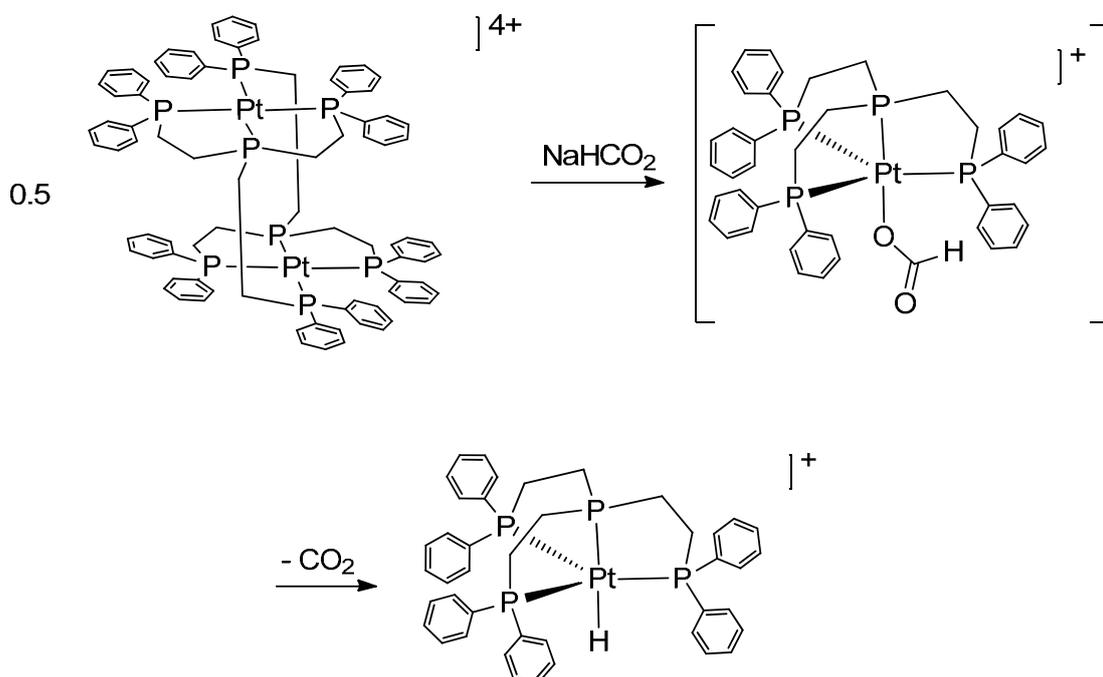


Abb. 3.3.13: Versuch zur Darstellung von $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$

Die Beobachtung, dass die Zersetzung einer intermediären Formiato-Spezies äußerst schnell erfolgt, impliziert, dass der β -Hydrid-Transfer nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ameisensäure-Zersetzung ist. Dies bedeutet, dass die Bildung von H₂ aus dem Hydrido-Komplex und Ameisensäure geschwindigkeitsbestimmend sein muss (Abb. 3.3.14), was durch die Beobachtung gestützt wird, dass es sich bei $[(PP_3)PtH]^+$ um den „resting state“ der katalysierten Reaktion handelt.

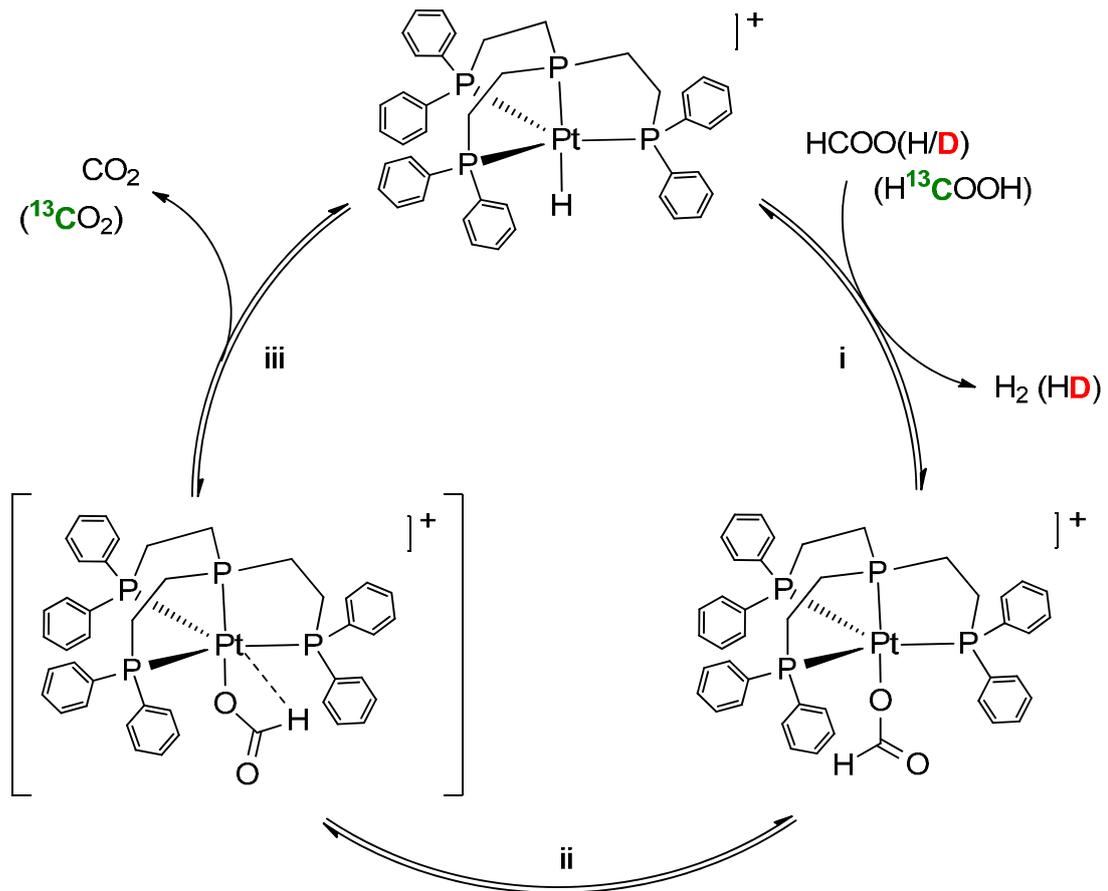


Abb. 3.3.14: Erster Vorschlag eines möglichen Reaktionsmechanismus der Dehydrogenierung von Ameisensäure

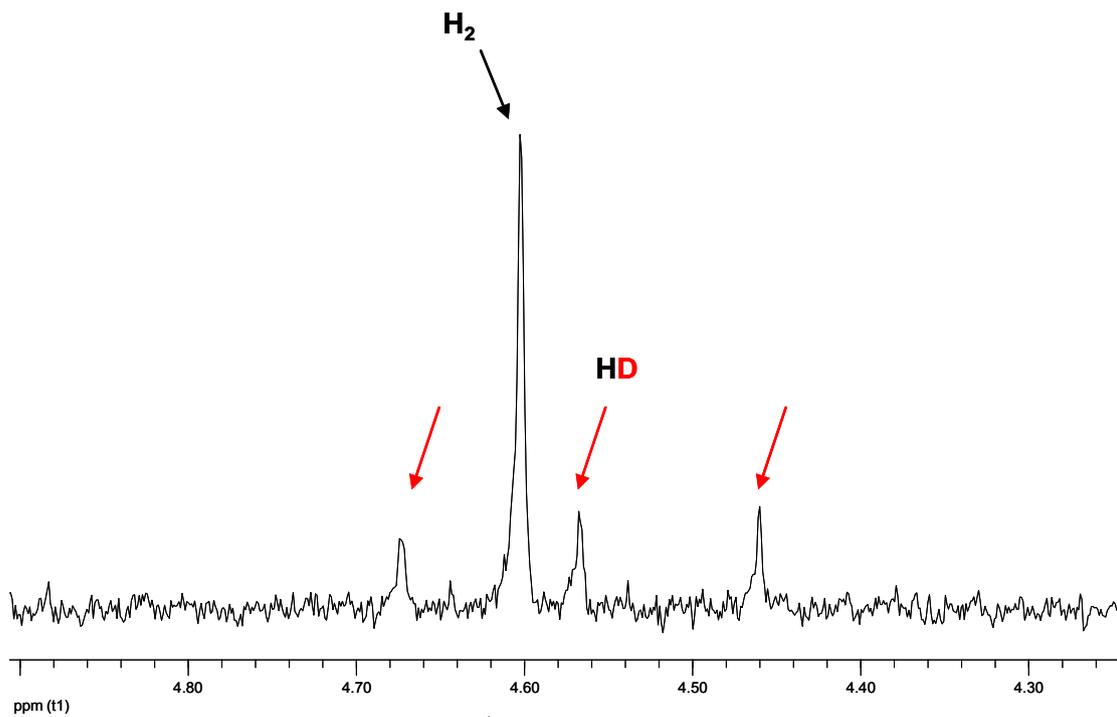


Abb. 3.3.15: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der HCOOD-Zersetzung

Um den Reaktionsschritt der H₂-Bildung genauer zu untersuchen, wurde die Zersetzungsreaktion mit der monodeuterierten Ameisensäure HCOOD in einem Young-NMR-Röhrchen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben dem erwarteten Signal für HD in Form eines 1:1:1-Tripletts bei $\delta = 4.57$ ppm ($^1J_{H,D} = 42.9$ Hz) auch ein Singulett bei $\delta = 4.60$ ppm zu erkennen, das auf die Bildung H₂ schließen lässt (Abb. 3.3.15).

Die gleichzeitige Bildung von HD und H₂ ist indikativ für das Vorliegen eines Gleichgewichtsschritts (i) in dem in Abb. 3.3.14 vorgeschlagenen katalytischen Kreislauf zur Ameisensäure-Zersetzung.

Um ein genaueres Bild von der Zersetzung des Formiato-Komplexes $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$ zu erhalten, wurden theoretische Rechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie-Methode durchgeführt. Die optimierten Strukturen sind entlang des Reaktionspfads in Abb. 3.3.16 dargestellt.

Die Geometrie-Optimierung des kationischen Formiato-Komplexes I und des Hydrido-Komplexes II ergaben Bindungsparameter, die mit experimentellen Werten gut übereinstimmen. Für Komplex I wurden P_{eq}-Pt-Bindungsabstände von 240.9 pm bis 247.9 pm für die äquatorialen Phosphoratome und ein P_{ax}-Pt-Bindungsabstand von 222.6 pm für den axialen Phosphor-Liganden berechnet. Die P-Pt-P-Bindungswinkel betragen 86° und 112-122° und für den Winkel P_{ax}-Pt-O1 wurde ein Wert von 172° berechnet, was eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie um das Platin-Zentrum anzeigt. Die Abstände Pt-O1 von 212.7 pm und Pt-O2 von 326.5 pm sind indikativ für einen η^1 -koordinierten Formiato-Liganden. Zwischen O2 und dem Platin-Zentrum liegt lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung vor, durch die jedoch Struktur I im Vergleich zu I_i energetisch um 28 kJ mol⁻¹ bevorzugt ist. Die Energie des Endproduktes (II) nach der Eliminierung von CO₂ ist um 53 kJ mol⁻¹ niedriger als die Energie von Ausgangskomplex I, was bedeutet, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Die Exothermie dieser Reaktion ist unerwartet, wenn man die Pt-O- bzw. Pt-H-Bindungsstärken in gasförmigen zweiatomigen Molekülen (BDE(Pt-O) = 391 ± 42 kJ mol⁻¹,

BDE(Pt-H)= 330 kJ mol⁻¹) betrachtet, da aus diesen hervorgeht, dass eine Pt-O gegenüber einer Pt-H-Bindung bevorzugt ist.^[226]

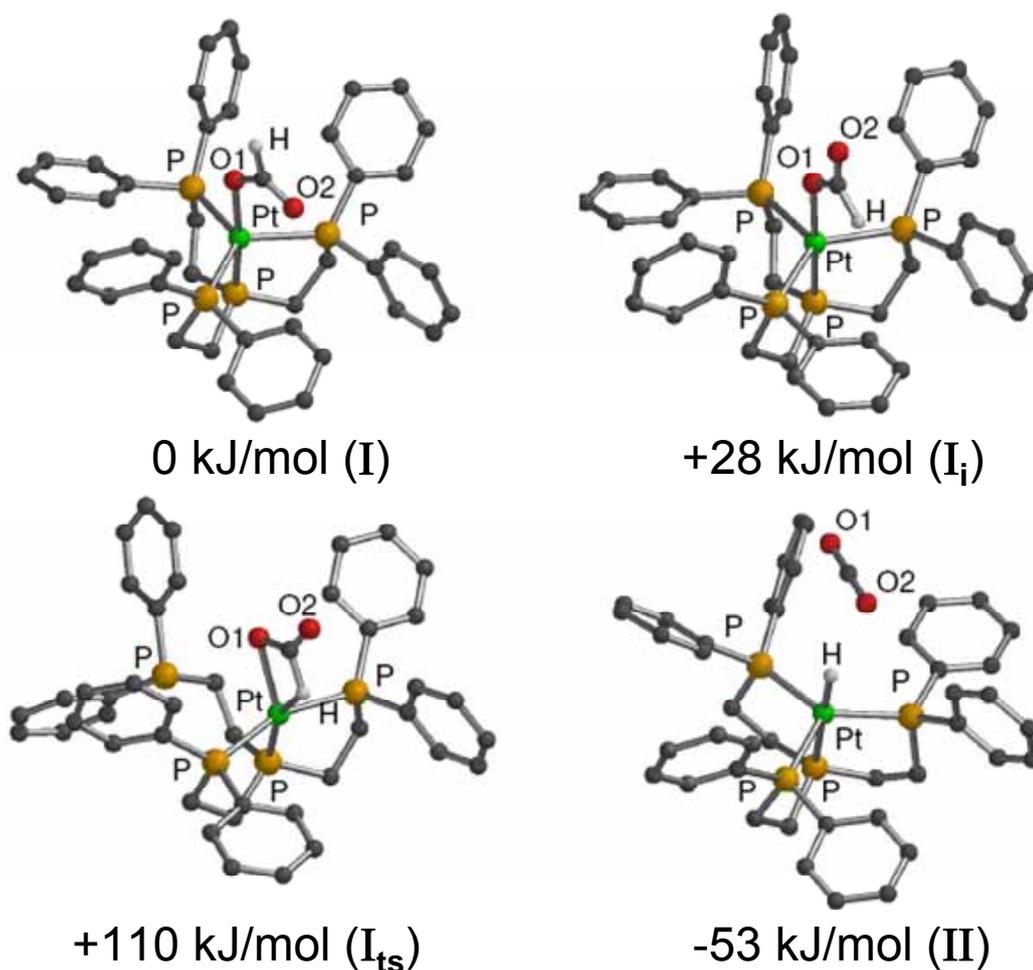


Abb. 3.3.16: Optimierte Strukturen entlang des Reaktionspfads

Da für einen β -Hydrid-Transfer ein kurzer Pt-H-Abstand benötigt wird, wurde der Formiato-Ligand um 180° um die C-O1-Bindung rotiert, was die Struktur I_i mit einer berechneten Energie von +28 kJ mol⁻¹ (über der Energie von I) ergab.

Der Reaktionspfad von I_i nach II wurde mit der „Linear Transit“-Methode berechnet, mit der der Übergangszustand bei einem Pt-H-Abstand von 208.6 pm und einem C-H-Abstand von 123.3 pm lokalisiert wurde. Für die Energie dieses Übergangszustands I_{ts} wurde ein Wert berechnet, der 110 kJ mol⁻¹ über der Energie von I und 82 kJ mol⁻¹ über dem Wert von I_i liegt. Im Übergangszustand I_{ts} ist einer der äquatorialen P-Pt-Bindungsabstände mit einem Wert von 372 pm signifikant verlängert. Die Bindungs-

winkel P-Pt-P betragen etwa 86° und 160° , was auf eine annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie um das Platin-Zentrum hindeutet.

Die Bildung eines η^2 -koordinierten Formiato-Liganden konnte für den optimierten Zustand I_i nicht beobachtet werden. Ein derartiger Komplex wurde in der Literatur als unreaktives Nebenprodukt beschrieben.^[209] Diese Beobachtung kann durch die sterische Abschirmung des Platin-Zentrums durch den vierzähligen PP_3 -Liganden gedeutet werden. In Struktur I wurden für die kürzesten Abstände der Phenyl-C-Atome zu O1 und O2 Werte von 348 pm und 350 pm und von 318 pm und 330 pm berechnet, die der Summe der Van-der-Waals-Radien (325 pm) nahe kommen. Durch den vierzähligen Liganden wird die Energie von Ausgangskomplex I erhöht und dadurch die Aktivierungsenergie verringert. Andererseits zeigt die Dekoordination eines Phosphan-Arms im Übergangszustand I_{ts} , dass das Ligandensystem hinreichend flexibel ist, um einen schnellen β -Hydrid-Transfer auf das Platin-Zentrum zu ermöglichen, wobei gleichzeitig die Ausbildung eines stabilen η^2 -Formiato-Komplexes verhindert wird. Der PP_3 -Ligand fungiert folglich als *hemilabiler Ligand* (siehe Kapitel 3.1), der den Übergangszustand I_{ts} durch Destabilisierung des Ausgangskomplexes I thermodynamisch begünstigt und die Energie des Übergangszustands durch Dekoordination eines Phosphan-Arms verringert. Die Exothermie der Reaktion wird durch Rekoordination des Phosphan-Arms vergrößert, wodurch das Endprodukt II stabilisiert wird. Dies ist auf eine Schwächung der Pt-O-Bindung durch nichtbindende Wechselwirkungen zurückzuführen.

Auf Basis experimenteller und theoretischer Ergebnisse kann damit erstmals der vielfach postulierte Reaktionsschritt eines β -Hydrid-Transfers bei der Zersetzung von Ameisensäure belegt werden.^[44]

Bei den meisten der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme für die Dehydrogenierung von Ameisensäure wurden Amine (vorwiegend Triethylamin) als Cokatalysatoren eingesetzt (siehe Tabelle 3.3.2). Um den Einfluss eines Amins auf die $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierte Ameisensäure-Zersetzung zu untersuchen, wurde unter den oben beschriebenen Reaktions-

bedingungen die Zersetzungsreaktion unter Verwendung von vier Äquivalenten Triethylamin durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden kommt es hierbei lediglich zu einem Umsatz von 21% (TON: 1.4). Der Zusatz von Triethylamin bewirkt in dem untersuchten System folglich eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist wahrscheinlich auf die Hemmung des ersten Reaktionsschritts (i), der Bildung von H_2 , zurückzuführen (Abb. 3.3.14). Die für die Freisetzung von H_2 erforderliche Protonierung des Hydrido-Liganden wird vermutlich durch die hohe Basizität des Amins unterbunden. In einer konkurrierenden Reaktion bildet die Ameisensäure mit Triethylamin Additionsverbindungen der Zusammensetzung 2:1 bis 3:1, in denen die Ameisensäure anteilig deprotoniert vorliegt (Abb. 3.3.17).

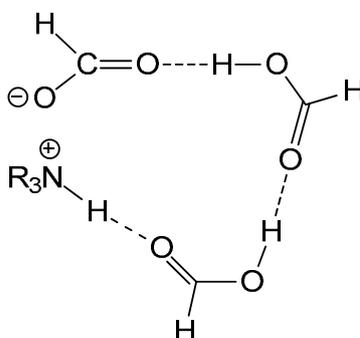


Abb. 3.3.17: Bildung von Additionsverbindungen aus Ameisensäure und Amin nach *Wagner* ^[218]

Die Bildung derartiger Verbindungen ist für verschiedene Trialkylamine in der Literatur beschrieben worden.^[218] Aufgrund der Basizität des Triethylamins ist eine H_2 -Bildung durch Protonenübertragung von der Ameisensäure auf die Pt-H-Einheit folglich stark gehemmt.

Eine alternative Erklärung für die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit könnte eine schwache Bindung des Triethylamins am Platin-Zentrum sein, die eine Koordination des Substrats (Ameisensäure) erschwert.

Welche Rolle der Einsatz von Aminen in den in der Literatur beschriebenen Systemen spielt, ist unbekannt. Möglicherweise erleichtert eine partielle Deprotonierung der Ameisensäure die Bildung eines Formiato-Komplexes aus den als Präkatalysatoren eingesetzten Übergangsmetall-Verbindungen, der dann durch Eliminierung von CO_2 zu einer katalytisch aktiven Hydrido-

Spezies reagiert. In dem hier betrachteten System spielt diese Überlegung jedoch keine Rolle, da ein Hydrido-Komplex direkt als Katalysator eingesetzt wurde.

Die Ameisensäure-Zersetzung wurde darüber hinaus unter den o.a. Reaktionsbedingungen bei einem Zusatz von Trifluoressigsäure untersucht, der für einen dauerhaft niedrigen pH-Wert während der Reaktion sorgen sollte. Hierbei kam es jedoch zu einer Zersetzung des eingesetzten Katalysators $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**).

Vor dem Hintergrund der Nutzung von Ameisensäure als Wasserstoffspeicher muss ein geeigneter Katalysator auch bei hohen Konzentrationen an Ameisensäure aktiv und hinreichend stabil sein. Es wurde daher untersucht, ob die verwendete Hydrido-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) auch in reiner Ameisensäure die Zersetzung katalysiert und auch bei höheren Temperaturen stabil bleibt. Hierzu wurde eine 5.9 mM Lösung von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in Ameisensäure (ca. 0.02 mol% **7**) bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C gerührt. Durch Messung des bei der Reaktion entstehenden Gasvolumens (H_2/CO_2) mit Hilfe einer Gasbürette wurde die Reaktion verfolgt. Die Bildung von CO_2 wurde durch Trübung einer gesättigten Bariumhydroxid-Lösung nachgewiesen.

Der zeitliche Verlauf des während der Reaktion gebildeten Gasvolumens ist in Abb. 3.3.18 graphisch dargestellt. Es ist zunächst ein hyperbolischer Kurvenverlauf für die zeitliche Volumenzunahme des gebildeten Gases zu erkennen, der nach etwa 17 h in einen linearen Verlauf übergeht. Auch nach 55-stündiger Reaktionszeit ist an dem linearen Anstieg des Graphen zu erkennen, dass der Katalysator noch aktiv ist. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein Gasvolumen von 23.7 mL erzeugt, was einer TON von 28 und einer durchschnittlichen TOF von $0.5\ h^{-1}$ entspricht. Die maximale TOF beträgt nach einer Reaktionszeit von einer Stunde $2.3\ h^{-1}$. Dieser Wert zeigt eine deutliche Aktivitätssteigerung gegenüber der Ameisensäure-Zersetzung in verdünnter Lösung bei 35 °C an, ist jedoch mit den aktivsten in der Literatur beschriebenen Katalysatorsystemen nicht vergleichbar (siehe Tabelle 3.3.2).

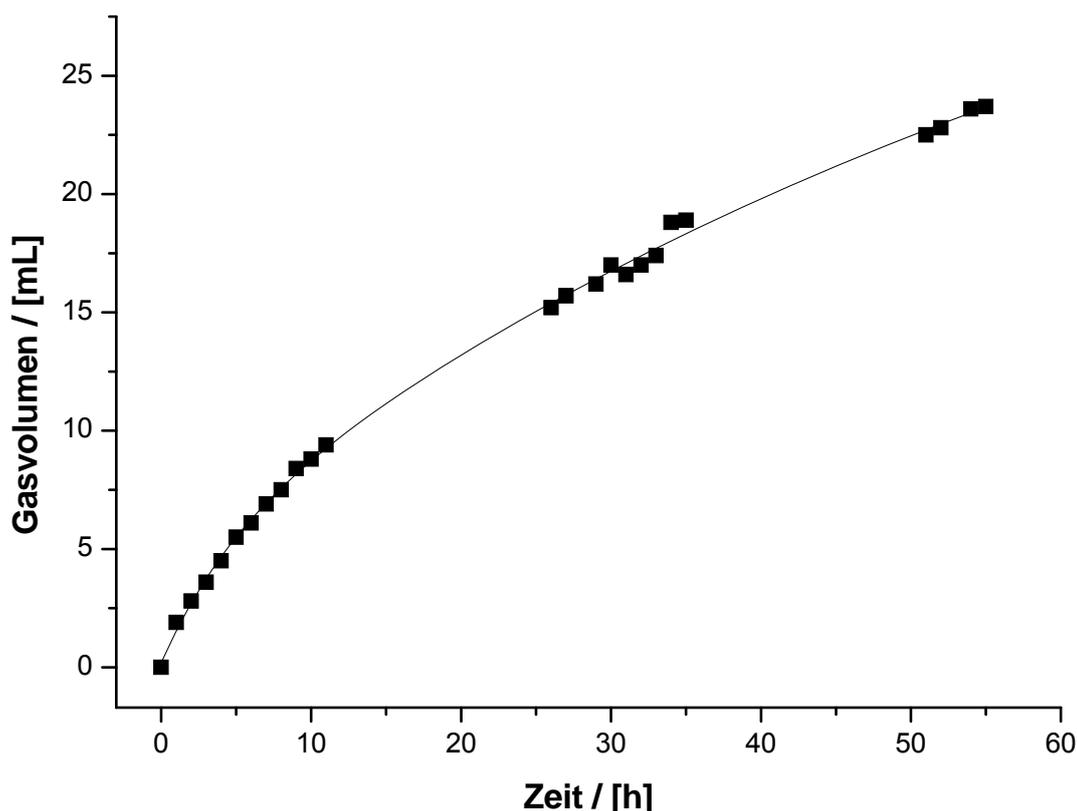


Abb. 3.3.18: Zeitlicher Verlauf des gebildeten Gasvolumens bei der Zersetzung von Ameisensäure mit $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) als Katalysator bei 70 °C

Um sicherzustellen, dass sich die eingesetzte Hydrido-Platin-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) nach 55-stündiger Reaktionszeit nicht zersetzt hat, wurde die überschüssige Ameisensäure im Vakuum entfernt. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei fiel zunächst auf, dass der Rückstand nicht in CD_2Cl_2 löslich war, obwohl die eingesetzte Hydrido-Verbindung (**7**) in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich ist. Der Feststoff wurde daher in $DMSO-d_6$ gelöst. In Abb. 3.3.19 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstands dargestellt.

Anstelle eines für das PF_6^- -Anion erwarteten Septetts bei etwa $\delta = -144$ ppm sind neue Signale bei 0 ppm, -2.4 ppm und -7.9 ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung der Signale lässt darauf schließen, dass sich das Hexafluorophosphat-Anion in Ameisensäure bei 70 °C zu Phosphaten zersetzt hat. Ein unabhängiges Experiment, in dem Kaliumhexafluorophosphat in Ameisensäure bei 70 °C erhitzt wurde, ergab die gleichen Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, was eine Zersetzung des Komplex-Kations $[(PP_3)PtH]^+$ bei der Interpretation dieser neuen Signale ausschließen lässt.

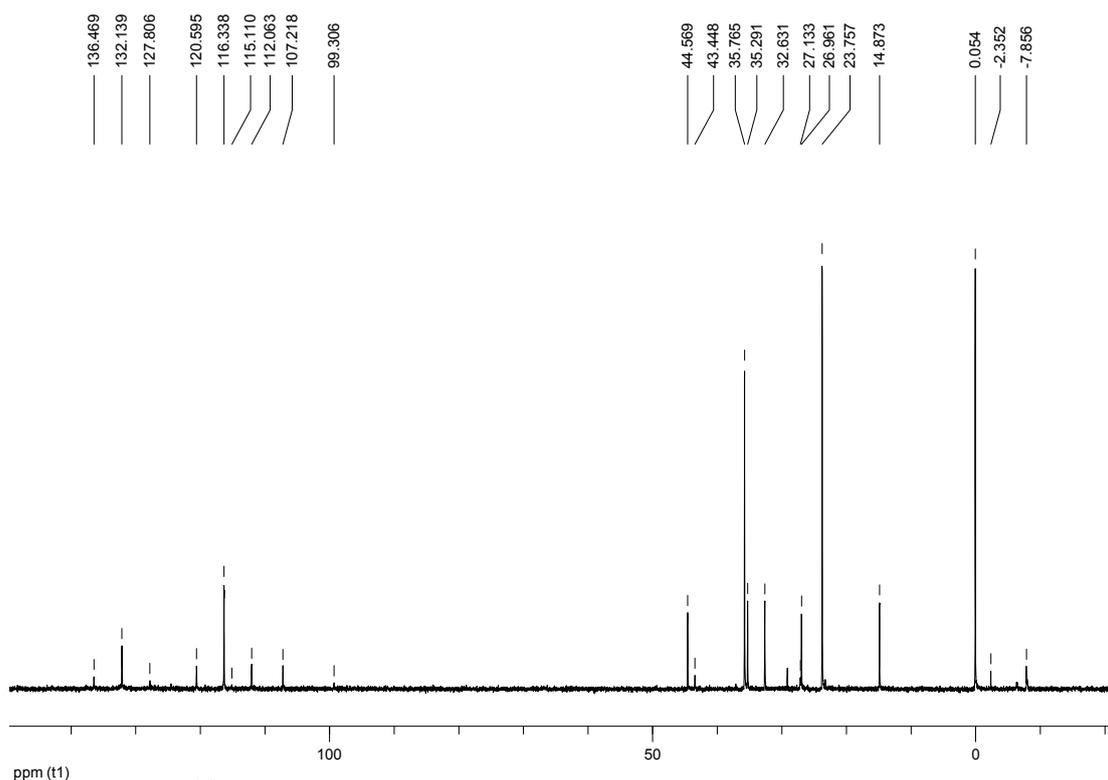


Abb. 3.3.19: ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstands in DMSO-d_6

Bei einer chemischen Verschiebung von 132.1 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1403.2$ Hz) und 35.8 ppm (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2852.1$ Hz) sind die Signale des axialen Phosphor-Liganden und der äquatorialen Phosphoratome des Hydrido-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) zu erkennen. Darüber hinaus sind weitere Signale zu beobachten, die zwei neuen trigonal-bipyramidalen Spezies zugeordnet werden können.

In Abb. 3.3.20 ist ein Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich der Signale der axialen Phosphoratome dargestellt. Das mit „E“ gekennzeichnete Signal ($\delta = 132.1$ ppm, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1403.2$ Hz) ist dem kationischen Edukt-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) zuzuordnen (siehe Kapitel 3.1). Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 116.3$ ppm ist das Signal einer neuen Spezies (I) zu erkennen. Die $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1382.1 Hz. Ein weiteres neues Signal ist bei 107.2 ppm zu verzeichnen (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2559.9$ Hz), das auf eine dritte trigonal-bipyramidale Verbindung (II) hinweist.

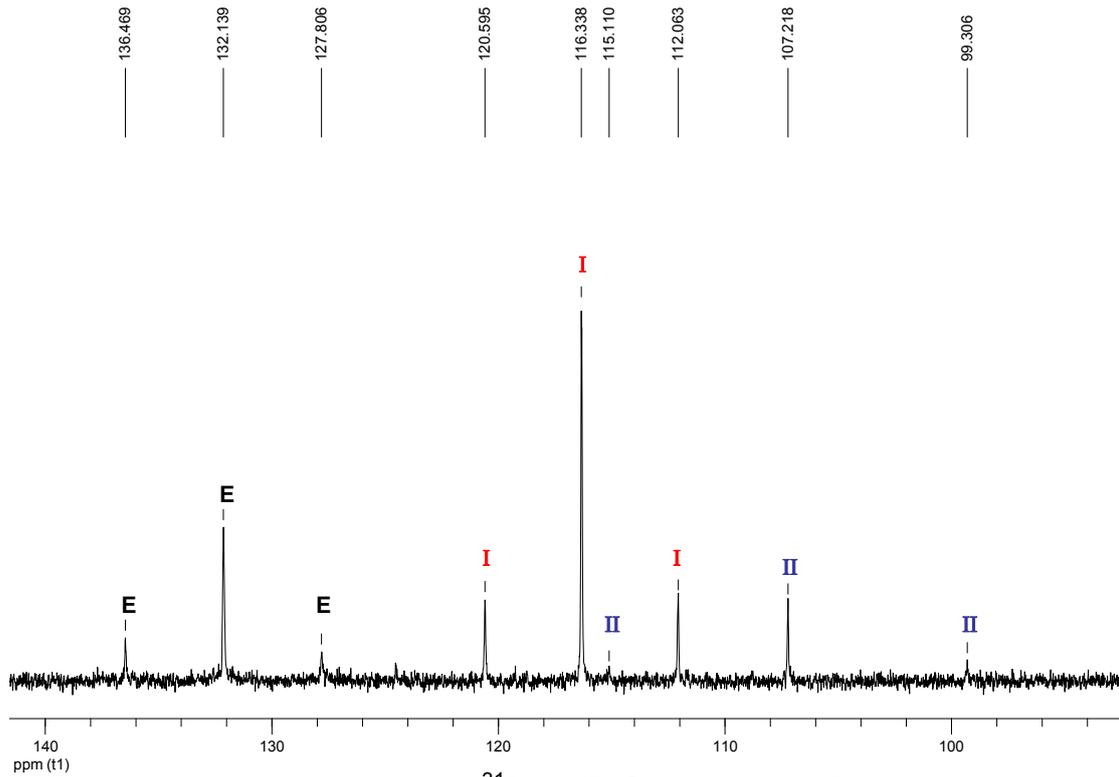


Abb. 3.3.20: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstands

In Abb. 3.3.21 ist ein Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum im Signal-Bereich der äquatorialen Phosphoratome dargestellt.

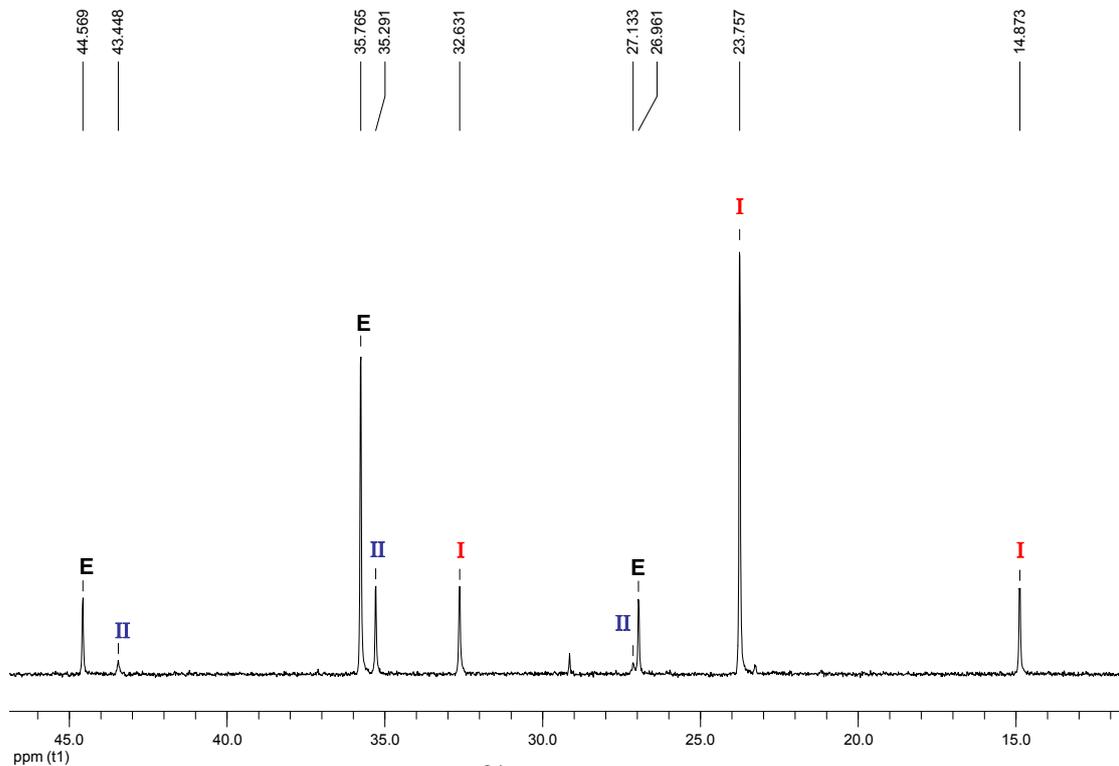


Abb. 3.3.21: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstands

Das Signal bei $\delta = 35.8$ ppm (s, $^1J_{P,Pt} = 2852.1$ Hz) kann dem Komplex-Kation $[(PP_3)PtH]^+$ (**E**), das bei 35.3 ppm (s, $^1J_{P,Pt} = 2642.7$ Hz) der Spezies **II** und das Signal bei 23.8 ppm (s, $^1J_{P,Pt} = 2876.2$ Hz) der Verbindung **I** zugeordnet werden. Das Gemisch der drei Komplexe setzt sich aus etwa 37% $[(PP_3)PtH]^+$ (**E**), 52% **I** und 11% **II** zusammen.

Bei der Betrachtung des Signals bei 116.3 ppm, das dem axialen Phosphoratom der Spezies **I** zugeordnet wurde, fällt auf, dass die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungskonstante mit 1382.1 Hz einen sehr kleinen Wert aufweist. Die Kopplung fällt sogar geringer aus, als im Falle des Hydrido-Komplexes (**7**) ($^1J_{P,Pt} = 1403.2$ Hz). Die Größe der $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung des axialen Phosphoratoms ist stark abhängig vom *trans*-Einfluss des zweiten axial-ständigen Liganden und damit eine sehr charakteristische Messgröße zur Identifizierung dieses Liganden (siehe Kapitel 3.1). Aus einem Vergleich der o.a. Werte für die $^1J_{P(ax),Pt}$ -Kopplung des Hydrido-Komplexes (**E**) und der Verbindung **I** kann geschlossen werden, dass der axiale Ligand in **I** einen stärkeren *trans*-Einfluss als der Hydrido-Ligand aufweist. Unter den bisher in den Kapiteln 3.1 und 3.2 beschriebenen PP_3 -Platin-Komplexen haben nur der Formyl-Komplex $[(PP_3)Pt(C(O)H)]^+$ (**14**) ($^1J_{P(ax),Pt} = 1210.8$ Hz) und der Formimido-Komplex $[(PP_3)Pt(CHN^iBu)]^+$ (**8**) ($^1J_{P(ax),Pt} = 1314.6$ Hz) geringere $^1J_{P(ax),Pt}$ -Kopplungskonstanten als der Hydrido-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**). Da der Formyl- und der Iminoformyl- (Formimido-) Ligand strukturell verwandt sind, lässt sich vermuten, dass auch der axiale Ligand von Verbindung **I** eine chemisch ähnliche Struktur aufweisen könnte.

Im Rahmen mechanistischer Diskussionen zur katalytischen Hydrogenierung von CO_2 zu Ameisensäure wurden in der Literatur neben der Bildung eines Formiato-Komplexes als Intermediat auch die Beteiligung einer Hydroxycarbonyl-Spezies (Metallacarbonsäure) $M-C(O)OH$ diskutiert und teilweise experimentell belegt.^[227, 228] Die Bildung eines Hydroxycarbonyl-Komplexes $[(PP_3)Pt(C(O)OH)]^+$ bei der zuvor beschriebenen Ameisensäure-Zersetzung wäre mit der Beobachtung der geringen $^1J_{P(ax),Pt}$ -Kopplungskonstanten von 1382.1 Hz vereinbar, da der Hydroxycarbonyl-Ligand ($-C(O)OH$) strukturell mit dem Formyl- ($-C(O)H$) und dem Iminoformyl-Liganden ($-C(NR)H$) verwandt ist. Das Vorliegen vergleichbar großer $^1J_{P(ax),Pt}$ -Kopplungskonstan-

ten für den Hydrido-Komplex (**7**) ($^1J_{P(ax),Pt} = 1403.2$ Hz) und den postulierten Hydroxycarbonyl-Komplex (**I**) ($^1J_{P(ax),Pt} = 1382.1$ Hz) wird auch durch einen Vergleich entsprechender $^1J_{P,Pt}$ -Kopplungen für die in der Literatur beschriebenen Platin-Komplexe $[Pt(dppe)(Ph)H]$ und $[Pt(dppe)(Ph)(C(O)OH)]$ bestätigt.^[140, 168]

Der Identität der trigonal-bipyramidalen Verbindung **II** kann sich möglicherweise durch ähnliche Überlegungen genähert werden. Im Rahmen der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung liegt die Bildung einer Formiato-Zwischenstufe nahe, die in vielen Fällen als Intermediat postuliert oder experimentell nachgewiesen wurde.^[187, 188, 193] Es könnte sich bei der Spezies **II** folglich um den Formiato-Platin-Komplex $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$ handeln. Das axiale Phosphoratom ($\delta = 107.2$ ppm) weist eine $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung von 2559.9 Hz auf, die bedingt durch den schwachen *trans*-Einfluss des Formiato-Liganden deutlich größer ist als die entsprechende Kopplung des Hydrido-Komplexes $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) ($^1J_{P(ax),Pt} = 1403.2$ Hz). Ein Vergleich des Verhältnisses dieser beiden Kopplungskonstanten mit entsprechenden Werten für die von *Venanzi et al.* beschriebenen Platin-Komplexe *cis*- $[Pt(PEt_3)_2(C_6Cl_5)H]$ und *cis*- $[Pt(PEt_3)_2(C_6Cl_5)(OC(O)H)]$ stützt die Vermutung, dass es sich bei **II** um einen Formiato-Komplex handeln könnte.^[229] In Abb. 3.3.22 sind die Strukturen der für **I** und **II** postulierten Komplexe dargestellt.

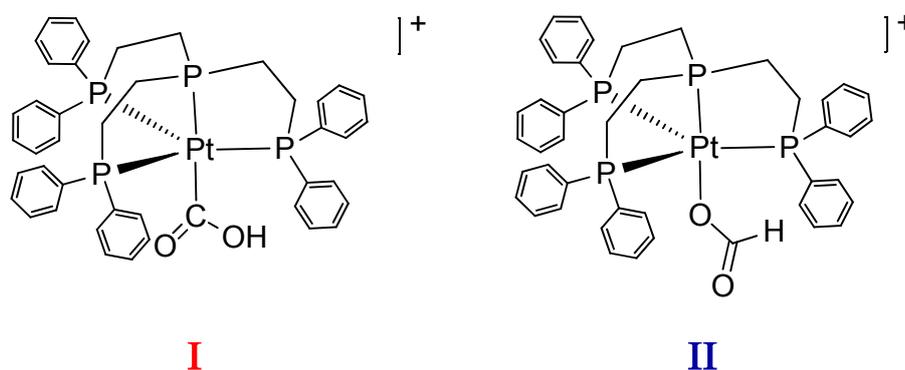


Abb. 3.3.22: Strukturen der für **I** und **II** postulierten Komplexe

Aus dem 1H -NMR-Spektrum des Rückstands sind keine Rückschlüsse auf ein eventuelles Vorliegen eines Hydroxycarbonyl- bzw. Formiato-Komplexes möglich, da trotz intensiver Trocknung der Substanz überschüssige Ameisen-

säure vorhanden ist. Die für die postulierten Verbindungen charakteristischen Signale eines Hydroxycarbonyl- ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$) bzw. Formiato-Protons ($-\text{OC}(\text{O})\text{H}$) liegen wahrscheinlich mit den breiten ^1H -NMR-Signalen der Ameisensäure überlagert vor.

Ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines Hydroxycarbonyl- bzw. Formiato-Komplexes bieten die Abb. 3.3.23 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektren.

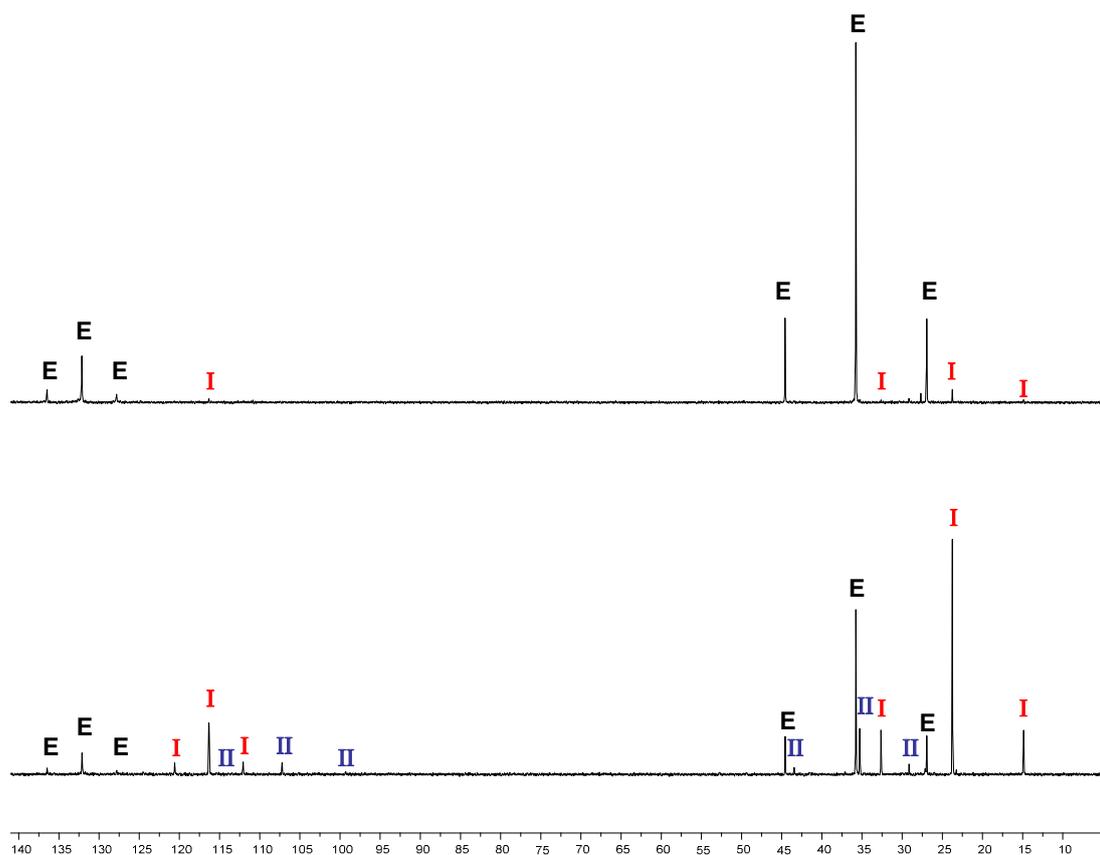


Abb. 3.3.23: ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstands zum Zeitpunkt $t = 0$ h (unten) und $t = 6.5$ h (oben)

Das im unteren Teil abgebildete ^{31}P -NMR-Spektrum ist mit dem zuvor interpretierten Spektrum identisch ($t = 0$ h). Das obere NMR-Spektrum ist nach einer Zeit von 6.5 Stunden von derselben Probe aufgenommen worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Signale von Verbindung I stark abgenommen hat. Spezies II ist im oberen ^{31}P -NMR-Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Die Intensität der Signale des Hydrido-Komplexes (E) nimmt stattdessen erheblich zu. Diese Beobachtungen können so gedeutet werden,

dass sich die Verbindungen I und II im Laufe der Zeit zu dem Hydrido-Komplex (**E**) und CO₂ zersetzen. Eine derartige Zersetzung ist sowohl für Hydroxycarbonyl-^[163, 168] als auch Formiato-Platin-Komplexe^[140, 186, 229] in der Literatur beschrieben worden.

Obwohl alle oben beschriebenen Versuche zur Darstellung des Formiato-Komplexes [(PP₃)Pt(OC(O)H)]⁺ scheiterten, kann diese Spezies, neben einem ebenfalls reaktiven Hydroxycarbonyl-Komplex [(PP₃)Pt(C(O)OH)]⁺, anscheinend in dem Rückstand der Ameisensäure-Zersetzung nachgewiesen werden. Diese überraschende Beobachtung ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass die in großem Überschuss vorliegende Ameisensäure diese reaktiven Komplexe durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisieren kann. Eine vergleichbare Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen ist in der Literatur für den in Abb. 3.3.24 dargestellten Hydroxycarbonyl-Palladium(II)-Komplex anhand einer Einkristallstruktur beschrieben worden.^[230] In dieser Struktur sind jeweils zwei Komplexe über zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen miteinander verknüpft, die von den Hydroxycarbonyl-Liganden gebildet werden.

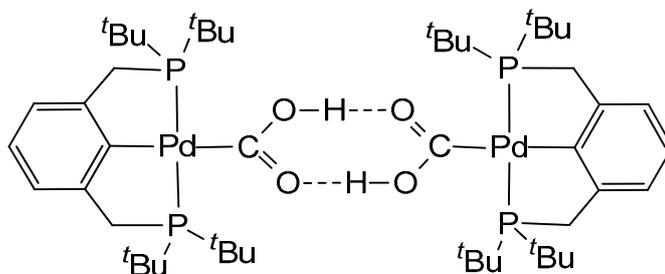


Abb. 3.3.24: Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei Hydroxycarbonyl-Palladium(II)-Komplexen nach *Wendt et al.*^[230]

Da die Zersetzungsreaktion bei 70 °C in reiner Ameisensäure (unverdünnt) durchgeführt wurde, ist möglicherweise der Reaktionsschritt der H₂-Bildung (i) hier nicht geschwindigkeitsbestimmend. Dies hätte zur Folge, dass die Zwischenstufe des Formiato-Komplexes in höherer Konzentration während der Reaktion vorliegen könnte.

Für die bisher in der Literatur beschriebenen homogen-katalysierten Ameisensäure-Zersetzungen wurden stets Formiato- anstelle von Hydroxycarbonyl-Zwischenstufen nachgewiesen oder postuliert.^[187, 188, 193] Vor diesem Hintergrund ist das Vorliegen einer Hydroxycarbonyl- $[(PP_3)Pt(C(O)OH)]^+$ neben einer Formiato-Spezies $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$ (möglicherweise im Gleichgewicht) in diesem Falle wahrscheinlich auf die erhöhte Reaktions-temperatur (70 °C) und die hohe Ameisensäure-Konzentration zurückzuführen. Die Bildung eines Hydroxycarbonyl-Komplexes ist möglicherweise Ausdruck der Carbophilie des Platin(II)-Zentrums.

Im FAB-Massenspektrum des Rückstands ist neben einem Peak bei $m/z = 866$ für $[(PP_3)Pt(H)]^+$ (**E**) ein Peak bei $m/z = 910$ zu beobachten, der auf ein Vorliegen von $[(PP_3)Pt(C(O)OH)]^+$ (**I**) bzw. $[(PP_3)Pt(OC(O)H)]^+$ (**II**) zurückgeführt werden könnte.

Anhand der $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten Zersetzungsreaktion in Ameisensäure bei 70 °C konnte gezeigt werden, dass der Hydrido-Komplex $[(PP_3)Pt(H)]^+$ (**7**) auch unter diesen extremen Reaktionsbedingungen stabil und aktiv bleibt. Mit Hilfe von 1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie konnten mit großer Wahrscheinlichkeit die Zwischenstufen eines Formiato- und Hydroxycarbonyl-Komplexes nachgewiesen werden, die sich in verdünnter Lösung (NMR-Probe) innerhalb weniger Stunden zum Hydrido-Komplex zersetzten.

Für den Einsatz von Ameisensäure als Wasserstoffspeicher ist auch die Rückreaktion, die Darstellung von Ameisensäure aus CO_2 und H_2 , von großer Bedeutung. Nur durch erneute Hydrogenierung des bei der Zersetzung frei werdenden Kohlenstoffdioxids, kann ein CO_2 -neutraler Prozess ermöglicht werden (Abb. 3.3.1).

Im Rahmen der Untersuchungen zur Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C war anhand eines Isotopenmarkierungsexperimentes unter Verwendung von $HCOOD$ zu erkennen, dass es sich bei dem Reaktionsschritt (i) des katalytischen Kreislaufs (Abb. 3.3.14) um einen Gleichgewichtsschritt handeln muss (Mischung aus HD und H_2). Um einen tieferen Einblick in die Reversibilität der

Gesamtreaktion zu erhalten, wurde daher die katalytische Hydrogenierung von CO_2 anhand der bei der Zersetzungsreaktion eingesetzten Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) untersucht.

Die Reaktion wurde in einem Stahlautoklav bei einem Druck von 40 bar durchgeführt, wobei ein H_2/CO_2 -Gasgemisch (1:1) eingesetzt wurde. Als Lösungsmittel wurde DMSO-d_6 verwendet, da es als geeignet beschrieben wurde, die Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Ameisensäure-Molekülen aufzubrechen und dadurch den Entropieunterschied zwischen Edukten und Produkt zu verringern.^[199] Darüber hinaus wurde, wie bereits beschrieben, experimentell beobachtet, dass die Rückreaktion (Ameisensäure-Zersetzung) in DMSO langsamer verläuft als z.B. in Dichlormethan.

In einem typischen Hydrogenierungs-Experiment wurde ein definiertes Volumen einer Stammlösung (18.5 mM) von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) in DMSO-d_6 unter Sauerstoffausschluss in den Autoklav überführt und mit dem H_2/CO_2 -Gasgemisch (40 bar) versetzt. Die Umsetzung wurde nach verschiedenen Reaktionszeiten beendet und die Konzentration der Ameisensäure $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration des Formiato-Signals gegen die Signale der aromatischen Protonen des Hydrido-Komplexes (**7**) bestimmt.

In Abb. 3.3.25 ist der zeitliche Verlauf der Ameisensäure-Konzentration graphisch dargestellt, wobei ein hyperbolischer Kurvenverlauf zu erkennen ist. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen wurde eine Ameisensäure-Konzentration von 21.3 mM bestimmt, was einer TON von 1.2 (maximale TOF: 0.02 h^{-1}) entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Ameisensäure-Zersetzungsreaktion unter geeigneten Bedingungen (40 bar Druck) umkehrbar ist und damit ein reversibler Prozess der Wasserstoff-Speicherung und -Freisetzung prinzipiell möglich ist. Die sehr geringe Aktivität des Katalysators ist im Wesentlichen auf den Verzicht eines Amin-Zusatzes zurückzuführen, was in der Literatur für andere Systeme bereits beschrieben wurde.^[211, 215]

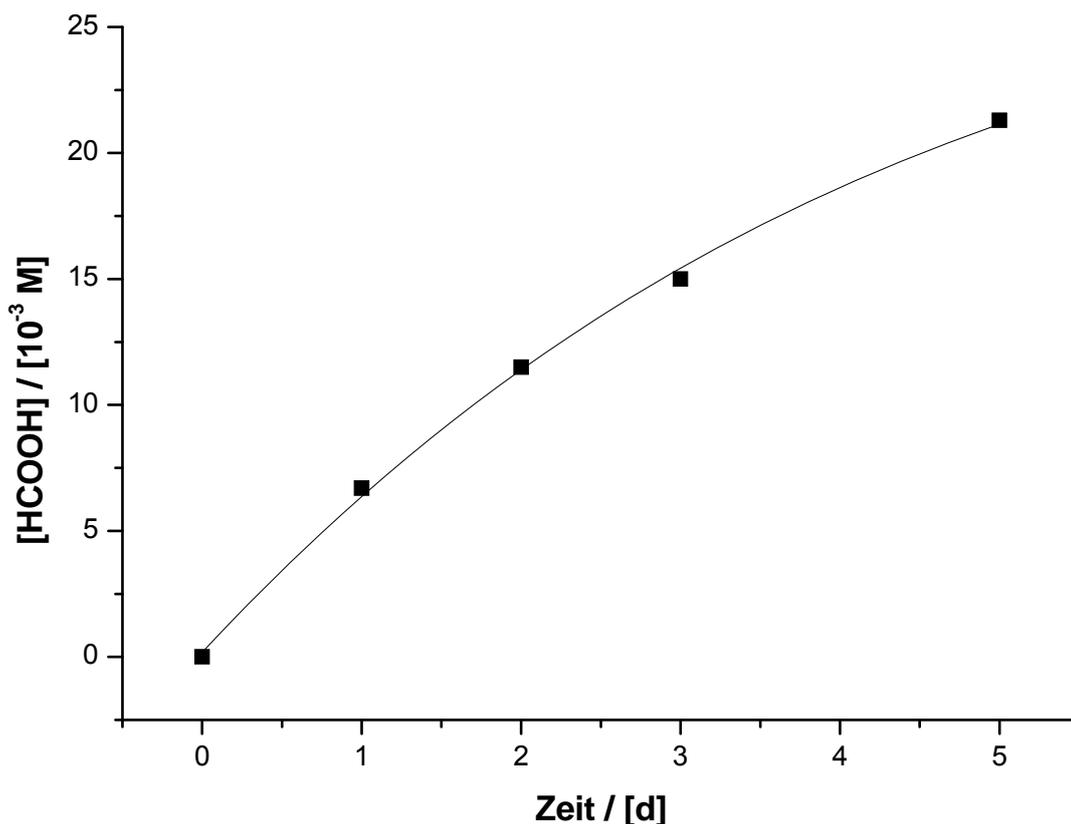


Abb. 3.3.25: Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration bei der $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten CO_2 -Hydrogenierung

Anhand von 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem Hydrido-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**), wie im Falle der Ameisensäure-Zersetzung, um den „resting state“ der Katalyse handelt. Neben Ameisensäure konnten keine weiteren organischen Verbindungen als Nebenprodukte nachgewiesen werden, was für eine hohe Selektivität der Reaktion spricht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten in einigen Experimenten Spuren (0-6%) eines weiteren trigonal-bipyramidalen Komplexes nachgewiesen werden ($\delta = 110.8$ ppm (s), 27.7 ppm (s, $^1J_{P,Pt} = 2732.2$ Hz)). Dieses Nebenprodukt konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden; möglicherweise handelt es sich um den DMSO- d_6 -Komplex $[(PP_3)Pt(DMSO-d_6)]^{2+}$.

Eine drastische Aktivitätssteigerung für die Hydrogenierung von CO_2 wurde für die Literatur-bekanntesten Katalysatorsysteme durch Zusatz von Basen, vor-

wiegend Amininen, erreicht. Es wurde daher untersucht, ob sich die Aktivität des verwendeten Katalysators $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) durch Einsatz der Base Triethylamin (NEt_3) steigern lässt. Die Hydrogenierungs-Experimente wurden unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen durchgeführt, wobei einer 18.5 mM Stammlösung von $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in $DMSO-d_6$ drei Äquivalente Triethylamin zugesetzt wurden.

In Abb. 3.3.26 ist der zeitliche Verlauf der Ameisensäure-Konzentration bei Zusatz von Triethylamin graphisch dargestellt. Es ist auch in diesem Fall ein hyperbolischer Kurvenverlauf zu erkennen. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen beträgt die Ameisensäure-Konzentration 165 mM, was einer TON von 8.9 entspricht. Die maximale TOF beträgt $0.11\ h^{-1}$.

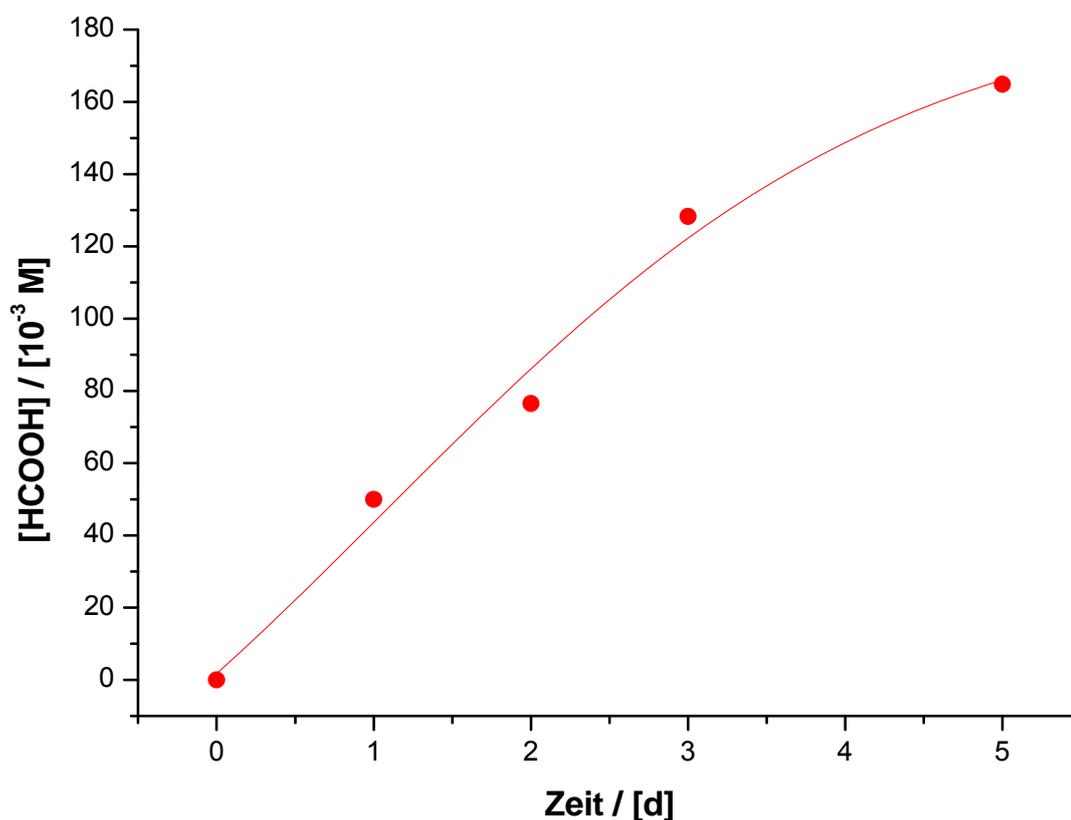


Abb. 3.3.26: Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration bei der $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten CO_2 -Hydrogenierung unter Zusatz von NEt_3

Die Umsatzzahl der katalysierten Reaktion konnte durch den Einsatz von Triethylamin auf das 7.4-fache erhöht werden, was in Abb. 3.3.27 durch einen Vergleich der Graphen erkennbar ist.

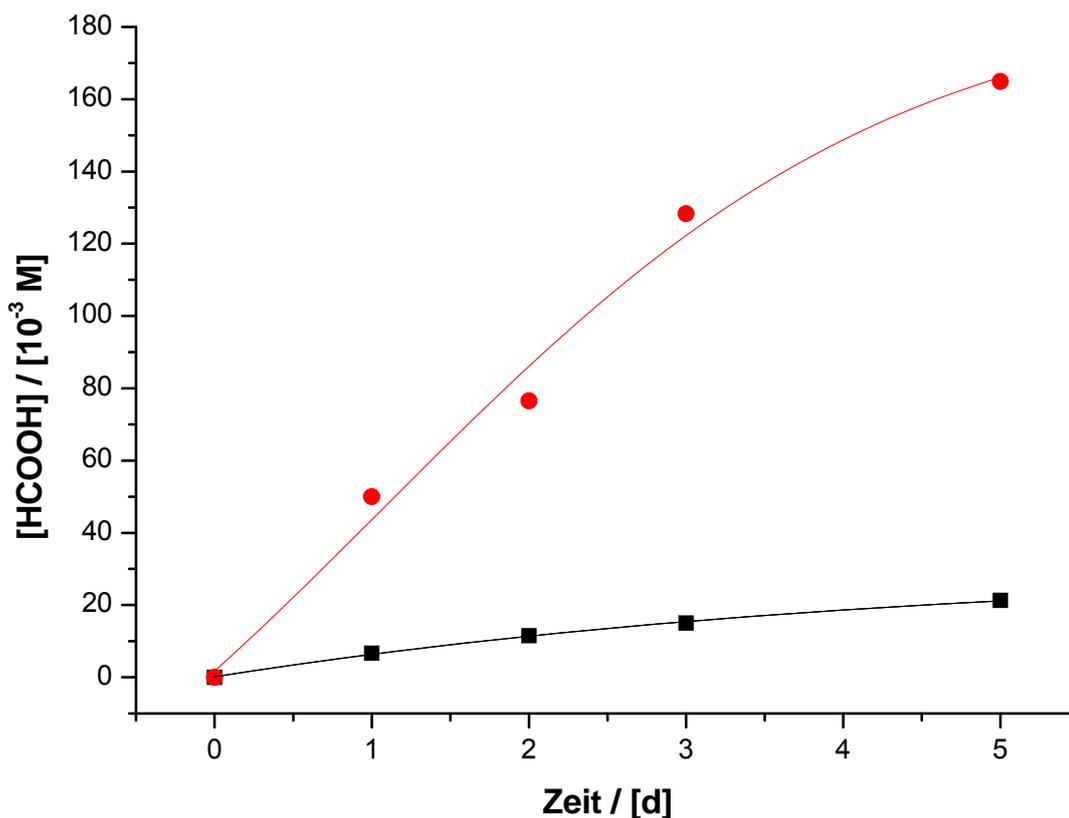


Abb. 3.3.27: Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration; schwarz: Amin-freie Reaktion, rot: Reaktion bei Verwendung von NEt_3

Die Aktivität des Katalysatorsystems ist jedoch mit den aus der Literatur bekannten hochaktiven Systemen nicht vergleichbar, was wahrscheinlich durch eine geringe Amin-Konzentration bedingt ist. Diese geringe Konzentration wurde dennoch gewählt, um mit Hilfe von NMR-Spektroskopie mögliche Intermediate oder Zersetzungsprodukte der Reaktion direkt nachweisen zu können.

Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung bestätigte auch hier die hohe Selektivität der Bildung von Ameisensäure als einziges organisches Reaktionsprodukt. Neben dem Hydrido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**), dem „resting state“ der Katalyse, wurden lediglich Spuren des bereits zuvor erwähnten Nebenproduktes im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

Nach 5-tägiger Reaktionszeit wurde ein Ameisensäure:Amin-Verhältnis von etwa 3:1 erhalten, was deutlich größer ist als die in der Literatur für organische Lösungsmittel beschriebenen Verhältnisse von maximal 1.6-1.8.^[215]

Dieses Ergebnis stimmt jedoch mit der von *Wagner* beschriebenen Bildung von 3:1-Azeotropen aus Ameisensäure und Trialkylaminen überein.^[218]

Ein möglicher Grund für das im Vergleich zu Literatur-bekanntem Systemen höhere Verhältnis könnte die geringe Konzentration des Amins sein. Triethylamin wurde lediglich im 3-fachen Überschuss zum Hydrido-Komplex eingesetzt, wobei es z.B. in den von *Leitner et al.* untersuchten Systemen in ähnlichen Mengen wie das Lösungsmittel eingesetzt wurde.^[210, 211, 213] Die umgekehrte Beobachtung eines verringerten Ameisensäure:Amin-Verhältnisses bei Erhöhung der Amin-Konzentration wurde von *Jessop et al.* beschrieben.^[215]

Anhand der Untersuchungen zur katalytischen Hydrogenierung von CO_2 unter Verwendung der Hydrido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) konnte die Reversibilität der Ameisensäure-Zersetzungsreaktion gezeigt werden. Eine Optimierung des Katalysatorsystems bezüglich der Aktivität wurde nicht angestrebt, wäre aber z.B. durch Einsatz höherer Aminkonzentrationen und/oder Verwendung von überkritischem Kohlenstoffdioxid als Lösungsmittel prinzipiell möglich.^[214, 215]

Durch die verschiedenen Studien zur Dehydrogenierung von Ameisensäure konnte gezeigt werden, dass die Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) als Katalysator für diese Reaktion geeignet ist. Es wurde nun untersucht, welchen Einfluss das Ligandensystem auf die Aktivität des Katalysators hat. Ein interessanter Ansatzpunkt stellt hierbei die Variation der organischen Reste am PP_3 -Ligandengerüst dar, wobei die Phenyl- gegen Cyclohexyl-Substituenten ausgetauscht wurden (Abb. 3.3.28).

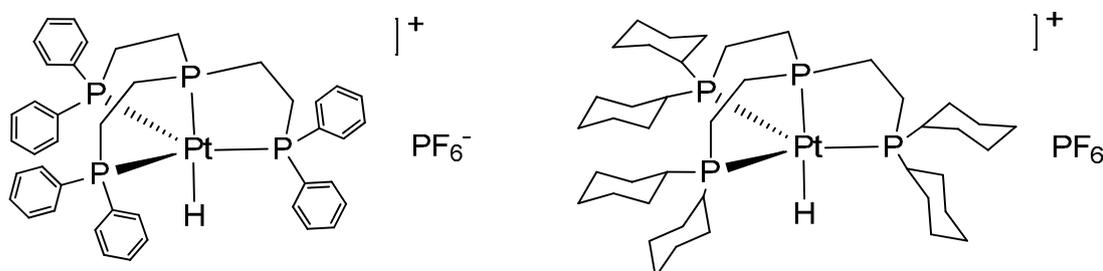


Abb. 3.3.28: PP_3 - und CyPP_3 -Hydrido-Platin-Verbindungen

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, besitzen Cyclohexyl-substituierte Phosphane einen größeren sterischen Anspruch als die

entsprechenden Phenyl-Phosphane, was z.B. durch einen Vergleich der *Tolman'schen Kegelwinkel* für die zweizähligen Liganden $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$ und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (142° und 125°) deutlich wird.^[12] Dies hätte in Bezug auf die in Abb. 3.3.28 dargestellten Hydrido-Komplexe $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ größere repulsive Wechselwirkungen der Phosphan-Arme ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$) im Falle des CyPP_3 -Komplexes zur Folge. Hierdurch wäre eine erleichterte Dissoziation eines Phosphan-Arms unter Ausbildung einer temporären freien Koordinationsstelle zu erwarten, die im mechanistischen Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung von großer Bedeutung sein könnte (Koordination des Substrats, CO_2 -Eliminierung).

Darüber hinaus erhöhen Cyclohexyl- im Vergleich zu Phenyl-Substituenten die Basizität bzw. σ -Donor-Stärke der Phosphane.^[50, 66] Diese erhöhte Basizität führt zu einer verstärkten Übertragung von Elektronendichte auf das Platin-Zentrum, was die Reaktivität des Hydrido-Liganden beeinflussen und für den Schritt der H_2 -Bildung bei der Dehydrogenierung von Ameisensäure wichtig sein könnte.

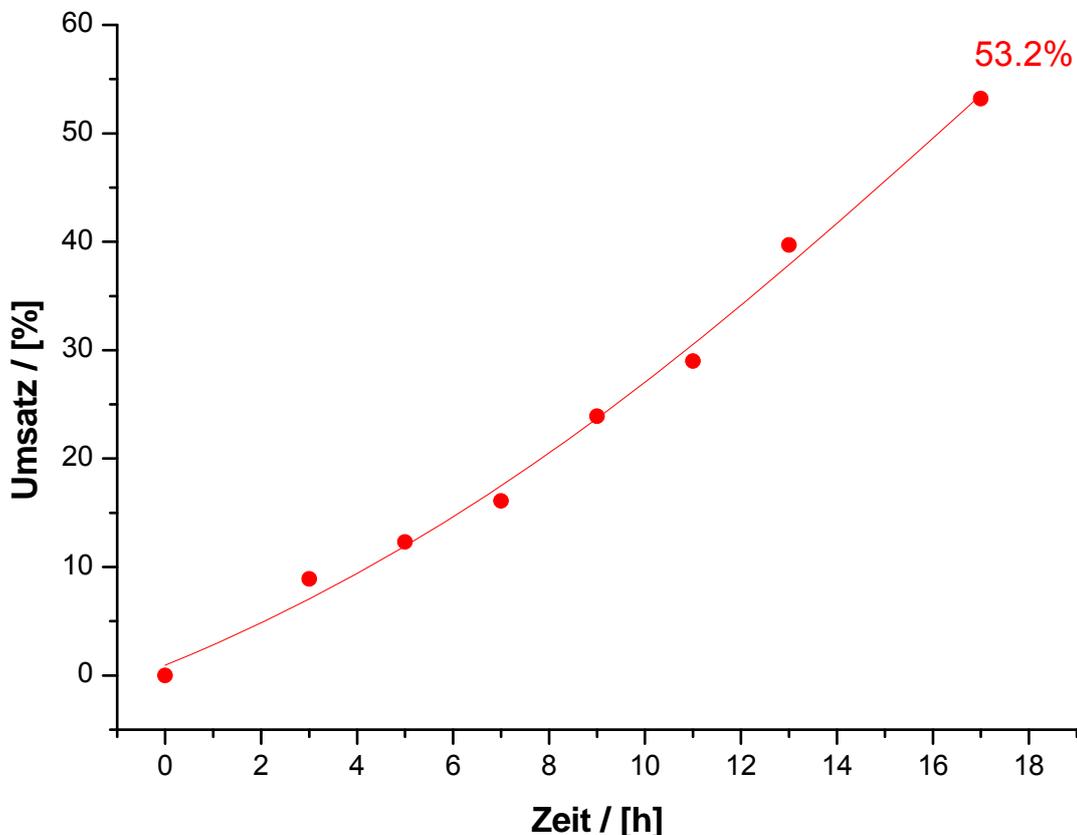


Abb. 3.3.29: Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung mit $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) als Katalysator bei 35°C

Unter den zuvor für die $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierte Reaktion beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde die Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C unter Verwendung von $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) NMR-spektroskopisch untersucht.

Der zeitliche Verlauf der Zersetzungsreaktion ist in Abb. 3.3.29 graphisch dargestellt. Es ist ein schwach sigmoidaler, fast linearer Kurvenverlauf zu erkennen. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden liegt eine Umsetzung von etwa 53% mit einer TON von 3.8 vor. Die maximale TOF beträgt 0.4 h^{-1} .

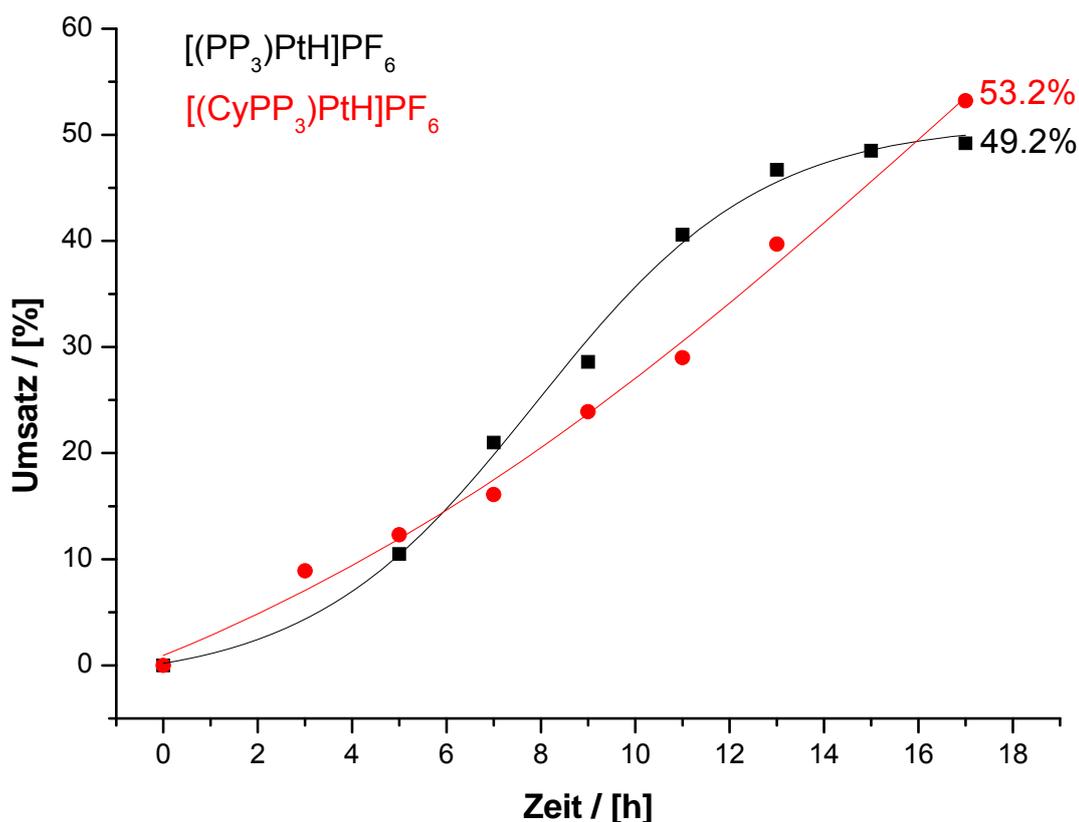


Abb. 3.3.30: Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung mit $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) (schwarz) und $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) (rot) als Katalysatoren

Eine vergleichende graphische Darstellung der Kurvenverläufe von $[(PP_3)PtH]PF_6$ - und $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ -katalysierter Reaktion ist in Abb. 3.3.30 zu finden. Es ist zu erkennen, dass mit $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) als Katalysator im Gegensatz zu der $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten Reaktion keine ausgeprägte Induktionsphase durchlaufen wird und auch nach 17-stündiger Reaktionszeit lediglich eine leichte Sättigung der Reaktion eintritt. Mit beiden Katalysatoren wird nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden ein ähnlich hoher Umsatz von ca. 50% erreicht. Bei Verwendung des $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ -Katalysators erfolgt

die Reaktion jedoch mit fast konstanter Umsatzrate und ist nach 17 Stunden noch nicht beendet.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung ist wie bei der $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6^-$ -katalysierten Reaktion bei $\delta = 4.60$ ppm ein Singulett-Signal zu erkennen, das auf die Bildung von H_2 zurückzuführen ist. Durch schnelles Abkühlen der Reaktionslösung konnte ein schwaches Signal bei 8.42 ppm in Form eines breiten Dubletts ($^4J_{\text{H,P(ax)}} = 9.0$ Hz) beobachtet werden, das in Analogie zu der $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6^-$ -katalysierten Zersetzungsreaktion einem Formiato-Platin-Komplex $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$ zugeordnet wurde.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung ist im Bereich des Hydrido-Signals des Komplexes $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) eine auffällige Veränderung zu beobachten, die anhand von Abb. 3.3.31 zu erkennen ist.

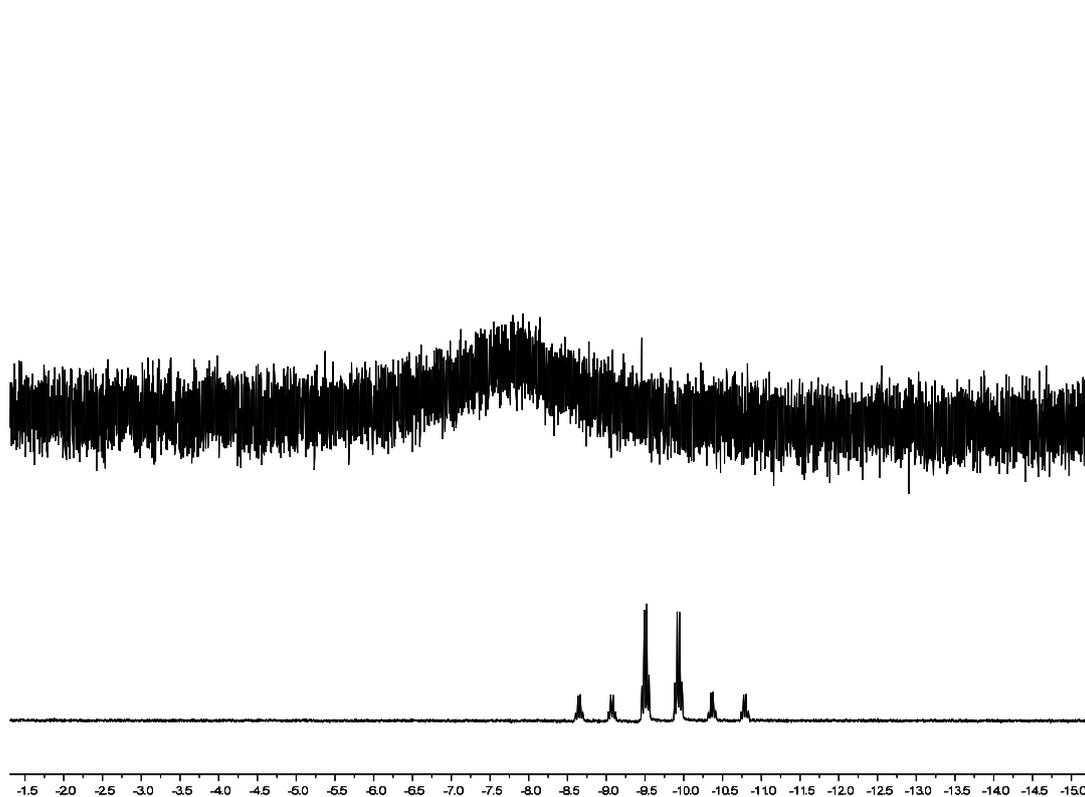


Abb. 3.3.31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6^-$ (**28**) (unten) und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6^- + \text{Ameisensäure}$ bei $t = 0$ h (oben) in CD_2Cl_2

Im unteren Teil von Abb. 3.3.31 ist ein Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Hydrido-Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6^-$ (**28**) dargestellt. Es ist bei $\delta =$

-9.72 ppm ein Hydrido-Signal in Form des erwarteten Dubletts vom Quartett zu erkennen (siehe Kapitel 3.1). Das obere NMR-Spektrum wurde zum Zeitpunkt $t=0$ h nach Zugabe der Ameisensäure aufgenommen. Es ist eine Tieffeld-Verschiebung und eine sehr starke Verbreiterung des Hydrido-Signals zu beobachten, wobei die ursprüngliche Signalstruktur (dq) nicht mehr zu erkennen ist (breites Singulett).

Auch in den in Abb. 3.3.32 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektren ist eine ähnliche Veränderung zu beobachten.

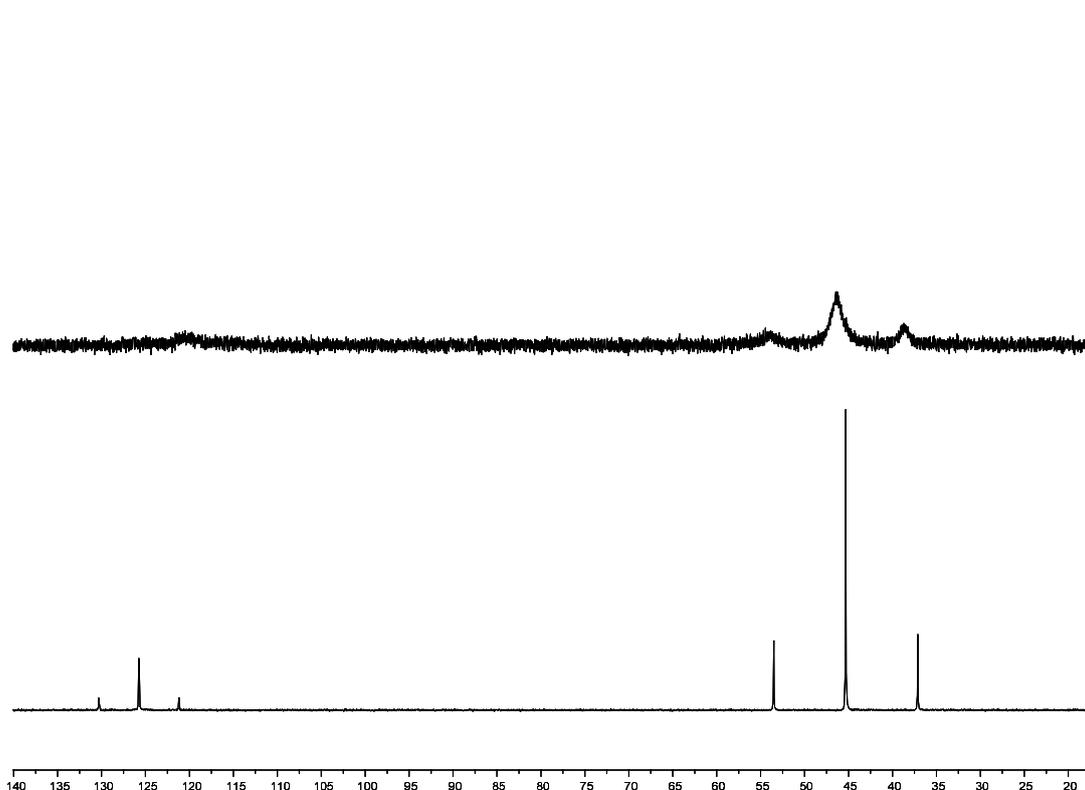


Abb. 3.3.32: ^{31}P -NMR-Spektren von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) (unten) und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure bei $t=0$ h (oben) in CD_2Cl_2

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) sind scharfe Signale für den axialen Phosphor-Liganden und die äquatorialen Phosphoratome des Hydrido-Komplexes zu erkennen (Abb. 3.3.32, unten). Nach Zugabe der Ameisensäure resultiert eine im oberen Teil der Abbildung zu erkennende starke Verbreiterung beider Signale. Darüber hinaus liegt das Signal des axialen Phosphor-Liganden leicht Hochfeld- und das Signal der äquatorialen Phosphoratome leicht Tieffeld-verschoben vor. Das breite Signal der äqua-

torialen Phosphoratome bei $\delta = 46.3$ ppm weist eine (nur noch grob zu bestimmende) $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstante von 2478.8 Hz auf, die deutlich kleiner ist als die entsprechende Kopplung im unteren ^{31}P -NMR-Spektrum ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2655.0$ Hz).

Die beobachtete Signalverbreiterung im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum legt die Vermutung nahe, dass es sich um ein dynamisches Gleichgewicht mit einem teilweise dissoziierten Phosphan-Arm handeln könnte. Um diese Hypothese näher zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-NMR-Experimente bei -90 °C durchgeführt. In Abb. 3.3.33 ist das bei -90 °C gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) nach Zugabe von Ameisensäure ($t = 0$ h) dargestellt.

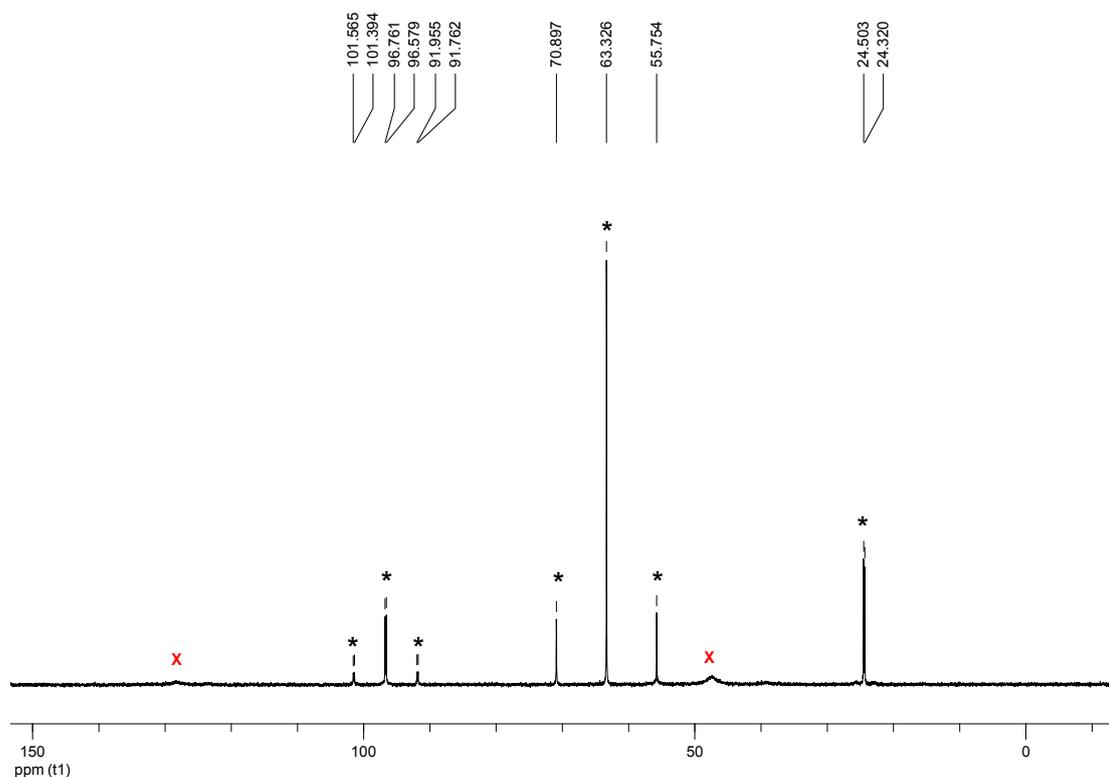


Abb. 3.3.33: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t = 0$ h) bei -90 °C in CD_2Cl_2

Neben zwei breiten Signalen („X“) bei ca. 128 ppm und 47 ppm sind drei Signale („*“) im Intensitäts-Verhältnis von 1:2:1 zu erkennen, die in Form und chemischer Verschiebung den Signalen des in Kapitel 3.1 beschriebenen quadratisch-planaren Hydrido-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) ähneln. Ein detaillierter Vergleich der in Tabelle 3.3.4 aufgeführten ^{31}P -NMR-Daten

zeigt, dass lediglich die chemische Verschiebung des Signals für den freien Phosphan-Arm der Arm-off-Spezies deutlich von der des oxidierten Arms in $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) abweicht. Aufgrund der großen Übereinstimmung der NMR-Daten kann angenommen werden, dass es sich bei dem Arm-off-Komplex („*“) um einen quadratisch-planaren Hydrido-Platin-Komplex handelt, bei dem der freie Phosphan-Arm jedoch nicht oxidiert vorliegt.

Tabelle 3.3.4: Vergleich von ^{31}P -NMR-Daten

Arm-off-Komplex (in CD_2Cl_2)	$[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (30) (in C_6D_6)
$\delta = 96.8$ ppm (1 P) (d, $^3J_{\text{P,P}} = 29.6$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1558.3$ Hz)	$\delta = 102.3$ ppm (1 P) (d, $^3J_{\text{P,P}} = 24.2$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1537.3$ Hz)
$\delta = 63.3$ ppm (2 P) (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2452.7$ Hz)	$\delta = 64.4$ ppm (2 P) (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2506.6$ Hz)
$\delta = 24.4$ ppm (1 P) (d, $^3J_{\text{P,P}} = 29.6$ Hz)	$\delta = 49.0$ ppm (1 P) (d, $^3J_{\text{P,P}} = 24.2$ Hz)

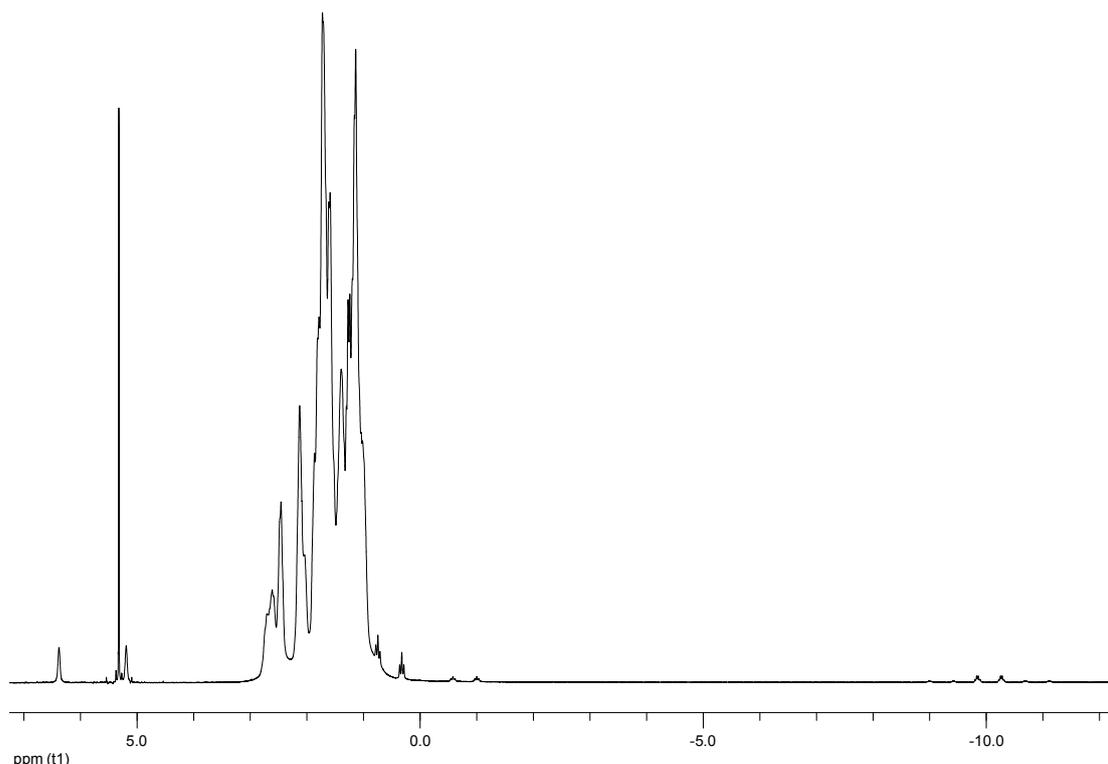


Abb. 3.3.34: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t = 0$ h) bei -90 °C in CD_2Cl_2

In Abb. 3.3.34 ist das bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessene ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) nach Zugabe von Ameisensäure ($t=0\text{ h}$) dargestellt. Bei einer chemischen Verschiebung von ca. 0.5 ppm und -10 ppm sind Hydrido-Signale zu erkennen, die zwei verschiedenen Verbindungen zuzuordnen sind, was mit der Beobachtung von zwei verschiedenen Signalgruppen („X“ und „*“) im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.3.31) übereinstimmt. In Abb. 3.3.35 ist eine vergrößerte Ansicht des Signals bei 0.53 ppm dargestellt.

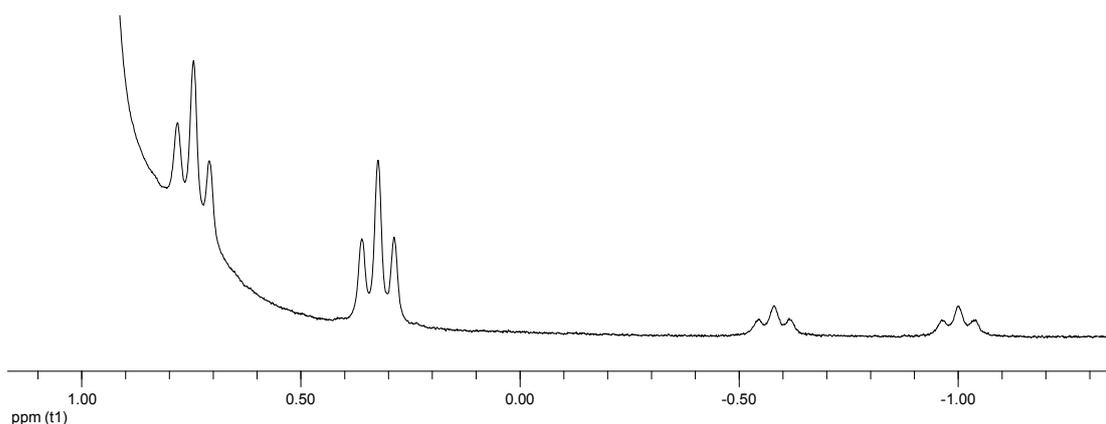


Abb. 3.3.35: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t=0\text{ h}$) bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2

Das Hydrido-Signal weist die Form eines Dubletts vom Triplet auf, was für einen quadratisch-planaren Arm-off-Komplex auch zu erwarten wäre. Es ist nur eine Hälfte der ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen, da der bei tieferem Feld liegende Teil mit den Signalen der Cyclohexyl-Protonen des Komplex-Kations überlagert. Aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Daten von Arm-off-Spezies und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) (Tabelle 3.3.5) ist für die Hydrido-Signale eine hohe Übereinstimmung zu erkennen.

Tabelle 3.3.5: Vergleich von ^1H -NMR-Daten

Arm-off-Komplex (in CD_2Cl_2)	$[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (30) (in C_6D_6)
$\delta = 0.53\text{ ppm}$	$\delta = 1.10\text{ ppm}$
(dt, $^2J_{\text{H,P}} = 14.9\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H,P}} = 168.5\text{ Hz}$, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1060.3\text{ Hz}$)	(dt, $^2J_{\text{H,P}} = 14.9\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H,P}} = 161.8\text{ Hz}$, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1039.1\text{ Hz}$)

Eine vergrößerte Ansicht des zweiten Hydrido-Signals bei $\delta = 10.06$ ppm ist in Abb. 3.3.36 dargestellt. Bei der Signalform handelt es sich um ein Dublett vom Quartett, was auf einen trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplex hindeutet. Sowohl die chemische Verschiebung ($\delta = -10.06$ ppm) als auch die Kopplungskonstanten (${}^2J_{\text{H,P(eq)}} = 11.8$ Hz, ${}^2J_{\text{H,P(ax)}} = 169.1$ Hz, ${}^1J_{\text{H,Pt}} = 677.4$ Hz) stimmen mit denen der als Katalysator eingesetzten Hydrido-Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) gut überein.

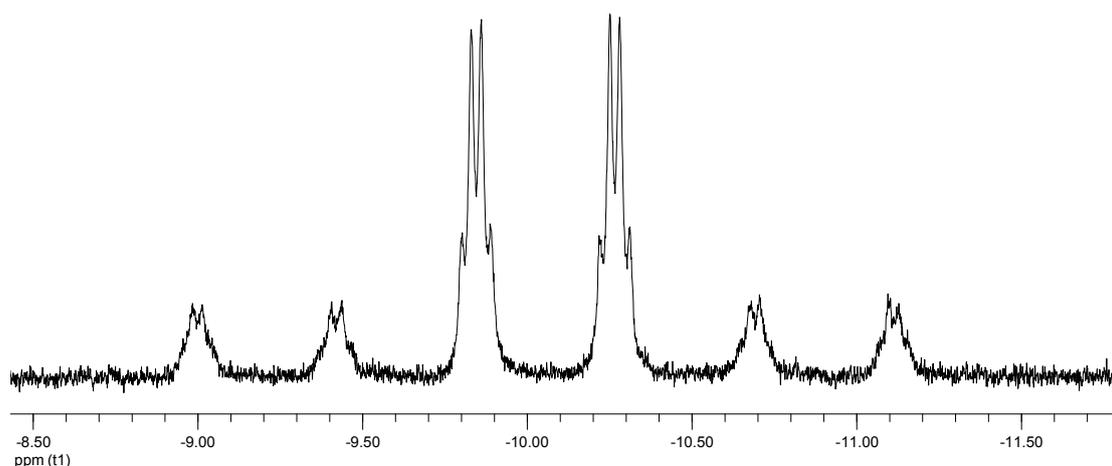


Abb. 3.3.36: Ausschnitt aus dem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t = 0$ h) bei -90 °C in CD_2Cl_2

Zusätzlich zu den beiden Hydrido-Signalen ist in dem Tieftemperatur- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.3.34) ein neues Signal bei $\delta = 5.78$ ppm zu verzeichnen, das in Abb. 3.3.37 in einer vergrößerten Ansicht dargestellt ist.

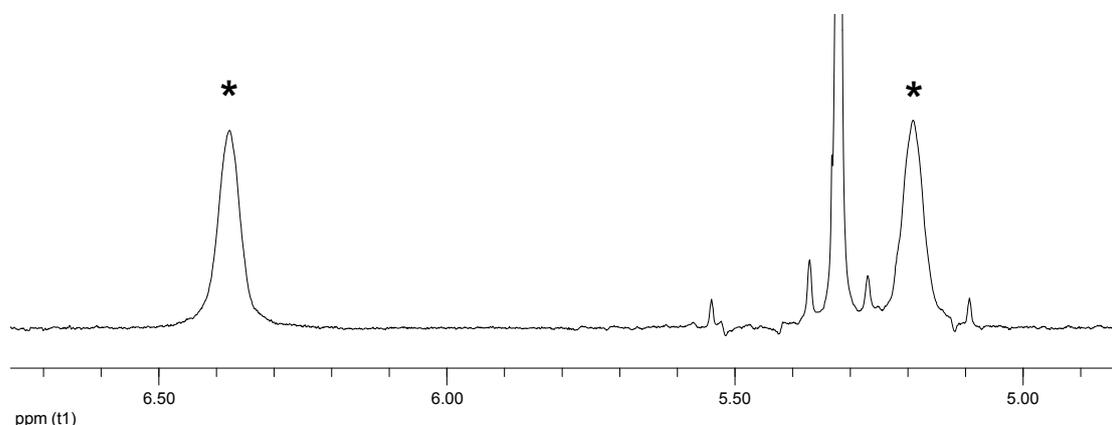


Abb. 3.3.37: Ausschnitt aus dem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t = 0$ h) bei -90 °C in CD_2Cl_2

Das Signal in Form eines Dubletts weist eine für Trialkylphosphonium-Ionen (R_3P-H^+) charakteristisch große Kopplung von 474.7 Hz auf. Das in der Literatur beschriebene Tricyclohexylphosphonium-Ion (Cy_3P-H^+) weist z.B. im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 5.11$ ppm mit einer $^1J_{H,P}$ -Kopplungskonstanten von 455 Hz auf.^[231] Dies deutet darauf hin, dass das Signal bei 5.78 ppm einem Proton zuzuordnen sein könnte, das an dem freien Phosphan-Arm des Arm-off-Komplexes gebunden vorliegt.

Um diese Interpretation zu überprüfen, wurde ein ^{31}P -entkoppeltes 1H -NMR-Spektrum bei -90 °C aufgenommen, wobei auf das ^{31}P -NMR-Signal des freien Phosphan-Arms ($\delta = 24.4$ ppm) eingestrahlt wurde. Wie in dem Ausschnitt des Spektrums in Abb. 3.3.38 zu erkennen ist, vereinfacht sich das Dublett durch die ^{31}P -Entkopplung zu einem Singulett, was indikativ für das Vorliegen einer $^1J_{H,P}$ -Kopplung ist.

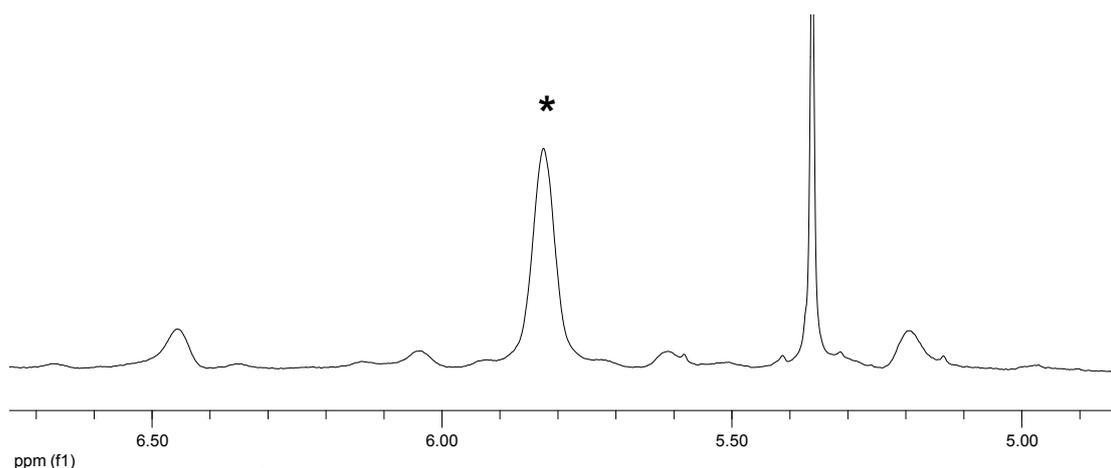


Abb. 3.3.38: $^1H \{^{31}P\}$ -NMR-Spektrum von $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t = 0$ h) bei -90 °C in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

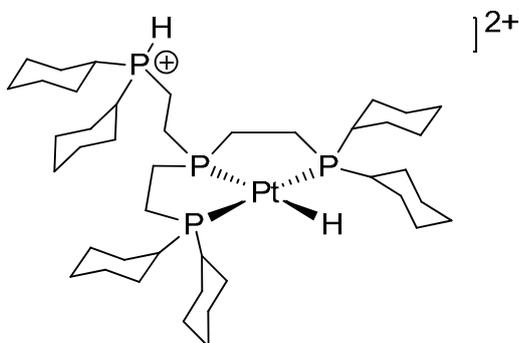


Abb. 3.3.39: Struktur des Arm-off-Komplexes

Auf Basis der Tieftemperatur-NMR-Experimente (^1H , ^{31}P , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$) wurde für den Arm-off-Komplex die in Abb. 3.3.39 dargestellte Struktur ermittelt. Bei dieser Spezies handelt es sich um den quadratisch-planaren Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(-\text{H}))\text{PtH}]^{2+}$, in dem der freie Phosphan-Arm protoniert vorliegt.

Das gleichzeitige Vorliegen der Komplexe $[(\text{CyPP}_2\text{P}(-\text{H}))\text{PtH}]^{2+}$ und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$, das aus den Tieftemperatur-NMR-Studien belegt werden konnte, deutet auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen diesen hin. In Abb. 3.3.40 sind die ^{31}P -NMR-Spektren von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) nach Zugabe der Ameisensäure ($t=0$ h) bei Raumtemperatur (unten) und bei -90 °C (oben) einander gegenübergestellt.

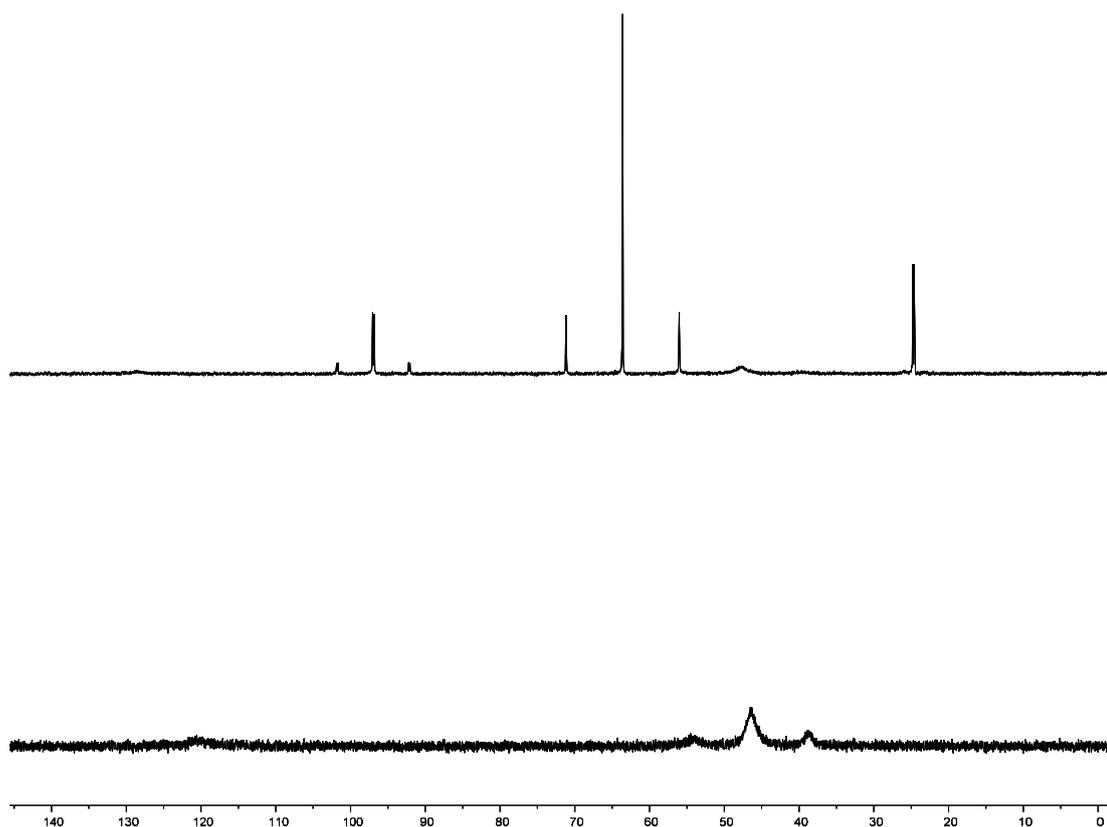


Abb. 3.3.40: ^{31}P -NMR-Spektren von $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) + Ameisensäure ($t=0$ h) bei RT (unten) und bei -90 °C (oben)

Bei Raumtemperatur liegen aufgrund eines schnellen Gleichgewichts gemittelte, breite Signale vor (Abb. 3.3.40, unten). Durch Abkühlen auf -90 °C wird das dynamische Gleichgewicht hinreichend langsam, um die protonierte Arm-off-Spezies (scharfe Signale) sichtbar zu machen (Abb. 3.3.40, oben). Neben

diesen scharfen Signalen sind bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ jedoch weiterhin zwei breite Signale bei ca. 128 ppm und 47 ppm zu erkennen, die gegenüber den Signalen bei Raumtemperatur leicht Tieffeld-verschoben sind. Diese Beobachtungen können anhand des in Abb. 3.3.41 skizzierten Gleichgewichtsschemas gedeutet werden.

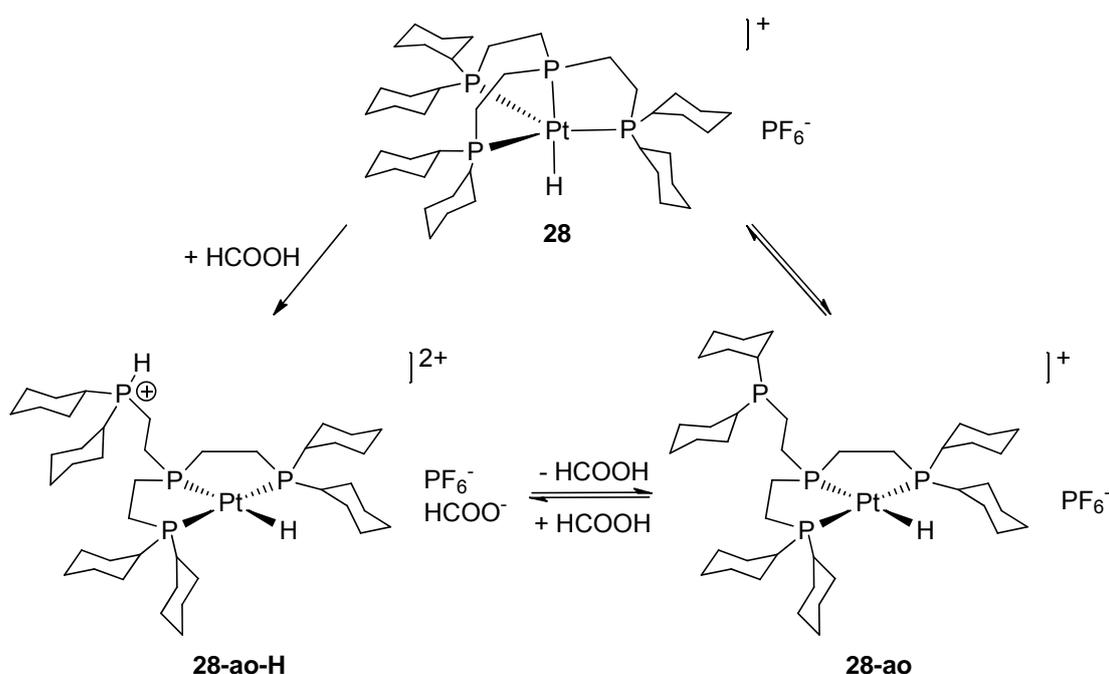


Abb. 3.3.41: Gleichgewichte für $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) + Ameisensäure

Die protonierte Arm-off-Verbindung $[(CyPP_2P(-H))PtH](HCOO)(PF_6)$ (**28-ao-H**) kann durch Protonierung der Ausgangsverbindung $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) direkt gebildet werden. Darüber hinaus kann **28-ao-H** auch durch Protonierung der Arm-off-Spezies **28-ao** entstehen, die sich im Gleichgewicht mit dem trigonal-bipyramidalen Komplex **28** befindet. Bei Raumtemperatur sind die dynamischen Gleichgewichte zwischen **28**, **28-ao** und **28-ao-H** so schnell, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich ein gemitteltetes Signal zu erkennen ist. Das Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ verlangsamt das Gleichgewicht zwischen **28-ao-H** und **28-ao**, so dass die protonierte Arm-off-Verbindung **28-ao-H** NMR-spektroskopisch beobachtet werden kann. Bei dem Gleichgewicht zwischen **28-ao** und **28** handelt es sich jedoch auch bei tiefer Temperatur um ein schnelles Gleichgewicht, so dass für diese beiden Verbindungen im ^{31}P -

NMR-Spektrum weiterhin gemittelte, breite Signale zu erkennen sind ($\delta = 128$ ppm und 47 ppm).

Im Falle der $[(PP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten Ameisensäure-Zersetzung konnte die Bildung einer protonierten Arm-off-Verbindung auch in Tieftemperatur-NMR-Experimenten nicht nachgewiesen werden. Hieraus lässt sich jedoch nicht folgern, dass eine solche Spezies am Reaktionsverlauf nicht beteiligt ist. Möglicherweise liegt die protonierte Arm-off-Spezies im Falle der $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten Reaktion in höherer Konzentration im zuvor beschriebenen Gleichgewicht vor. Diese Hypothese wird durch die unterschiedlichen Basizitäten der Phosphanreste gestützt. Bei einem Vergleich der pK_b -Werte der entsprechenden Trialkyl- bzw. Triarylphosphane ist zu erkennen, dass das Tricyclohexylphosphan (Cy_3P , $pK_b = 4.3$) eine deutlich stärkere Base ist als das Triphenylphosphan (Ph_3P , $pK_b = 11.3$).^[231, 232] Dies bedeutet, dass beim $CyPP_3$ -Komplex in saurerer Lösung ein höherer Anteil an protoniertem Arm-off-Komplex vorliegt als beim entsprechenden PP_3 -Komplex. Die Bildung dieser protonierten Arm-off-Spezies könnte für den Reaktionsschritt der H_2 -Bildung (i) von großer Bedeutung sein.

Im Reaktionsverlauf der $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ -katalysierten Ameisensäure-Zersetzung wurde die Bildung zweier Nebenprodukte im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

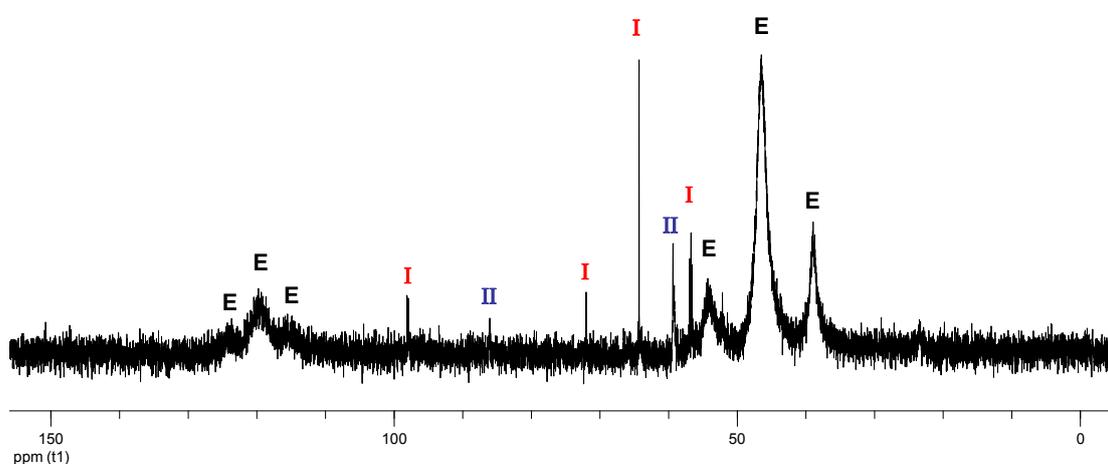


Abb. 3.3.42: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) + Ameisensäure in CD_2Cl_2 nach einer Reaktionszeit von 13 h

In Abb. 3.3.42 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 13 Stunden dargestellt. Die mit „E“ gekennzeichneten Signale sind dem Edukt-Komplex $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) zuzuordnen. Auf Grundlage der chemischen Verschiebung der Signale und der $^1J_{\text{P,Pt}}$ -Kopplungskonstanten konnte Komplex I als $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) identifiziert werden (siehe Kapitel 3.1). Bei Komplex II handelt es sich um den kationischen Chlorido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**). Nach Beendigung der Reaktion ($t = 17 \text{ h}$) konnten ca. 3% $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) und 1% $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**) detektiert werden. In Abb. 3.3.43 sind die identifizierten Nebenprodukte der $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierten Ameisensäure-Zersetzung dargestellt.

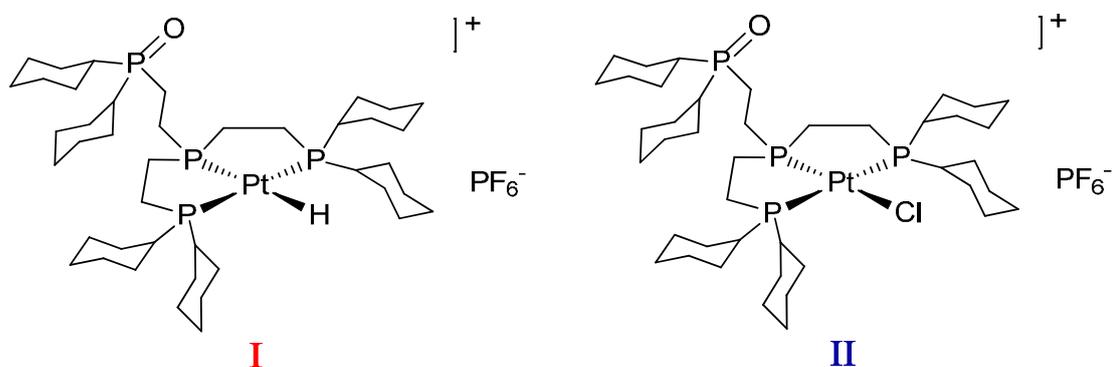


Abb. 3.3.43: Nebenprodukte der $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierten Zersetzung von Ameisensäure

Bei dem Chlorido-Komplex-Kation $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**) handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt des kationischen Hydrido-Platin-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) in Dichlormethan. Dies konnte in einem unabhängigen Experiment festgestellt werden, in dem $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in Dichlormethan erhitzt wurde, wobei in einer quantitativen Umsetzung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) erhalten wurde (Abb. 3.3.44). Eine derartige Zersetzung eines Hydrido-Platin-Komplexes in CD_2Cl_2 wurde darüber hinaus bereits in der Literatur beschrieben.^[124]

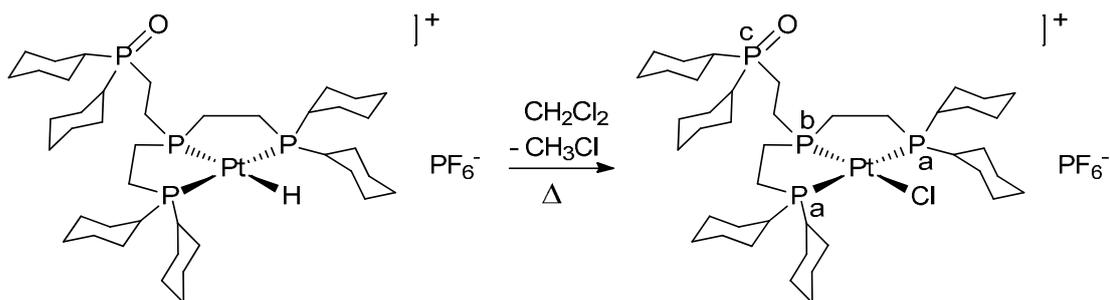


Abb. 3.3.44: Darstellung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.3.45) sind neben dem Septett-Signal des PF_6^- -Gegenions bei $\delta = -144.4$ ppm drei Signale für das Komplexkation zu verzeichnen.

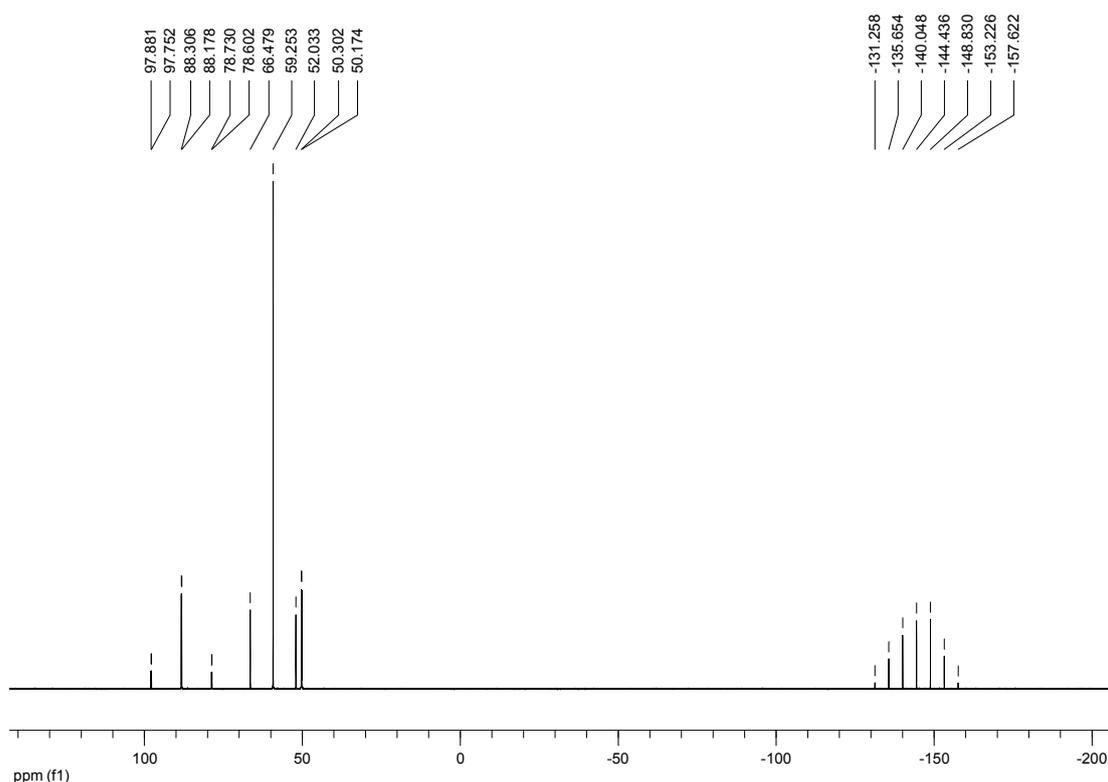


Abb. 3.3.45: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) in CD_2Cl_2

In dem in Abb. 3.3.46 dargestellten vergrößerten Ausschnitt des ^{31}P -NMR-Spektrums ist ein Dublett bei 88.2 ppm ($^3J_{\text{P,P}} = 20.8$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3101.9$ Hz) zu erkennen, das dem zum Chlorido-Liganden *trans*-ständigen Phosphoratom P_b zuzuordnen ist. Das Signal bei 59.3 ppm ($^1J_{\text{P,Pt}} = 2339.9$ Hz) in Form eines Singuletts ist auf die zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P_a zurück-

zuführen. Das Dublett bei 50.2 ppm (ohne ^{195}Pt -Satelliten) kann dem Phosphoratom des oxidierten Phosphan-Arms P_c zugeordnet werden.

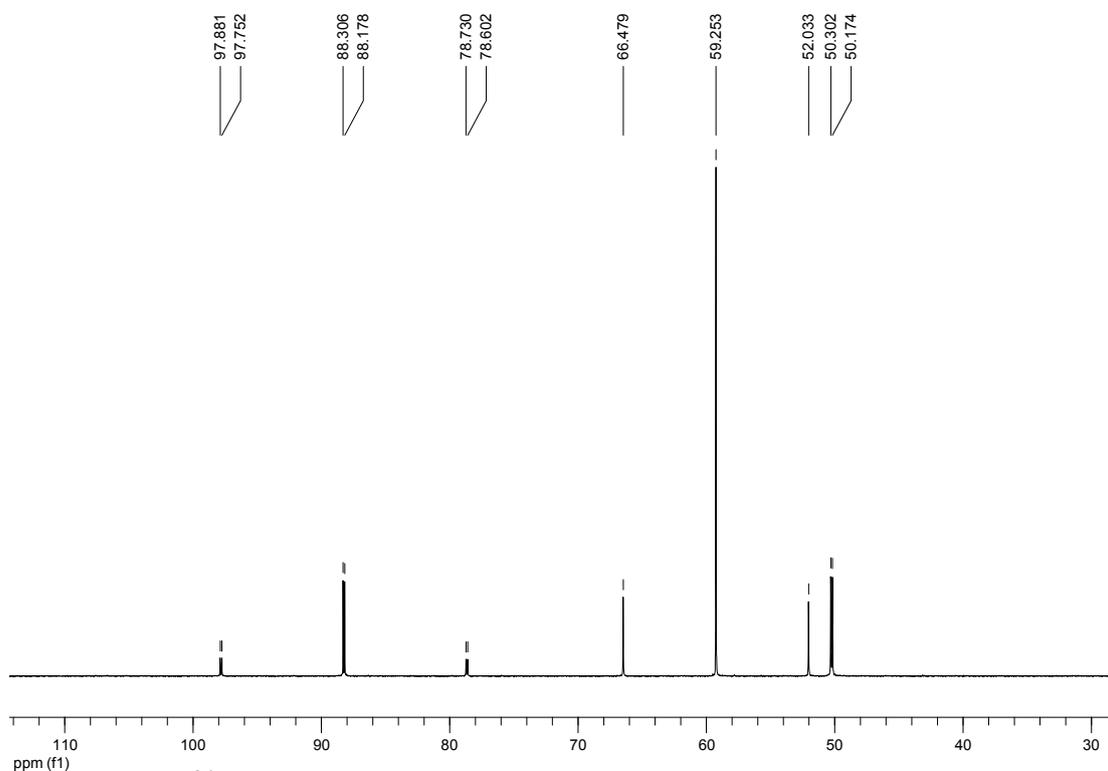


Abb. 3.3.46: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**): Ausschnitt

Die Reaktion wurde zusätzlich in CD_2Cl_2 in einem Young-NMR-Röhrchen durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Auf diese Weise gelang es, das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Monochlormethan- d_2 (CD_2HCl) im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Signal in Form eines 1:2:3:2:1-Quintetts bei $\delta = 2.99$ ppm ($^2J_{\text{H,D}} = 1.6$ Hz) nachzuweisen. Für das Kohlenstoffatom (CD_2HCl) wurde eine Resonanz bei $\delta = 25.4$ ppm mittels eines HSQC-NMR-Experiments bestimmt.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die Bildung des Chlorido-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]^+$ (**33**) durch einen H,Cl -Austausch zwischen dem Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) und Dichlormethan erfolgt (Abb. 3.3.44).

Darüber hinaus gelang es, von der Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) Einkristalle zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Kationen und zwei PF_6^- -Gegenionen pro

Elementarzelle. Des Weiteren befinden sich vier Dichlormethan-Moleküle in der Elementarzelle, die teils fehlgeordnet vorliegen.

In Abb. 3.3.47 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt. Im Komplexkation $[(\text{CyPP}_2\text{P}=\text{O})\text{PtCl}]^+$ liegt das Platin-Zentrum verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor, wobei der Chlorido-Ligand und das zentrale Phosphoratom P(4) *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Das oxidierte Phosphoratom P(3) liegt außerhalb der Koordinationssphäre ungebunden vor. Die beiden Cyclohexylringe C(19)-C(24) und C(25)-C(30) sowie der Chlorido-Ligand weisen eine Fehlordnung auf.

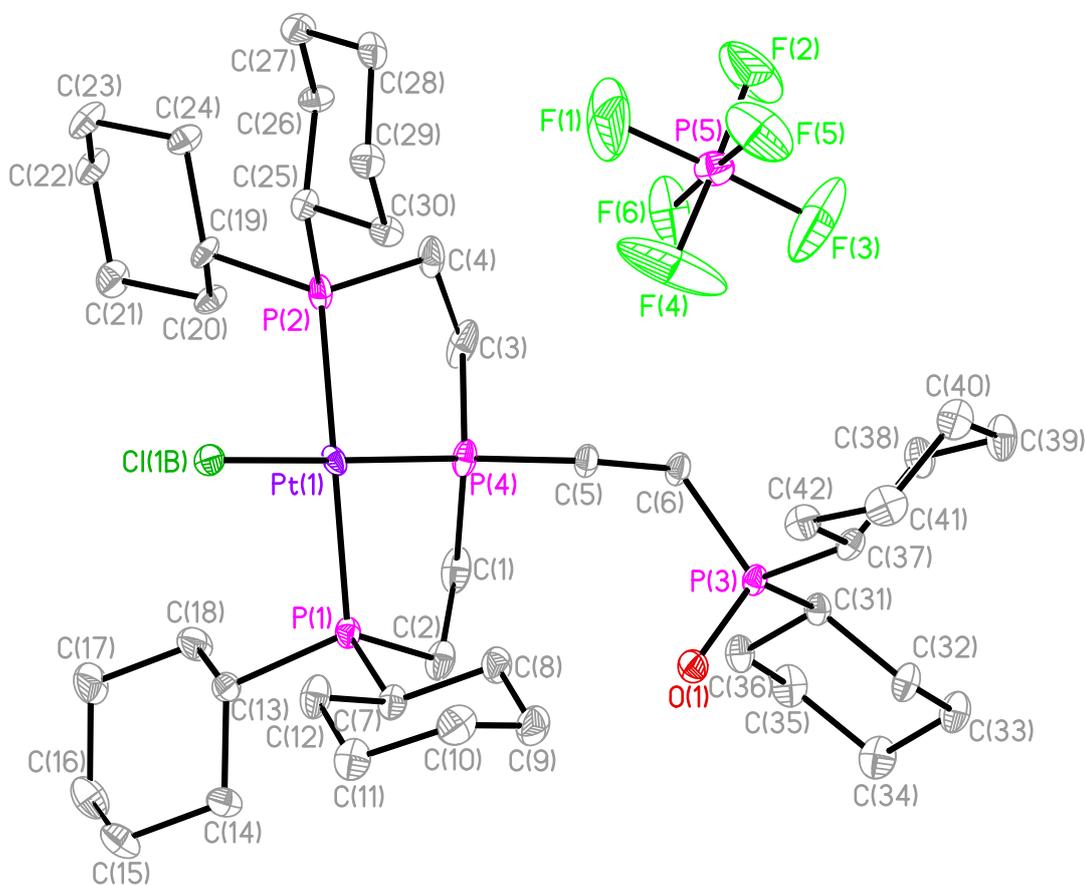


Abb. 3.3.47: Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}=\text{O})\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**)

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.3.6 aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen dem zentralen Phosphoratom P(4) und dem Platin-Zentrum beträgt 2.204(2) Å und ist damit um durchschnittlich etwa 0.1 Å kürzer als die P-Pt-Bindungen der zueinander *trans*-ständigen Phosphoratom P(1) und P(2). Dies kann zum einen auf den im Vergleich zu

Phosphanen schwächeren *trans*-Einfluss des Chlorido-Liganden zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.1) und zum anderen auf die Einbindung von P(4) in zwei verzerrte fünfgliedrige Chelatringe.^[38]

Tabelle 3.3.6: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **33**

Pt(1)-P(1)	2.313(3)	P(1)-Pt(1)-P(2)	165.88(2)
Pt(1)-P(2)	2.294(4)	P(1)-Pt(1)-P(4)	85.28(8)
Pt(1)-P(4)	2.204(2)	P(2)-Pt(1)-P(4)	86.07(7)
Pt(1)-Cl(1B)	2.379(3)	P(1)-Pt(1)-Cl(1B)	95.50(9)
		P(2)-Pt(1)-Cl(1B)	94.55(8)
		P(4)-Pt(1)-Cl(1B)	172.42(3)

Der Chlorido-Ligand liegt mit einem Bindungswinkel P(4)-Pt(1)-Cl(1B) von 172.4° annähernd linear zu dem Phosphoratom P(4). Der Winkel P(1)-Pt(1)-P(2) weicht mit 165.9° jedoch deutlich von einem 180°-Winkel ab, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Anhand dieses Bindungswinkels ist zu erkennen, dass die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratom P(1) und P(2) in Richtung des zentralen Phosphor-Liganden P(4) verschoben koordiniert vorliegen. Dies wird auch durch die im Vergleich zum idealen 90°-Winkel kleineren Bindungswinkel P(1)-Pt(1)-P(4) und P(2)-Pt(1)-P(4) von 85.3° bzw. 86.1° deutlich. Die Ursache dieser Verzerrung ist das bereits erwähnte Vorliegen zweier fünfgliedriger Chelatringe.

Die analoge Verbindung mit einem Chlorid-Gegenion anstelle des PF₆⁻-Anions wurde 2009 publiziert.^[233]

Die beiden Nebenprodukte der [(CyPP₃)PtH]PF₆-katalysierten Ameisensäure-Zersetzung [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) und [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (**33**) konnten mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden. Bei [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) handelt es sich um das Oxidationsprodukt des eingesetzten Katalysators [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**), dessen Bildung trotz Schutzgasatmosphäre und Entgasen der Reaktionslösung nicht vollständig verhindert werden konnte. In einer Dichlormethan-Lösung verhält sich

der Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) gegenüber Luftsauerstoff annähernd inert. Durch die Anwesenheit der Ameisensäure in der Reaktionslösung und die damit einhergehende Bildung von Arm-off-Verbindungen wird der Hydrido-Komplex offensichtlich deutlich oxidationsempfindlicher. Eine zu O_2 alternative Sauerstoffquelle für die Oxidation des eingesetzten Hydrido-Komplexes könnte eventuell auch die Ameisensäure selbst sein. Das zweite Nebenprodukt $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) ist ein in Dichlormethan entstehendes Zersetzungsprodukt des analogen Hydrido-Komplexes.

Die Bildung des protonierten Arm-off-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(-\text{H}))\text{PtH}]^{2+}$ (**28-ao-H**) in der $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierten Zersetzungsreaktion, in der ein protonierter Phosphan-Arm neben einem Hydrido-Liganden vorliegt, könnte, wie bereits erwähnt, für den Schritt der H_2 -Bildung bedeutend sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass erst durch die Protonierung eines Phosphan-Arms die eigentlich katalytisch aktive Spezies, ein quadratisch-planarer Hydrido-Komplex mit potentieller freier Koordinationsstelle, gebildet wird. In diesem Falle hätte der unkoordinierte Phosphan-Arm $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+(-\text{H})\text{Ph}_2)$ für den Reaktionsverlauf der Katalyse keine weitere Bedeutung.

Um die mögliche Funktion des protonierten Phosphan-Arms näher zu ergründen, wurde die Ameisensäure-Zersetzung anhand des quadratisch-planaren Hydrido-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) untersucht. Dieser Hydrido-Komplex diene hierbei als Modell für den protonierten Arm-off-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(-\text{H}))\text{PtH}]^{2+}$ (**28-ao-H**). Die beiden Komplexe sind in Abb. 3.3.48 einander gegenübergestellt. Die quadratisch-planaren Hydrido-Komplexe sind sich nicht nur strukturell, sondern auch hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften äußerst ähnlich, was aus dem Vergleich der NMR-Daten hervorgeht (Tabellen 3.3.4 und 3.3.5). Das Komplex-Kation $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) kann aufgrund der Oxidation eines Phosphan-Arms als permanenter Arm-off-Komplex angesehen werden und stellt somit ein geeignetes Modell für die Verbindung **28-ao-H** dar.

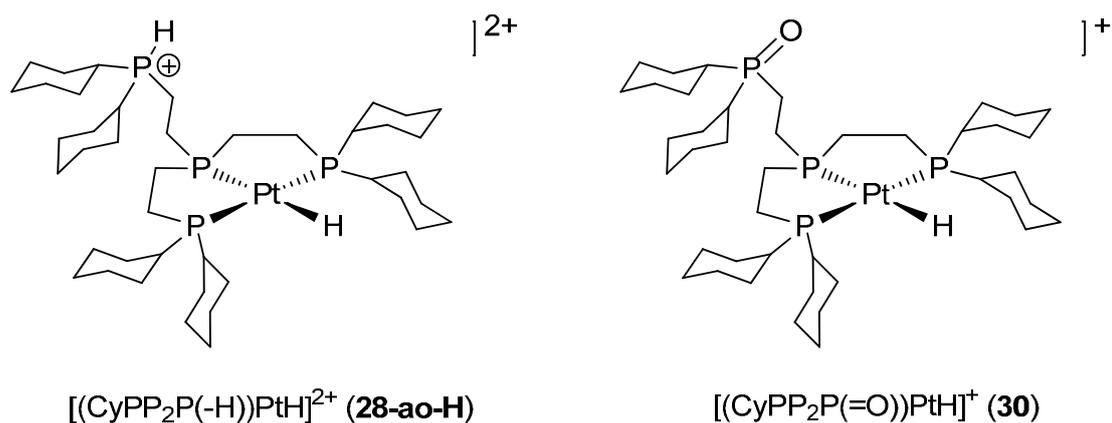


Abb. 3.3.48: Quadratisch-planare Hydrido-Platin-Komplexe **28-ao-H** und **30**

Falls der protonierte Phosphan-Arm für den Reaktionsverlauf der Katalyse keine Bedeutung haben sollte und der entstandene quadratisch-planare Hydrido-Komplex die katalytisch aktive Spezies darstellt, wäre für die Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) eine deutlich höhere Umsatzrate als für $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) zu erwarten. Diese Annahme ist dadurch begründet, dass im Falle der $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierten Reaktion der protonierte Arm-off-Komplex lediglich anteilig in einem Gleichgewicht vorliegt (siehe Abb. 3.3.41).

Unter den bisher beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde die Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C unter Verwendung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) NMR-spektroskopisch untersucht. Vor Reaktionsbeginn ($t=0\text{h}$) und nach Beendigung der Reaktion ($t=17\text{h}$) wurde die Konzentration der Ameisensäure NMR-spektroskopisch bestimmt.

In Abb. 3.3.49 ist der zeitliche Verlauf der Zersetzungsreaktion für die drei untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe vergleichend dargestellt. Der quadratisch-planare Hydrido-Komplex $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) zeigt fast keine katalytische Aktivität. Es konnte mit diesem Komplex nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden ein Umsatz von lediglich 1.6% erreicht werden, was einer TON von ca. 0.006 entspricht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zu beobachten, dass sich nach 17-stündiger Reaktionszeit etwa 8% des

bereits bekannten Nebenproduktes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) gebildet haben.

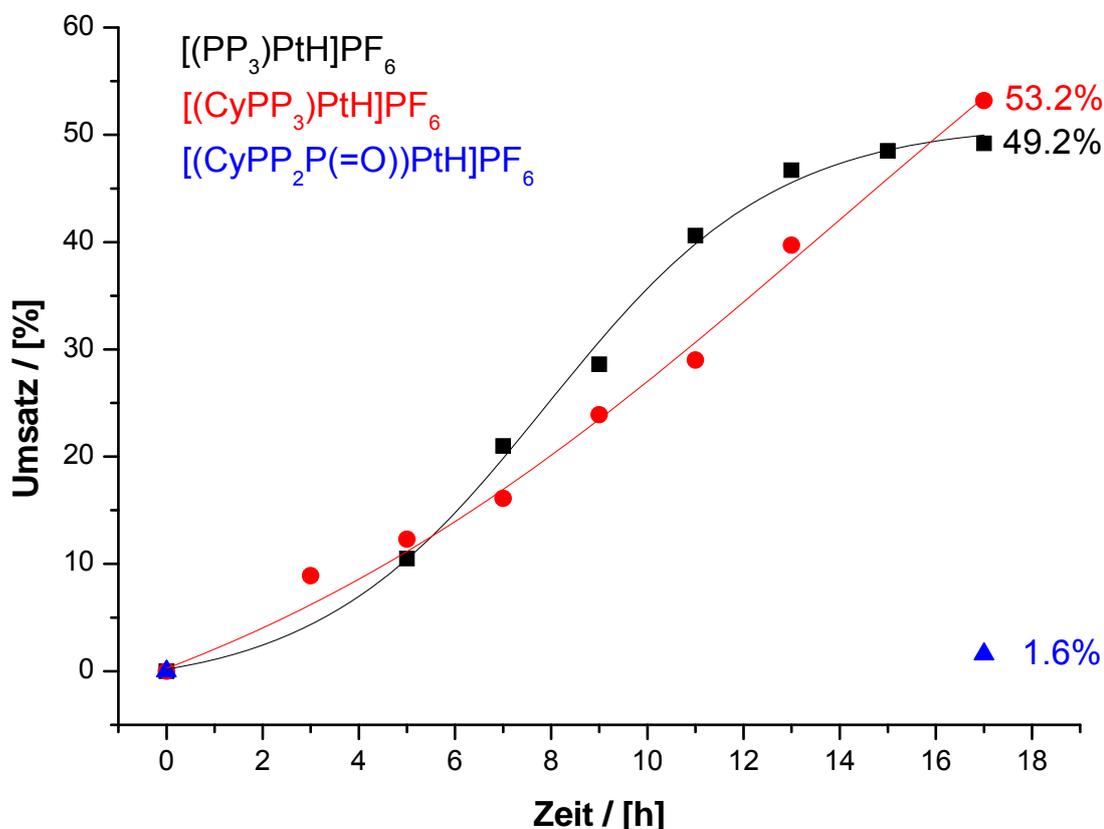
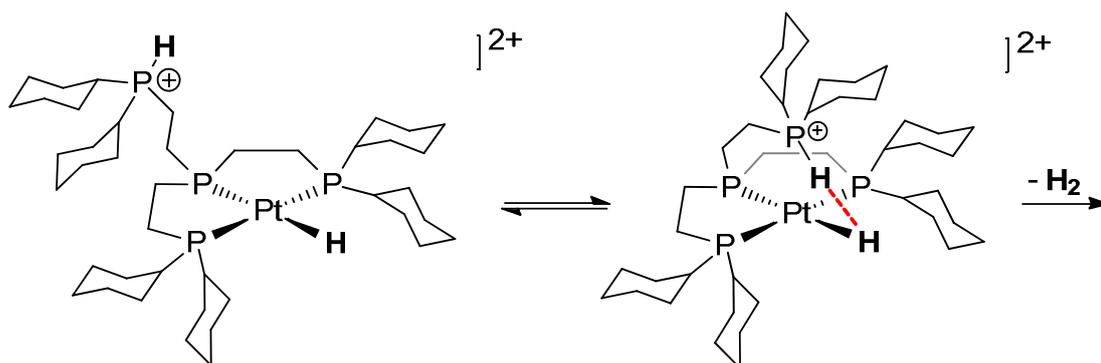


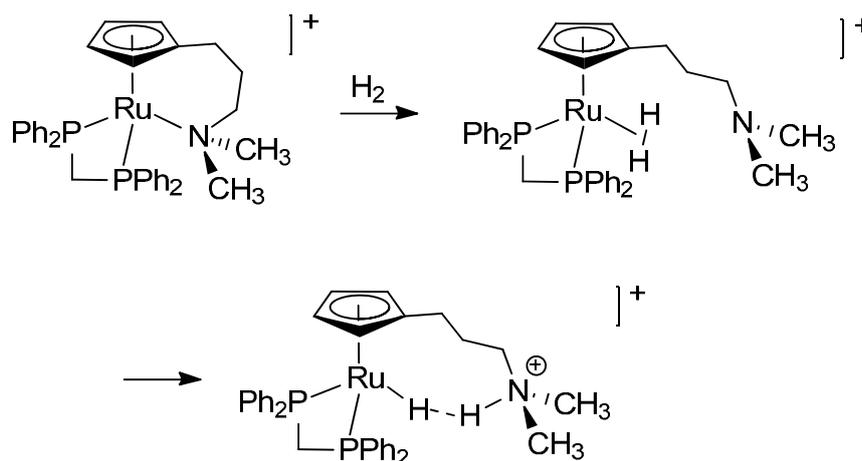
Abb. 3.3.49: Verlauf der Ameisensäure-Zersetzung mit $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) (schwarz), $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) (rot) und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) (blau) als Katalysatoren

Die geringe katalytische Aktivität des Modell-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) deutet darauf hin, dass der protonierte Phosphan-Arm des Komplexes **28-ao-H** für den Reaktionsverlauf der Ameisensäure-Zersetzung von großer Bedeutung ist.

Diesbezüglich erscheint es plausibel, dass der freibewegliche protonierte Phosphan-Arm, wie in Abb. 3.3.50 dargestellt, eine zielgerichtete Übertragung des Protons auf den Hydrido-Liganden und damit die Bildung von H_2 ermöglicht.

Abb. 3.3.50: Postulierter Mechanismus der H₂-Bildung

Der Komplex **28-ao-H** weist zwei Funktionalitäten auf, die für die H₂-Bildung entscheidend sind. Zum einen liegt ein basischer Phosphan-Arm vor, der ein Proton (H⁺) in räumlicher Nähe zum Metall-Zentrum bindet und zum anderen ist ein Hydrido-Ligand (H⁻) am Platin-Zentrum koordiniert. Derartige Verbindungen sind in der Literatur als *bifunktionale Katalysatoren* bekannt und zeichnen sich dadurch aus, dass sie H₂ heterolytisch spalten und nachfolgend simultan auf geeignete Substrate übertragen können.^[234] Im Allgemeinen ist bei diesen Komplexen ein Strukturmotiv zu finden, dass aus einem Hydrido- und einem protonierten Amin-Liganden besteht. Typische bifunktionale Katalysatoren wurden u.a. von *Shvo et al.*, *Noyori et al.*, *Morris et al.*, *Casey et al.* und *Ikariya et al.* beschrieben.^[235-241]

Abb. 3.3.51: Bifunktionaler Katalysator nach *Lau et al.*^[242]

In Abb. 3.3.51 ist ein von *Lau et al.* untersuchter bifunktionaler Ruthenium-Katalysator dargestellt.^[242] In diesem System agieren das Ruthenium-Zentrum und der Amin-Ligand kooperativ bei der heterolytischen Spaltung von H₂, wobei ein Hydrido-Komplex mit einem protonierten Amin-Liganden gebildet wird. Dieser Komplex konnte auch durch die Zersetzung von Ameisensäure erhalten und für die Hydrogenierung von CO₂ verwendet werden. Die Rückreaktion des in Abb. 3.3.51 dargestellten Reaktionsverlaufs wäre analog zu dem postulierten Mechanismus der H₂-Bildung für die [(CyPP₃)PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung (Abb. 3.3.50).

Sowohl für die [(PP₃)PtH]PF₆- als auch für die [(CyPP₃)PtH]PF₆-katalysierte Dehydrogenierung von Ameisensäure scheint der Reaktionsschritt der H₂-Bildung geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Vor dem Hintergrund des für diesen Schritt postulierten Mechanismus sind die in Abb. 3.3.49 graphisch dargestellten Verläufe der Ameisensäure-Zersetzung unter Verwendung der drei verschiedenen Hydrido-Platin-Komplexe zu interpretieren.

Innerhalb einer Reaktionszeit von 17 Stunden ist mit den Katalysatoren [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) und [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) ein vergleichbarer Umsatz von ca. 50% zu erreichen. Im Falle der [(PP₃)PtH]PF₆-katalysierten Reaktion ist jedoch zu Beginn eine deutliche Induktionsphase zu erkennen, die bei Verwendung des entsprechenden CyPP₃-Komplexes nicht auftritt. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zunächst eine ausreichend hohe Konzentration an protonierter Arm-off-Spezies gebildet werden muss, ehe die Reaktion in nennenswertem Ausmaß ablaufen kann. Wie in dem Schema der Abb. 3.3.41 dargestellt ist, kann der protonierte Arm-off-Komplex **28-ao-H** durch direkte Protonierung des trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplexes **28** oder durch Protonierung des mit diesem Komplex im Gleichgewicht stehenden Arm-off-Komplexes **28-ao** erfolgen. Der zuletzt genannte Weg erscheint hierbei wahrscheinlicher, da die Basizität eines unkoordinierten Phosphan-Arms deutlich größer ist als bei einer Koordination am Platin-Zentrum.

Die Bildung einer protonierten Arm-off-Spezies ist bei dem PP₃- im Vergleich zum CyPP₃-Hydrido-Komplex erschwert, da hier der Phosphan-Arm eine deutlich geringere Basizität aufweist. Darüber hinaus liegt ein potentielles

Gleichgewicht zwischen trigonal-bipyramidalem Komplex und quadratisch-planarer Arm-off-Spezies im Falle des PP_3 -Komplexes vermutlich stärker auf der Seite des erstgenannten Komplexes als im Falle der CyPP_3 -Verbindung. Dies liegt in den unterschiedlichen sterischen Ansprüchen der Substituenten am PP_3 -Ligandengerüst begründet.

Das Vorliegen einer ausreichend hohen Konzentration an protoniertem Arm-off-Komplex könnte für den Verlauf der Zersetzungsreaktion entscheidend sein. Auf Basis dieser Annahme lässt sich auch die Beobachtung einer Sättigungsphase nach etwa 13-stündiger Reaktionszeit bei der $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierten Reaktion deuten. Zu diesem Zeitpunkt ist die Konzentration der Ameisensäure im Vergleich zu der Anfangskonzentration auf etwa die Hälfte gesunken. Dies hat zur Folge, dass auch die Konzentration an protonierter Arm-off-Verbindung aufgrund einer veränderten Gleichgewichtslage (Abb. 3.3.41) stark abnimmt, was die Reaktion schließlich zum Erliegen bringt. Für die $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ -katalysierte Reaktion ist eine solche Sättigung nicht zu beobachten, da hier aufgrund der höheren Basizität des Phosphan-Arms auch bei niedriger Säure-Konzentration ein größerer Anteil an protoniertem Arm-off-Komplex vorliegt.

Wenn die Induktionsphase der Reaktion überschritten ist, weist der PP_3 - im Vergleich zum CyPP_3 -Komplex eine höhere maximale Umsatzrate (TOF) auf. Dies ist möglicherweise dadurch zu verstehen, dass beim PP_3 -Komplex die Übertragung eines Protons auf den Hydrido-Liganden leichter erfolgt, da nur geringe nichtbindende sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten des protonierten Phosphan-Arms und denen der koordinierten Phosphan-Liganden bestehen. Der protonierte Phosphan-Arm kann folglich relativ ungehindert den Hydrido-Liganden am Platin-Zentrum erreichen und so die H_2 -Bildung ermöglichen.

Die geringe katalytische Aktivität der Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) kann darauf zurückgeführt werden, dass der oxidierte Phosphan-Arm aufgrund mangelnder Basizität kein Proton binden und auf den Hydrido-Liganden übertragen kann. In der Literatur sind für Tricyclohexylphosphanoxid ($\text{Cy}_3\text{P}(=\text{O})$) und andere Trialkylphosphanoxide keine genauen pK_b -Werte angegeben. Für Trimethyl- und Triethylphosphanoxid ($\text{Me}_3\text{P}(=\text{O})$ und $\text{Et}_3\text{P}(=\text{O})$) ist lediglich berichtet worden, dass diese schwächere Basen als

Wasser darstellen ($pK_b > 15.74$).^[243] Es kann daraus geschlossen werden, dass der oxidierte Phosphan-Arm von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) eine deutlich geringere Basizität als die nicht-oxidierten Phosphan-Arme der Hydrido-Komplexe $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) und $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) aufweist.

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Ameisensäure-Zersetzung unter Verwendung der drei verschiedenen Katalysatoren ist eine gezielte Weiterentwicklung des Systems denkbar. Zentraler Ansatzpunkt sollte hierbei die Optimierung des ersten Reaktionsschritts, der H_2 -Bildung, sein.

Ein diesbezüglich viel versprechender potentieller Katalysator ist der in Abb. 3.3.52 dargestellte Hydrido-Platin-Komplex $[(\text{PP}_2\text{N})\text{PtH}]^+$. Ausgehend von diesem Hydrido-Komplex wäre die Bildung eines protonierten Arm-off-Komplexes $[(\text{PP}_2\text{N}(-\text{H}))\text{PtH}]^{2+}$ aufgrund der hohen Basizität des Amin-Liganden und der verhältnismäßig schwachen N-Pt-Bindung stark begünstigt. Darüber hinaus sollte der durch die Methyl-Substituenten bedingte geringe sterische Anspruch des protonierten Amin-Arms ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{H})\text{Me}_2$) eine Protonenübertragung auf den Hydrido-Liganden erleichtern.

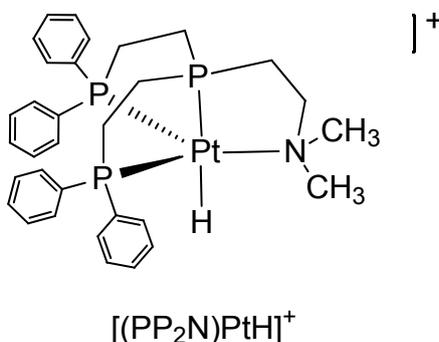


Abb. 3.3.52: Hypothetischer Katalysator für die Ameisensäure-Zersetzung

Die Ergebnisse der mechanistischen Studien zur Ameisensäure-Zersetzung anhand der untersuchten Hydrido-Platin-Komplexe führen zu der in Abb. 3.3.53 dargestellten Vorstellung vom Mechanismus der Reaktion.

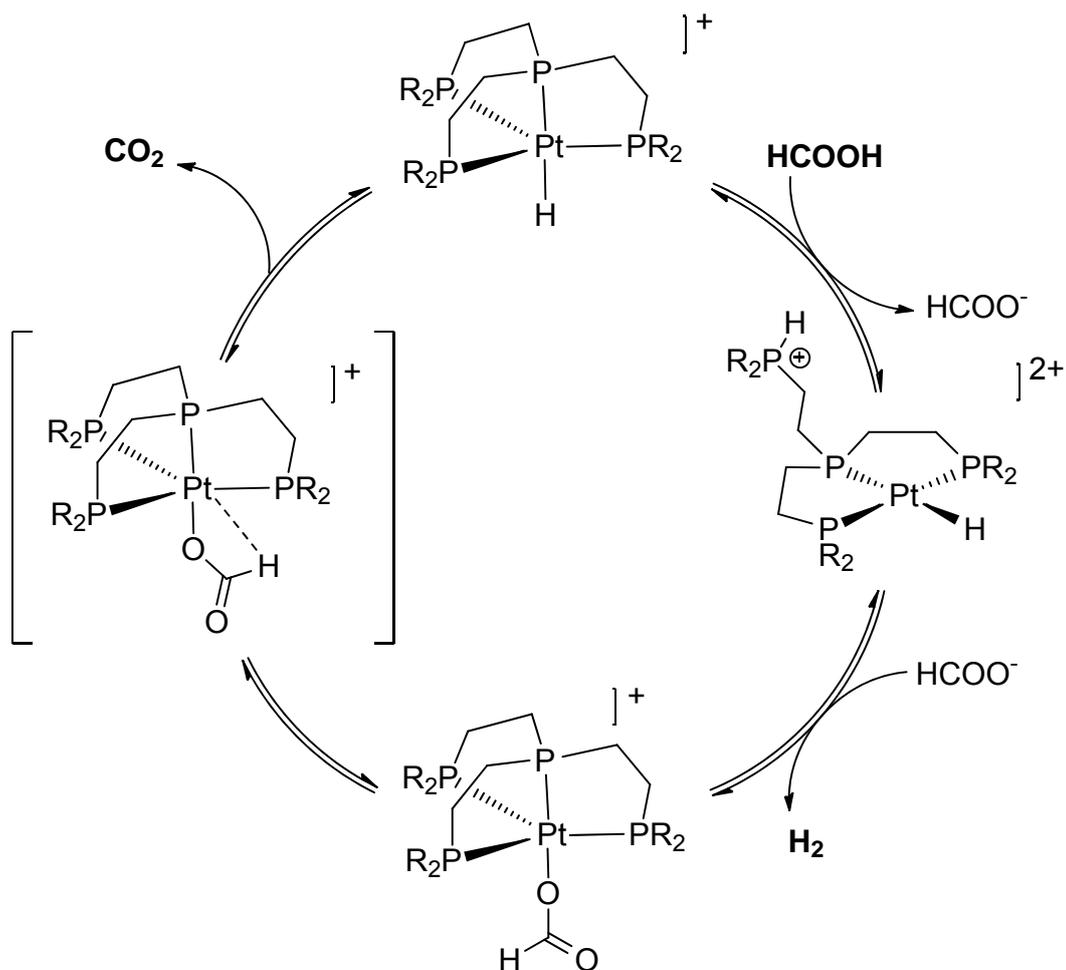


Abb. 3.3.53: Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure

Durch Reaktion des eingesetzten trigonal-bipyramidalen Hydrido-Platin-Komplexes mit Ameisensäure wird im Gleichgewicht ein quadratisch-planarer protonierter Arm-off-Komplex gebildet. Im nachfolgenden wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt eine Protonierung des Hydrido-Liganden unter Bildung von H_2 und einem Formiato-Komplex. Dieser zersetzt sich durch β -Hydrid-Transfer auf das Platin-Zentrum zu CO_2 und dem eingangs eingesetzten Hydrido-Komplex.

3.3.5 Untersuchungen zur Darstellung von Formiato-Platin-Komplexen

Für die $[(PP_3)PtH]PF_6^-$ - und $[(CyPP_3)PtH]PF_6^-$ -katalysierte Reaktion konnte die Bildung einer Formiato-Zwischenstufe durch rasches Abkühlen der Reaktionslösung anhand eines intensitätsschwachen Signals im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.

Um die Formiato-Spezies näher charakterisieren zu können, wurde versucht, diese auf unabhängigem Wege zu synthetisieren. Die Versuche zur Darstellung des PP_3 -Formiato-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^+$ durch Umsetzung eines entsprechenden dikationischen Komplexes mit Natriumformiat waren, wie bereits beschrieben wurde, erfolglos (Abb. 3.3.11 und 3.3.13).

Es sollte daher untersucht werden, ob Formiato-Komplexe durch Insertion von CO_2 in die Pt-H-Bindung der bisher verwendeten Hydrido-Komplexe zugänglich sind. Hierzu wurden die Verbindungen $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**), $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) und $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) mit 1 bar CO_2 in einem Young-NMR-Röhrchen versetzt (Abb. 3.3.54).

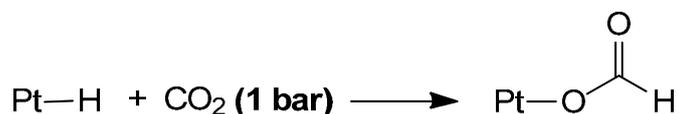
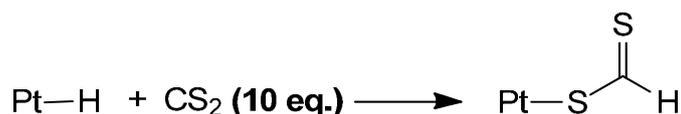


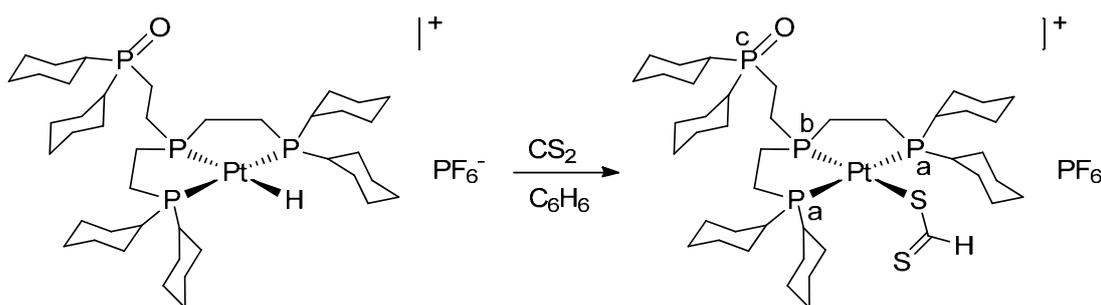
Abb. 3.3.54: Versuch zur Umsetzung der Hydrido-Komplexe mit 1 bar CO_2

Die Reaktionslösungen wurden über einen Zeitraum von mehreren Tagen NMR-spektroskopisch untersucht (^1H , ^{31}P). In einzelnen Fällen wurden auch Tieftemperatur-NMR-Experimente bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei keiner der untersuchten Hydrido-Verbindungen konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Möglicherweise war, bedingt durch die schlechte Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln, die CO_2 -Konzentration in Lösung bei einem Druck von 1 bar zu gering.

Da zunächst keine Hochdruck-Apparaturen zur Verfügung standen, die eine Reaktion unter hohem CO_2 -Druck ermöglicht hätten, wurde die Reaktivität der Hydrido-Komplexe gegenüber einer CO_2 -Modell-Verbindung, dem isovalenz-elektronischen Kohlenstoffdisulfid (CS_2), untersucht. Auch in der Literatur wurde CS_2 bereits als Modell-Verbindung verwendet.^[242] Kohlenstoffdisulfid ist eine Flüssigkeit und bietet daher gegenüber einem Gas den Vorteil, dass die gewünschte Konzentration in Lösung leicht eingestellt werden kann. Die drei Hydrido-Verbindungen **7**, **28** und **30** wurden in Lösung mit 10 Äquivalenten Kohlenstoffdisulfid versetzt (Abb. 3.3.55).

Abb. 3.3.55: Reaktion von Hydrido-Platin-Komplexen mit 10 eq CS₂

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden die Reaktionslösungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen NMR-spektroskopisch untersucht (¹H, ³¹P). Bei den Verbindungen [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) und [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) konnte keine Reaktion festgestellt werden. Im Falle von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) war bereits nach eintägiger Reaktionszeit im ¹H-NMR-Spektrum die Entstehung eines neuen Signals bei δ = 12.29 ppm zu beobachten, was eine anteilige Bildung des entsprechenden Dithioformiato-Komplexes vermuten ließ.

Abb. 3.3.56: Darstellung von [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆ (**32**)

Im präparativen Maßstab gelang es, durch Verwendung eines sehr großen Überschusses von CS₂, [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆ (**32**) in 55%-iger Ausbeute analysenrein zu erhalten (Abb. 3.3.56). Die Verbindung ist als Feststoff und in gelöster Form bei Raumtemperatur stabil.

In Abb. 3.3.57 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes dargestellt. Neben den Signalen im Bereich von δ = 2.74-1.18 ppm, die auf die aliphatischen Protonen des Komplexes zurückzuführen sind, ist ein charakteristisches Signal bei 12.29 ppm zu erkennen, das dem Proton des Dithioformiato-Liganden (-SC(S)H) zugeordnet werden kann. Eine vergrößerte Ansicht dieses Signals ist in Abb. 3.3.58 dargestellt.

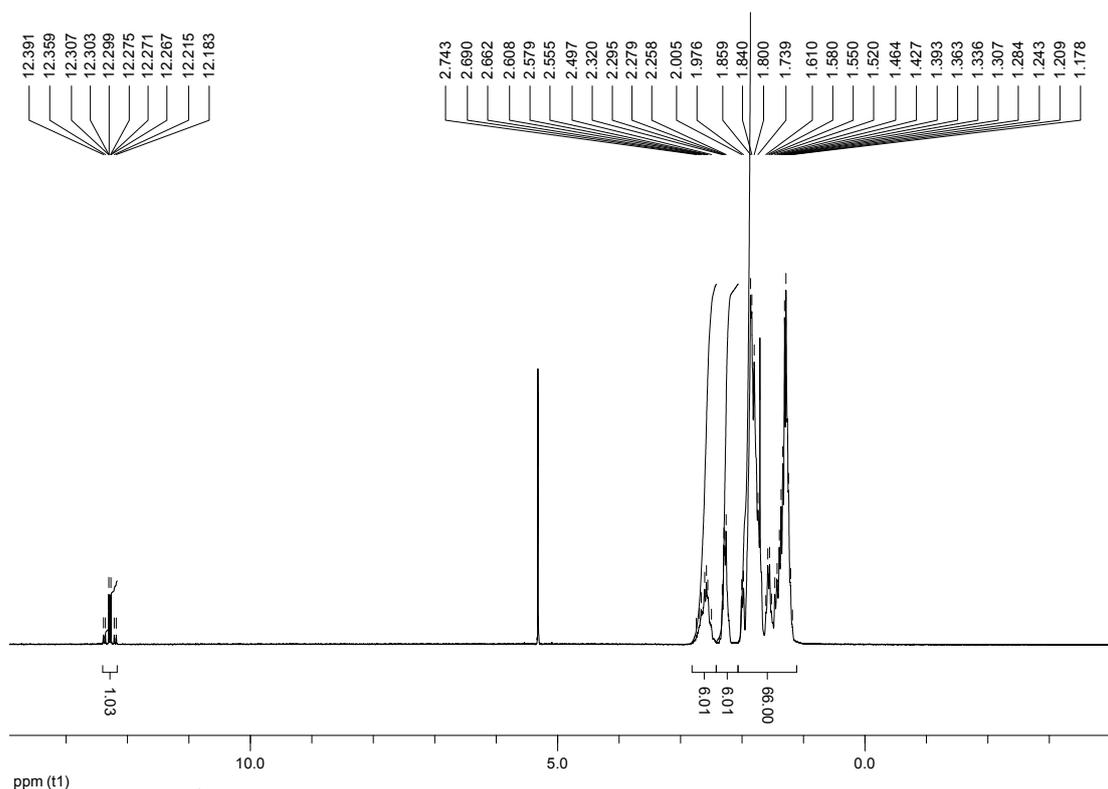


Abb. 3.3.57: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) in CD_2Cl_2

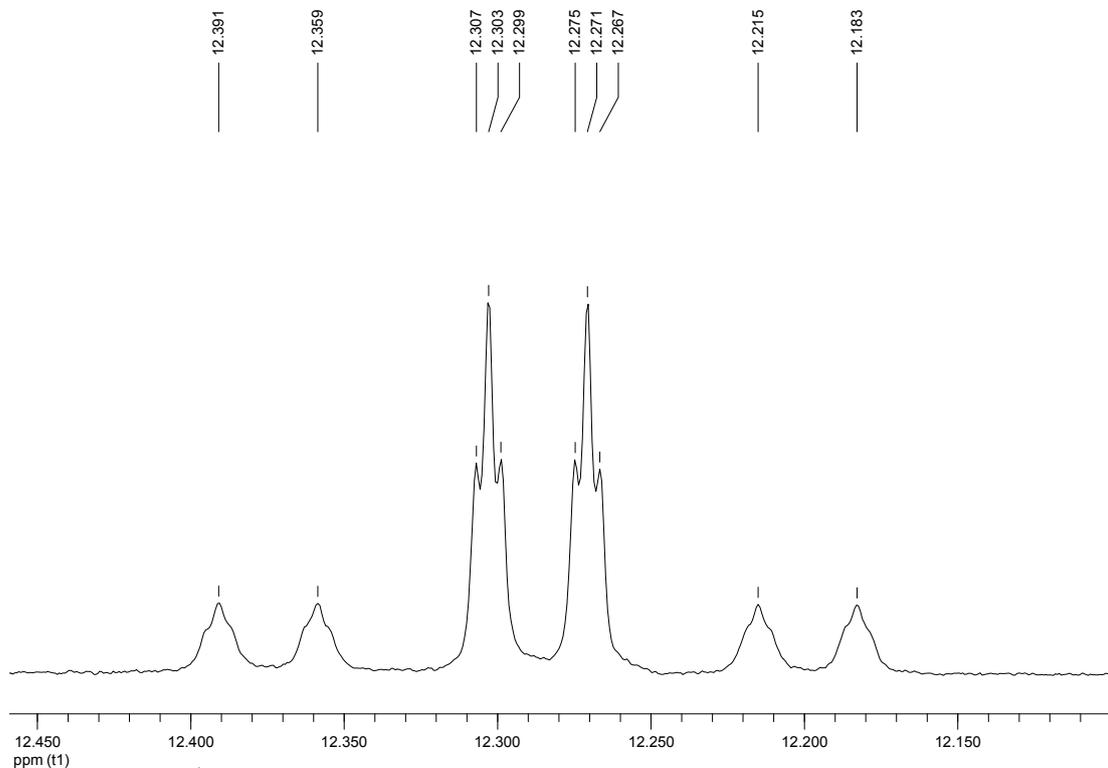


Abb. 3.3.58: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**):
Ausschnitt

Das Signal bei $\delta = 12.29$ ppm weist die Struktur eines Dubletts vom Triplet auf, die auf die Kopplung des Dithioformiato-Protons mit dem *trans*-ständigen Phosphor-Liganden P_b und den beiden *cis*-ständigen Phosphor-Atomen P_a zurückzuführen ist. Die Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphor-Liganden (${}^4J_{H,P(b)}$) ist mit 12.9 Hz deutlich größer als die Kopplung zu den *cis*-ständigen Phosphor-Atomen (${}^4J_{H,P(a)} = 1.6$ Hz), was für einen quadratisch-planaren Komplex auch zu erwarten wäre. Darüber hinaus ist eine Kopplung des Dithioformiato-Protons zum Platin-Zentrum zu beobachten (${}^3J_{H,Pt}$), die 70.3 Hz beträgt.

Darüber hinaus wurde das 1H -NMR-Spektrum ${}^{31}P$ -entkoppelt gemessen. In Abb. 3.3.59 ist zu erkennen, dass sich das Signal in Form eines Dubletts vom Triplet durch die ${}^{31}P$ -Entkopplung zu einem Singulett vereinfacht. Dies ist indikativ für eine ${}^4J_{H,P}$ -Kopplung des Dithioformiato-Protons zu den *trans*- und *cis*-ständigen Phosphor-Liganden.

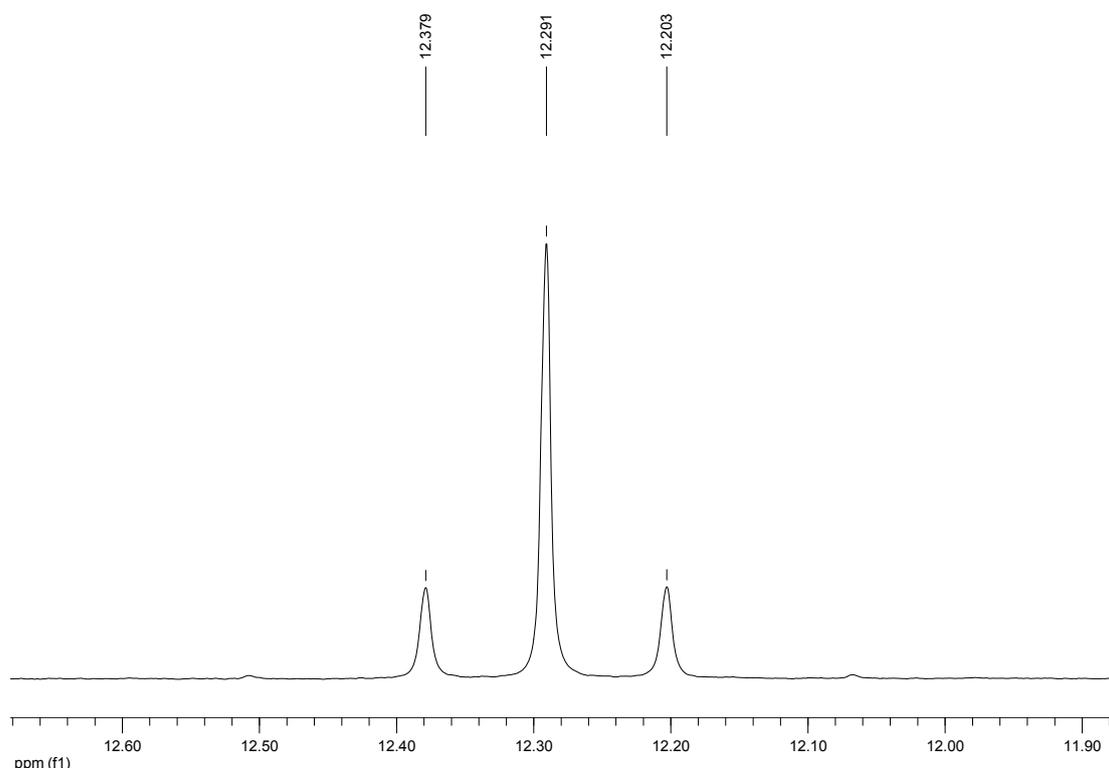


Abb. 3.3.59: 1H $\{{}^{31}P\}$ -NMR-Spektrum von $[(CyPP_2P(=O))Pt(SC(S)H)]PF_6$ (**32**):
Ausschnitt

Mit Hilfe eines HSQC-NMR-Experiments (Abb. 3.3.60) wurde für das Kohlenstoffatom des Dithioformiato-Liganden (-SC(S)H) ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 233.4$ ppm beobachtet.

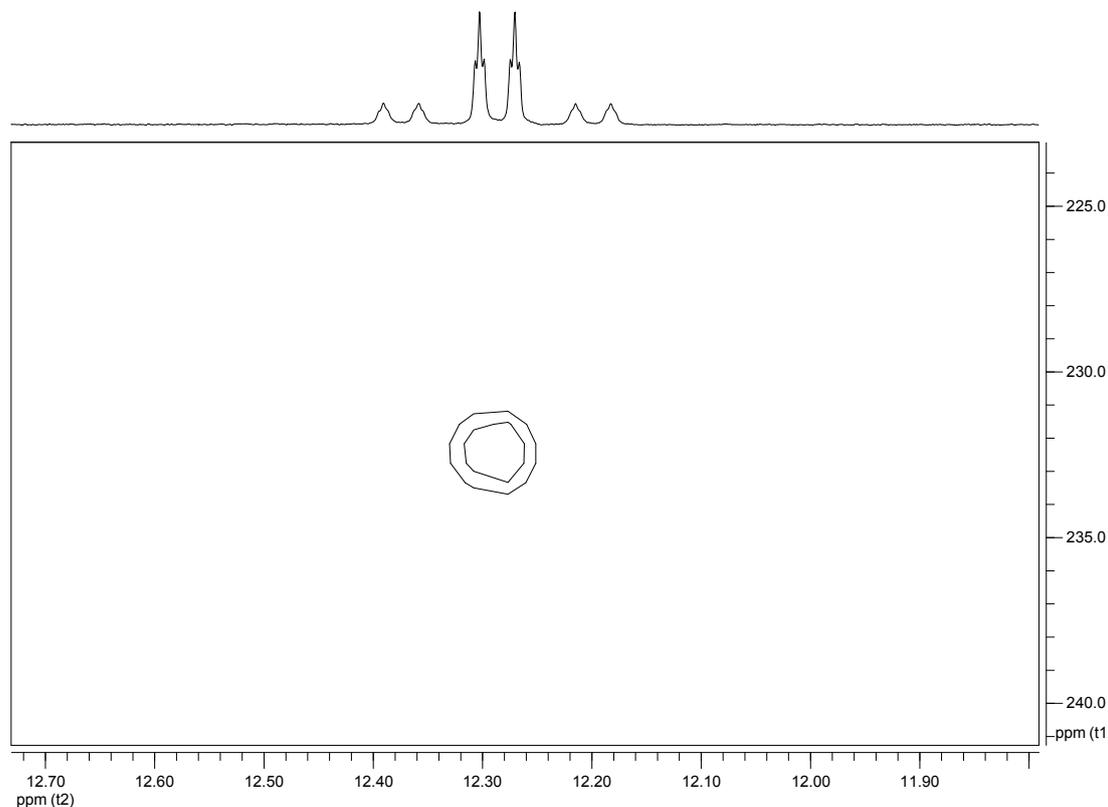


Abb. 3.3.60: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

Die chemische Verschiebung des ^1H - und ^{13}C -NMR-Signals des Dithioformiato-Liganden stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten für verwandte Komplexe gut überein.^[244, 245]

In dem ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 3.3.61) sind Signale bei $\delta = 97.1$ ppm, 58.1 ppm und 49.6 ppm zu beobachten, die den Phosphor-Liganden P_b und P_a und dem Phosphoratom des oxidierten freien Phosphan-Arms P_c zugeordnet werden können. Es wurden die folgenden Kopplungskonstanten bestimmt: $^1J_{\text{P}(b),\text{Pt}} = 2599.4$ Hz, $^1J_{\text{P}(a),\text{Pt}} = 2397.5$ Hz und $^3J_{\text{P},\text{P}} = 25.8$ Hz.

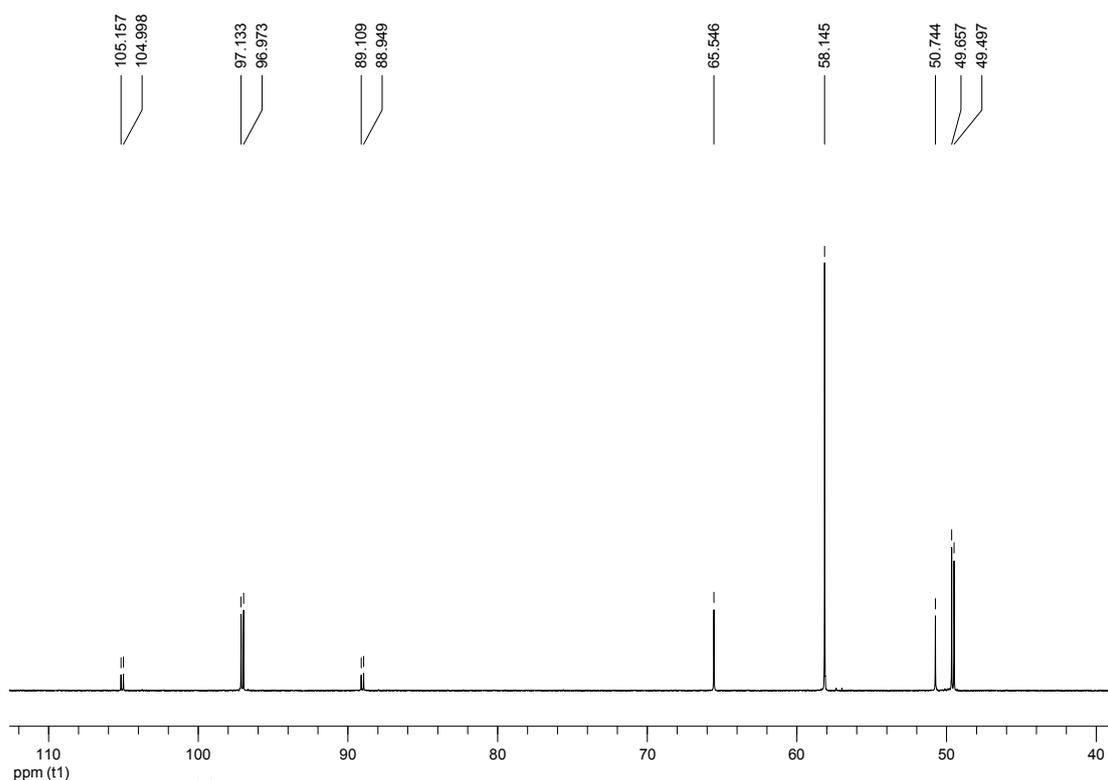


Abb. 3.3.61: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) in CD_2Cl_2 : Ausschnitt

Im IR-Spektrum des Produktes ist eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1006 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die durch einen Vergleich mit Literatur-bekanntem Dithioformiato-Komplexen einer $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ -Schwingung zugeordnet werden kann.^[244] Anhand von $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ lassen sich η^1 - und η^2 -koordinierte Dithioformiato-Komplexe unterscheiden, für die Werte von $980\text{--}1012 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $900\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ berichtet wurden.^[244] Für den Dithioformiato-Ligand des Produktes lässt sich daher das Vorliegen einer η^1 -Koordination schlussfolgern.

Ferner konnte die Verbindung $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) anhand einer Einkristallstruktur charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)$ mit zwei Komplex-Kationen und zwei PF_6^- Gegenionen pro Elementarzelle. Des Weiteren befinden sich acht kokristallisierte Methanol-Moleküle in der Elementarzelle. In Abb. 3.3.62 ist die Molekülstruktur des Produktes dargestellt.

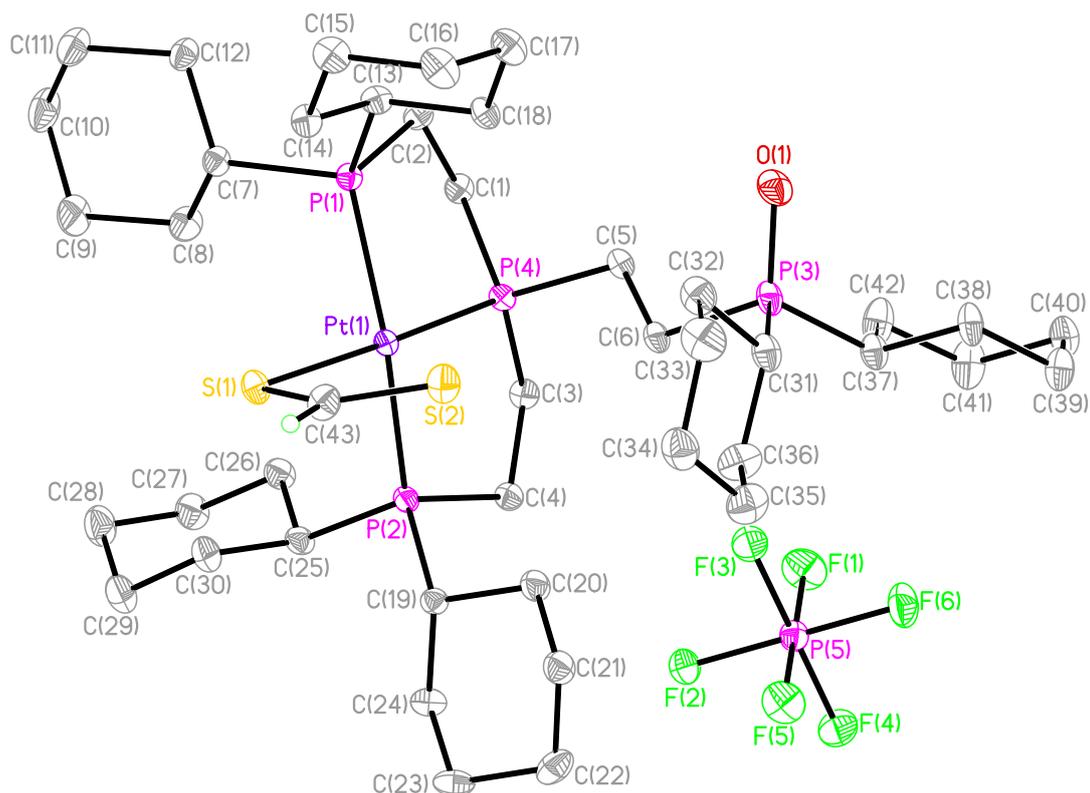


Abb. 3.3.62: Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**)

Das Platin-Zentrum des Komplex-Kations ist verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Das Phosphoratom P(3) liegt oxidiert und daher ungebunden außerhalb der Koordinationssphäre vor. Zwei der kokristallisierten Methanol-Moleküle sind über Wasserstoffbrücken-Bindungen mit dem Sauerstoffatom des oxidierten Phosphans O(1) verbunden. Der Phosphor-Ligand P(4) und das Schwefelatom S(1) des Dithioformiato-Liganden sind *trans* zueinander angeordnet.

In Tabelle 3.3.7 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Der Dithioformiato-Ligand liegt über das Schwefelatom S(1) koordiniert vor, wobei der Bindungsabstand Pt(1)-S(1) 2.401(1) Å beträgt. Der Abstand des zweiten Schwefelatom S(2) zum Platin-Zentrum beträgt 3.177 Å, was indikativ für eine η^1 -Koordination des Liganden ist.

Wie bereits bei der Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) diskutiert wurde, ist auch bei dieser Struktur der Bindungsabstand zwischen dem zentralen Phosphoratom P(4) und dem Platin-Zentrum kürzer als die P-Pt-Bindungen der zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P(1) und P(2).

Diese Beobachtung wird auch durch die deutlich größere $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung des zentralen Phosphoratoms P_b ($^1J_{P(b),Pt} = 2599.4$ Hz) im Vergleich zu der Kopplung der terminalen Phosphoratome P_a ($^1J_{P(a),Pt} = 2397.5$ Hz) bestätigt.

Tabelle 3.3.7: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **32**

Pt(1)-P(1)	2.323(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	159.91(2)
Pt(1)-P(2)	2.320(1)	P(1)-Pt(1)-P(4)	84.71(2)
Pt(1)-P(4)	2.229(1)	P(2)-Pt(1)-P(4)	86.11(2)
Pt(1)-S(1)	2.401(1)	P(1)-Pt(1)-S(1)	93.55(2)
		P(2)-Pt(1)-S(1)	94.94(2)
		P(4)-Pt(1)-S(1)	177.37(2)
		C(43)-S(1)-Pt(1)	98.50(8)

Der Bindungswinkel P(4)-Pt(1)-S(1) beträgt $177.37(2)^\circ$ und kommt damit einem 180° -Winkel nahe, der für eine ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zu erwarten wäre. Die weiteren in Tabelle 3.3.7 aufgeführten Bindungswinkel weichen stärker von den idealen Werten ab, was für die Einkristallstruktur der Verbindung **33** ebenfalls bereits diskutiert wurde.

Einer Recherche anhand des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC, Version 5.3.2) zufolge handelt es sich bei der Einkristallstruktur von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) erst um die zweite bekannte Struktur eines Dithioformiato-Platin-Komplexes.

Die Synthese eines Dithioformiato-Komplexes gelang lediglich im Falle des quadratisch-planaren Hydrido-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**). Dies ist wahrscheinlich auf das Vorliegen einer potentiellen freien Koordinationsstelle an dem 16-Valenzelektronen-Komplex zurückzuführen, die bei den trigonal-bipyramidalen Hydrido-Komplexen $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) und $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]^+$ (**28**) im Grundzustand nicht vorhanden ist.

Mit Hilfe eines Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchens sollte abschließend die Reaktivität der drei Hydrido-Komplexe gegenüber CO_2 bei einem Druck von 40 bar untersucht werden (Abb. 3.3.63).

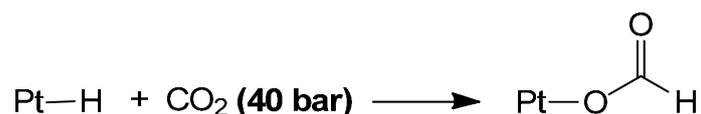


Abb. 3.3.63: Versuch zur Umsetzung der Hydrido-Komplexe mit 40 bar CO₂

Im Falle der Hydrido-Verbindungen [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) und [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) wurden die Reaktionen im Saphir-NMR-Röhrchen bei einem CO₂-Druck von 40 bar durchgeführt und die Reaktionslösungen zu Beginn und nach mehrtägiger Reaktionszeit NMR-spektroskopisch untersucht (¹H, ³¹P). Darüber hinaus wurden im Falle der Hydrido-Verbindung [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) Tieftemperatur-NMR-Experimente bei -60 °C durchgeführt. Für beide Hydrido-Verbindungen konnte auch unter hohem CO₂-Druck kein Reaktionsprodukt detektiert werden.

Hochdruck-NMR-Untersuchungen zur Reaktivität von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) gegenüber CO₂ konnten aufgrund eines defekten Saphir-NMR-Röhrchens nicht durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.2). Die Reaktion wurde stattdessen in einem Laborautoklav bei ebenfalls 40 bar Druck durchgeführt. Nach 7-tägiger Reaktionszeit wurde der Autoklav geöffnet und die Reaktionslösung direkt NMR-spektroskopisch analysiert, wobei keine Umsetzung des Eduktes beobachtet werden konnte. Problematisch ist bei der Untersuchung derartiger Hochdruckreaktionen im Laborautoklav, dass der (CO₂-)Arbeitsdruck zunächst auf Atmosphärendruck vermindert werden muss, bevor die Reaktionslösung untersucht werden kann. Dies kann zu einer schnellen Zersetzung (Rückreaktion unter CO₂-Eliminierung) eines möglicherweise gebildeten Insertionsproduktes führen.

Die erfolglosen Versuche zur Synthese von Formiato-Platin-Komplexen sind ein weiteres Indiz für die hohe Reaktivität dieser Spezies und legen nahe, dass es sich bei dem Schritt der CO₂-Eliminierung im Rahmen der Ameisensäure-Zersetzung um eine schnelle Reaktion handelt. Dies stützt die Annahme, dass der erste Schritt der Katalyse, die Bildung von H₂, geschwindigkeitsbestimmend ist.

3.3.6 Zusammenfassung

Ameisensäure stellt einen interessanten Wasserstoffspeicher dar. Unter Verwendung der Hydrido-Platin-Verbindung $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) als Katalysator konnte Ameisensäure selektiv zu H_2 und CO_2 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zersetzt werden. Der Mechanismus der katalysierten Reaktion wurde anhand von NMR-Studien (Isotopenmarkierungsexperimente) und theoretischen Methoden (DFT-Rechnungen) aufgeklärt, wobei der Reaktionsschritt der H_2 -Bildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein scheint.

Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Reaktion reversibel ist, was durch die katalytische Hydrogenierung von CO_2 zu Ameisensäure gelang.

Durch gezielte Variation des verwendeten Ligandensystems wurde der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität des Katalysators untersucht. Hierbei gelang es, durch Tieftemperatur-NMR-Experimente und Modellstudien, einen tieferen Einblick in den mechanistischen Verlauf der Katalyse zu erhalten. Es zeigte sich, dass der Ligand durch seine Basizität und flexible Koordination entscheidend am Reaktionsverlauf beteiligt ist.

Die Isolierung eines Formiato-Platin-Komplexes, einem bei der Ameisensäure-Zersetzung beobachteten Intermediat, gelang aufgrund der zu hohen Reaktivität dieser Spezies nicht. Stattdessen war es möglich, mit Hilfe der CO_2 -Modell-Verbindung Kohlenstoffdisulfid einen analogen Dithioformiato-Komplex zu erhalten.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Eine für die Zukunft angestrebte möglichst CO₂-neutrale Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien setzt den Einsatz neuer Energieträger voraus. In diesem Zusammenhang stellt Methanol als möglicher Energieträger der Zukunft einen viel diskutierten Lösungsansatz dar. Auf Basis von Methanol sind bereits Brennstoffzellen entwickelt worden (z.B. DMFC), die eine Umwandlung des Energieträgers in elektrische Energie ermöglichen.

Methanol wird aus Synthesegas dargestellt, einer Mischung aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoffgas (2H₂/CO), das u.a. durch Transformation von Biomasse hergestellt werden kann.

Neben Methanol ist auch eine Nutzung von Wasserstoff als Energieträger denkbar. Problematisch sind hierbei jedoch die Erzeugung des Wasserstoffs aus nicht-fossilen Ressourcen und dessen Speicherung. Eine viel versprechende Möglichkeit der H₂-Speicherung stellt die chemische Speicherung in Form von einfachen organischen Molekülen dar, aus denen bei Bedarf durch Spaltung Wasserstoff freigesetzt werden kann. Hierbei könnte Ameisensäure als ein Wasserstoffträger eingesetzt werden, der katalytisch in H₂ und CO₂ gespalten werden kann.

Für einen zukünftigen Einsatz von Methanol und Ameisensäure als Energie- bzw. Wasserstoffträger gilt es, effektivere Katalysatoren für die Darstellung bzw. Zersetzung dieser Moleküle zu entwickeln. Hierbei ist es wichtig, den Mechanismus der katalysierten Reaktionen zu untersuchen, um anhand von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen gezielt neue effiziente Katalysatoren entwickeln zu können.

In dieser Forschungsarbeit wurden Studien zur katalytischen Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie zur katalytischen Dehydrogenierung von Ameisensäure unter Verwendung von Hydrido-Platin-Komplexen als potentielle Katalysatoren durchgeführt. Es wurden hierfür verschiedene Hydrido-Platin-Komplexe unter Einsatz chelatisierender Phosphan-Liganden synthetisiert. Als Ausgangspunkt diente hierbei das vierzählige PP₃-

Ligandensystem (PP₃: Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan), das hinsichtlich der Donoratome, der Substituenten am Ligandengerüst sowie der Haptizität des Liganden variiert wurde.

Die Hydrido-Platin-Verbindungen [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**), [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**), [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**), [(CyNP₃)PtH]PF₆ (**35**), [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**), [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**) und [(NP₂)PtH]PF₆ (**39**) konnten erfolgreich synthetisiert und spektroskopisch sowie anhand von Einkristallstrukturen charakterisiert werden. Durch die Variationen des Ligandensystems wurde der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität der resultierenden Hydrido-Komplexe untersucht.

Für eine homogen-katalysierte Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid gilt der Reaktionsschritt der CO-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung eines Übergangsmetall-Hydrido-Komplexes als geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Reaktionsschritt, in dem intermediär ein Formyl-Komplex gebildet wird, wurde unter Verwendung der dargestellten Hydrido-Platin-Komplexe untersucht.

Bei der Umsetzung der Hydrido-Verbindungen mit 1 bar CO konnte keine Reaktion festgestellt werden, was möglicherweise auf die zu geringe Löslichkeit von CO in organischen Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Es wurden daher zunächst Untersuchungen mit der CO-Modell-Verbindung *tert*-Butylisonitril zur Insertion in die Pt-H-Bindung durchgeführt. Die hierbei verwendeten Hydrido-Komplexe [(PP₃)PtH]⁺ (**7**), [(NP₃)PtH]⁺ (**21**), [(CyPP₃)PtH]⁺ (**28**) und [(CyPP₂P(=O))PtH]⁺ (**30**) reagierten mit dem Isonitril unter Insertion zu den entsprechenden Formimido-Komplexen. Die Insertionsprodukte [(NP₃)Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**22**) und [(CyPP₂P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**31**) konnten nicht nur spektroskopisch, sondern auch anhand von Einkristallstrukturen charakterisiert werden, bei denen es sich erst um die zweite bzw. dritte bekannte Struktur eines Formimido-Platin-Komplexes handelt. Durch NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs wurde für die eingesetzten Hydrido-Verbindungen die folgende Reihenfolge steigender Reaktivität gegenüber *tert*-Butylisonitril ermittelt: [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) < [(NP₃)PtH]PF₆ (**21**) < [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) < [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**). Die

offensichtliche Abhängigkeit der Reaktivität der Komplexe vom verwendeten Ligandensystem wurde hierbei auf die unterschiedliche Zugänglichkeit einer (temporären) freien Koordinationsstelle für das Substrat zurückgeführt.

Für eine Untersuchung der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften wurde der PP_3 -Formyl-Platin-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**) auf unabhängigem Wege synthetisiert. Dies gelang durch Reduktion des entsprechenden Carbonyl-Komplexes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})]^{2+}$ (**13**) mit einer Borhydrid-Verbindung. Die Formyl-Spezies konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, wobei innerhalb kurzer Zeit eine Zersetzung des Formyl-Komplexes zum Hydrido-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]^+$ (**7**) und freiem Kohlenstoffmonoxid beobachtet wurde. Der Formyl-Komplex $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^+$ (**14**) stellt ein seltenes Beispiel eines kationischen Formyl-Platin-Komplexes dar.

Eine Insertionsreaktion von Kohlenstoffmonoxid bei trigonal-bipyramidalen PP_3 - bzw. NP_3 -Platin-Komplexen wurde anhand der Methyl-Verbindungen $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**11**) und $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) untersucht, die hierbei als Modell-Verbindungen dienten. Für den NP_3 -Methyl-Komplex (**24**) konnte bei einem CO-Druck von 70 bar (Autoklav) eine anteilige Umsetzung unter Insertion zu dem Acyl-Komplex $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]^+$ (**25**) beobachtet werden. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wurden die Hydrido-Verbindungen **7**, **21**, **28**, **30**, **35**, **36** und **39** mit Kohlenstoffmonoxid (70 bar) versetzt. Eine Umsetzung zum Formyl-Komplex konnte jedoch in keinem Fall beobachtet werden, was möglicherweise auf die Durchführung der Reaktion in einem Autoklav zurückzuführen ist, wodurch eine spektroskopische Untersuchung unter hohem Druck nicht möglich war. In zukünftigen Studien müssten die Reaktionen unter hohem CO-Druck *in situ* spektroskopisch verfolgt werden, um reaktive Intermediate nachweisen zu können und damit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt untersuchen und den Reaktionspfad optimieren zu können.

Eine katalytische Dehydrogenierung von Ameisensäure wurde zunächst unter Verwendung der PP_3 -Hydrido-Platin-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) als potentieller Katalysator untersucht. Dies schien als Startpunkt der Studien ge-

eignet, da im Rahmen der Diplomarbeit eine Zersetzung des entsprechenden PP_3 -Formiato-Komplexes zum Hydrido-Komplex und CO_2 beobachtet wurde. Es konnte dabei durch Isotopenmarkierung erstmals experimentell gezeigt werden, dass die Zersetzung durch einen β -Hydrid-Transfer auf das Platin-Zentrum erfolgt.

Mit Hilfe der Hydrido-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) war eine selektive katalytische Zersetzung von Ameisensäure zu H_2 und CO_2 bei verschiedenen Temperaturen ($35\text{ }^\circ\text{C}$ und $70\text{ }^\circ\text{C}$) möglich. Der Mechanismus der katalysierten Reaktion wurde durch spektroskopische Reaktionsverfolgung, Isotopenmarkierungsexperimente unter Einsatz von H^{13}COOH und HCOOD und anhand von theoretischen Methoden (DFT-Rechnungen) untersucht (Abb. 4.1).

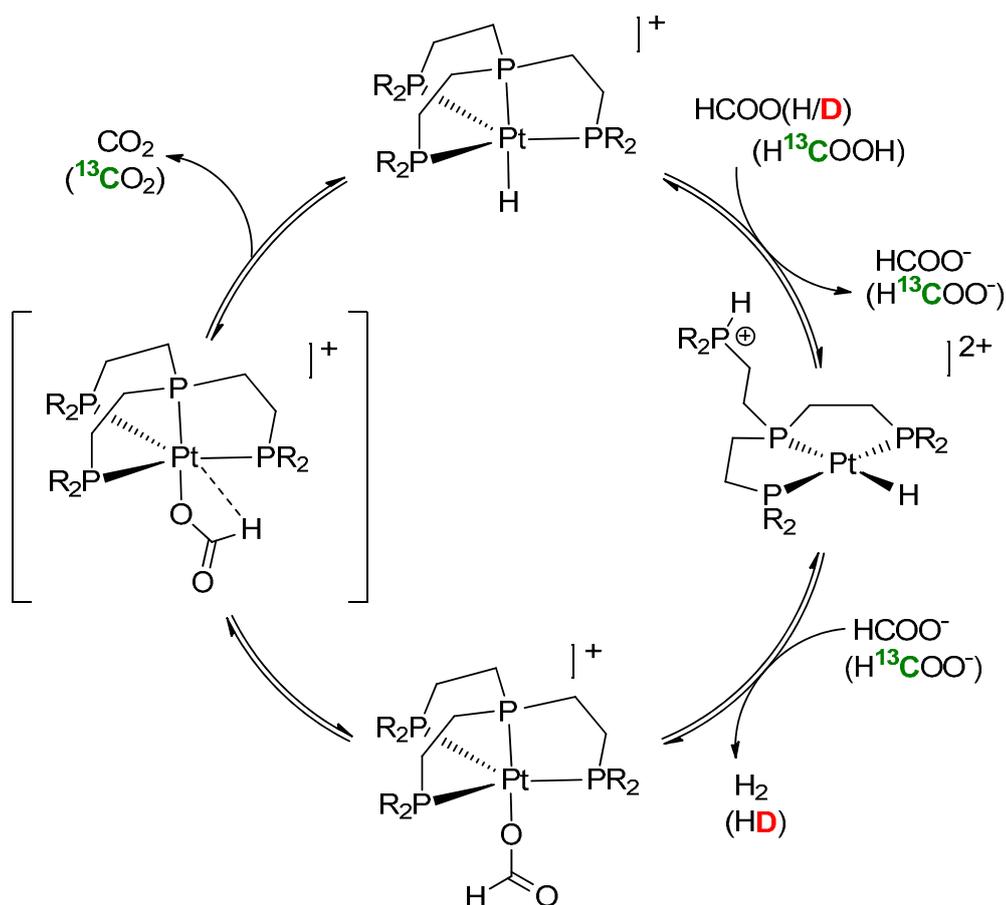


Abb. 4.1: Mechanismus der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung

Die Reversibilität der Zersetzungsreaktion konnte durch katalytische Hydrogenierung von CO_2 zu Ameisensäure unter Verwendung von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**7**) als Katalysator gezeigt werden. Hierbei wurde eine deutliche Erhöhung der Umsatzzahl durch einen Zusatz von Triethylamin beobachtet.

Durch Variation des verwendeten Ligandensystems wurde der Einfluss des Liganden auf die katalytische Aktivität der Komplexe untersucht. Unter Verwendung der CyPP_3 -Hydrido-Verbindung $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) gelang ein tieferer Einblick in den Reaktionsmechanismus. In einer Tieftemperatur-NMR-Studie konnte die intermediäre Bildung eines protonierten Arm-off-Komplexes beobachtet werden, bei dem einer der Phosphan-Arme des CyPP_3 -Liganden in protonierter Form ungebunden vorliegt. Die Bedeutung eines derartigen protonierten freien Phosphan-Arms für den Reaktionsverlauf wurde anhand des Modell-Komplexes $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]^+$ (**30**) untersucht, der nur eine geringe katalytische Aktivität aufwies. Es konnte gezeigt werden, dass das Ligandensystem (PP_3 und CyPP_3) durch seine flexible Koordination und die Basizität der Phosphan-Arme entscheidend am Mechanismus der katalytischen Ameisensäure-Zersetzung beteiligt ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zersetzungsreaktion scheint die Bildung von H_2 zu sein, die durch den *hemilabilen* Phosphan-Liganden unterstützt wird.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend kann ein zukünftiger Katalysator gezielt optimiert werden, indem die Basizität und Flexibilität bezüglich der Koordination erhöht werden, z.B. durch Ersatz eines Phosphan-Arms gegen einen Amin-Liganden.

5 SUMMARY

For a future CO₂-neutral and sustainable energy supply the development of new energy sources is of major importance. In this context the use of methanol as an energy carrier has been reported in the literature. Recent developments include a fuel cell (DMFC) which directly converts methanol to electric energy.

Methanol can be synthesized from syngas, which is a mixture of carbon monoxide and dihydrogen (2H₂/CO). Among other synthetic routes syngas can also be obtained by transformation of biomass, which makes methanol an attractive CO₂-neutral energy source.

Apart from methanol the use of dihydrogen as an energy vector can be envisaged, but with a caveat: dihydrogen has to be prepared from non-fossil sources and the storage problem has to be overcome. To store dihydrogen a reversible chemical storage technique using small organic molecules is highly feasible. Formic acid can be used as a dihydrogen carrier since a catalytic conversion to H₂ and CO₂ can be achieved.

The future use of methanol and formic acid as sources of energy and dihydrogen is thought to depend on the development of more effective catalysts for the synthesis and decomposition of methanol and formic acid. Investigations on the mechanisms and structure activity relationships of the above mentioned reactions are of fundamental importance for the development of new efficient catalysts.

In this work the catalytic hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide as well as the catalytic decomposition of formic acid were studied employing platinum hydrido complexes as catalysts. For this purpose several hydrido platinum complexes with chelating phosphane ligands were synthesized. As a starting point the tetradentate phosphane ligand PP₃ (PP₃: Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphane) was employed, which was later modified with regard to coordination number and donating atoms.

The hydrido platinum compounds $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**), $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**), $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**), $[(CyNP_3)PtH]PF_6$ (**35**), $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**), $[(CyNP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**36**) and $[(NP_2)PtH]PF_6$ (**39**) were successfully synthesized and spectroscopically and structurally characterized. The influence of the different ligands on the reactivity of the resulting hydrido complexes was studied.

In the homogeneous catalyzed hydrogenation of carbon monoxide the rate determining step was proposed to be the formation of the first C-H bond, possibly by migratory insertion, resulting in a metal formyl complex. This reaction step was investigated using the synthesized hydrido platinum complexes.

Reaction of the above mentioned hydrido compounds with 1 bar of CO resulted in no detectable conversion, possibly owing to the low solubility of CO in the organic solvents used. Therefore *tert*-Butyl isonitrile was used as a model compound for CO. Studies on migratory insertion of *tert*-Butyl isonitrile into the Pt-H bond in complexes $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**), $[(NP_3)PtH]^+$ (**21**), $[(CyPP_3)PtH]^+$ (**28**) and $[(CyPP_2P(=O))PtH]^+$ (**30**) resulted in the formation of the corresponding formimido complexes, which were characterized spectroscopically. In addition compounds $[(NP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**22**) and $[(CyPP_2P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**31**) were also determined by X-ray structure analysis, resulting in rare platinum formimido structures. The insertion reactions were monitored with NMR-spectroscopic techniques revealing a reactivity order $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) < $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) < $[(CyPP_3)PtH]PF_6$ (**28**) < $[(CyPP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**30**). The dependence of the reaction rate on the ligand system was correlated to the accessibility of the metal center by the isonitrile ligand via an ensuing free coordination site.

Independent synthesis of the platinum formyl complex $[(PP_3)Pt(C(O)H)]^+$ (**14**) was achieved by reduction of the dicationic carbonyl platinum complex $[(PP_3)Pt(CO)]^{2+}$ (**13**) with a boron hydride compound. The formyl complex was characterized by NMR-spectroscopic measurements but could not be isolated owing to rapid decomposition into the hydrido complex $[(PP_3)PtH]^+$ (**7**) and

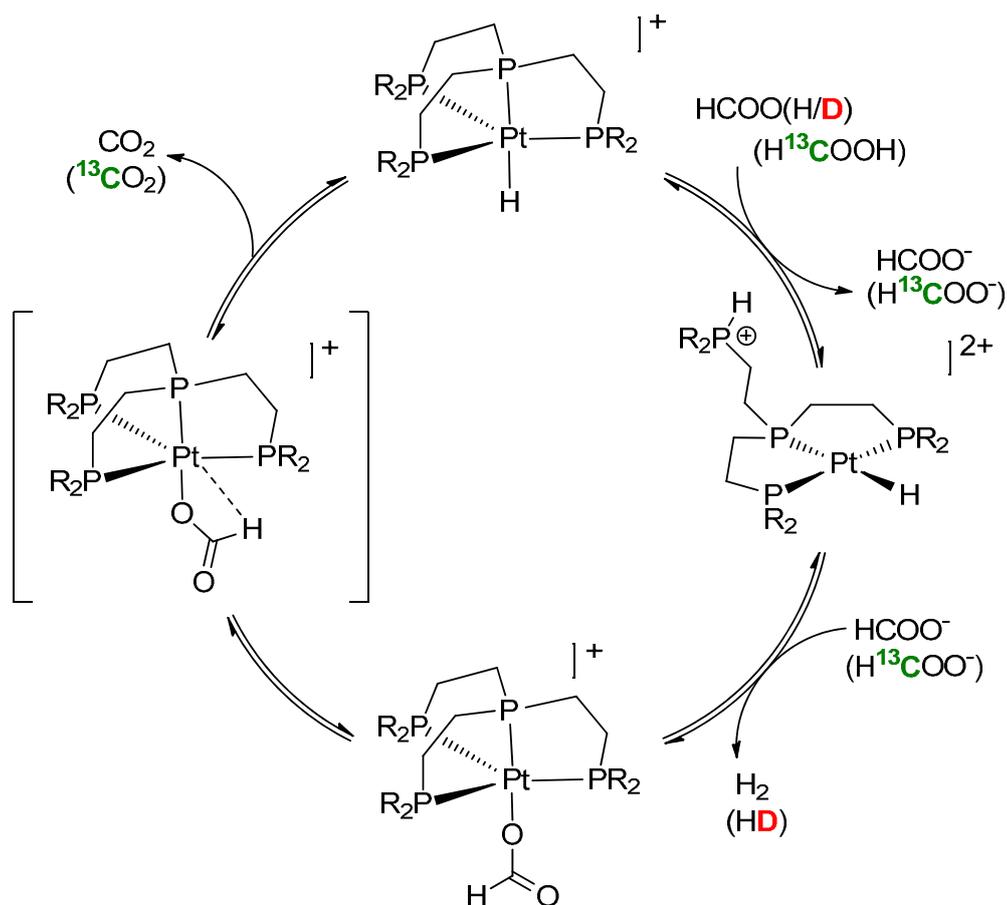
CO. The formyl complex $[(PP_3)Pt(C(O)H)]^+$ (**14**) represents one of the rare examples of cationic platinum formyl complexes.

The migratory insertion of CO into a platinum ligand bond in trigonal bipyramidal complexes was investigated on related methyl compounds $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**11**) and $[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**24**) as model systems. In the case of the NP_3 methyl complex (**24**) an incomplete formation of the acyl product complex $[(NP_3)Pt(C(O)CH_3)]^+$ (**25**) was observed at a pressure of 70 bar (CO).

Under the same conditions the reaction of the hydrido complexes **7**, **21**, **28**, **30**, **35**, **36** and **39** with CO was investigated revealing no formation of a formyl complex. This was possibly due to the reaction procedure which employed a reaction in an autoclave at high pressure with subsequent transfer of the reaction mixture to an NMR tube at low pressure. The decomposition of a putative formed formyl complex might have occurred. In future studies a spectroscopic investigation using high pressure is essential for the detection of reactive intermediates in order to identify the rate determining step and to optimize the reaction path.

The catalytic dehydrogenation of formic acid was investigated by using compound $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) as potentially suitable catalyst. In the context of the diploma thesis decomposition of the corresponding formate complex was observed yielding CO_2 and the hydrido complex $[(PP_3)PtH]^+$. By means of isotopic substitution the mechanism of the formate decomposition via a β -H elimination process was revealed.

A selective decomposition of formic acid (HCOOH) using the hydrido compound $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) was achieved at 35 °C and 70 °C yielding H_2 and CO_2 . The mechanism of the reaction was investigated by spectroscopic methods, isotopic replacement of $^{12}C/^{13}C$ and H/D in HCOOH and quantum chemical calculations by the DFT method (Scheme 4.1).



Scheme 4.1: Mechanism of the catalytic decomposition of formic acid

The reversibility of the decomposition reaction was demonstrated by hydrogenation of CO₂ to formic acid using [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) as a catalyst. The turnover number could be significantly increased by the addition of triethylamine.

The influence of the ligand system on the catalytic activity was investigated by variation of the phosphane substituents. By using the CyPP₃ hydrido compound [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) deeper insight into the reaction mechanism was gained. In low temperature NMR experiments the intermediate formation of a protonated pendant phosphane was observed. The importance of a protonated phosphane ligand during the course of the reaction was investigated using [(CyPP₂P(=O))PtH]⁺ (**30**) as a model complex which exhibited only a very low catalytic activity. It could be demonstrated that the lability and basicity of the phosphane ligands used (PP₃ and CyPP₃) are crucial in the catalytic decomposition of formic acid. The rate determining step

of the decomposition reaction appears to be the formation of dihydrogen which is aided by the *hemilabile* phosphane ligand.

Future tailor-made catalysts can be developed based on these results implying an increase in the flexibility of the coordination mode and the basicity of the donating atoms, e.g. a replacement of a phosphane group by an amine ligand.

6 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

6.1 Allgemeines

Sämtliche Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk-techniken unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

6.2 Verwendete Geräte

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an den Spektrometern „Bruker AVANCE 400“ (Messfrequenzen: ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz, ^{31}P : 162 MHz) und „Varian Gemini-2000BB“ (Messfrequenzen: ^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz, ^{31}P : 81 MHz) bei Raumtemperatur (wenn nicht anders angegeben) gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MestReC (Version 4.5.6.0) und MestReNova (Version 5.2.0) der Firma *Mestrelab Research*. Die ^{13}C -NMR-Daten wurden mit Hilfe von DEPTQ-, HSQC- und HMBC-NMR-Experimenten erhalten. Die Zuordnung von ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen erfolgte unter Verwendung von 2D-NMR-Experimenten (H,H-COSY, HSQC, HMBC). Zur Identifizierung von $J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen wurden in einigen Fällen ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Spektren ($^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$) gemessen. Die Multiplizität der Signale wurde wie folgt abgekürzt: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quint: Quintett, sep: Septett, m: Multiplett. In diesem Zusammenhang steht die Abkürzung „br“ für „breit“. NMR-Spektren höherer Ordnung wurden, wenn möglich, wie Spektren erster Ordnung ausgewertet.

Die IR-Spektren wurden an dem FT-IR-Spektrometer „Tensor 27“ der Firma *Bruker* aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden mit der Software OPUS (Version 6.5) der Firma *Bruker* ausgewertet. Die gemessenen IR-Banden wurden als „stark (s)“, „mittel (m)“ oder „schwach (w)“ charakterisiert.

Die FAB-Massenspektren wurden an dem Gerät „70-250S“ der Firma *VG-Analytical* gemessen. Als Matrix wurde hierbei *meta*-Nitrobenzoesäure (MNBA) und als Reaktandgas Xenon verwendet. Die gemessenen Spektren wurden unter Verwendung der Software MassLib (Version 9.3) der Firma *MSP Kofel* (copyright 1996-2011, MPI für Kohleforschung) ausgewertet.

Die Elementaranalysen wurden an den Geräten „Vario EL III“ der Firma *Elementar*, „EA 1108“ der Firma *Carlo Erba* und „Eurovector EA“ der Firma *Hekatech* durchgeführt.

Die Einkristallstrukturen wurden mit dem Dreikreis-Diffraktometer „D8“ und einem „Smart APEX CCD Detektor“ der Firma *Bruker* gemessen. Es wurden eine Mo- K_{α} -Feinfokus-Röntgenröhre mit Graphit-Monochromator oder eine Mo- K_{α} $I\mu S$ Mikrofokuseinheit der Firma *Incoatec* verwendet. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur wurden mit den Programmen SAINT und SADABS der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit Hilfe der Software SHELXTL der Firma *Bruker*.

Die Hochdruck-Experimente wurden in einem Labor-Autoklav (Volumen: 45 mL) der Firma *Parr Instrument* durchgeführt. Der rostfreie Stahlautoklav wurde mit einem Glaseinsatz versehen und in einer Glovebox (N_2 -Atmosphäre) mit der Reaktionslösung befüllt.

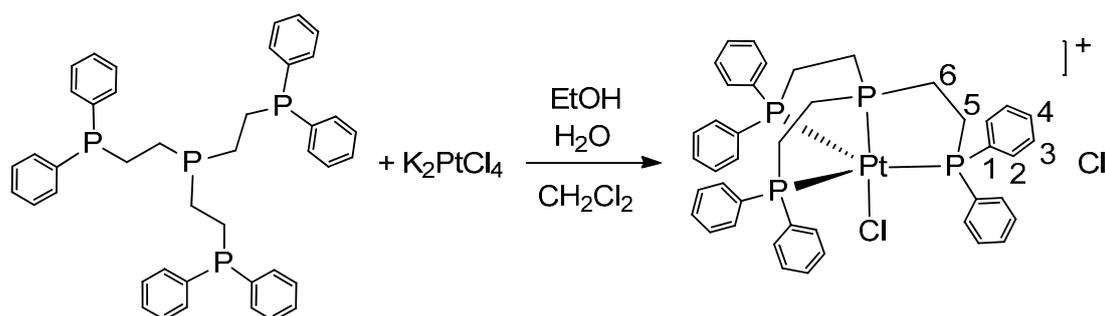
6.3 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Platin-Verbindungen wurden von den Anbietern *ChemPUR*, *Acros Organics* und *Strem Chemicals* bezogen. Die Verbindung Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP_3) wurde von *Acros Organics* erworben. Die Phosphane Dicyclohexylphosphan und Diphenylphosphan wurden von *Strem Chemicals* bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von *euriso-top* erworben. Die ^{13}C -Ameisensäure wurde von *Cambridge Isotope Laboratories* bezogen. Kohlenstoffmonoxid wurde von der

Westfalen AG erworben. Alle weiteren Chemikalien wurden von Acros Organics, Sigma-Aldrich, Merck Chemicals und Alfa Aesar bezogen.

6.4 Synthesevorschriften

6.4.1 [(PP₃)PtCl]Cl, (1)



Die Darstellung der Zielverbindung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[37]

Es wurden 400 mg (0.964 mmol) Kaliumtetrachloridoplatinat in 70 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wurde eine farblose Suspension aus 646 mg (0.963 mmol) Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)phosphan (PP₃) in 70 mL Ethanol langsam zu der orangefarbenen Lösung gegeben. Zu der orangefarbenen Suspension wurden 30 mL Dichlormethan gegeben, wobei sich eine gelbe Mischung bildete. Die Reaktionsmischung wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum eingeeengt. Hierbei fiel ein gelber Feststoff aus, der filtriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 758 mg (84%).

Einkristalle von [(PP₃)PtCl]Cl (1) wurden im Rahmen der Diplomarbeit durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung des Produktes in Dichlormethan bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.39-7.35 (m, 12 H, H-2), 7.31 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6 H, H-4), 7.12 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 12 H, H-3), 3.04-2.91 (m, 6 H, H-6), 2.60-2.53 (m, 6 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 134.8 (C-1), 132.0 (C-2), 130.7 (C-4), 129.0 (C-3), 28.8 (C-5), 26.9 (C-6).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 120.9 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2503.3$ Hz, 1 P, P_{ax}), 27.0 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2587.3$ Hz, 3 P, P_{eq}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3051w, 2947w, 2902w, 1619w, 1586w, 1571w, 1483m, 1434s, 1247w, 1097m, 867w, 808m, 757m, 733m, 700s, 521s, 491m, 410w.

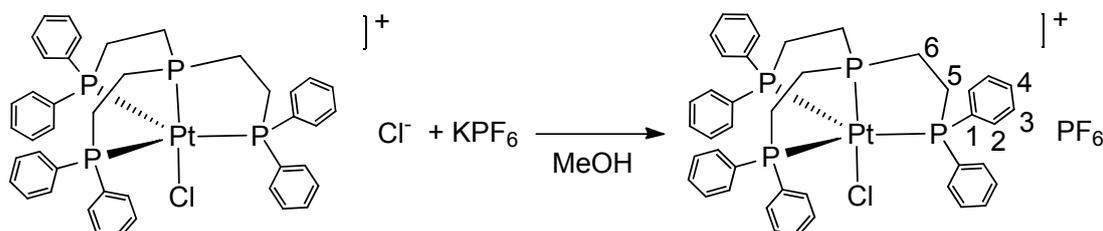
FAB-MS (m/z) = 900 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 100%), 865 ($[\text{M} - 2 \text{Cl}]^+$, 4%), 688 ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 17%), 652 ($[\text{M} - 2 \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 6%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	53.86	4.52
gefunden	53.75	4.87

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 153 K): Entspricht.

6.4.2 $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{PF}_6$, (2)



Zu einer methanolischen Lösung von 108.5 mg (0.116 mmol) $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (1) wurde eine Lösung von 32 mg (0.174 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 5 mL Methanol gegeben. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach wenigen Minuten eine Trübung einstellte. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde in einem Gemisch aus 20 mL Dichlor-

methan und 20 mL Wasser aufgenommen. Nach 10-minütigem Rühren wurde die Dichlormethan-Phase abgetrennt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein orange-gelber Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 115.2 mg (95%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.36-7.31 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 12 H, H-3), 2.59-2.52 (m, 12 H, H-6, H-5).

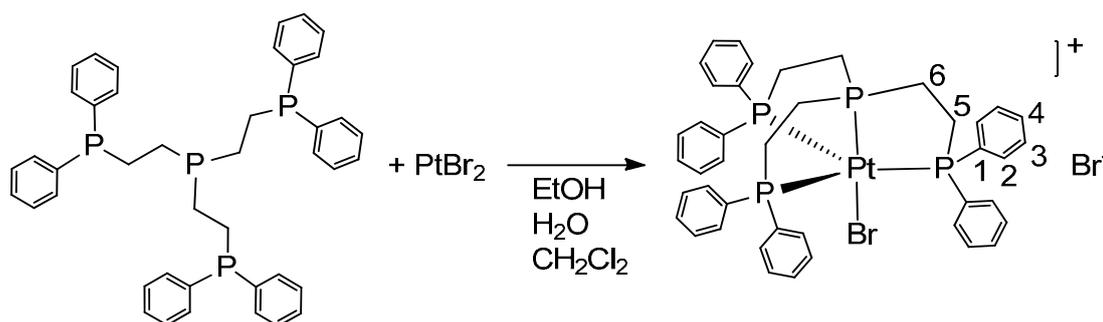
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 134.3 (C-1), 131.9 (C-2), 130.9 (C-4), 129.1 (C-3), 28.7 (C-5), 26.0 (C-6).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 118.9 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2565.8$ Hz, 1 P, P_{ax}), 26.3 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2554.9$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 711.2$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{ClF}_6\text{P}_5\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	48.22	4.05
gefunden	48.70	4.20

6.4.3 $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]\text{Br}$, (3)



Es wurden 300 mg (0.845 mmol) Platin(II)-bromid in 60 mL Wasser suspendiert und mit 201.2 mg (1.691 mmol) Kaliumbromid versetzt. Die braune Suspension wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 566.9 mg (0.845 mmol) PP_3 in 20 mL Dichlormethan zugegeben. Nach Zugabe von 40 mL Ethanol wurde die

Suspension für drei Tage bei 35 °C gerührt, wobei sich ein oranges Gemisch bildete. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt, wobei ein oranger Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 260.9 mg (30%).

Einkristalle von [(PP₃)PtBr]Br (**3**) wurden aus einer methanolischen Lösung des Produktes bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.33-7.30 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.13 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 12 H, H-3), 3.04-2.90 (m, 6 H, H-6), 2.62-2.56 (m, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 134.8 (C-1), 132.1 (C-2), 130.7 (C-4), 129.0 (C-3), 29.7 (C-5), 27.6 (C-6).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 125.4 (s, ¹J_{P,Pt} = 2490.3 Hz, 1 P, P_{ax}), 23.8 (s, ¹J_{P,Pt} = 2577.5 Hz, 3 P, P_{eq}).

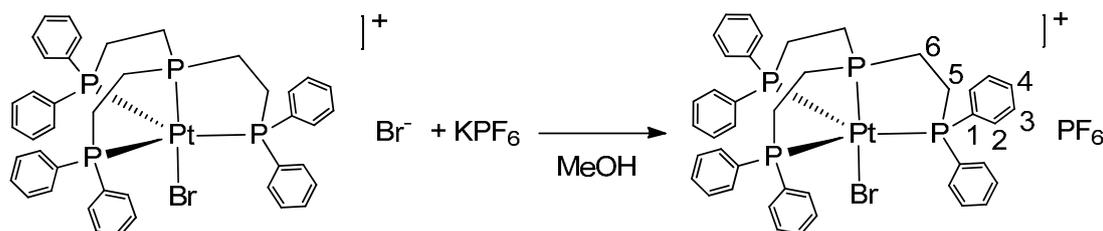
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3051w, 2945w, 2898w, 1618w, 1585w, 1572w, 1483m, 1434s, 1095m, 806w, 756m, 731m, 699s, 521s, 490m, 410w.

FAB-MS (m/z) = 944 ([M - Br]⁺, 89%), 865 ([M - 2 Br]⁺, 2%), 732 ([M - Br - C₂H₄PPh₂]⁺, 10%), 652 ([M - 2 Br - C₂H₄PPh₂]⁺, 7%).

Elementaranalyse (C₄₂H₄₂Br₂P₄Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	49.19	4.13
gefunden	49.07	4.17

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.4.4 $[(PP_3)PtBr]PF_6$, (4)

Es wurden 120.2 mg (0.117 mmol) $[(PP_3)PtBr]Br$ (**3**) in 20 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung von 32.4 mg (0.176 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 5 mL Methanol versetzt. Die orange Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach kurzer Zeit eine Trübung bildete. Nach 2-stündiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelb-orange Feststoff wurde in einem Gemisch aus 20 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser aufgenommen. Es wurde für 10 Minuten gerührt, die Dichlormethan-Phase abgetrennt und diese im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein oranger Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 92.4 mg (72%).

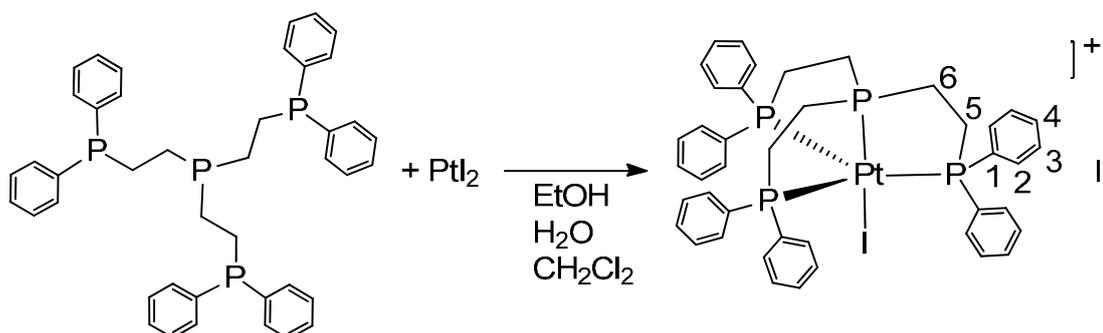
1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.35-7.30 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.14 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 12 H, H-3), 2.60-2.52 (m, 12 H, H-6, H-5).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 134.4 (C-1), 132.1 (C-2), 130.9 (C-4), 129.1 (C-3), 29.6 (C-5), 26.6 (C-6).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 124.0 (s, $^1J_{P,Pt} = 2536.5$ Hz, 1 P, P_{ax}), 23.3 (s, $^1J_{P,Pt} = 2554.1$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{P,F} = 711.5$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse ($C_{42}H_{42}BrF_6P_5Pt$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	46.25	3.88
gefunden	46.77	4.08

6.4.5 [(PP₃)Pt]I, (5)

Zu einer Suspension von 300 mg (0.668 mmol) Platin(II)-iodid in 60 mL Wasser wurden 221.9 mg (1.337 mmol) Kaliumiodid gegeben. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 448.2 mg (0.668 mmol) PP₃ in 40 mL Dichlormethan zu der schwarzen Suspension gegeben. Nach Zugabe von 40 mL Ethanol wurde die Suspension für drei Tage bei 35 °C gerührt, wobei sich ein oranges Gemisch bildete. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedunstet, ein oranger Feststoff filtriert und dieser mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 179.1 mg (24%).

Einkristalle von [(PP₃)Pt]I (5) wurden aus einer methanolischen Lösung des Produktes bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.35-7.29 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.13 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 12 H, H-3), 3.01-2.88 (m, 6 H, H-6), 2.66-2.60 (m, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 135.0 (C-1), 132.4 (C-2), 130.8 (C-4), 129.0 (C-3), 31.4 (C-5), 28.4 (C-6).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 129.8 (s, ¹J_{P,Pt} = 2402.7 Hz, 1 P, P_{ax}), 18.6 (s, ¹J_{P,Pt} = 2574.2 Hz, 3 P, P_{eq}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3050w, 2928w, 2884w, 1614w, 1585w, 1571w, 1483m, 1433s, 1094m, 865w, 806w, 755m, 728m, 698s, 521s, 488m, 410w.

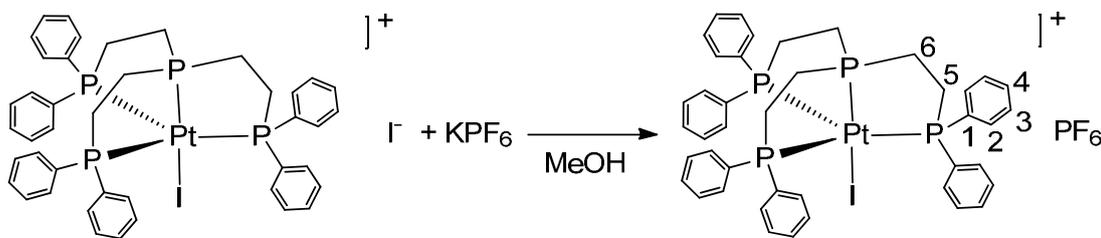
FAB-MS (m/z) = 992 ($[M - I]^+$, 100%), 915 ($[M - I - Ph]^+$, 2%), 806 ($[M - I - H - PPh_2]^+$, 16%), 779 ($[M - I - C_2H_4PPh_2]^+$, 4%), 652 ($[M - 2 I - C_2H_4PPh_2]^+$, 21%).

Elementaranalyse ($C_{42}H_{42}I_2P_4Pt$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	45.06	3.78
gefunden	45.02	3.84

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.6 $[(PP_3)Pt]PF_6$, (6)



Es wurden 120.3 mg (0.107 mmol) $[(PP_3)Pt]I$ (**5**) in 30 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung von 29.7 mg (0.161 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 5 mL Methanol versetzt. Die orange Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach kurzer Zeit eine Trübung bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orange Feststoff im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in einem Gemisch aus 20 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser aufgenommen. Nach 10-minütigem Rühren wurde die Dichlormethan-Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein oranger Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 68.7 mg (56%).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.34 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 6 H, H-4), 7.28-7.26 (m, 12 H, H-2), 7.14 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 12 H, H-3), 2.63-2.48 (m, 12 H, H-6, H-5).

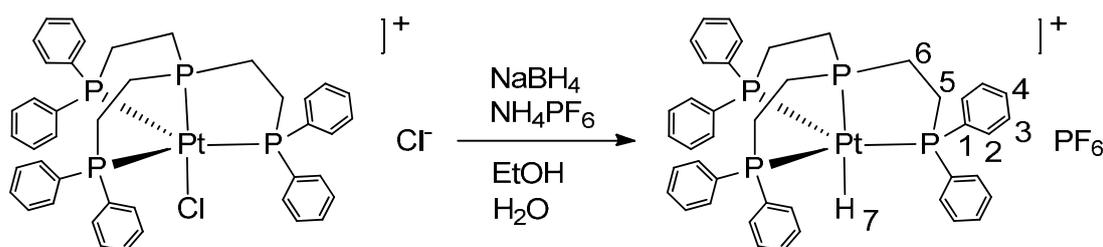
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 134.9 (C-1), 132.3 (C-2), 130.9 (C-4), 129.0 (C-3), 31.1 (C-5), 27.3 (C-6).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 129.0 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2429.3$ Hz, 1 P, P_{ax}), 18.3 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2561.6$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 712.6$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{IP}_5\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	44.34	3.72
gefunden	44.82	3.90

6.4.7 $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (7)



Die Darstellung der Zielverbindung erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift zur Synthese der Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{BPh}_4$.^[34]

Es wurden 300 mg (0.320 mmol) $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (1) in einem Gemisch aus 90 mL Ethanol und 18 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 60 mg (1.586 mmol) Natriumborhydrid zu der gelben Lösung gegeben. Die gelbe Farbe verblasste und es entstand eine leichte Trübung. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 52.2 mg (0.320 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch stark trübte. Die nahezu farblose Suspension wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt und ein farbloser Feststoff filtriert. Dieser wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 242 mg (75%).

Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (7) in Dichlormethan bei 5 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.28-7.24 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.10 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 12 H, H-3), 2.66-2.60 (m, 6 H, H-5), 2.45-2.37 (m, 6 H, H-6), -8.26 (dq, $^2J_{\text{H,P(eq)}} = 11.4$ Hz, $^2J_{\text{H,P(ax)}} = 161.8$ Hz, $^1J_{\text{H,Pt}} = 702.1$ Hz, 1 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.5 (C-1), 131.8 (C-2), 130.4 (C-4), 128.9 (C-3), 35.2 (C-5), 25.7 (C-6).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 128.9 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1411.9$ Hz, 1 P, P_{ax}), 34.1 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2852.6$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 710.2$ Hz, 1 P, PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3055w, 2942w, 2910w, 1995w (ν (Pt-H)), 1629w, 1587w, 1573w, 1483w, 1435m, 1100w, 841s, 742w, 704m, 558m, 518m, 490w, 416w.

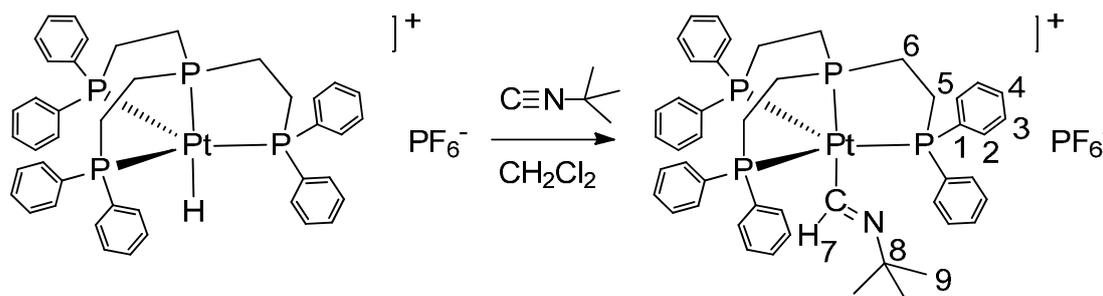
FAB-MS (m/z) = 866 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 42%), 789 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{Ph}]^+$, 2%), 652 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 7%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_5\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	49.86	4.28
gefunden	49.86	4.40

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 153 K): Entspricht.

6.4.8 $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$, (8)



Es wurden 19.2 mg (0.019 mmol) $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**7**) in 0.7 mL CD_2Cl_2 gelöst und mit 22 μ L (0.192 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt. Nach 5-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die hellgelbe Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

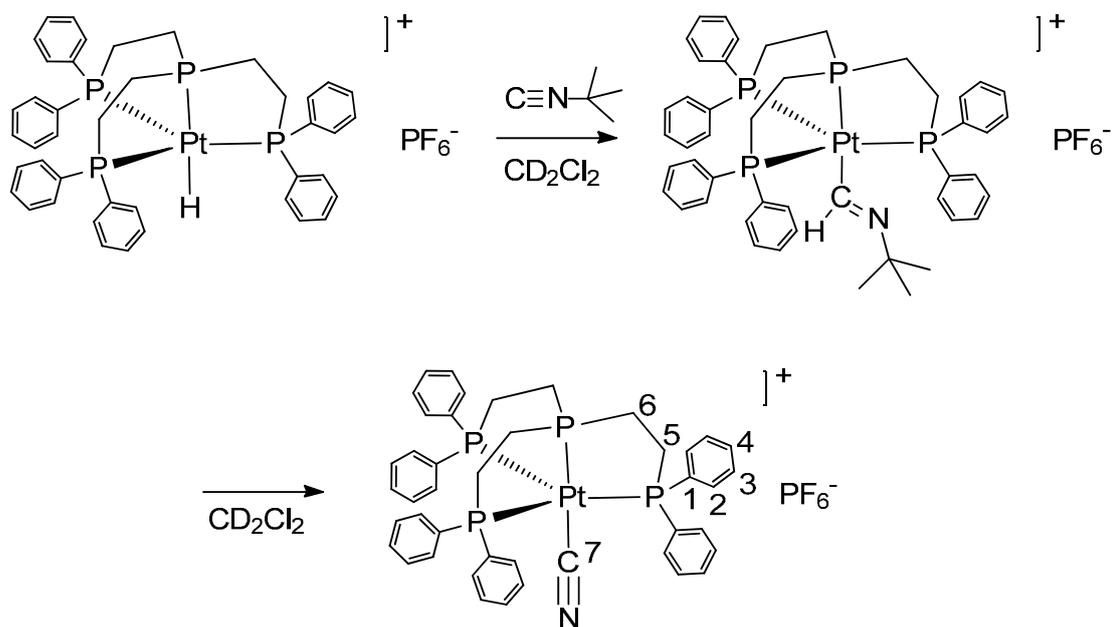
Neben dem Edukt $[(PP_3)PtH]PF_6$ (**E**, 78%) konnte das Insertionsprodukt $[(PP_3)Pt(HCN^iBu)]PF_6$ (**P**, 22%) nachgewiesen werden. Mit Ausnahme der Protonen H-7 und H-9 kann keine eindeutige Zuordnung der 1H -NMR-Signale zu den Protonen des Formimido-Komplexes erfolgen, da sich die Signale mit denen des Eduktes überlagern.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.91 (dq, $^3J_{H,P(eq)} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,P(ax)} = 31.7$ Hz, H-7, **P**), 7.87-7.08 (m, H-4, H-3, H-2, **E**, **P**), 2.99-2.38 (m, H-6, H-5, **E**, **P**), 0.96 (s, H-9, **P**), -8.27 (dq, $^2J_{H,P(eq)} = 11.2$ Hz, $^2J_{H,P(ax)} = 161.6$ Hz, $^1J_{H,Pt} = 702.2$ Hz, H-Pt, **E**).

Weitere Signale: δ [ppm] = 1.43 (1:1:1-t, $^3J_{H,N} = 2.0$ Hz, $C(CH_3)_3$, überschüssiges *tert*-Butylisonitril).

$^1H \{^{31}P\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.91 (s, H-7).

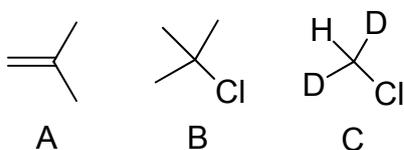
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 129.0 ($^1J_{P,Pt} = 1414.2$ Hz, P_{ax} , **E**), 112.2 (br q, $J_{P,P} = 4.2$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 1314.6$ Hz, P_{ax} , **P**), 34.1 ($^1J_{P,Pt} = 2852.5$ Hz, P_{eq} , **E**), 18.5 (br d, $J_{P,P} = 3.8$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 2964.0$ Hz, P_{eq} , **P**), -144.4 (sep, $^1J_{P,F} = 711.1$ Hz, PF_6^-).

6.4.9 $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$, (9)

Zu einer Lösung von 15.3 mg (0.015 mmol) $[(PP_3)PtH]PF_6$ (7) in 0.7 mL CD_2Cl_2 wurden 17 μ L (0.149 mmol) *tert*-Butylisocyanid gegeben. Die Reaktionslösung wurde in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen wurde erstmals neben dem Edukt $[(PP_3)PtH]PF_6$ (7) und dem Insertionsprodukt $[(PP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (8) die Cyanido-Verbindung $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$ (9) detektiert. Nach einer Reaktionszeit von 458 Tagen lag bis auf ca. 1% $[(PP_3)PtH]PF_6$ (7) und geringen Mengen nicht charakterisierter Nebenprodukte ausschließlich $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$ (9) vor.

Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$ (9) in CD_2Cl_2 bei 5 °C erhalten werden.

Neben weiteren Signalen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden folgende Nebenprodukte identifiziert:



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.38-7.32 (m, 18 H, H-4, H-2), 7.16 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 12 H, H-3), 2.66-2.50 (m, 12 H, H-6, H-5).

Nebenprodukte: δ [ppm] = 4.65 (sep, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, CH₂, A), 2.99 (1:2:3:2:1-quint, ²J_{H,D} = 1.7 Hz, C), 1.72 (t, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, CH₃, A), 1.61 (s, CH₃, B).

Weitere Signale: δ [ppm] = 7.77-7.40, 2.95-2.78, 2.45-2.13, 1.45 (1:1:1-t, ³J_{H,N} = 1.8 Hz, C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid). 1.22.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 133.5 (C-1), 131.7 (C-2), 131.1 (C-4), 129.3 (C-3), 31.0 (C-5), 25.5 (C-6).

Nebenprodukte: δ [ppm] = 110.4 (CH₂, A), 34.2 (CH₃, B), 23.9 (CH₃, A).

Weitere Signale: δ [ppm] = 54.9 (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid), 30.9 (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid).

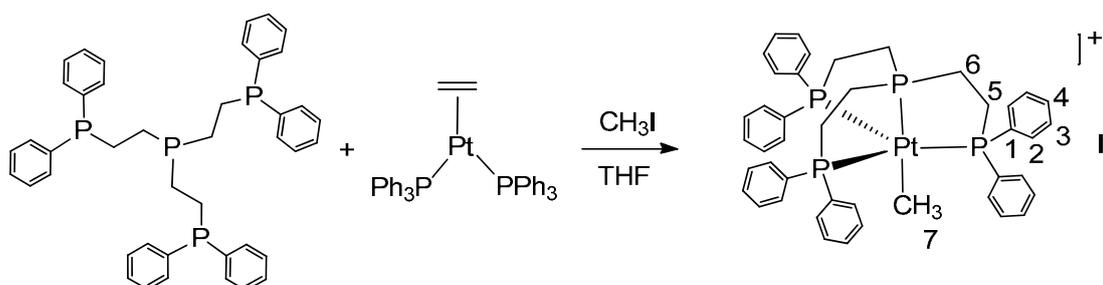
³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 123.0 (q, J_{P,P} = 5.7 Hz, ¹J_{P,Pt} = 1843.5 Hz, 1 P, P_{ax}), 25.4 (d, J_{P,P} = 5.7 Hz, ¹J_{P,Pt} = 2526.8 Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, ¹J_{P,F} = 711.1 Hz, 1 P, PF₆⁻).

Weitere Signale: δ [ppm] = 92.2, 88.0, 39.8, 36.4, 30.3.

FAB-MS (m/z) = 891 ([M - PF₆]⁺, 99%), 705 ([M - PF₆ - H - PPh₂]⁺, 25%), 678 ([M - PF₆ - C₂H₄PPh₂]⁺, 28%), 652 ([M - PF₆ - CN - C₂H₄PPh₂]⁺, 12%).

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.4.10 [(PP₃)Pt(CH₃)]I, (10)



Es wurden 100 mg (0.134 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin in 5 mL THF gelöst. Zu dieser gelb-orangen Lösung wurde eine Lösung von 90 mg (0.134 mmol) PP_3 in 5 mL THF gegeben. Nach 10-minütigem Rühren wurden 11 μL (0.177 mmol) Iodmethan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach kurzer Zeit eine deutliche Trübung einstellte. Es wurden 15 mL *n*-Hexan zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach 10-minütigem Rühren wurde ein gelber Feststoff filtriert, der mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 70.1 mg (52%).

Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**10**) in Dichlormethan bei 5 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.30-7.28 (m, 6 H, H-4), 7.12-7.09 (m, 24 H, H-3, H-2), 2.69-2.54 (m, 12 H, H-6, H-5), 0.97 (dq, $^3J_{\text{H,P}(\text{eq})} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}(\text{ax})} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 54.3$ Hz, 3 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.6 (C-1), 131.4 (C-2), 130.0 (C-4), 128.8 (C-3), 34.9 (C-5), 25.3 (C-6), -31.3 (C-7).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 126.5 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1446.6$ Hz, 1 P, P_{ax}), 19.0 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2863.9$ Hz, 3 P, P_{eq}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3072w, 3051w, 2941w, 2898w, 2823w, 1617w, 1585w, 1571w, 1481m, 1433m, 1093m, 812w, 758m, 745m, 725m, 701s, 522s, 491m, 410w.

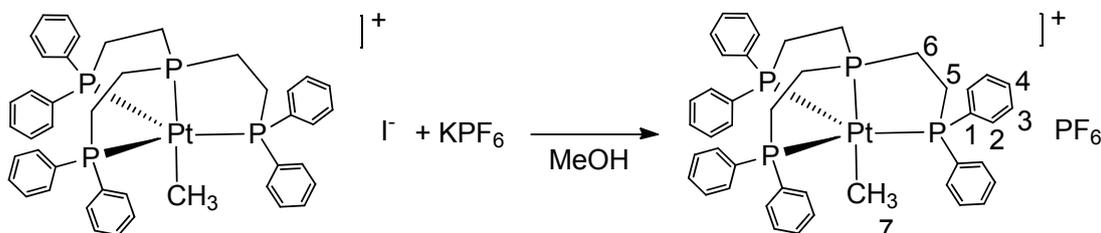
FAB-MS (m/z) = 880 ($[\text{M} - \text{I}]^+$, 100%), 865 ($[\text{M} - \text{I} - \text{CH}_3]^+$, 4%), 667 ($[\text{M} - \text{I} - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 4%), 652 ($[\text{M} - \text{I} - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 23%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{IP}_4\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	51.25	4.50
gefunden	50.77	4.51

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 153 K): Entspricht.

6.4.11 $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$, (11)



Zu einer Lösung von 65 mg (0.065 mmol) $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (**10**) in 15 mL Methanol wurde eine Lösung von 17.8 mg (0.097 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 3 mL Methanol gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, der filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 49 mg (74%).

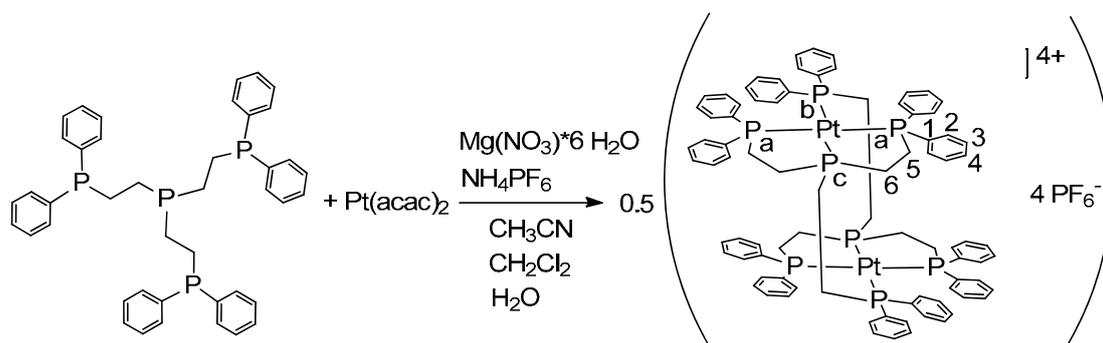
1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.34 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6 H, H-4), 7.17-7.11 (m, 24 H, H-3, H-2), 2.60-2.54 (m, 6 H, H-5), 2.39-2.27 (m, 6 H, H-6), 1.05 (dq, $^3J_{H,P(eq)} = 8.3$ Hz, $^3J_{H,P(ax)} = 5.1$ Hz, $^2J_{H,Pt} = 54.5$ Hz, 3 H, H-7).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.7 (C-1), 131.7 (C-2), 130.4 (C-4), 129.1 (C-3), 34.6 (C-5), 24.7 (C-6), -31.3 (C-7).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 126.1 (s, $^1J_{P,Pt} = 1456.1$ Hz, 1 P, P_{ax}), 18.6 (s, $^1J_{P,Pt} = 2856.6$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{P,F} = 711.0$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse ($C_{43}H_{45}F_6P_5Pt$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	50.35	4.42
gefunden	50.04	4.51

6.4.12 $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$, (12)

Es wurden 100 mg (0.254 mmol) Platin(II)-acetylacetonat in 40 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 170.5 mg (0.254 mmol) PP_3 in 10 mL Dichlormethan versetzt. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 130.4 mg (0.509 mmol) Magnesiumnitrat-Hexahydrat in 2 mL Wasser zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag wurde eine Lösung von 414.5 mg (2.543 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 2 mL Wasser zugeben. Nach einer zweitägigen Reaktionszeit ist ein farbloser Feststoff ausgefallen. Die überstehende gelbe Reaktionslösung wurde dekantiert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der hellgelbe Feststoff wurde gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 261.7 mg (89%).

1H -NMR (Nitromethan- d_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.66-6.51 (br m, 30 H, H-4, H-3, H-2), 3.07-1.48 (br m, 12 H, H-6, H-5).

Im Signalbereich aliphatischer Protonen sind außerdem einige Signale zu erkennen, die auf Acetylacetonat-Ionen der eingesetzten Platinverbindung hindeuten (δ [ppm] = 2.02 (s), 2.16 (s), 3.63 (s), 5.45 (s)).

^{31}P -NMR (Nitromethan- d_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 100.0 (br d, $^2J_{P(c),P(b)} = 297.4$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 2065.2$ Hz, 1 P, P_c), 42.5 (br s; $^1J_{P,Pt} = 2379.7$ Hz, 2 P, P_a), 11.7 (br ddt, $^2J_{P(b),P(c)} = 299.2$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 2475.3$ Hz, 1 P, P_b), -144.6 (sep, $^1J_{P,F} = 709.5$ Hz, 2 P, PF_6^-).

Aufgrund einer starken Überlagerung und der Breite der Signale, konnten die Kopplungskonstanten $^2J_{P(a),P(b)}$ und $^3J_{P(b),P(c)}$ nicht bestimmt werden.

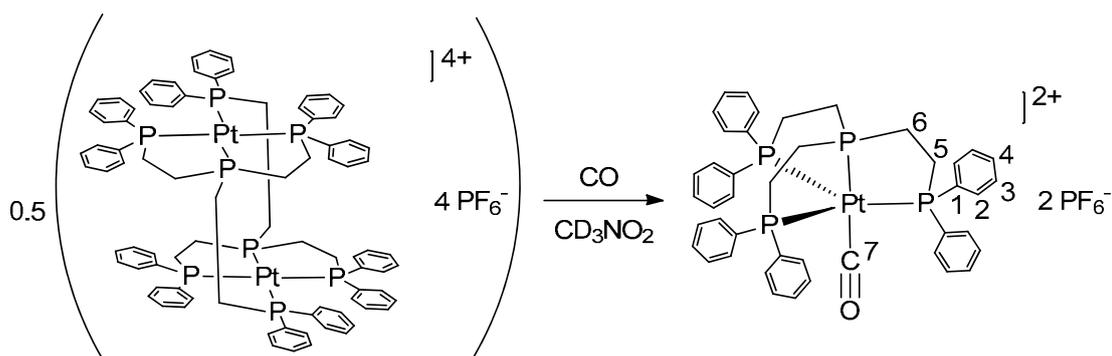
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}] = 3058w, 2990w, 2924w, 1624w, 1586w, 1574w, 1483w, 1439m, 1417w, 1313w, 1193w, 1102m, 1000w, 839s, 739m, 692m, 557m, 523m, 486m, 449w.

FAB-MS (m/z) = 865 ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^+$, 100%), 652 ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6 - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 66%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	43.65	3.66
gefunden	43.46	4.21

6.4.13 $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$, (13)



Eine Lösung von 22 mg (0.019 mmol) $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**) in 0.7 mL Nitromethan- d_3 wurde in einen Laborautoklav überführt. Es wurde ein CO-Druck von 70 bar eingestellt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reaktionszeit von acht Tagen wurde der Autoklav geöffnet und die hellgelbe Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (Nitromethan- d_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.57-7.54 (m, 6 H, H-4), 7.38-7.33 (m, 24 H, H-3, H-2), 3.19-3.00 (m, 12 H, H-6, H-5).

In den Signalbereichen der aliphatischen und der aromatischen Protonen ist zu erkennen, dass neben der Carbonyl-Verbindung $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$ (**13**) noch geringe Mengen des Eduktes $[(\text{PP}_3)\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ (**12**) vorliegen. Wahrscheinlich liegen beide Verbindungen in einem Gleichgewicht vor, was

in einem ähnlichen Fall für den analogen Nickel-Komplex $[(PP_3)Ni(CO)]^{2+}$ in der Literatur beschrieben wurde.^[153]

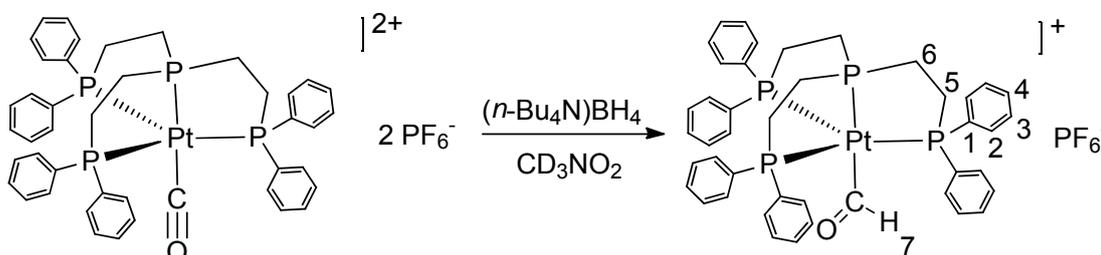
^{13}C -NMR (Nitromethan- d_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.2 (C-1), 133.7 (C-4), 132.3 (C-3), 131.2 (C-2), 30.8 (C-5), 28.0 (C-6).

Die chemische Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms C-7 konnte nicht bestimmt werden (starke Aufspaltung des quartären C-Atoms).

^{31}P -NMR (Nitromethan- d_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 134.3 (q, $J_{P,P} = 6.1$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 1951.4$ Hz, 1 P, P_{ax}), 39.7 (d, $J_{P,P} = 6.1$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 2227.9$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.7 (sep, $^1J_{P,F} = 707.3$ Hz, 2 P, 2 PF_6^-).

IR (Nitromethan- d_3 , KBr, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}] = 2095 (ν (CO)).

6.4.14 $[(PP_3)Pt(C(O)H)]PF_6$, (14)



Eine Lösung von 30 mg (0.026 mmol) $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) in 0.7 mL Nitromethan- d_3 wurde in einen Laborautoklav überführt. Es wurde ein CO-Druck von 45 bar eingestellt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 16 Tage gerührt. Der Autoklav wurde geöffnet und die hellgelbe Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt, das daraufhin auf -30 °C gekühlt wurde. Anschließend wurden 100 μ L (0.034 mmol) einer 0.338 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid in Nitromethan- d_3 zugegeben, wobei eine Gasentwicklung und eine Trübung der Lösung zu beobachten waren. Die gekühlte Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch bei -25 °C untersucht.

Aus der spektroskopischen Analyse ist zu erkennen, dass neben dem Formyl-Komplex $[(PP_3)Pt(C(O)H)]^+$ (I, 80%) der Hydrido-Komplex $[(PP_3)PtH]^+$ (II, 13%) und eine weitere trigonal-bipyramidale Spezies (III, 7%) vorliegen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnte.

1H -NMR (Nitromethan- d_3 , 400 MHz, 248 K): δ [ppm] = 16.14 (dq, $^3J_{H,P(eq)} = 12.1$ Hz, $^3J_{H,P(ax)} = 60.0$ Hz, 1 H, H-7), 7.40-7.15 (m, 30 H, H-4, H-3, H-2), 2.82-2.41 (m, 12 H, H-6, H-5).

In den Signalbereichen der aliphatischen und der aromatischen Protonen kommt es zu einer Überlagerung der Signale von I, II und III.

Nebenprodukte: δ [ppm] = -8.28 (br dq; H-Pt, II); [3.22 (br s), 1.69 (br s), 1.37 (br s), 0.95 (br s), n -Bu $_4$ N $^+$].

Weitere Signale: δ [ppm] = 8.20-8.14 (m).

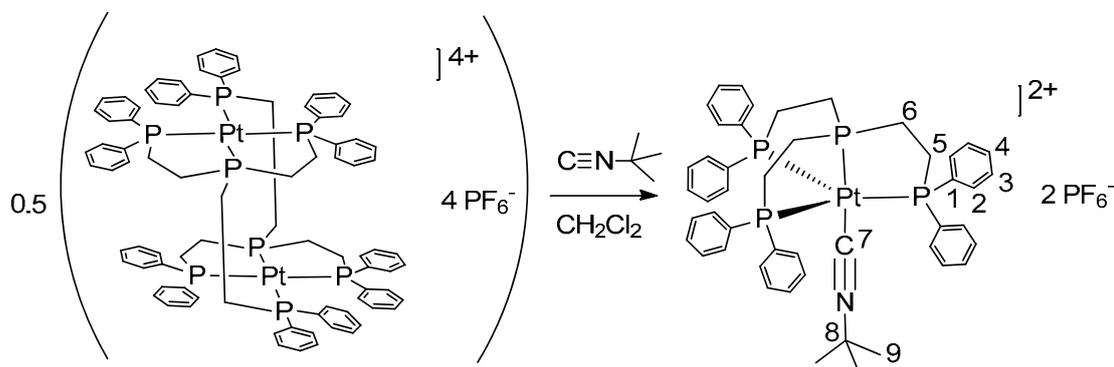
1H $\{^{31}P\}$ -NMR (Nitromethan- d_3 , 400 MHz, 248 K): δ [ppm] = 16.14 (s, $^2J_{H,Pt} = 42.8$ Hz, H-7).

^{13}C -NMR (Nitromethan- d_3 , 101 MHz, 248 K): δ [ppm] = 225.7 (C-7), 132.3 (C-4), 131.7 (C-3), 130.0 (C-2), 33.7 (C-5), 24.3 (C-6).

Nebenprodukte: δ [ppm] = [58.9, 23.7, 20.2, 13.1, n -Bu $_4$ N $^+$].

Weitere Signale: δ [ppm] = 164.4.

^{31}P -NMR (Nitromethan- d_3 , 162 MHz, 248 K): δ [ppm] = 129.9 ($^1J_{P,Pt} = 1407.0$ Hz, P_{ax} , II), 114.0 ($^1J_{P,Pt} = 1285.9$ Hz, P_{ax} , III), 105.6 (br q, $J_{P,P} = 5.5$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 1210.8$ Hz, P_{ax} , I), 34.7 ($^1J_{P,Pt} = 2859.2$ Hz, P_{eq} , II), 22.2 (br d, $J_{P,P} = 6.0$ Hz, $^1J_{P,Pt} = 3020.8$ Hz, P_{eq} , I), 19.1 ($^1J_{P,Pt} = 3003.3$ Hz, P_{eq} , III), -144.9 (sep, $^1J_{P,F} = 707.7$ Hz, PF $_6^-$).

6.4.15 $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$, (**15**)

Es wurden 30 mg (0.026 mmol) $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) in 0.7 mL Dichlormethan suspendiert und mit 15 μ L (0.131 mmol) *tert*-Butylisocyanid versetzt. Unter Rühren bildete sich sofort eine hellgelbe Lösung. Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet. Der hellgelbe Feststoff wurde mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 26.8 mg (83%).

Einkristalle wurden durch Überschichten einer methanolischen Lösung von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**) mit *n*-Hexan bei 5 °C erhalten.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.48 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 6 H, H-4), 7.27 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 12 H, H-3), 7.10-7.06 (m, 12 H, H-2), 2.90-2.80 (m, 12 H, H-6, H-5), 1.38 (s, 9 H, H-9).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 133.9 (C-1), 132.4 (C-4), 131.5 (C-2), 130.1 (C-3), 61.4 (C-8), 32.1 (C-5), 29.9 (C-9), 27.5 (C-6).

Die chemische Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms C-7 konnte nicht ermittelt werden.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 129.8 (br s, $^1J_{P,Pt}$ = 1976.2 Hz, 1 P, P_{ax}), 33.9 (br d, $J_{P,P}$ = 3.5 Hz, $^1J_{P,Pt}$ = 2356.7 Hz, 3 P, P_{eq}), -144.4 (sep, $^1J_{P,F}$ = 712.4 Hz, 2 P, 2 PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3058w, 2986w, 2937w, 2207m (ν (CN)), 1627w, 1587w, 1574w, 1484w, 1437m, 1184w, 1100w, 839s, 743w, 727w, 693m, 558m, 517m, 495w.

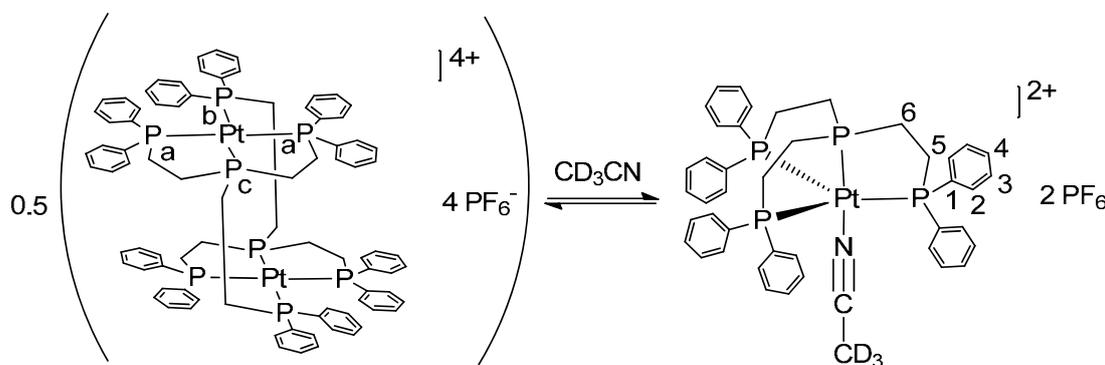
FAB-MS (m/z) = 1093 ([M - PF₆]⁺, 18%), 891 ([M - 2 PF₆ - C(CH₃)₃]⁺, 100%), 865 ([M - 2 PF₆ - CNC(CH₃)₃]⁺, 36%), 705 ([M - 2 PF₆ - C(CH₃)₃ - H - PPh₂]⁺, 22%) 678 ([M - 2 PF₆ - C(CH₃)₃ - C₂H₄PPh₂]⁺, 19%), 652 ([M - 2 PF₆ - CNC(CH₃)₃ - C₂H₄PPh₂]⁺, 38%).

Elementaranalyse (C₄₇H₅₁F₁₂NP₆Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	45.57	4.15	1.13
gefunden	45.03	4.13	1.20

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.4.16 [(PP₃)Pt(CD₃CN)](PF₆)₂, (16)



Es wurden 30 mg (0.026 mmol) [(PP₃)Pt](PF₆)₂ (**12**) in 0.7 mL Acetonitril-d₃ suspendiert und nach kurzer Zeit eine hellgelbe Lösung von einem farblosen Feststoff durch Dekantieren getrennt. Die Lösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Neben dem Acetonitril-Komplex [(PP₃)Pt(CD₃CN)]²⁺ (**P**, 18%) ist auch das Edukt [(PP₃)Pt](PF₆)₂ (**E**, 82%) in Lösung vorhanden. Die beiden Verbindungen liegen wahrscheinlich in einem Gleichgewicht nebeneinander vor.

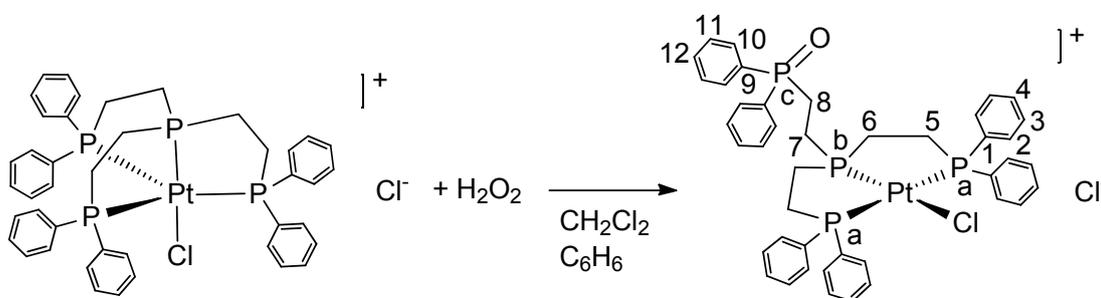
$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.58-6.37 (m, H-4, H-3, H-2, **E** und **P**), 3.02-1.27 (m, H-6, H-5, **E** und **P**).

Aufgrund einer starken Überlagerung der Signale von Edukt und Produkt sind lediglich die Bereiche der chemischen Verschiebung der aromatischen und aliphatischen Protonen angegeben.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 113.5 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2643.7$ Hz, P_{ax} , **P**), 101.0 (br dd, $^2J_{\text{P(c),P(b)}} = 295.7$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2084.6$ Hz, P_{c} , **E**), 43.3 (br d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2384.8$ Hz, P_{a} , **E**), 35.8 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2481.8$ Hz, P_{eq} , **P**), 11.5 (ddt, $^2J_{\text{P(b),P(c)}} = 297.4$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2490.3$ Hz, P_{b} , **E**), -144.5 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 708.8$ Hz, PF_6^-).

Aufgrund einer starken Überlagerung und der Breite der Signale, konnten die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P(a),P(b)}}$ und $^3J_{\text{P(b),P(c)}}$ des Eduktes nicht bestimmt werden.

6.4.17 $[(\text{PP}_2\text{P(=O)})\text{PtCl}]\text{Cl}$, (17)



Es wurden 96 mg (0.102 mmol) $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**1**) in 20 mL Dichlormethan und 2 mL Benzol gelöst. Zu dieser gelben Lösung wurden 21 μL (0.206 mmol) einer 30%-igen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung vollständig entfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der farblose Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 51.5 mg (53%).

Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(\text{PP}_2\text{P(=O)})\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**17**) in CDCl_3 bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.07-8.01 (m, 4 H, H-10), 7.73-7.67 (m, 8 H, H-2), 7.55-7.41 (m, 18 H, H-12, H-11, H-4, H-3), 3.85-3.48 (m, 2 H, H-6), 3.28-3.00 (m, 4 H, H-8, H-5), 2.57-2.50 (m, 2 H, H-5'), 2.37-2.31 (m, 2 H, H-7), 2.22-2.11 (m, 2 H, H-6').

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 133.2 (C-2), 132.5 (C-4), 132.3 (C-4'), 132.2 (d, ⁴J_{C,P} = 2.6 Hz, C-12), 131.5 (d, ¹J_{C,P} = 100.3 Hz, C-9), 131.3 (d, ²J_{C,P} = 9.9 Hz, C-10), 129.6 (C-3), 129.1 (d, ³J_{C,P} = 12.0 Hz, C-11), 127.8 (C-1), 29.5 (C-5), 24.5 (C-6), 23.7 (C-8), 14.9 (C-7).

³¹P-NMR (CDCl₃, 81 MHz): δ [ppm] = 85.6 (d, ³J_{P,P} = 37.6 Hz, ¹J_{P,Pt} = 2908.7 Hz, 1 P, P_b), 41.1 (s, ¹J_{P,Pt} = 2498.8 Hz, 2 P, P_a), 32.5 (d, ³J_{P,P} = 37.6 Hz, ¹J_{P,Pt} = 12.3 Hz, 1 P, P_c).

³¹P-NMR (Methanol-d₄, 81 MHz): δ [ppm] = 91.2 (d, ³J_{P,P} = 44.6 Hz, ¹J_{P,Pt} = 2972.1 Hz, 1 P, P_b), 43.5 (s, ¹J_{P,Pt} = 2470.3 Hz, 2 P, P_a), 35.1 (d, ³J_{P,P} = 44.6 Hz, ¹J_{P,Pt} = 8.0 Hz, 1 P, P_c).

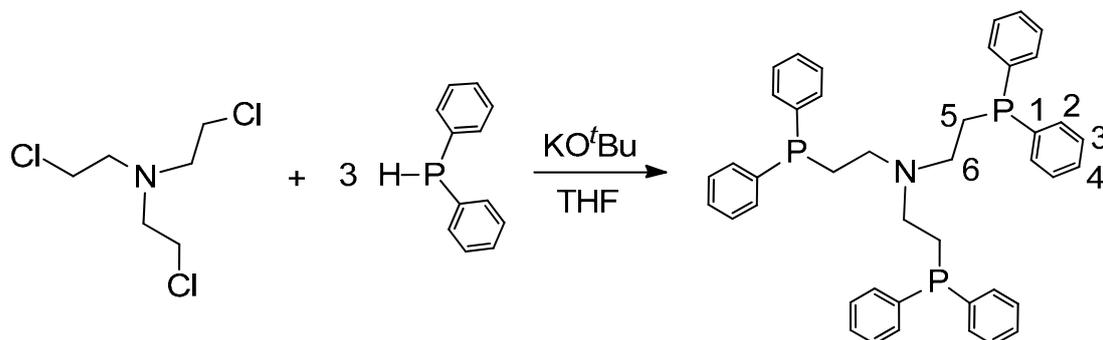
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3051w, 2900w, 1628w, 1588w, 1573w, 1484m, 1436s, 1179m, 1121m, 1102m, 1027w, 998m, 894w, 834w, 791w, 739s, 692s, 538m, 520s, 484m.

FAB-MS (m/z) = 916 ([M - Cl]⁺, 100%), 881 ([M - 2 Cl]⁺, 9%), 688 ([M - Cl - C₂H₄P(=O)Ph₂]⁺, 14%).

Elementaranalyse (C₄₂H₄₂Cl₂OP₄Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	52.95	4.44
gefunden	51.81	4.50

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.4.18 Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP₃), (**18**)

Die Darstellung von Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP₃) (**18**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[60, 61]

Zu einer Suspension von 17.7 g (157.7 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 250 mL THF wurden 10 mL (57.47 mmol) Diphenylphosphan gegeben, wobei sich eine rote Suspension bildete. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 3.92 g (19.17 mmol) Tris(2-chlorethyl)amin in 10 mL THF zugetropft, woraufhin sich die Suspension gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde für 20 Stunden bei 80 °C refluxiert, abgekühlt, in 700 mL Wasser überführt und in einem Eisbad gekühlt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus, der filtriert, aus heißem Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 11.3 g (90%).

Einkristalle wurden aus einer Lösung von NP₃ (**18**) in Aceton bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.38-7.29 (m, 30 H, H-4, H-3, H-2), 2.55-2.49 (m, 6 H, H-6), 2.02-1.98 (m, 6 H, H-5).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 139.3 (d, ¹J_{C,P} = 13.8 Hz, C-1), 133.1 (d, ²J_{C,P} = 18.9 Hz, C-2), 128.9 (C-4), 128.8 (d, ³J_{C,P} = 6.7 Hz, C-3), 49.7 (d, ²J_{C,P} = 22.6 Hz, C-6), 25.7 (d, ¹J_{C,P} = 12.4 Hz, C-5).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = -20.1 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}] = 3066w, 3048w, 3023w, 3000w, 2936w, 2903w, 2800w, 1653w, 1585w, 1569w, 1480w, 1432m, 1119w, 1097w, 1085w, 1068w, 739s, 696s, 526w, 511m, 477m, 430w.

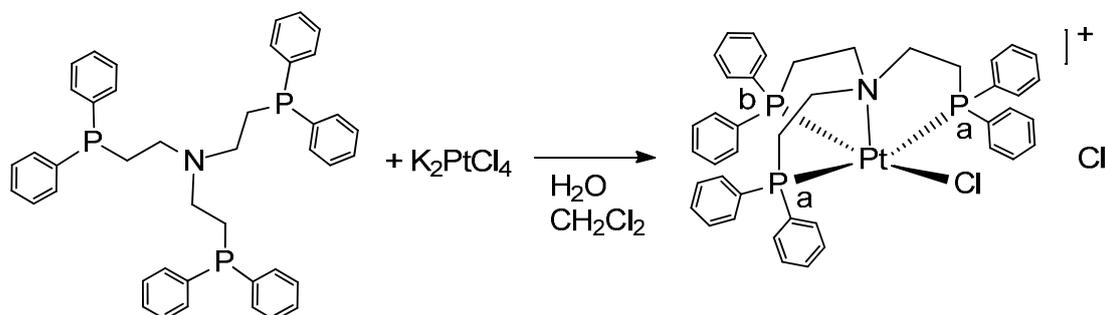
FAB-MS (m/z) = 654 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 11%), 576 ($[\text{M} - \text{Ph}]^+$, 2%), 468 ($[\text{M} - \text{PPh}_2]^+$, 25%), 454 ($[\text{M} - \text{CH}_2\text{PPh}_2]^+$, 20%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{NP}_3$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	77.17	6.48	2.14
gefunden	77.17	6.56	1.74

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.19 $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$, (19)



Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[60]

Zu einer Lösung von 380.6 mg (0.917 mmol) Kaliumtetrachloridoplatinat in 44 mL Wasser wurde eine Lösung von 603.8 mg (0.924 mmol) NP_3 (18) in 32 mL Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur einen Tag gerührt, anschließend eingengt, filtriert und mit Wasser und Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 744.6 mg (88%).

$^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.80-6.71 (br m, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 2.73 (br s, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.18 (br s, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Methanol- d_4 , 162 MHz): δ [ppm] = 30.2 (br s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2727.2$ Hz, 2 P, P_a), -6.2 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 20.2$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3303.3$ Hz, 1 P, P_b).

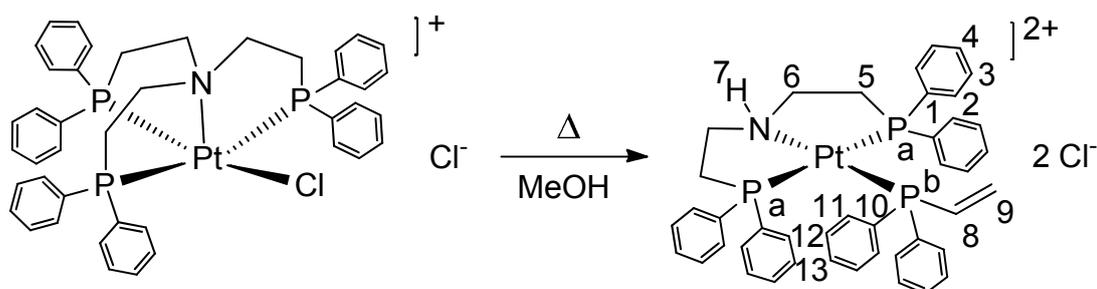
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3049w, 3011w, 2986w, 2886w, 1625m, 1585w, 1572w, 1481m, 1435s, 1311w, 1100m, 998m, 747m, 694s, 538m, 523m, 504m, 489m, 454m.

FAB-MS (m/z) = 883 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 0.6%), 849 ($[\text{M} - 2 \text{Cl}]^+$, 1%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{NP}_3\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	54.85	4.60	1.52
gefunden	54.65	4.64	1.38

6.4.20 $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$, (**20**)



Es wurden 30 mg (0.033 mmol) $[(\text{NP}_3)\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19**) in 15 mL Methanol gelöst. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde für sieben Tage bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 21.3 mg (71%).

Einkristalle von $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**) wurden aus einer Lösung des Produktes in einem Methanol/Wasser-Gemisch bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 10.77 (s, 1 H, H-7), 8.10 (br s, 4 H, H-11), 7.83 (br s, 6 H, H-13, H-12), 7.56-7.55 (m, 4 H, H-2), 7.34-7.28 (m, 4 H, H-2'), 7.19-7.08 (m, 12 H, H-4, H-3), 6.23 (ddd, ³J_{H,H} = 12.1 Hz, ³J_{H,H} = 17.8 Hz, ²J_{H,P} = 27.6 Hz, 1 H, H-8), 5.73 (dd, ³J_{H,H} = 12.1 Hz, ³J_{H,P} = 42.4 Hz, 1 H, H-9-(E)), 5.00 (dd, ³J_{H,H} = 17.8 Hz, ³J_{H,P} = 21.6 Hz, 1 H, H-9-(Z)), 3.70-3.52 (m, 4 H, H-5, H-6), 2.75-2.72 (m, 4 H, H-5', H-6').

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 135.7 (C-9), 135.7 (C-11), 134.7 (C-4), 134.4 (C-13), 133.4 (C-2), 132.4 (C-2'), 130.5 (C-12), 129.2 (C-3), 127.6 (C-8), 123.5 (C-1), 123.1 (C-10), 52.0 (C-6), 36.2 (C-5).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 41.3 (d, ²J_{P,P} = 19.8 Hz, ¹J_{P,Pt} = 2618.6 Hz, 2 P, P_a), -5.80 (t, ²J_{P,P} = 19.8 Hz, ¹J_{P,Pt} = 3106.0 Hz, 1 P, P_b).

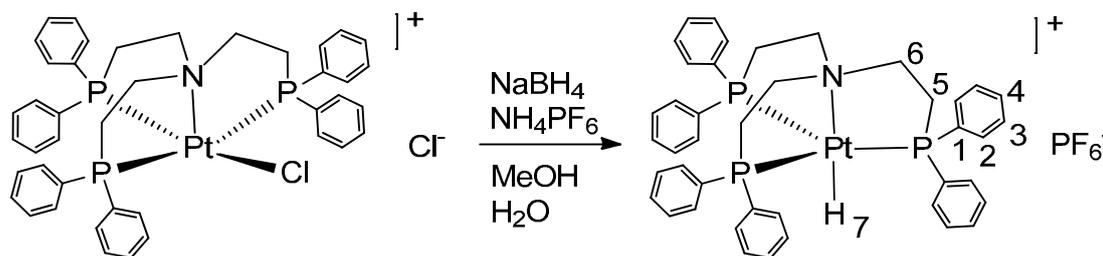
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3049w, 3008w, 2987w, 2881w, 2818w, 2779w, 2604w, 2577w, 2443w, 2403w, 1624w, 1586w, 1573w, 1481m, 1436s, 1401m, 1311w, 1273w, 1213w, 1180w, 1160w, 1102s, 997m, 850m, 799m, 748m, 713m, 694s, 604m, 547m, 519m, 489s, 448m.

FAB-MS (m/z) = 847 ([M - 2 Cl - H]⁺, 65%), 770 ([M - 2 Cl - H - Ph]⁺, 3%), 635 ([M - 2 Cl - H - (vinylPPh₂)]⁺, 21%).

Elementaranalyse (C₄₂H₄₂Cl₂NP₃Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	54.85	4.60	1.52
gefunden	54.06	4.58	1.36

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.4.21 $[(NP_3)PtH]PF_6$, (**21**)

Es wurden 298.1 mg (0.324 mmol) $[(NP_3)PtCl]Cl$ (**19**) in 60 mL Methanol und 12 mL Wasser gelöst. Zu der hellgelben Lösung wurden 124 mg (3.278 mmol) Natriumborhydrid gegeben, wobei sich die Lösung entfärbte und eine leichte Trübung entstand. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 54.3 mg (0.333 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch stark trübte. Die farblose Suspension wurde für zwei Stunden gerührt und anschließend im Vakuum eingengt. Es wurde ein farbloser Feststoff filtriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 242.2 mg (75%).

Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) in Dichlormethan bei 5 °C erhalten werden.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.30 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6 H, H-4), 7.25-7.22 (m, 12 H, H-2), 7.12 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 12 H, H-3), 3.20-3.11 (m, 6 H, H-6), 2.76 (br s, 6 H, H-5), -18.95 (q, $^2J_{H,P} = 8.6$ Hz, $^1J_{H,Pt} = 859.7$ Hz, 1 H, H-7).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.7 (C-1), 131.8 (C-2), 130.4 (C-4), 129.1 (C-3), 60.7 (C-6), 33.4 (C-5).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 22.5 (s, $^1J_{P,Pt} = 3044.5$ Hz, 3 P), -144.4 (sep, $^1J_{P,F} = 711.1$ Hz, 1 P, PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}] = 3055w, 3023w, 2948w, 2921w, 2875w, 2198w (ν (Pt-H)), 1627w, 1587w, 1573w, 1483w, 1435m, 1102w, 841s, 739m, 695m, 558m, 511m, 474w, 420w.

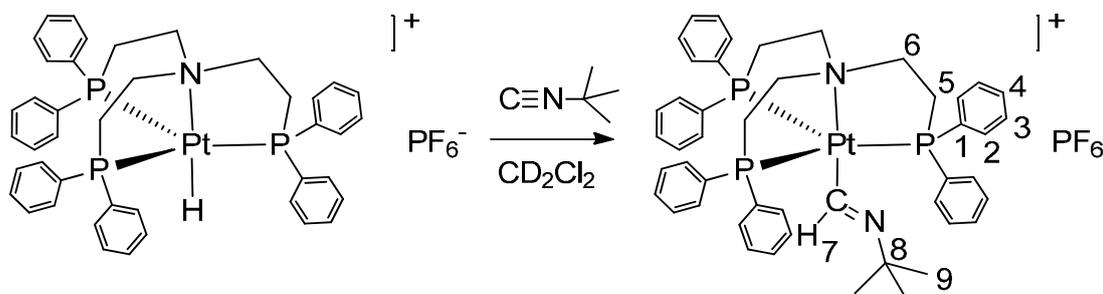
FAB-MS (m/z) = 849 ($[M - PF_6]^+$, 56%), 772 ($[M - PF_6 - Ph]^+$, 1%), 635 ($[M - PF_6 - H - C_2H_4PPh_2]^+$, 8%).

Elementaranalyse ($C_{42}H_{43}F_6NP_4Pt$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	50.71	4.36	1.41
gefunden	50.72	4.56	1.37

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 103 K): Entspricht.

6.4.22 $[(NP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$, (**22**)



Zu einer Lösung von 43.9 mg (0.044 mmol) $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) in 0.7 mL CD_2Cl_2 wurden 50 μ L (0.437 mmol) *tert*-Butylisocyanid gegeben. Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die hellgelbe Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die Umsetzung des Eduktes $[(NP_3)PtH]PF_6$ (**21**) zum Produkt $[(NP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**22**) erfolgte quantitativ.

Einkristalle wurden aus einer Lösung von $[(NP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$ (**22**) in CD_2Cl_2 bei 5 °C erhalten.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.61 (q, $^3J_{H,P} = 10.6$ Hz, 1 H, H-7), 7.32 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 6 H, H-4), 7.25-7.20 (m, 12 H, H-2), 7.12 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 12 H, H-3), 3.20-3.10 (m, 6 H, H-6), 2.75 (s, 6 H, H-5), 1.00 (s, 9 H, H-9).

Weitere Signale: δ [ppm] = 1.43 (1:1:1-t, $^3J_{H,N} = 2.1$ Hz, $C(CH_3)_3$, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid).

1H $\{^{31}P\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.61 (s, $^2J_{Pt,H} = 27.9$ Hz, H-7).

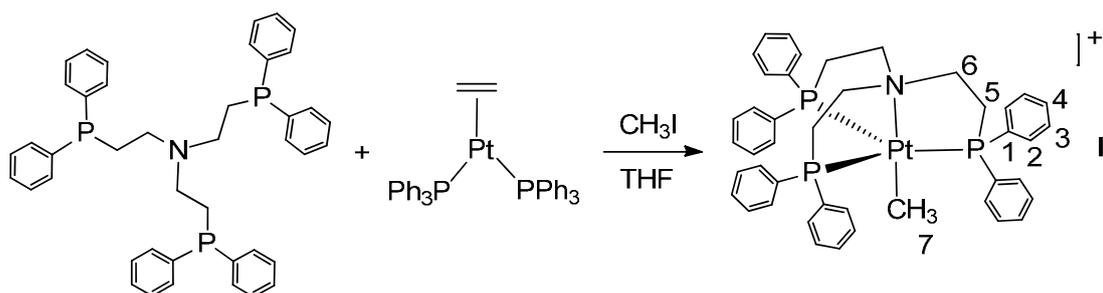
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 136.1 (C-1), 134.6 (q, $^2J_{\text{C,P}} = 4.7$ Hz, C-7) 131.7 (C-2), 130.2 (C-4), 129.0 (C-3), 61.7 (C-8), 59.7 (C-6), 31.7 (C-5), 29.9 (C-9).

Weitere Signale: δ [ppm] = 30.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid), 54.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 10.7 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3242.5$ Hz, 3 P), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 711.9$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.23 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$, (**23**)



Die Darstellung der Zielverbindung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[159]

Es wurden 200 mg (0.267 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin in 10 mL THF gelöst und mit einer Lösung von 175 mg (0.268 mmol) NP_3 (**18**) in 10 mL THF versetzt, wobei sich eine Trübung bildete. Nach 10-minütigem Rühren wurden 250 μL (4.016 mmol) Iodmethan zugegeben, woraufhin die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches verblasste. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL *n*-Hexan versetzt. Nach 10-minütigem Rühren wurde ein beiger Feststoff filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 223.8 mg (84%).

Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) in Dichlormethan bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.33-7.29 (m, 6 H, H-4), 7.14-7.10 (m, 24 H, H-2, H-3), 3.40-3.39 (m, 6 H, H-6), 2.72 (br s, 6 H, H-5), 1.20 (q, ³J_{H,P} = 8.6 Hz, ²J_{H,Pt} = 66.0 Hz, 3 H, H-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 135.8 (C-1), 131.3 (C-2), 129.9 (C-4), 129.0 (C-3), 59.5 (C-6), 32.0 (C-5), -29.0 (q, ²J_{C,P} = 5.6 Hz C-7).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 9.3 (s, ¹J_{P,Pt} = 3100.6 Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3069w, 2959w, 2905w, 2869w, 2829w, 1618w, 1585w, 1570w, 1482w, 1433m, 1096m, 822m, 759w, 746m, 700m, 555w, 509s, 474m, 447w, 415w.

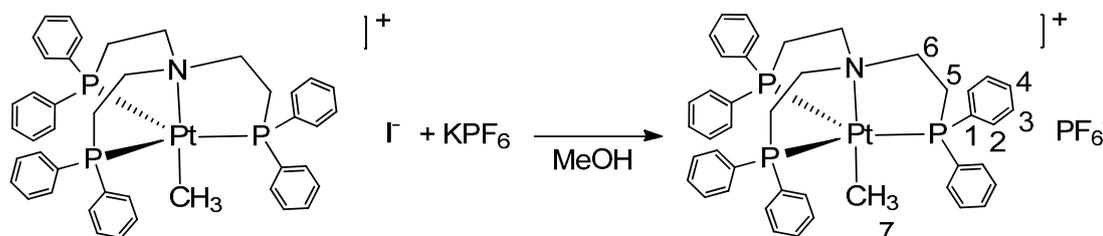
FAB-MS (m/z) = 863 ([M - I]⁺, 100%), 848 ([M - I - CH₃]⁺, 2%), 786 ([M - I - Ph]⁺, 1%), 650 ([M - I - C₂H₄PPh₂]⁺, 13%), 635 ([M - I - CH₃ - C₂H₄PPh₂]⁺, 5%).

Elementaranalyse (C₄₃H₄₅INP₃Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	52.13	4.58	1.41
gefunden	52.48	4.61	1.24

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 153 K): Entspricht.

6.4.24 [(NP₃)Pt(CH₃)]PF₆, (**24**)



Zu einer Lösung von 67.5 mg (0.068 mmol) [(NP₃)Pt(CH₃)]I (**23**) in 15 mL Methanol wurde eine Lösung von 18.8 mg (0.102 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 3 mL Methanol gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde zwei

Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus 10 mL Dichlormethan und 10 mL Wasser aufgenommen. Die Dichlormethan-Phase wurde abgetrennt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei ein beiger Feststoff zurückblieb, der im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 57 mg (83%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.38-7.35 (m, 6 H, H-4), 7.21-7.15 (m, 24 H, H-2, H-3), 3.12-3.03 (m, 6 H, H-6), 2.70 (br s, 6 H, H-5), 1.28 (q, $^3J_{\text{H,P}} = 8.6$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 66.5$ Hz, 3 H, H-7).

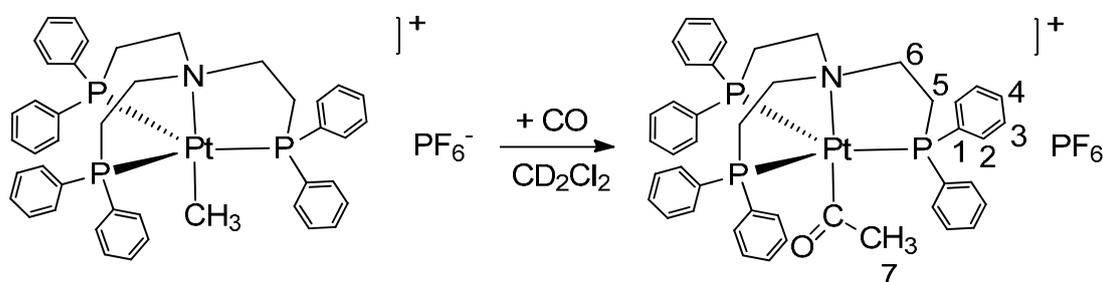
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 135.9 (C-1), 131.5 (C-2), 130.3 (C-4), 129.3 (C-3), 59.7 (C-6), 31.9 (C-5), -28.8 (C-7).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 8.7 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3095.4$ Hz, 3 P), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 710.3$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{NP}_4\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	51.20	4.50	1.39
gefunden	51.24	4.58	1.18

6.4.25 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$, (25)



Eine Lösung von 13.1 mg (0.013 mmol) $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) in 0.7 mL CD_2Cl_2 wurde in einen Laborautoklav überführt. Es wurde ein CO-Druck von 70 bar eingestellt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt.

Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wurde der Autoklav geöffnet und die hellgelbe Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

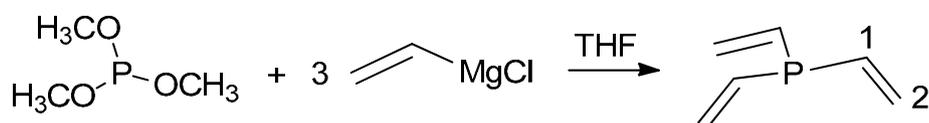
Neben dem Edukt $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**E**, 97%) konnte das Insertionsprodukt $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**P**, 3%) nachgewiesen werden. Mit Ausnahme der Protonen H-7 kann jedoch keine eindeutige Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu den Protonen des Acyl-Komplexes erfolgen, da sich die Signale mit denen des Eduktes überlagern.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 2.11 (q, $^4J_{\text{H,P}} = 2.2$ Hz, H-7, **P**).

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 2.11 (s, H-7, **P**).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 12.6 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3391.8$ Hz, **P**), 8.7 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3097.4$ Hz, **E**), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 711.9$ Hz, PF_6^-).

6.4.26 Trivinylphosphan (PVi_3), (**26**)



Die Darstellung von Trivinylphosphan (PVi_3) (**26**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[68, 69]

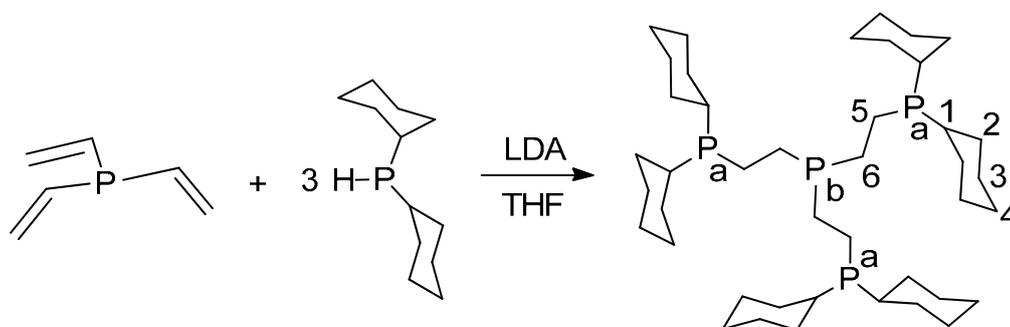
Zu 300 mL (480.0 mmol) einer auf -78 °C gekühlten 1.6 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF wurde eine Lösung von 13.3 mL (112.5 mmol) Trimethylphosphit in 85 mL THF getropft. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und die braune Suspension für 18 Stunden gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile bei 100 °C in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben überkondensiert. Das THF wurde destillativ entfernt und das Produkt anschließend bei einer Dampftemperatur von 110 °C destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 7.805 g (62%).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 6.16 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 19.0$ Hz, $^2J_{\text{H,P}} = 11.8$ Hz, 3 H, H-1), 5.57 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 14.1$ Hz, 3 H, H-2-(Z)), 5.55 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 31.5$ Hz, 3 H, H-2-(E)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 136.6 (C-1), 127.2 (C-2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = -20.5 (s).

6.4.27 Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)phosphan (CyPP₃), (27)



Die Darstellung von Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)phosphan (CyPP₃) (**27**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[67]

Zu einer Lösung von 4.9 mL (24.22 mmol) Dicyclohexylphosphan in 10 mL THF wurden 1.9 mL (3.420 mmol) einer 1.8 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid (in THF/*n*-Heptan/Ethylbenzol) gegeben. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 0.9 g (8.028 mmol) Trivinylphosphan (**26**) in 40 mL THF getropft. Die orange-braune Reaktionsmischung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend stark eingeeengt. Zu dem zähflüssigen braunen Rückstand wurden 30 mL Methanol gegeben und es wurde für eine Stunde gerührt, wobei ein leicht gräulicher Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert, mit 30 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der aus einem Benzol/Methanol-Gemisch bei 5 °C umkristallisiert wurde. Ausbeute: 4.408 g (78%).

Einkristalle wurden aus einer Lösung von CyPP₃ (**27**) in Methanol/*n*-Hexan bei 5 °C erhalten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes sind trotz mehrfacher Umkristallisation neben den Signalen von CyPP_3 (**27**) wenige Signale geringer Intensität zu erkennen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte anhand strukturell verwandter, in der Literatur beschriebener Verbindungen.^[246]

^1H -NMR (Benzol- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 1.90-1.12 (m, H-6, H-5, H-4, H-3, H-2, H-1).

^{13}C -NMR (Benzol- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 34.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 15.7$ Hz, C-1), 31.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14.9$ Hz, C-2), 29.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.7$ Hz, C-2'), 27.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10.8$ Hz, C-3), 27.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, C-3'), 27.0 (C-4), 25.9 (C-5), 18.1 (C-6).

^{31}P -NMR (Benzol- d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = 0.07 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 21.8$ Hz, 3 P, P_a), -16.6 (q, $^3J_{\text{P,P}} = 21.8$ Hz, 1 P, P_b).

Weitere Signale: δ [ppm] = 46.3, 44.7, 0.5.

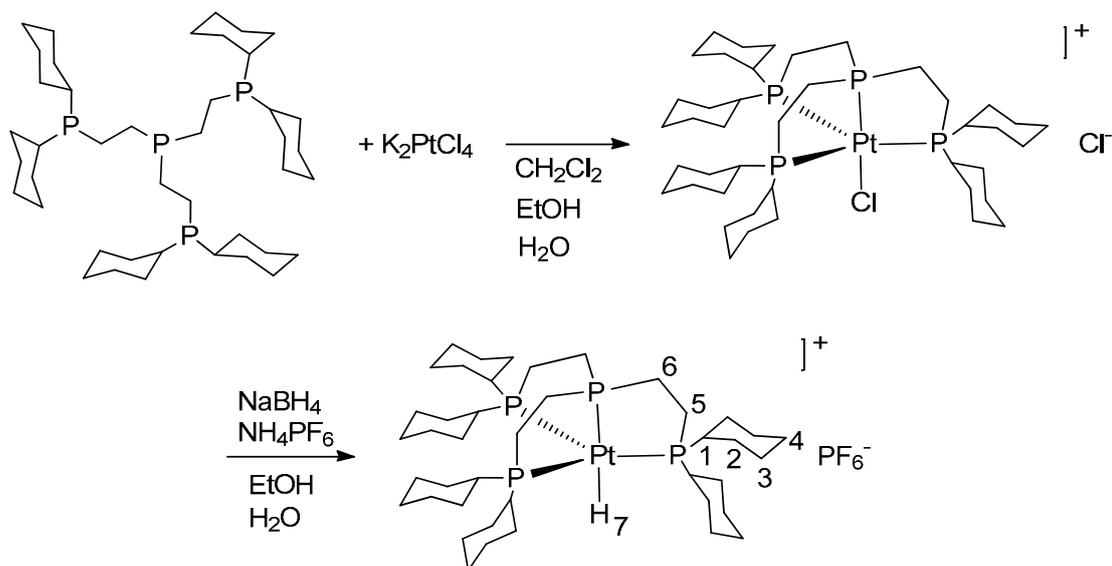
IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2923s, 2849m, 1446w, 1415w, 1268w, 1178w, 1114w, 1000w, 888w, 851w, 737w, 687w.

FAB-MS (m/z) = 707 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 34%), 623 ($[\text{M} - \text{Cy}]^+$, 38%), 509 ($[\text{M} - \text{PCy}_2]^+$, 20%), 481 ($[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{PCy}_2]^+$, 36%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{P}_4$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	71.35	11.12
gefunden	71.08	11.05

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.28 [(CyPP₃)PtH]PF₆, (28)

Zu einer Lösung von 120 mg (0.289 mmol) Kaliumtetrachloridoplatinat in 10 mL Wasser wurde eine Lösung von 204 mg (0.289 mmol) CyPP₃ (27) in 5 mL Dichlormethan und 10 mL Ethanol gegeben. Die Mischung wurde für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Dichlormethan im Vakuum entfernt und es wurden 40 mL Ethanol zugegeben. Zu dieser farblosen Lösung wurden unter Rühren 109 mg (2.881 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurden 47.1 mg (0.289 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben, wobei sich eine Trübung bildete. Nach zweistündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeeengt, ein leicht gelber Feststoff filtriert und dieser mit Wasser und Benzol gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten und dieser im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 179.7 mg (59%).

Einkristalle wurden aus einer Lösung von [(CyPP₃)PtH]PF₆ (28) in Methanol/*n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 2.00-1.53 (m, 48 H, H-5, H-4, H-3, H-2, H-1), 1.41-1.23 (m, 30 H, H-6, H-3', H-2'), -9.72 (dq, ²J_{H,P(eq)} = 12.1 Hz, ²J_{H,P(ax)} = 169.1 Hz, ¹J_{H,Pt} = 685.5 Hz, 1 H, H-7).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 41.4 (C-1), 31.5 (C-5), 30.8 (C-2), 30.0 (C-2'), 27.8 (C-3), 27.4 (C-3'), 26.4 (C-6), 26.4 (C-4).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 125.7 (br q, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1475.6$ Hz, 1 P, P_{ax}), 45.3 (br d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2655.0$ Hz, 3 P, P_{eq}), -144.5 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 711.7$ Hz, 1 P, PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2929s, 2853m, 2007w (ν (Pt-H)), 1630w, 1449m, 1420w, 1004w, 841s, 741w, 717w, 677w, 558m.

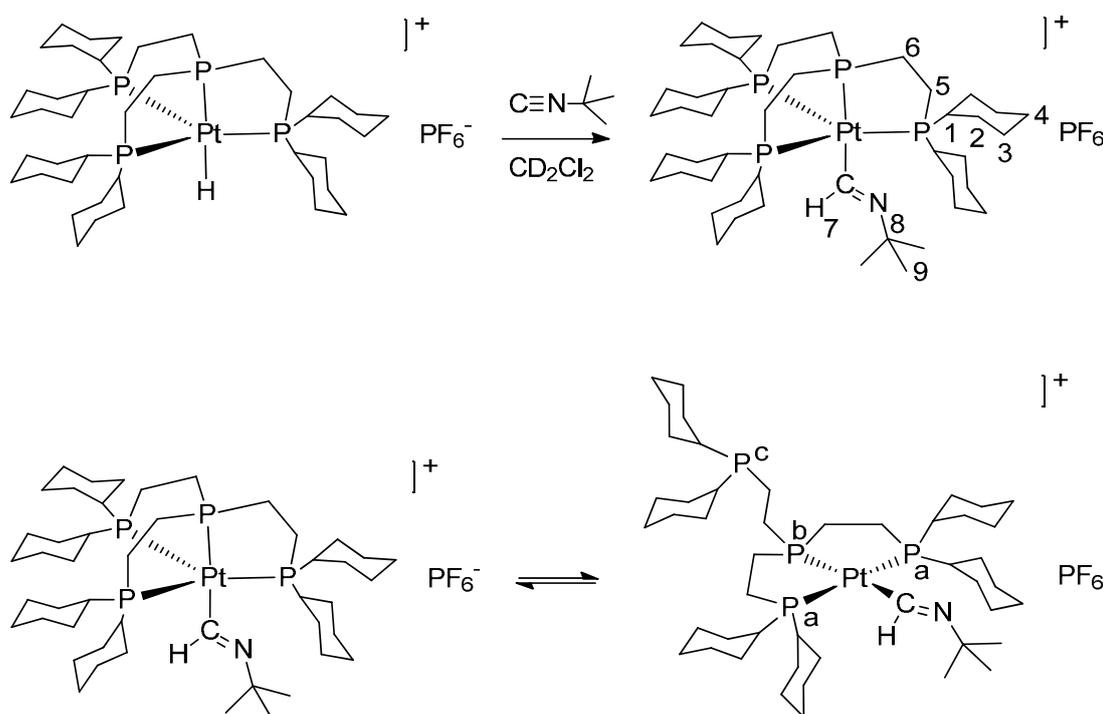
FAB-MS (m/z) = 902 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 100%), 819 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{Cy}]^+$, 9%), 677 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 10%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{79}\text{F}_6\text{P}_5\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	48.13	7.60
gefunden	47.73	7.55

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.29 $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{HCN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$, (29)



Zu einer Lösung von 18.7 mg (0.018 mmol) [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) wurden 20 µL (0.175 mmol) *tert*-Butylisocyanid gegeben. Die Reaktionslösung wurde nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

Neben dem Insertionsprodukt [(CyPP₃)Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**P**, 93%) konnte auch das Edukt der Reaktion [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**E**, 7%) nachgewiesen werden. Aufgrund einer Überlagerung der ¹H-NMR-Signale der Cyclohexyl- und Ethylen-Protonen von Produkt und Edukt können diese nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 11.39 (dq, ³J_{H,P(eq)} = 2.6 Hz, ³J_{H,P(ax)} = 27.9 Hz, ²J_{H,Pt} = 69.7 Hz, H-7, **P**), 2.09-1.72 (m, Cy-H, CH₂-CH₂, **E**, **P**), 1.33-1.11 (m, Cy-H, CH₂-CH₂, **E**, **P**), 1.16 (s, H-9, **P**), -9.72 (br dq, H-Pt, **E**).

Weitere Signale: δ [ppm] = 1.42 (1:1:1-t, ³J_{H,N} = 2.1 Hz, C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 183 K): δ [ppm] = 11.36 (br d, ³J_{H,P(b)} = 27.5 Hz, ²J_{H,Pt} = 59.5 Hz, H-7, **P**).

¹H {³¹P}-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 11.39 (s, ²J_{H,Pt} = 69.9 Hz, H-7, **P**).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 181.2 (C-7), 62.1 (C-8), 33.5 (C-1), 29.8 (C-9), 29.6 (C-2), 28.8 (C-2'), 27.1 (C-3), 26.4 (C-4), 24.9 (C-5), 21.9 (C-6).

Weitere Signale: δ [ppm] = 30.9 (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid), 54.7 (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisocyanid).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 91.7 (q, J_{P,P} = 7.4 Hz, ¹J_{P,Pt} = 1371.8 Hz, 1 P, P_{ax}), 33.8 (br s, ¹J_{P,Pt} = 1696.9 Hz, 3 P, P_{eq}), -144.5 (sep, ¹J_{P,F} = 710.1 Hz, 1 P, PF₆⁻).

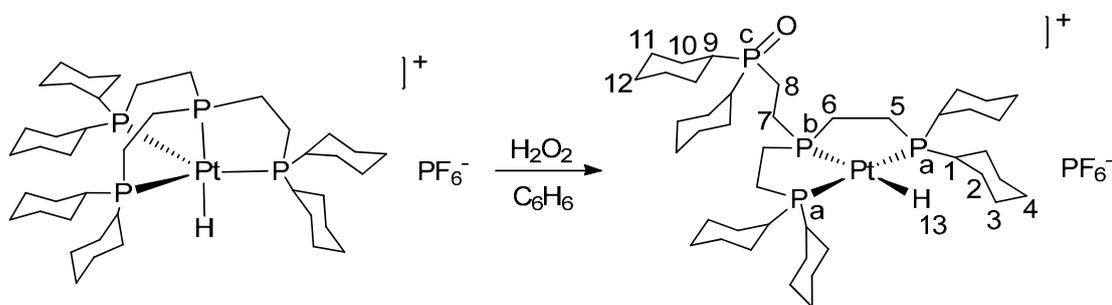
Bei δ = 45.2 ppm ist ein Singulett zu erkennen, das den äquatorialen Phosphoratomen des Eduktes [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) zuzuordnen ist. Aufgrund der geringen Intensität des Signals ist die ¹J_{P,Pt}-Kopplungskonstante

nicht zu bestimmen. Ein Signal für das axiale Phosphoratom des Eduktes ist nicht zu erkennen (zu geringe Intensität).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 183 K): δ [ppm] = 90.5 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 35.1$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1385.6$ Hz, 1 P, P_b), 48.2 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2633.4$ Hz, 2 P, P_a), 1.6 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 33.7$ Hz, 1 P, P_c), -144.8 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 712.0$ Hz, 1 P, PF_6^-).

Signale für die Phosphoratome des Eduktes $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) sind nicht zu erkennen (zu geringe Intensität).

6.4.30 $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$, (**30**)



Eine Suspension von 47.3 mg (0.045 mmol) $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**28**) in 15 mL Benzol wurde mit 5.1 μL (0.050 mmol) einer 30%-igen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde einen Tag unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine farblose Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff aus Benzol/*n*-Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 44.3 mg (92%).

Einkristalle wurden aus einer methanolischen Lösung des Produktes $[(\text{CyPP}_2\text{P(=O)})\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) bei Raumtemperatur erhalten.

^1H -NMR (Benzol- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 2.93-2.76 (m, 2 H, CH_2CH_2), 2.57-1.04 (m, 76 H, Cy-H, CH_2CH_2), 1.10 (dt, $^2J_{\text{H,P(a)}} = 14.9$ Hz, $^2J_{\text{H,P(b)}} = 161.8$ Hz, $^1J_{\text{H,Pt}} = 1039.1$ Hz, 1 H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 36.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64.5$ Hz, C-9), 35.5 (C-1), 32.6, 29.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 50.7$ Hz, C-8), 28.6, 28.4, 26.2, 26.2, 25.8, 25.5, 17.7, 16.1.

Eine vollständige Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ist aufgrund einer starken Signal-Überlagerung nicht möglich.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = 102.3 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 24.2$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 1537.3$ Hz, 1 P, P_b), 64.4 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2506.6$ Hz, 2 P, P_a), 49.0 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 24.2$ Hz, 1 P, P_c), -143.1 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 713.1$ Hz, 1 P, PF₆⁻).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm⁻¹] = 2928s, 2853m, 1975w (ν (Pt-H)), 1633w, 1449m, 1416w, 1246w, 1160w, 1118w, 1005w, 842s, 749w, 721w, 558m.

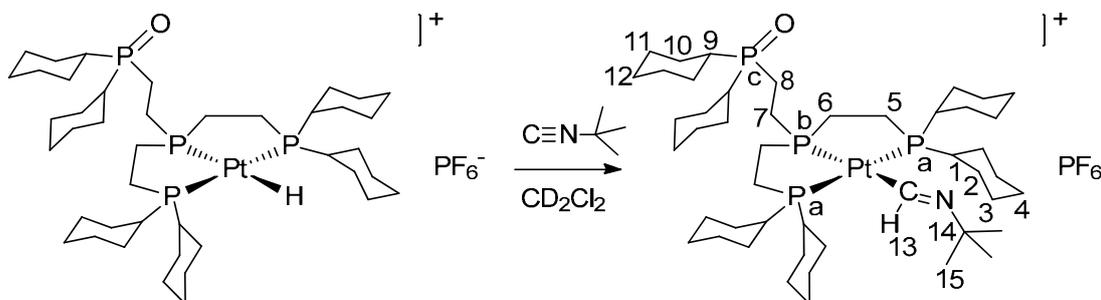
FAB-MS (m/z) = 919 ([M - PF₆]⁺, 89%), 836 ([M - PF₆ - Cy]⁺, 11%), 752 ([M - PF₆ - 2 Cy]⁺, 8%), 677 ([M - PF₆ - C₂H₄P(=O)Ph₂]⁺, 16%).

Elementaranalyse (C₄₂H₇₉F₆OP₅Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	47.41	7.48
gefunden	47.69	7.48

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.31 [(CyPP₂P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF₆, (31)



Zu einer farblosen Lösung von 16 mg (0.015 mmol) [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in 0.7 mL CD₂Cl₂ wurden 17 μL (0.149 mmol) *tert*-Butylisocyanid gegeben,

wobei zunächst eine leichte Violettfärbung eintrat, die jedoch nach wenigen Sekunden verschwand. Die Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und nach 1.5 Stunden NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Umsetzung des Eduktes [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) zum Insertionsprodukt [(CyPP₂P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**31**) erfolgte quantitativ.

Einkristalle wurden aus einer Lösung von [(CyPP₂P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF₆ (**31**) in CD₂Cl₂ durch Überschichten mit *n*-Hexan bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 11.40 (dt, ³J_{H,P(a)} = 4.1 Hz, ³J_{H,P(b)} = 27.9 Hz, ²J_{H,Pt} = 70.1 Hz, H-13), 2.91-1.11 (m, Cy-H, CH₂CH₂), 1.16 (s, H-15).

Da sich die Signale der aliphatischen Protonen des Formimido-Komplexes (**31**) stark mit dem Signal der *tert*-Butylgruppe des im Überschuss eingesetzten *tert*-Butylisonitrils überlagern, ist eine Integration der Signale nicht möglich.

Weitere Signale: δ [ppm] = 1.42 (1:1:1-t, ³J_{H,N} = 2.0 Hz, C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisonitril).

¹H {³¹P}-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 11.40 (s, ²J_{H,Pt} = 70.2 Hz, H-13).

Bei dem Signal des Formimido-Protons (H-13) ist eine schwache Residualkopplung zu beobachten, die auf eine nicht ganz vollständige ³¹P-Entkopplung hindeutet.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 181.1 (C-13), 61.8 (C-14), 29.8 (C-15).

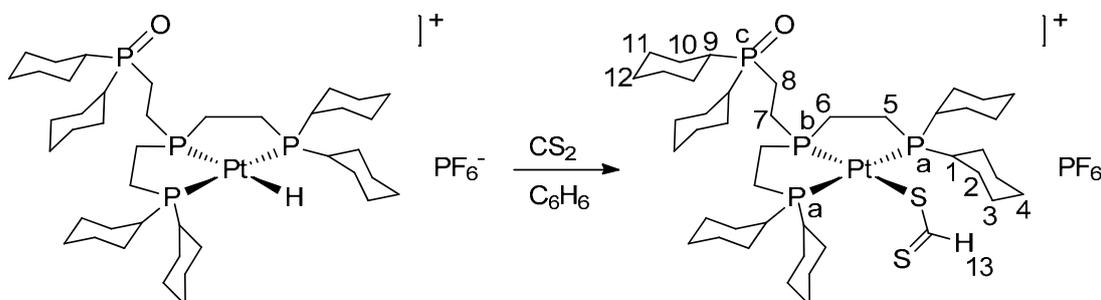
Eine Zuordnung der Cyclohexyl- und Ethylen-Kohlenstoffatome ist aufgrund einer starken Überlagerung der Signale nicht möglich.

Weitere Signale: δ [ppm] = 30.9 ppm (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisonitril), 54.4 (C(CH₃)₃, überschüssiges *tert*-Butylisonitril).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 93.5 (d, ³J_{P,P} = 22.2 Hz, ¹J_{P,Pt} = 1380.9 Hz, 1 P, P_b), 49.2 (s, ¹J_{P,Pt} = 2630.3 Hz, 2 P, P_a), 49.2 (d, ³J_{P,P} = 21.0 Hz, 1 P, P_c), -144.4 (sep, ¹J_{P,F} = 712.0 Hz, 1 P, PF₆⁻).

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.32 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$, (32)



Es wurden 26 mg (0.024 mmol) $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in 18 mL Benzol gelöst und mit 2 mL (33.10 mmol) Kohlenstoffdisulfid versetzt. Die farblose Reaktionslösung wurde acht Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine leichte Gelbfärbung und eine Trübung einstellten. Durch Dekantieren der Reaktionsmischung wurde ein gelber Rückstand erhalten, der mit Benzol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde. Der gelb-orange Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 15.2 mg (55%).

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer warmen methanolischen Lösung von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) auf Raumtemperatur erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 12.29 (dt, $^4J_{\text{H,P(a)}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{H,P(b)}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H,Pt}} = 70.3$ Hz, 1 H, H-13), 2.74-2.50 (m, 6 H, Cy-H, CH_2CH_2), 2.32-2.26 (m, 6 H, Cy-H, CH_2CH_2), 2.01-1.18 (m, 66 H, Cy-H, CH_2CH_2).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 12.29 (s, $^3J_{\text{H,Pt}} = 70.3$ Hz, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 233.4 (C-13), 36.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64.5$ Hz, C-9), 36.0 (C-1), 29.5, 28.4, 28.1, 28.0, 27.0, 26.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, C-11), 26.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 51.3$ Hz, C-8), 22.8, 17.4, 16.7.

Eine vollständige Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ist aufgrund einer starken Überlagerung der Signale nicht möglich.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 97.1 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 25.8$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2599.4$ Hz, 1 P, P_b), 58.1 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2397.5$ Hz, 2 P, P_a), 49.6 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 25.8$ Hz, 1 P, P_c), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 711.7$ Hz, 1 P, PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2929s, 2853m, 1634w, 1448m, 1417w, 1160w, 1117w, 1006m (ν_{as} (CS_2)), 842s, 741w, 711w, 669w, 558m.

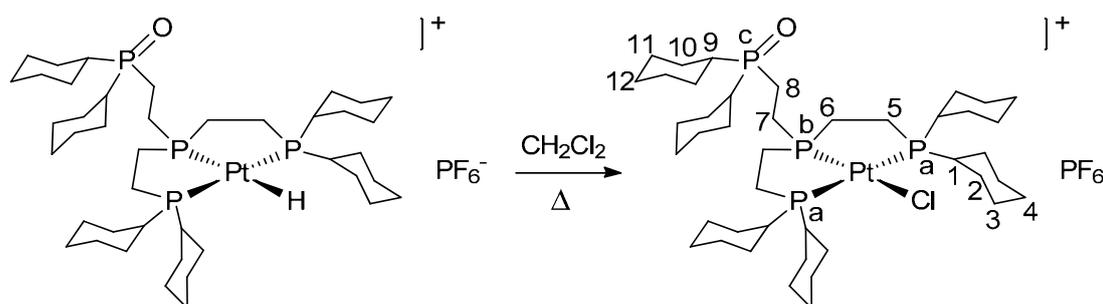
FAB-MS (m/z) = 994 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 100%), 918 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{CS}_2]^+$, 12%), 676 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{HCS}_2 - \text{C}_2\text{H}_4\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 14%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{F}_6\text{OP}_5\text{PtS}_2$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel
berechnet	45.30	6.98	5.62
gefunden	44.98	6.91	5.28

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.33 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$, (**33**)



Es wurden 25 mg (0.023 mmol) $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) in 20 mL Dichlormethan gelöst. Die farblose Lösung wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 125 Tagen war die Umsetzung quantitativ, wobei $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtCl}]\text{PF}_6$ (**33**) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 2.81-1.16 (m, Cy-H, CH_2CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 36.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64.5$ Hz, C-9), 35.4 (C-1), 34.2 (C-1'), 28.9, 28.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6.1$ Hz, C-10), 28.1, 26.4, 26.4, 26.1, 25.8, 20.9, 16.2, 14.6.

Eine vollständige Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ist aufgrund einer starken Überlagerung der Signale nicht möglich.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = 88.2 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 20.8$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3101.9$ Hz, 1 P, P_b), 59.3 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2339.9$ Hz, 2 P, P_a), 50.2 (d, $^3J_{\text{P,P}} = 20.8$ Hz, 1 P, P_c), -144.4 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 710.8$ Hz, 1 P, PF₆⁻).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2929s, 2853m, 1635w, 1497w, 1449m, 1418w, 1160w, 1118w, 1006w, 843s, 751w, 712w, 672w, 558m, 536w, 472w, 435w.

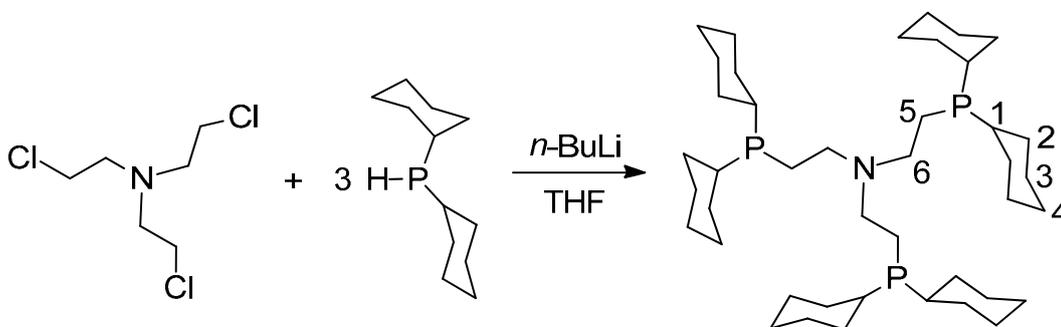
FAB-MS (m/z) = 953 ([M - PF₆]⁺, 100%), 869 ([M - PF₆ - Cy]⁺, 8%).

Elementaranalyse (C₄₂H₇₈ClF₆OP₅Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	45.92	7.16
gefunden	46.11	7.11

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.34 Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)amin (CyNP₃), (34)



Die Darstellung von Tris(2-(dicyclohexylphosphano)ethyl)amin (CyNP₃) (34) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[72]

Zu einer auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 10 mL (49.42 mmol) Dicyclohexylphosphan in 60 mL THF wurden 31.2 mL (49.92 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan) gegeben. Nach 15-minütigem Rühren wurden weitere 100 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der gelben Lösung wurde eine Lösung von 3.4 g (16.62 mmol) Tris(2-chlorethyl)amin in 20 mL THF getropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ refluxiert. Die gelb-grüne Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, im Vakuum eingeeengt und mit 40 mL *n*-Hexan versetzt. Es wurde ein grauer Feststoff filtriert und das Filtrat eingeeengt und mit 50 mL Ethanol versetzt. Hierbei fiel ein farbloser Feststoff aus, der filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Produkt wurde aus heißem Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 9.367 g (82%).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 3.00-2.94 (m, 6 H, H-6), 1.90-1.13 (m, 72 H, H-5, H-4, H-3, H-2, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 53.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 30.1$ Hz, C-6), 33.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 14.6$ Hz, C-1), 30.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15.3$ Hz, C-2), 29.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.3$ Hz, C-2'), 27.8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10.9$ Hz, C-3), 27.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.0$ Hz, C-3'), 27.0 (C-4), 20.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19.6$ Hz, C-5).

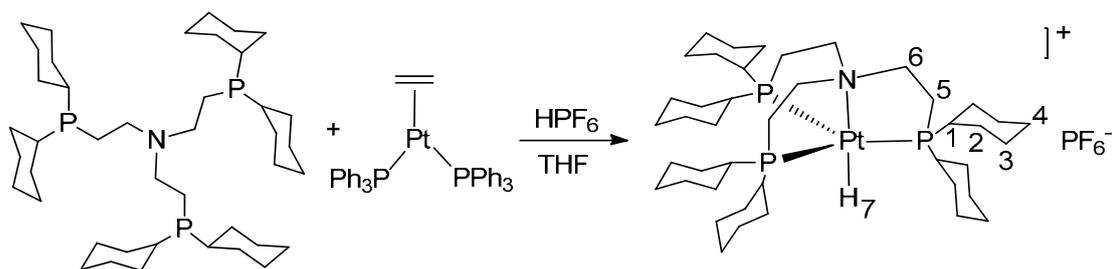
$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = -8.1 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2923s, 2848m, 1634w, 1446m, 1342w, 1299w, 1268w, 1240w, 1178w, 1113w, 1083w, 1001w, 887w, 851w, 746w, 511w.

FAB-MS (m/z) = 691 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 62%), 606 ($[\text{M} - \text{Cy}]^+$, 56%), 492 ($[\text{M} - \text{PCy}_2]^+$, 92%), 478 ($[\text{M} - \text{CH}_2\text{PCy}_2]^+$, 79%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{NP}_3$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	73.11	11.39	2.03
gefunden	71.89	11.15	1.90

6.4.35 [(CyNP₃)PtH]PF₆, (35)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.267 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin in 30 mL THF wurde eine Lösung von 184.6 mg (0.268 mmol) CyNP₃ (34) in 10 mL THF gegeben. Die dunkelgelbe Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 44 μ L (0.299 mmol) einer 60%-igen Hexafluorophosphorsäure versetzt, wobei sich die Lösung fast komplett entfärbte. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein beiger Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit kaltem Aceton und Benzol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, wobei ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Ausbeute: 108.7 mg (39%).

Einkristalle wurden durch Überschichten einer methanolischen Lösung von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (35) mit *n*-Hexan bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 2.75-2.70 (m, 6 H, H-6), 2.04-1.30 (m, 72 H, H-5, H-4, H-3, H-2, H-1), -20.25 (br s, ¹J_{H,Pt} = 904.8 Hz, 1 H, H-7).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 60.7 (C-6), 40.2 (C-1), 30.3 (C-2), 30.1 (C-2'), 28.5 (C-5), 27.6 (C-3), 27.2 (C-3'), 26.4 (C-4).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 30.1 (br s, ¹J_{P,Pt} = 2705.5 Hz, 3 P), -144.5 (sep, ¹J_{P,F} = 711.1 Hz, 1 P, PF₆⁻).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 2928s, 2853m, 2204w (ν (Pt-H)), 1633w, 1449m, 1417w, 1005w, 841s, 558m, 511w, 469w.

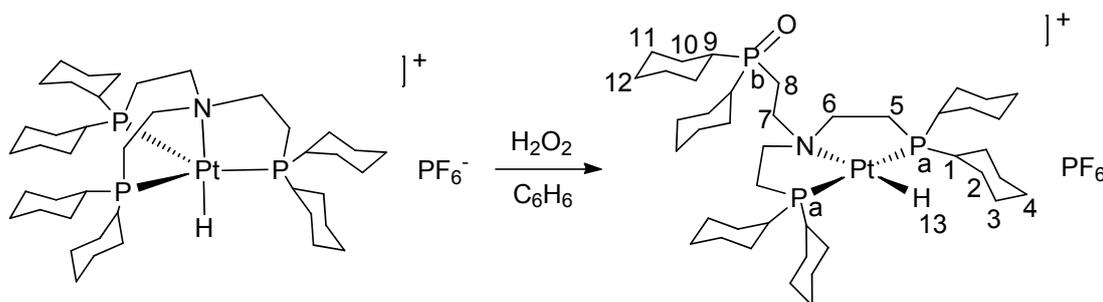
FAB-MS (m/z) = 886 ($[M - PF_6]^+$, 100%), 802 ($[M - PF_6 - Cy]^+$, 9%), 660 ($[M - PF_6 - C_2H_4PPh_2]^+$, 13%).

Elementaranalyse ($C_{42}H_{79}F_6NP_4Pt$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	48.93	7.72	1.36
gefunden	48.65	7.54	1.04

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.36 $[(CyNP_2P(=O))PtH]PF_6$, (**36**)



Zu einer Suspension von 75.9 mg (0.074 mmol) $[(CyNP_3)PtH]PF_6$ (**35**) in 15 mL Benzol wurden 7.6 μ L (0.074 mmol) einer 30%-igen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag unter Rückfluss erhitzt, wobei eine farblose Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 71.6 mg (93%).

Einkristalle wurden durch Überschichten einer methanolischen Lösung von $[(CyNP_2P(=O))PtH]PF_6$ (**36**) mit *n*-Hexan bei 5 °C erhalten.

1H -NMR (Benzol- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 3.78-3.67 (m, 2 H, H-6), 3.62-3.58 (m, 2 H, H-7), 2.77-2.70 (m, 2 H, H-5), 2.66-2.59 (m, 2 H, H-6'), 2.20-2.18 (m, 4 H, H-8, H-5'), 2.13-1.03 (m, 66 H, Cy-H), -16.12 (t, $^2J_{H,P} = 13.6$ Hz, $^1J_{H,Pt} = 1214.6$ Hz, 1 H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 57.4 (C-6), 44.6 (C-7), 36.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64.7$ Hz, C-9), 34.3 (C-1), 30.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 5.5$ Hz, C-10), 28.9 (C-12), 28.1 (C-4), 27.1-25.6 (C-11, C-3, C-2), 24.8 (C-5), 13.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 54.6$ Hz, C-8).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6 , 162 MHz): δ [ppm] = 53.5 (s, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2710.9$ Hz, 2 P, P_a), 50.7 (s, 1 P, P_b), -143.1 (sep, $^1J_{\text{P,F}} = 713.1$ Hz, 1 P, PF_6^-).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 2928s, 2853m, 2170w (ν (Pt-H)), 1633w, 1449m, 1163w, 1005w, 842s, 558m.

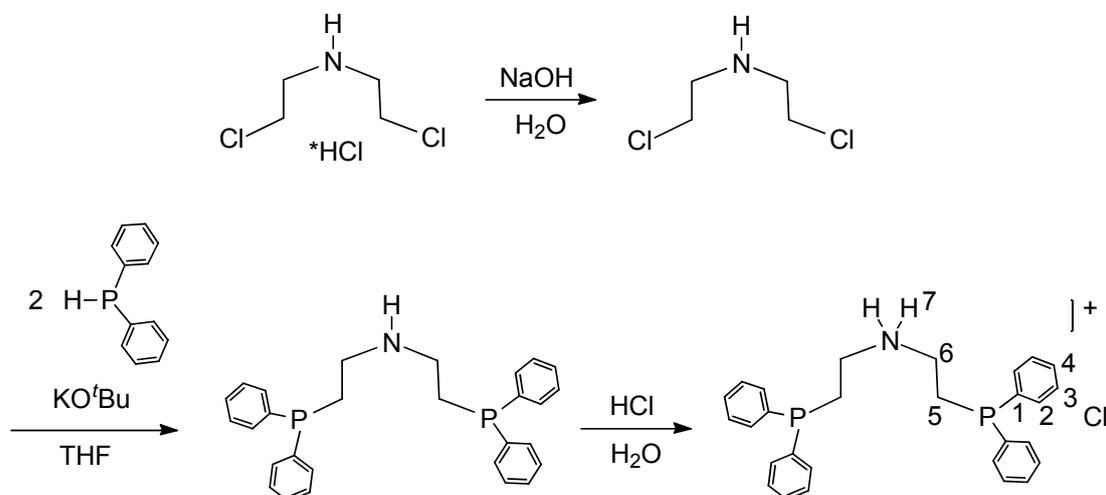
FAB-MS (m/z) = 902 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 100%), 818 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{Cy}]^+$, 9%), 735 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - 2 \text{Cy}]^+$, 5%), 660 ($[\text{M} - \text{PF}_6 - \text{C}_2\text{H}_4\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 16%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{79}\text{F}_6\text{NOP}_4\text{Pt}$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	48.18	7.60	1.34
gefunden	48.54	7.50	1.12

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.37 Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)ammoniumchlorid (NP_2^+HCl), (**37**)



Die Darstellung von Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)ammoniumchlorid (NP_2^+HCl , **37**) erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[82]

Es wurden 5 g (28.01 mmol) Bis(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid mit einer stöchiometrischen Menge 10%-iger Natronlauge deprotoniert. Die entstandene ölige organische Phase wurde abgetrennt, mit 30 mL THF versetzt und über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung des freien Bis(2-chlorethyl)amins wurde zu einer roten Suspension aus 13.8 g (123.0 mmol) Kalium-*tert*-butoxid und 9.7 mL (55.74 mmol) Diphenylphosphan in 100 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei eine orange Suspension entstand, die anschließend in 250 mL kaltes Wasser überführt wurde. Es wurden 60 mL *n*-Hexan und 20 mL 2 M Salzsäure zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel, der filtriert und getrocknet wurde. Das Produkt wurde aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 3.908 g (29%).

Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer Lösung von NP_2^+HCl (**37**) in Acetonitril erhalten werden.

¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.13 (br s, 2 H, H-7), 7.41-7.36 (m, 8 H, H-2), 7.31-7.28 (m, 12 H, H-4, H-3), 2.96-2.91 (m, 4 H, H-6), 2.58-2.54 (m, 4 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz): δ [ppm] = 136.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 12.6$ Hz, C-1), 133.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19.3$ Hz, C-2), 129.5 (C-4), 129.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.9$ Hz, C-3), 44.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 26.9$ Hz, C-6), 24.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.0$ Hz, C-5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162 MHz): δ [ppm] = -21.2 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] = 3064m, 2944m, 2709s, 2572m, 2422m, 1585w, 1479m, 1468m, 1433s, 1387w, 1306w, 1242m, 1157m, 1098m, 1045m, 999m, 987m, 737s, 695s, 513m, 481m.

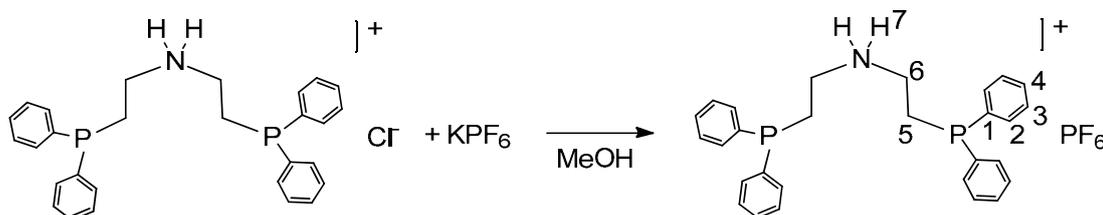
FAB-MS (m/z) = 442 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 92%), 364 ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{H} - \text{Ph}]^+$, 4%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{ClNP}_2$)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	70.36	6.33	2.93
gefunden	70.40	6.17	2.68

Einkristallstruktur ($\lambda = 71.073$ pm, 100 K): Entspricht.

6.4.38 Bis(2-(diphenylphosphano)ethyl)ammoniumhexafluorophosphat ($\text{NP}_2^+\text{HPF}_6^-$), (38)



Zu einer Lösung von 343 mg (0.718 mmol) NP_2^+HCl (**37**) in 30 mL Methanol wurde eine Lösung von 330.2 mg (1.794 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 30 mL Methanol gegeben. Die farblose Lösung wurde sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt; anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in einem Gemisch aus 30 mL Dichlormethan und 30 mL Wasser aufgenommen. Nach 10-minütigem

Rühren wurde die Dichlormethan-Phase abgetrennt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Feststoff wurde mit Wasser und Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 305.3 mg (72%).

¹H-NMR (Methanol-d₄, 400 MHz): δ [ppm] = 7.45-7.37 (m, 20 H, H-4, H-3, H-2), 3.07-3.02 (m, 4 H, H-6), 2.39-2.35 (m, 4 H, H-5).

Die chemische Verschiebung der NH-Protonen H-7 konnte nicht ermittelt werden (Austausch mit dem protischen Lösungsmittel).

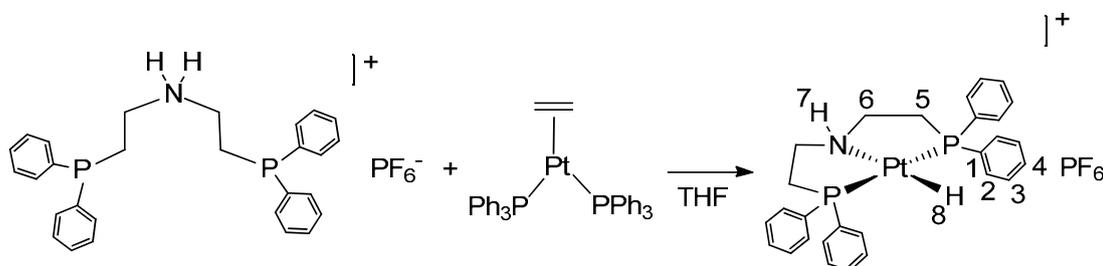
¹³C-NMR (Methanol-d₄, 101 MHz): δ [ppm] = 137.9 (d, $^1J_{C,P}$ = 12.3 Hz, C-1), 133.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 19.7 Hz, C-2), 130.4 (C-4), 129.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 7.0 Hz, C-3), 46.3 (d, $^2J_{C,P}$ = 28.6 Hz, C-6), 26.1 (d, $^1J_{C,P}$ = 15.6 Hz, C-5).

³¹P-NMR (Methanol-d₄, 162 MHz): δ [ppm] = -22.0 (s, 2 P, $\text{HN}P_2^+$), -144.5 (sep, $^1J_{P,F}$ = 709.0 Hz, 1 P, PF_6^-).

Elementaranalyse (C₂₈H₃₀F₆NP₃)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	57.25	5.15	2.38
gefunden	57.66	5.16	2.32

6.4.39 [(NP₂)PtH]PF₆, (39)



Zu einer hellgelben Lösung von 100 mg (0.134 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)-platin in 5 mL THF wurde unter Rühren eine Lösung von 79 mg (0.134 mmol) $\text{NP}_2^*\text{HPF}_6$ (**38**) in 5 mL THF gegeben, wobei es

zunächst zu einer Farbvertiefung kam. Kurze Zeit später verblasste die Reaktionslösung und es entstand eine Trübung. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde ein farbloser Feststoff filtriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 72.7 mg (69%).

Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von [(NP₂)PtH]PF₆ (**39**) in CD₂Cl₂ bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 7.87-7.82 (m, 4 H, H-2), 7.71-7.67 (m, 4 H, H-2'), 7.60-7.50 (m, 12 H, H-4, H-3), 4.68-4.62 (m, 1 H, H-7), 3.84-3.58 (m, 2 H, H-6), 3.21-3.16 (m, 2 H, H-5), 2.79-2.70 (m, 2 H, H-5'), 2.56-2.46 (m, 2 H, H-6'), -13.50 (t, ²J_{H,P} = 12.7 Hz, ¹J_{H,Pt} = 1195.5 Hz, 1 H, H-8).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ [ppm] = 134.3 (C-2), 133.2 (C-2'), 132.5 (C-4), 132.1 (C-4'), 129.7 (C-3), 129.2 (C-1), 51.9 (C-6), 34.8 (C-5).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): δ [ppm] = 42.7 (s, ¹J_{P,Pt} = 2945.2 Hz, 2 P), -144.5 (sep, ¹J_{P,F} = 712.5 Hz, 1 P, PF₆⁻).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] = 3264w, 3056w, 2939w, 2878w, 2155w (v (Pt-H)), 1619w, 1588w, 1573w, 1483w, 1437m, 1405w, 1106m, 979w, 840s, 791w, 744w, 714w, 693m, 558m, 533w, 504m.

FAB-MS (m/z) = 637 ([M -PF₆]⁺, 100%), 560 ([M -PF₆ -Ph]⁺, 4%).

Elementaranalyse (C₂₈H₃₀F₆NP₃Pt)

%	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
berechnet	42.98	3.86	1.79
gefunden	43.36	3.93	1.74

Einkristallstruktur (λ = 71.073 pm, 100 K): Entspricht.

6.5 Reaktivitätsstudien

6.5.1 Untersuchungen zur Hydrogenierung von CO

Die Hydrido-Platin-Verbindungen **7**, **21**, **28**, **30**, **35**, **36** und **39** wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid bei Drücken von 1 bar und 70 bar untersucht.

Die Experimente unter einem CO-Druck von 1 bar wurden in Young-NMR-Röhrchen durchgeführt, wobei Lösungen der Hydrido-Verbindungen mit 1 bar CO versetzt wurden. Die Reaktionslösungen wurden bei Raumtemperatur und bei -90 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Hochdruck-Experimente wurden in einem rostfreien Stahlautoklav (Volumen: 45 mL) durchgeführt. Der Labor-Autoklav wurde mit einem Glaseinsatz versehen und in einer Glovebox mit einer Lösung der jeweiligen Hydrido-Verbindung versetzt. Anschließend wurde der Autoklav mit 70 bar CO versetzt und die Reaktionslösung sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung aus dem Autoklav entnommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Im Falle der Hydrido-Verbindungen $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**30**) und $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**36**) hatten sich nach der Reaktionszeit Suspensionen gebildet. Hier wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt und der erhaltene Feststoff am nächsten Tag NMR-spektroskopisch (in Aceton- d_6) analysiert.

Pt-H	Lösungsmittel
$[(\text{PP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (7)	CD_2Cl_2
$[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (21)	CD_2Cl_2
$[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (28)	CD_2Cl_2
$[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (35)	CD_2Cl_2
$[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (30)	THF- d_8
$[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (36)	THF- d_8
$[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (39)	CD_2Cl_2

6.5.2 Untersuchungen zur katalytischen Ameisensäure-Zersetzung

Die Ameisensäure wurde vor Gebrauch über Borsäureanhydrid (B_2O_3) getrocknet.

[(PP₃)PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C:

Es wurden 225 mg (0.222 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in 15 mL einer 100.2 mM Lösung von Ameisensäure (HCOOH) in CD₂Cl₂ gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 35 °C gerührt, wobei in bestimmten Zeitintervallen NMR-Proben im N₂-Gegenstrom entnommen wurden.

Die Konzentration der Ameisensäure zu den Zeitpunkten t= 0-17 h wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals des Formiato-Protons (HCOOH) gegen die Signale der aliphatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration:

Zeit / [h]	[HCOOH] / [10 ⁻³ M]	Umsatz / [%]
0	100.2	0
5	89.7	10.5
7	79.2	21.0
9	71.5	28.6
11	59.5	40.6
13	53.4	46.7
15	51.6	48.5
17	50.9	49.2

[(PP₃)PtH]PF₆ + HCOOH in CD₂Cl₂ (35 °C)

Isotopenmarkierungsexperimente:

Um das bei der Reaktion entstehende CO₂ nachzuweisen, wurden 15 mg (0.015 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in 0.8 mL CD₂Cl₂ gelöst und mit 4.5 µL (0.12 mmol) HCOOH und 1 µL (0.03 mmol) H¹³COOH versetzt. Die Reak-

tionslösung wurde in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und auf 35 °C erwärmt.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz): δ [ppm] = 124.8 ppm (CO₂).

Es wurden 15 mg (0.015 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in 0.8 mL CD₂Cl₂ gelöst und mit 3.7 μL HCOOD (0.10 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und auf 35 °C erwärmt.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 4.60 (s, H₂), 4.57 (1:1:1-t, ¹J_{H,D} = 42.7 Hz, HD). H₂:HD = 2:1.

[(PP₃)PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C unter Zusatz von Triethylamin:

Es wurden 15 mg (0.015 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in 1 mL einer 99.6 mM Lösung von HCOOH in CD₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wurde mit 8.2 μL (0.059 mmol) Triethylamin (NEt₃) versetzt und bei 35 °C gerührt.

Die Konzentration der Ameisensäure zu den Zeitpunkten t= 0h und t= 17 h wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals des Formiato-Protons (HCOOH) gegen die Signale der aliphatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration:

Zeit / [h]	[HCOOH] / [10 ⁻³ M]	Umsatz / [%]
0	99.6	0
17	79.0	20.7

[(PP₃)PtH]PF₆ + HCOOH + NEt₃ in CD₂Cl₂ (35 °C)

[(CyPP₃)PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C:

Es wurden 139.8 mg (133.4 mmol) [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) in 9 mL einer 106.9 mM Lösung von HCOOH in CD₂Cl₂ gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 35 °C gerührt, wobei in bestimmten Zeitintervallen NMR-Proben im N₂-Gegenstrom entnommen wurden.

Die Konzentration der Ameisensäure zu den Zeitpunkten t= 0-17 h wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals des Formiato-Protons (HCOOH) gegen die Signale der aliphatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration:

Zeit / [h]	[HCOOH] / [10 ⁻³ M]	Umsatz / [%]
0	106.9	0
3	97.4	8.9
5	93.8	12.3
7	89.7	16.1
9	81.4	23.9
11	75.9	29.0
13	64.5	39.7
17	50.0	53.2

[(CyPP₃)PtH]PF₆ + HCOOH in CD₂Cl₂ (35 °C)

[(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung bei 35 °C:

Es wurden 15.8 mg (0.015 mmol) [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in 1 mL einer 103.4 mM Lösung von HCOOH in CD₂Cl₂ gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 35 °C gerührt.

Die Konzentration der Ameisensäure zu den Zeitpunkten t= 0h und t= 17 h wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals des Formiato-Protons (HCOOH) gegen die Signale der aliphatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Zeitlicher Verlauf der Ameisensäure-Konzentration:

Zeit / [h]	[HCOOH] / [10^{-3} M]	Umsatz / [%]
0	103.4	0
17	101.7	1.6

[(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ + HCOOH in CD₂Cl₂ (35 °C)

[(PP₃)PtH]PF₆-katalysierte Ameisensäure-Zersetzung bei 70 °C:

Es wurden 15 mg (0.015 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) mit 2.5 mL (66.26 mmol) HCOOH versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 70 °C gerührt und die Reaktion durch Messung des entstandenen Gasvolumens mit Hilfe einer Gasbürette verfolgt.

Gasvolumetrische Verfolgung der Ameisensäure-Zersetzungsreaktion:

Zeit / [h]	0	1	2	3	4	5	6	7	8			
Gasvolumen / [mL]	0	1.9	2.8	3.6	4.5	5.5	6.1	6.9	7.5			
	9	10	11	26	27	29	30	31	32	33	34	35
	8.4	8.8	9.4	15.2	15.7	16.2	17.0	16.6	17.0	17.4	18.8	18.9
	51	52	54	55								
	22.5	22.8	23.6	23.7								

[(PP₃)PtH]PF₆ + HCOOH (70 °C)

6.5.3 Untersuchungen zur katalytischen Hydrogenierung von CO₂

Die Hochdruck-Experimente wurden in einem rostfreien Stahlautoklav (Volumen: 45 mL) durchgeführt. Der Labor-Autoklav wurde mit einem Glaseinsatz versehen und in einer Glovebox mit der Reaktionslösung befüllt.

[(PP₃)PtH]PF₆-katalysierte CO₂-Hydrogenierung:

Für jeden Versuch wurden 0.8 mL einer 18.5 mM Stammlösung von [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in DMSO-d₆ in einer Glovebox in den Autoklav überführt. Dieser wurde anschließend mit einem Druck von 40 bar eines H₂/CO₂-Gemisches (1:1) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die einzelnen Versuche wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten beendet.

Die Konzentration der Ameisensäure wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Formiato-Signals gegen die Signale der aromatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Ameisensäure-Konzentration nach verschiedenen Reaktionszeiten:

Zeit / [d]	[HCOOH] / [10 ⁻³ M]
0	0
1	6.7
2	11.5
3	15.0
5	21.3

[(PP₃)PtH]PF₆ + H₂/CO₂ in DMSO-d₆

[(PP₃)PtH]PF₆-katalysierte CO₂-Hydrogenierung unter Zusatz von Triethylamin:

Eine 18.5 mM Lösung von [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in DMSO-d₆ wurde mit 3 Äquivalenten Triethylamin versetzt. Für jeden Versuch wurden 0.8 mL dieser Stammlösung in einer Glovebox in den Autoklav überführt. Dieser wurde anschließend mit einem Druck von 40 bar eines H₂/CO₂-Gemisches (1:1)

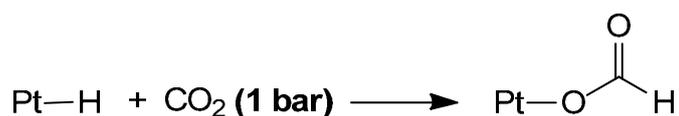
versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die einzelnen Versuche wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten beendet. Die Konzentration der Ameisensäure wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration des Formiato-Signals gegen die Signale der aromatischen Protonen des Komplexes bestimmt.

Ameisensäure-Konzentration nach verschiedenen Reaktionszeiten:

Zeit [d]	[HCOOH] [10^{-3} M]
0	0
1	50.0
2	76.5
3	128.3
5	164.9

[(PP₃)PtH]PF₆ + H₂/CO₂ + NEt₃ in DMSO-d₆

6.5.4 Untersuchungen zur Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen gegenüber 1 bar CO₂:

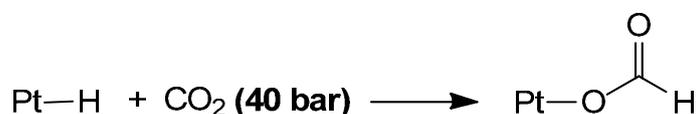


Eine Lösung von 14.3 μmol der Hydrido-Platin-Verbindung in 0.8 mL des u.a. Lösungsmittels wurde in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und mit 1 bar CO₂ versetzt. Die Reaktion wurde über mehrere Tage NMR-spektroskopisch verfolgt (^1H , ^{31}P).

Reaktivität verschiedener Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber 1 bar CO₂:

Pt-H	Lösungsmittel	Produkt
[(PP ₃)PtH]PF ₆ (7)	CD ₂ Cl ₂	keine Reaktion
[(CyPP ₃)PtH]PF ₆ (28)	CD ₂ Cl ₂	keine Reaktion
[(CyPP ₂ P(=O))PtH]PF ₆ (30)	Aceton-d ₆	keine Reaktion

6.5.5 Untersuchungen zur Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen gegenüber 40 bar CO₂:



Es wurden 85 mg (0.084 mmol) [(PP₃)PtH]PF₆ (**7**) in 1.5 mL DMSO-d₆ gelöst und in ein Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchen überführt. Dieses wurde mit einem CO₂-Druck von 40 bar versetzt. Die Reaktionslösung wurde kurze Zeit später NMR-spektroskopisch untersucht (¹H, ³¹P). Auch nach mehreren Tagen konnte keine Reaktion festgestellt werden.

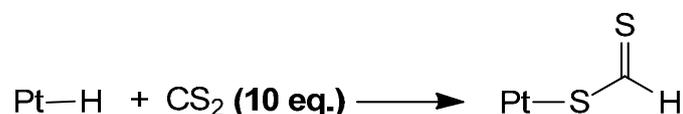
Eine Lösung von 60 mg (0.057 mmol) [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**) in 1.5 mL CD₂Cl₂ wurde in ein Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchen überführt. Dieses wurde mit einem CO₂-Druck von 40 bar versetzt. Die Reaktionslösung wurde kurze Zeit später bei Raumtemperatur und bei -60 °C NMR-spektroskopisch untersucht (¹H, ³¹P). Auch nach mehreren Tagen konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Es wurden 15.2 mg (0.014 mmol) [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in 0.8 mL Aceton-d₆ gelöst und in einer Glovebox in einen Laborautoklav überführt. Dieser wurde anschließend mit einem Druck von 40 bar CO₂ versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 7-tägiger Reaktionszeit wurde der Autoklav geöffnet und die Reaktionslösung unmittelbar NMR-spektroskopisch untersucht (¹H, ³¹P). Es konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Reaktivität verschiedener Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber 40 bar CO₂:

Pt-H	Lösungsmittel	Produkt
[(PP ₃)PtH]PF ₆ (7)	DMSO-d ₆	keine Reaktion
[(CyPP ₃)PtH]PF ₆ (28)	CD ₂ Cl ₂	keine Reaktion
[(CyPP ₂ P(=O))PtH]PF ₆ (30)	Aceton-d ₆	keine Reaktion

6.5.6 Untersuchungen zur Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen gegenüber Kohlenstoffdisulfid (CS₂):



Eine Lösung von 15 mg (ca. 0.014 mmol) der Hydrido-Platin-Verbindung in 0.8 mL des u.a. Lösungsmittels wurde in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und mit 10 Äquivalenten CS₂ versetzt. Die Reaktion wurde über mehrere Tage NMR-spektroskopisch verfolgt (¹H, ³¹P).

Reaktivität verschiedener Hydrido-Platin-Komplexe gegenüber CS₂:

Pt-H	Lösungsmittel	Produkt
[(PP ₃)PtH]PF ₆ (7)	CD ₂ Cl ₂	keine Reaktion
[(CyPP ₃)PtH]PF ₆ (28)	CD ₂ Cl ₂	keine Reaktion
[(CyPP ₂ P(=O))PtH]PF ₆ (30)	C ₆ D ₆	Insertionsprodukt (32)

6.6 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Prof. Marc H. Prosenc angefertigt.

Alle Berechnungen wurden mit der Dichtefunktionaltheorie-Methode (DFT) durchgeführt, wobei das Programm RIDFT verwendet wurde.^[247] Energien

und Geometrien wurden korrigiert bezüglich der nicht-lokalen Austauschenergie nach *Becke* ^[248-250] und für nicht-lokale Elektronenkorrelation nach *Perdew* (BP-86) ^[251, 252]. Für alle Atome wurde der def2-TZVP Basissatz verwendet ^[253] mit relativistischen ECP am Platinatom ^[254]. Für eine J_{ij} -Näherung wurde ein korrespondierender Hilfsbasissatz nach *Dunlap* verwendet. ^[247, 255] Alle stationären Punkte wurden mittels Berechnung der 2. Ableitung der Energie nach dem Ort überprüft, wobei keine imaginäre Frequenz für ein Minimum und nur eine imaginäre Frequenz für ein Maximum gefunden wurden.

Der Übergangszustand der Formiat-Zersetzung wurde nach einem "synchronous transit" (L/QST)-Ansatz lokalisiert, ^[256] wobei als Anfangszustand der Formiato-Komplex mit dem zum Pt-Zentrum hin gerichteten H-Atom und der Hydrido-Platin-Komplex mit CO_2 als Endzustand optimiert wurden. Zunächst wurde ein Reaktionspfad berechnet, der durch eine lineare Zerlegung der Reaktionskoordinate generiert wurde. Anschließend wurden alle Komplexe entlang der Koordinate bezüglich aller geometrischen Parameter (bis auf einen) optimiert. Als Übergangszustand wurde der Komplex mit der höchsten Energie angenommen. Die Normalkoordinate mit der imaginären Frequenz von $i330 \text{ cm}^{-1}$ entspricht einer C-H...Pt-Schwingung in Verbindung mit einer Pt-O-Bindungselongation. Diese Koordinate verbindet Edukt und Produkt miteinander.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2010*, OECD/IEA.
- [2] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* **2006**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [3] V. Voorhees, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1397-1405.
- [4] W. H. Carothers, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1071-1086.
- [5] R. Adams, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2171-2179.
- [6] T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3941-3942.
- [7] A. A. Frew, R. H. Hill, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 198-200.
- [8] E. Haak, S. Doye, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 297-303.
- [9] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* **2002**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [10] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse* **2008**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [11] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 195-206.
- [12] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [13] P. Stoppioni, P. Dapporto, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 718-725.
- [14] P. Stavropoulos, M. C. Muetterties, M. Carrié, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8485-8492.
- [15] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193-208.
- [16] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6411-6423.
- [17] S. Aizawa, T. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 384-385.
- [18] S. Aizawa, T. Kobayashi, T. Kawamoto, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2319-2326.
- [19] K. D. Tau, R. Uriarte, T. J. Mazanec, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6614-6619.
- [20] C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, G. Nardin, A. Vacca, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9190-9197.

- [21] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, P. Frediani, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Organometallics* **1992**, *11*, 138-145.
- [22] A. Handler, P. Peringer, E. P. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3725-3727.
- [23] E. G. Thaler, K. Folting, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2664-2672.
- [24] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
- [25] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233-350.
- [26] J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 614-620.
- [27] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702-722.
- [28] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Organometallics* **1989**, *8*, 2080-2082.
- [29] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1990**, *9*, 1146-1155.
- [30] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1990**, *9*, 1155-1160.
- [31] C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453-5454.
- [32] L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan, D. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 115-124.
- [33] X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, M. Peruzzini, C. Bianchini, G. Jia, *Organometallics* **2005**, *24*, 4330-4332.
- [34] P. Brüggeller, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L27-L28.
- [35] T. P. Rieckborn, *Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Hydrido-Platin-Komplexen* **2007**, Diplomarbeit an der Universität Hamburg.
- [36] A. Gieren, P. Brüggeller, K. Hofer, T. Hübner, C. Ruiz-Pérez, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 196-198.
- [37] R. B. King, R. N. Kapoor, M. S. Saran, P. N. Kapoor, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1851-1860.
- [38] D. Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petocz, L. Kollár, M. E. García Fernández, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4435-4443.

- [39] D. Fernández, M. I. García-Seijo, A. Castineiras, M. E. García Fernández, *Dalton Trans.* **2004**, 2526-2533.
- [40] R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1550-1554.
- [41] I. MacLeod, L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir, D. W. A. Sharp, R. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, C7-C10.
- [42] S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1095-1100.
- [43] S. O. Grim, R. C. Barth, J. D. Mitchell, J. del Gaudio, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1776-1779.
- [44] T. P. Rieckborn, E. Huber, E. Karakoc, M. H. Prosenc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4757-4761.
- [45] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1707-1710.
- [46] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie* **2003**, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.
- [47] G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry* **2004**, Third Edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey.
- [48] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry* **2008**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [49] L. Gade, *Koordinationschemie* **1998**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [50] U. Bertholdt, E. Wenschuh, J. Reinhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 59-73.
- [51] J. J. Gambaro, W. H. Hohman, D. W. Meek, *Inorg. Chem* **1989**, *28*, 4154-4159.
- [52] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422.
- [53] T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 738-747.
- [54] G. G. Mather, A. Pidcock, G. J. N. Rapsey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2095-2099.
- [55] P. G. Waddell, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8620-8625.
- [56] G. Annibale, P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 303-306.
- [57] G. Annibale, P. Bergamini, M. Cattabriga, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 25-32.

- [58] L. Rigamonti, C. Manassero, M. Rusconi, M. Manassero, A. Pasini, *Dalton Trans.* **2009**, 1206-1213.
- [59] P. S. Braterman, R. J. Cross, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, G. B. Young, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, C40-C42.
- [60] M. I. García-Seijo, A. Habtemariam, P. S. Murdoch, R. O. Gould, M. E. García-Fernández, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *335*, 52-60.
- [61] M. M. T. Khan, E. R. Rao, *Polyhedron* **1988**, *7*, 29-36.
- [62] A.-W. Xu, Y.-P. Cai, C.-Y. Su, H.-K. Liu, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e262.
- [63] A. V. Rivera, D. Gómez C., E. R. De Gil, T. Suárez, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 277-279.
- [64] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093-1096.
- [65] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965.
- [66] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [67] G. Jia, S. D. Drouin, P. G. Jessop, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1993**, *12*, 906-916.
- [68] N. Bampos, L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4084-4088.
- [69] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 145-152.
- [70] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1155-1158.
- [71] F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, B. F. Straub, M. A. O. Volland, P. Hofmann, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 540-550.
- [72] F. Mani, P. Stoppioni, *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, *16*, 177-179.
- [73] P. Stoppioni, R. Morassi, F. Zanobini, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *52*, 101-106.
- [74] R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891-1892.
- [75] S. Bischoff, A. Weigt, H. Mießner, B. Lücke, *J. Mol. Catal.* **1996**, *107*, 339-346.
- [76] S. Mecking, W. Keim, *Organometallics* **1996**, *15*, 2650-2656.

- [77] N. Oberbeckmann-Winter, X. Morise, P. Braunstein, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1391-1403.
- [78] D. E. Berry, J. Browning, K. R. Dixon, R. W. Hiltz, A. Pidcock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1479-1487.
- [79] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.
- [80] A. Friedrich, M. Drees, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17552-17553 (und hier zitierte Literaturstellen).
- [81] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 922-924.
- [82] M. M. T: Khan, E. R. Rao, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1727-1735.
- [83] J. Pasel, R. Peters, M. Specht, *Forschungsverbund Sonnenenergie* **2000**, 46-53.
- [84] J.-P. Lange, *Catal. Today* **2001**, *64*, 3-8.
- [85] K. M. McGrath, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10*, 1063-1080.
- [86] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, *47*, 249-259.
- [87] G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, S. Frohlich, M. J. Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S. Inaba, W. M. Ip, K. Lammertsma, G. Salem, D. C. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2143-2149.
- [88] C. D. Chang, W. H. Lang, Mobil Oil Company, *US Patent 4025575* **1977**.
- [89] P. D. Caesar, R. A. Morrison, Mobil Oil Company, *US Patent 4083889* **1978**.
- [90] C. S. Lee, G. E. Stead, Mobil Oil Company, *US Patent 4665268* **1987**.
- [91] S. K. Marsh, H. Owen, B. S. Wright, Mobil Oil Company, *US Patent 4788369* **1988**.
- [92] M. M. Yung, W. S. Jablonski, K. A. Magrini-Bair, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1874-1887.
- [93] M. Berggren, *Methanol and Derivatives Analysis* **2010**, Methanol Market Services Asia Pte Ltd.
- [94] A. Mittasch, M. Pier, BASF, *US Patent 1569775* **1926**.
- [95] D. H. Bolton, *Chemie-Ing.-Techn.* **1969**, *41*, 129-134.

- [96] Y. B. Kagan, L. G. Liberov, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, G. I. Lin, A. Y. Rozovskii, A. N. Bashkirov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1975**, 221, 1093-1095 (translated).
- [97] Y. B. Kagan, A. Y. Rozovskii, L. G. Liberov, E. V. Slivinskii, G. I. Lin, S. M. Loktev, A. N. Bashkirov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1975**, 224, 1081-1084 (translated).
- [98] G. C. Chinchon, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 333-338.
- [99] G. C. Chinchon, M. S. Spencer, K. C. Waugh, D. A. Whan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 2193-2212.
- [100] S. Kinnaird, G. Webb, G. C. Chinchon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 3399-3413.
- [101] S. Kinnaird, G. Webb, G. C. Chinchon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 2135-2145.
- [102] D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7109-7110.
- [103] D. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, 1, 197-204.
- [104] U. Pidun, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 522-540.
- [105] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 269-270.
- [106] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1690-1691.
- [107] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2716-2724.
- [108] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 121-127.
- [109] P. J. Fagan, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6959-6962.
- [110] D. A. Katahira, K. G. Moloy, T. J. Marks, *Organometallics* **1982**, 1, 1723-1726.
- [111] K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7051-7064.
- [112] B. B. Wayland, B. A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 700-701.
- [113] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 302-303.

- [114] S. L. Van Voorhees, B. B. Wayland, *Organometallics* **1985**, *4*, 1887-1888.
- [115] H. W. Bosch, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 900-901.
- [116] M. D. Farnos, B. A. Woods, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3659-3663.
- [117] S. Sarkar, S. Li, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13569-13571.
- [118] R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4333-4335.
- [119] B. B. Wayland, A. E. Sherry, G. Poszmik, A. G. Bunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1673-1681.
- [120] A. G. Bunn, M. Wei, B. B. Wayland, *Organometallics* **1994**, *13*, 3390-3392.
- [121] D. J. Anderson, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5378-5379.
- [122] M. Wei, B. B. Wayland, *Organometallics* **1996**, *15*, 4681-4683.
- [123] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11874-11875.
- [124] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 4499-4516.
- [125] D. Mahajan, R. S. Sapienza, W. A. Slegeir, T. E. O'Hare, *US Patent 4935395* **1990**.
- [126] D. Mahajan, R. S. Sapienza, W. A. Slegeir, T. E. O'Hare, *US Patent 4992480*, **1991**.
- [127] D. Mahajan, V. Krisdhasima, R. D. Sproull, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 848-853.
- [128] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry* **1985**, JOHN WILEY & SONS, New York.
- [129] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450-6452.
- [130] D. F. Christian, H. C. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, C9-C12.
- [131] D. F. Christian, H. C. Clark, R. F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 209-225.
- [132] M. W. Day, *Private Communication* **2009**, CCDC 247758.

- [133] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211-214.
- [134] H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7224-7236.
- [135] M. J. Church, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3074-3078.
- [136] T. J. Attig, H. C. Clark, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3466-3470.
- [137] R. G. Goel, W. O. Ogini, R. C. Srivastava, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1627-1632.
- [138] R. G. Goel, R. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 303-310.
- [139] V. D. Chinakov, G. N. Il'inich, V. N. Zudin, V. A. Likholobov, V. M. Nekipelov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 421-425.
- [140] M. Crespo, J. Sales, X. Solans, M. F. Altaba, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1617-1622.
- [141] P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti, M. Pasquali, S. Quagliarini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3617-3618.
- [142] S. Crementieri, P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti, M. Pasquali, *Organometallics* **2002**, *21*, 2575-2577.
- [143] S. Reinartz, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2002**, *21*, 247-249.
- [144] L. Schwartsburd, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2007**, *26*, 2931-2936.
- [145] D. Vuzman, E. Poverenov, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 5692-5700.
- [146] S. Aizawa, T. Sano, Y. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3638-3642.
- [147] S. Aizawa, S. Funahashi, *Anal. Sci.* **1996**, *12*, 27-30.
- [148] M. N. Ackermann, R. K. Ajmera, H. E. Barnes, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* **1999**, *18*, 787-792.
- [149] S.-W. Lai, H.-W. Lam, W. Lu, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **2002**, *21*, 226-234.
- [150] T. M. Pappenfus, J. R. Burney, K. A. McGee, G. G. W. Lee, L. R. Jarvis, D. P. Ekerholm, M. Farah, L. I. Smith, L. M. Hinkle, K. R. Mann, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3214-3221.
- [151] Spectral Data Base for Organic Compounds (SDBS) des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- [152] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2003**, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [153] A. Miedaner, C. J. Curtis, S. A. Wander, P. A. Goodson, D. L. DuBois, *Organometallics* **1996**, *15*, 5185-5190.
- [154] D. Ramprasad, H. J. Yue, J. A. Marsella, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3151-3155.
- [155] A. B. Goel, S. Goel, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L53-L55.
- [156] E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209-310.
- [157] J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 1-38.
- [158] M. R. A. Blomberg, C. A. M. Karlsson, P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9341-9350.
- [159] C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci, A. Traversi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2293-2298.
- [160] M. Peter, M. Probst, P. Peringer, E. P. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, C29-C32.
- [161] I. Maak, *Synthese von und Untersuchungen an kationischen Nickel-Methyl-Komplexen* **2008**, Examensarbeit an der Universität Hamburg.
- [162] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1991**, *10*, 820-823.
- [163] M. Catellani, J. Halpern, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 566-568.
- [164] M. A. Bennett, A. Rokicki, *Organometallics* **1985**, *4*, 180-187.
- [165] M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. Rokicki, W. A. Wickramasinghe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7098-7105.
- [166] M. A. Bennett, H. Jin, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 249-256.
- [167] M. A. Bennett, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 1-20.
- [168] I. Torresan, R. A. Michelin, A. Marsella, A. Zanardo, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1991**, *10*, 623-631.
- [169] R. A. Michelin, M. Napoli, R. Ros, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 239-255.
- [170] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- [171] J. J. Romm, *Der Wasserstoff-Boom* **2006**, WILEY-VCH, Weinheim.

- [172] U.S. Department of Energy, *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles 2009* (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/current_technology.html).
- [173] D. Morton, D. J. Cole-Hamilton, I. D. Utuk, M. Paneque-Sosa, M. Lopez-Poveda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 489-495.
- [174] D. Wechsler, Y. Cui, D. Dean, B. Davis, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17195-17203.
- [175] J.-H. Shin, N. Jung, S. J. Yoo, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, T. H. Park, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3972-3974.
- [176] R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1885**, *18*, 2341-2344.
- [177] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170.
- [178] E. Müller, F. Müller, *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 493-497.
- [179] M. R. Columbia, A. M. Crabtree, P. A. Thiel, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 93-105.
- [180] J. R. Hyde, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* **2004**, 1482-1483.
- [181] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924-8934.
- [182] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **2001**, *414*, 345-352.
- [183] F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805-808.
- [184] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923-924.
- [185] S. H. Strauss, K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C59-C62.
- [186] R. S. Paonessa, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3529-3530.
- [187] Y. Gao, J. Kuncheria, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 2365-2366.
- [188] Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3212-3217.
- [189] A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8993-8996.
- [190] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962-3965.

- [191] Y. Himeda, *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018-2022.
- [192] D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2009**, *28*, 4133-4140.
- [193] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752-3760.
- [194] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtner, J. R. Noyes, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2517-2520.
- [195] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 3966-3968.
- [196] G. Laurenczy, C. Fellay, P. Dyson, *European Patent Application EP1918247A1* **2008**.
- [197] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4185-4187.
- [198] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751-758.
- [199] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391-2405.
- [200] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **2003**, 6th Edition, WILEY-VCH, Weinheim.
- [201] I. Omae, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 33-52.
- [202] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365-2387.
- [203] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975-2992.
- [204] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
- [205] D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10765-10780.
- [206] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487-498.
- [207] M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* **2010**, WILEY-VCH, Weinheim.
- [208] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863-864.
- [209] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117-5124.
- [210] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 623-624.
- [211] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257-266.

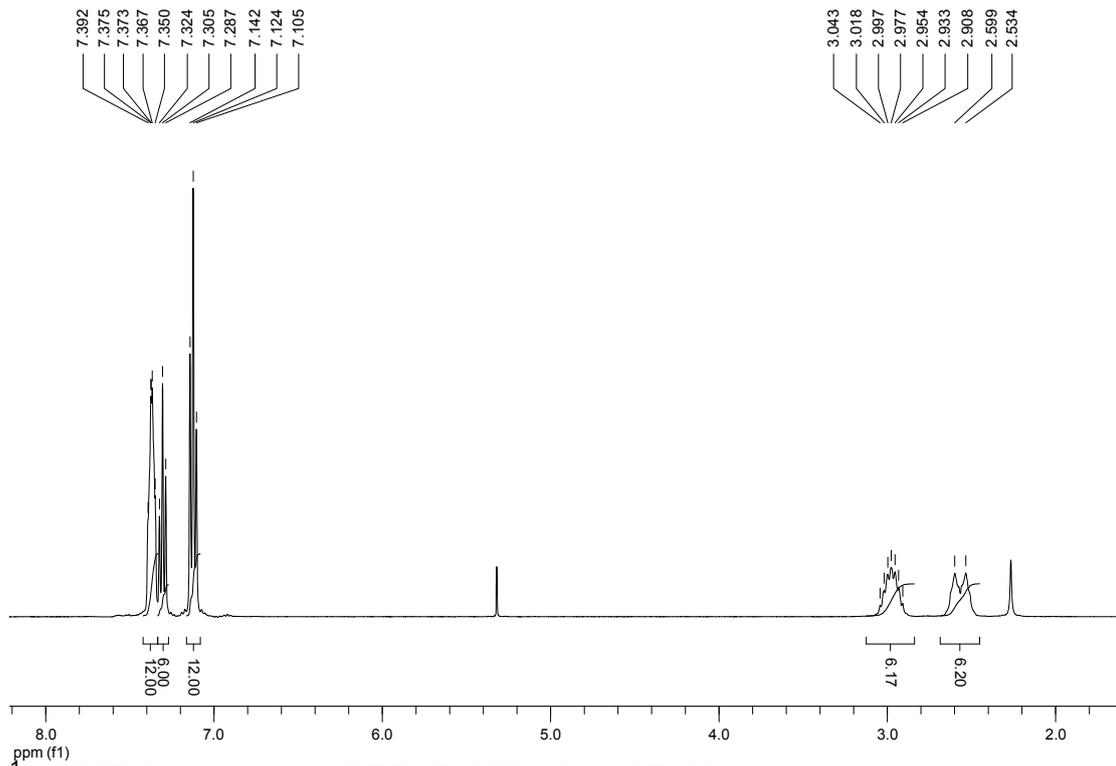
- [212] R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1479-1481.
- [213] F. Gaßner, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1465-1466.
- [214] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231-233.
- [215] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 344-355.
- [216] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168-14169.
- [217] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7963-7971.
- [218] K. Wagner, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 73-77.
- [219] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425-2442.
- [220] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259-272.
- [221] T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 781-783.
- [222] F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1905-1908.
- [223] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4432-4443.
- [224] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3867-3877.
- [225] M. Crespo, J. Sales, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 405-411.
- [226] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2006-2007*, 87TH Edition, Rubber Press, London New York.
- [227] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomikov, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 567-581.
- [228] M. M. T: Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 47-60.
- [229] D. Carmona, S. Chaloupka, J. Jans, R. Thouvenot, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 303-313.
- [230] R. Johansson, O. F. Wendt, *Organometallics* **2007**, 26, 2426-2430.
- [231] T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 716-722.
- [232] C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 985-987.

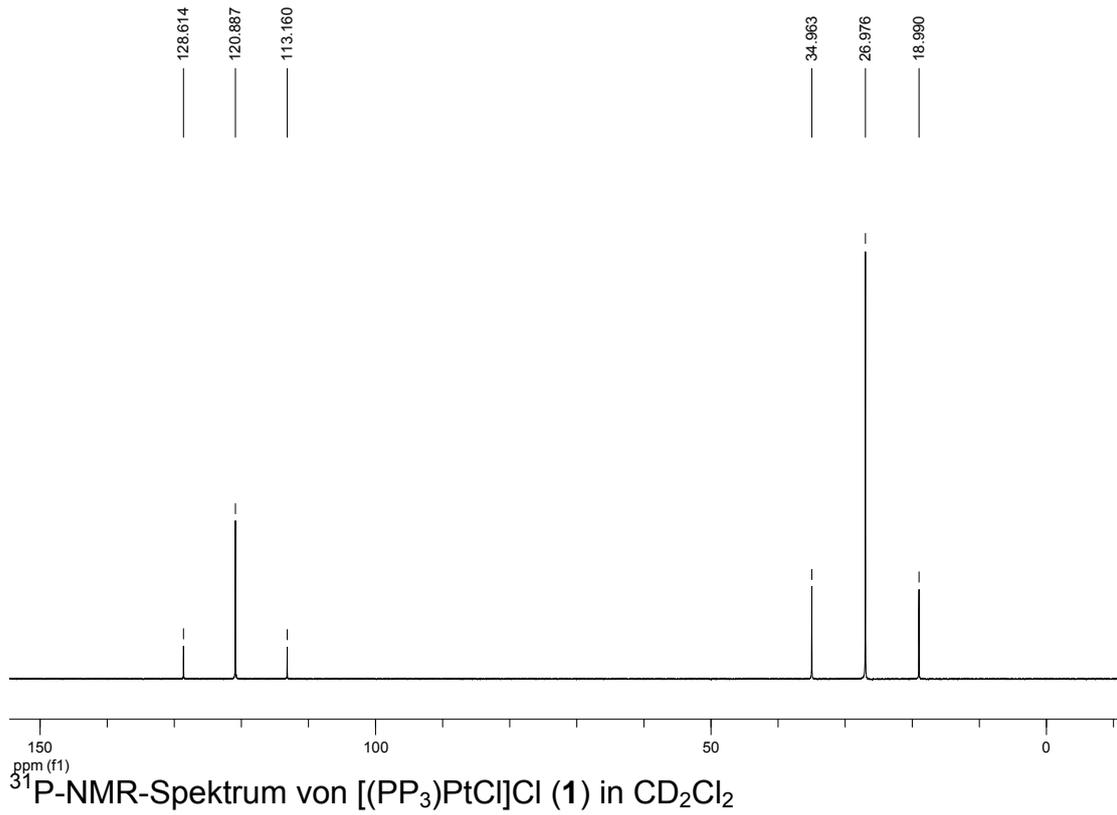
- [233] T. P. Rieckborn, E. Karakoc, H. Jin, M. H. Prosenc, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m57-m58.
- [234] H. Berke, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1837-1849.
- [235] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402.
- [236] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [237] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466-1478.
- [238] K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655-2657.
- [239] C. P. Casey, N. A. Strotman, S. E. Beetner, J. B. Johnson, D. C. Priebe, T. E. Vos, B. Khodavandi, I. A. Guzei, *Organometallics* **2006**, *25*, 1230-1235.
- [240] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816-5817.
- [241] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308.
- [242] H. S. Chu, C. P. Lau, K. Y. Wong, W. T. Wong, *Organometallics* **1998**, *17*, 2768-2777.
- [243] P. Nylén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *246*, 227-242.
- [244] L. D. Field, E. T. Lawrenz, W. J. Shaw, P. Turner, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5632-5638 (und hier zitierte Literaturstellen).
- [245] G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, C. D'Este, G. Pelizzi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1336-1349.
- [246] J. Schraml, M. Capka, V. Blechta, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 544-547.
- [247] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [248] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524-4529.
- [249] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062.
- [250] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [251] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822-8824.
- [252] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, *B34*, 7406.
- [253] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.

- [254] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141.
- [255] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3396-3402.
- [256] C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **1994**, 33, 449-454.

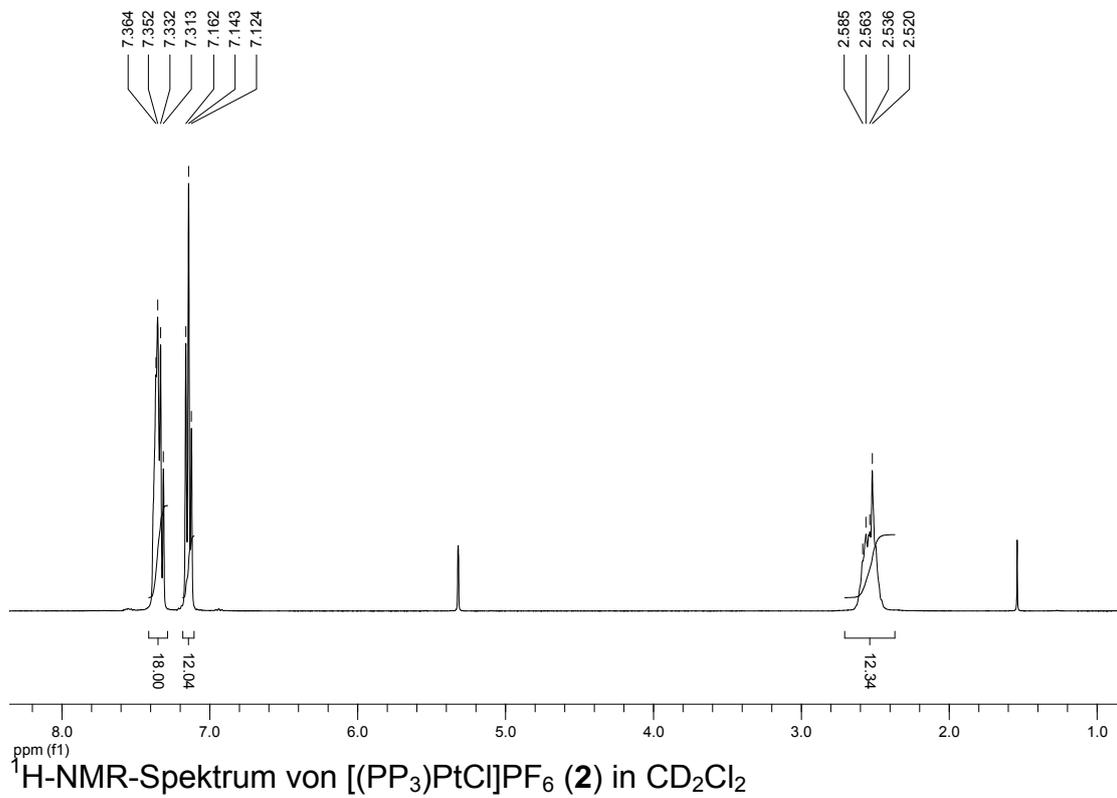
8 ANHANG

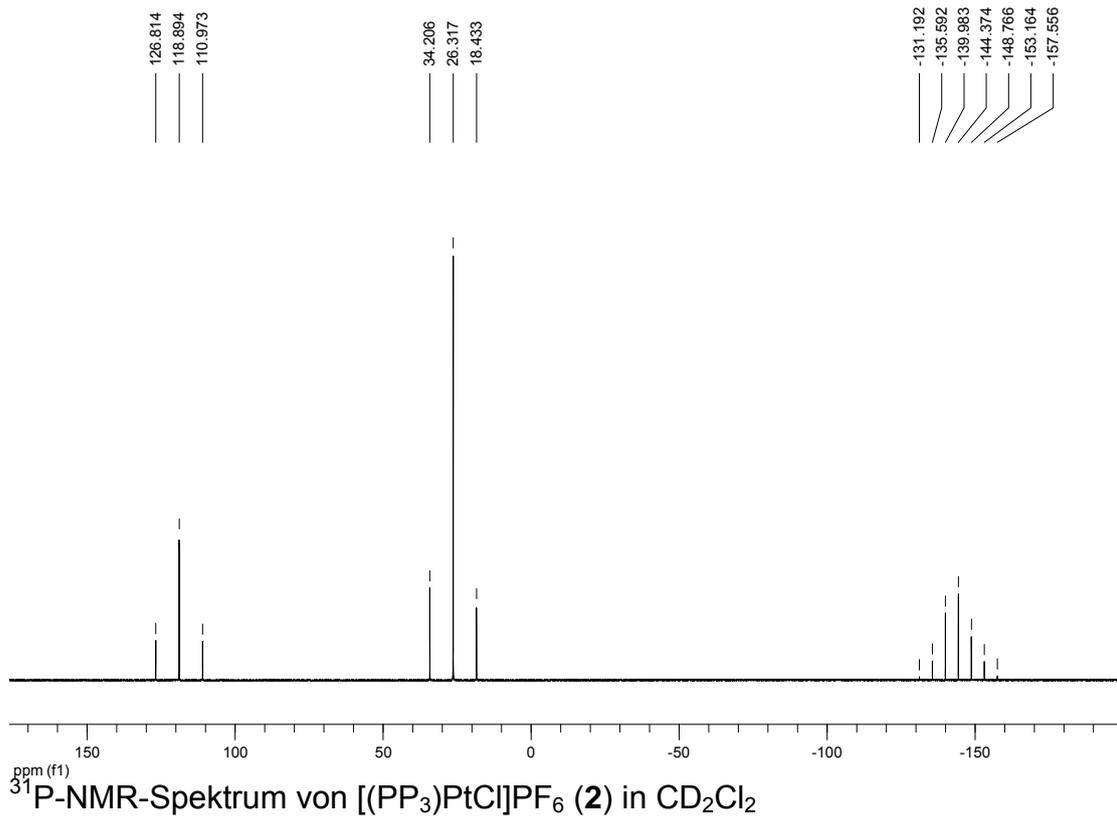
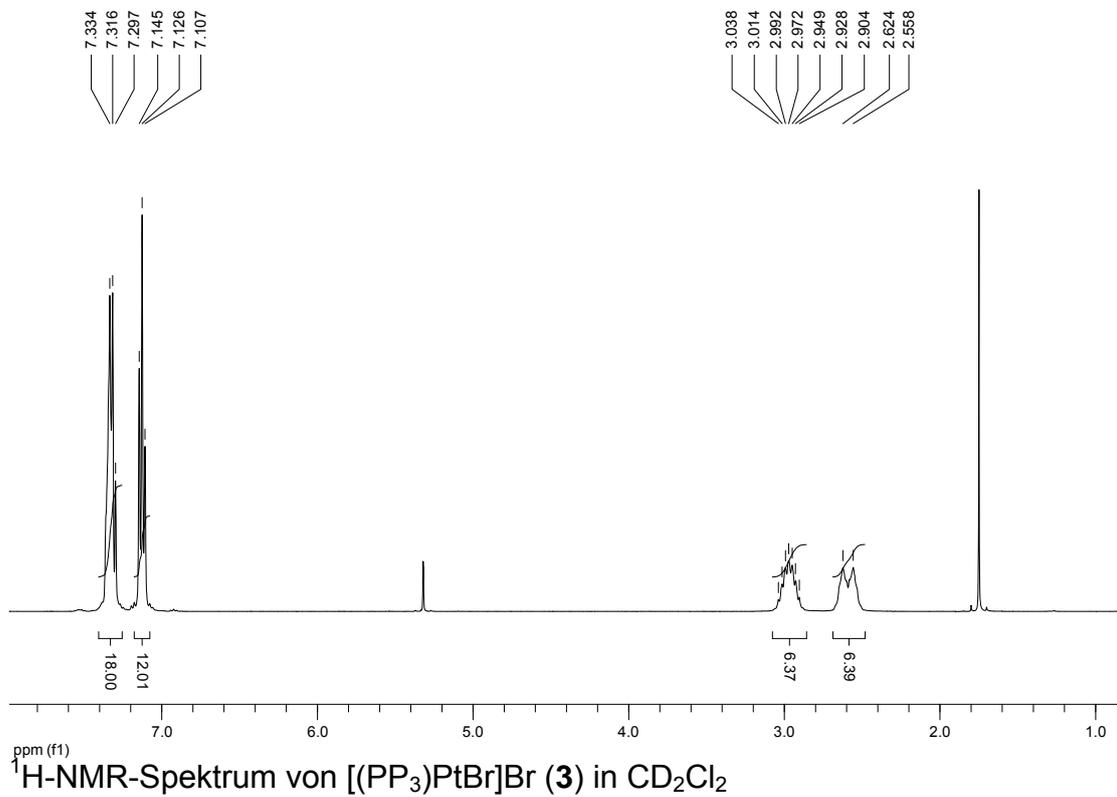
8.1 NMR-Spektren

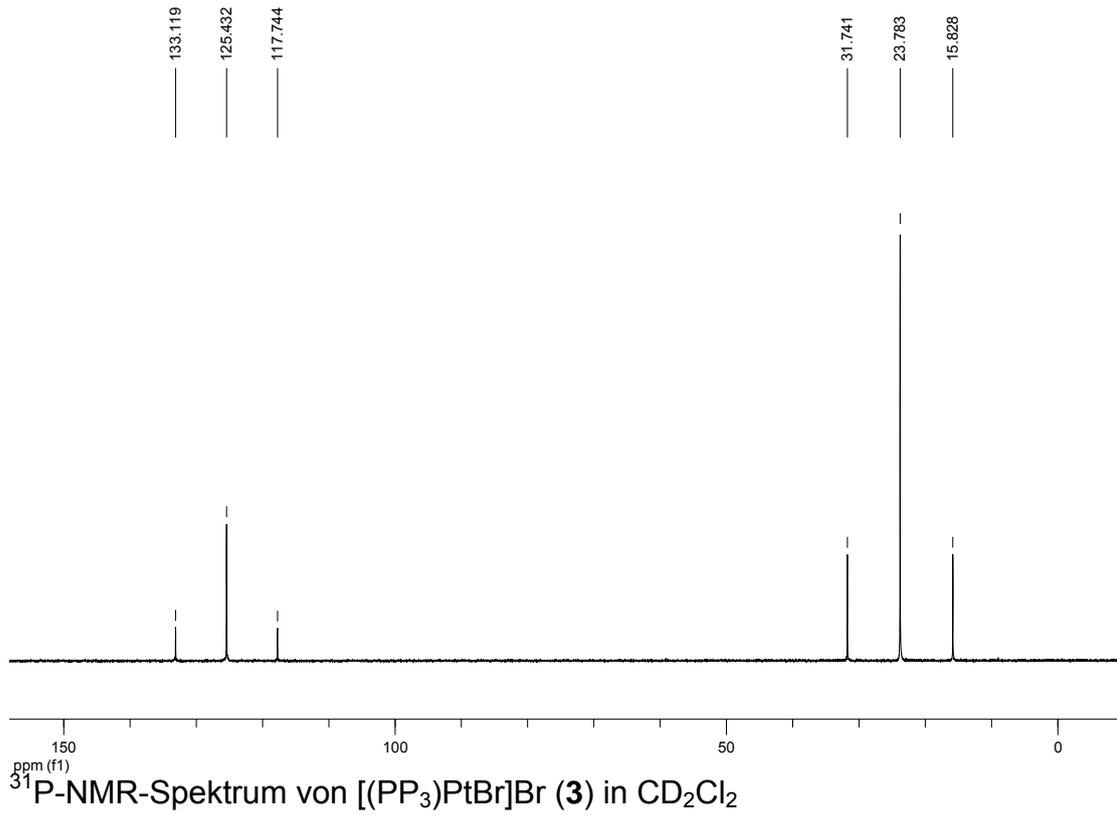
8.1.1 $[(PP_3)PtCl]Cl$, (1) 1H -NMR-Spektrum von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (1) in CD_2Cl_2



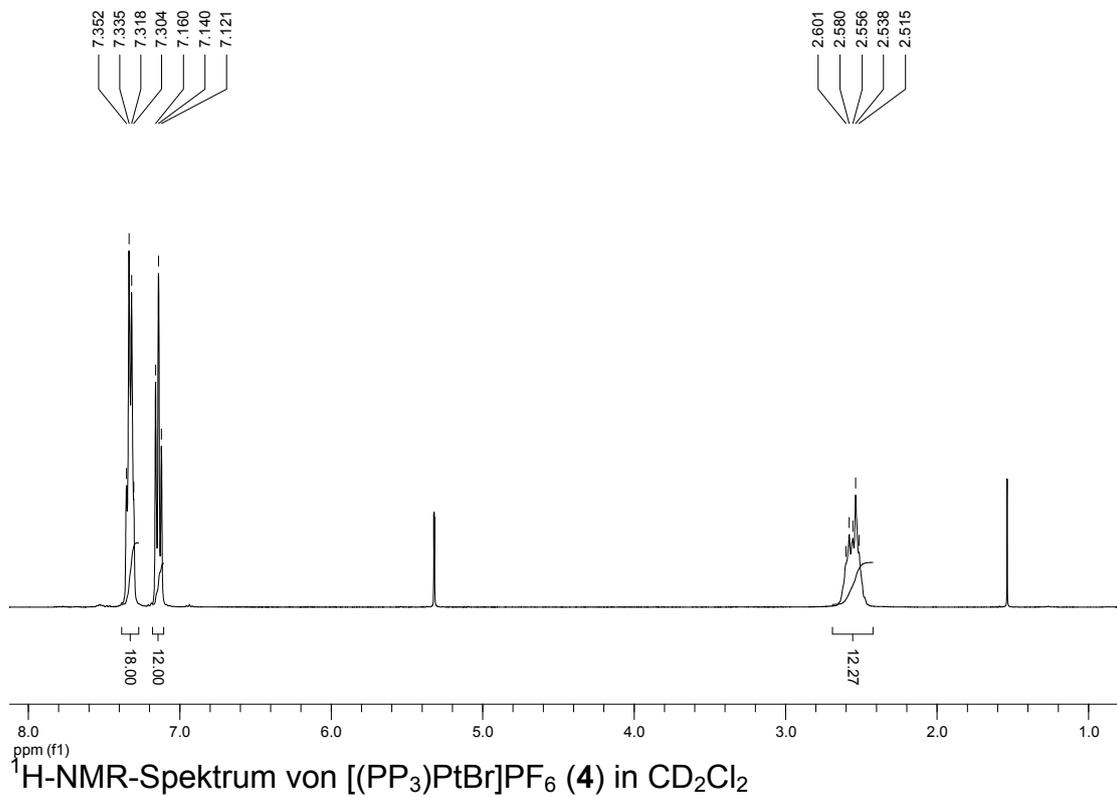
8.1.2 $[(\text{PP}_3)\text{PtCl}]\text{PF}_6$, (**2**)

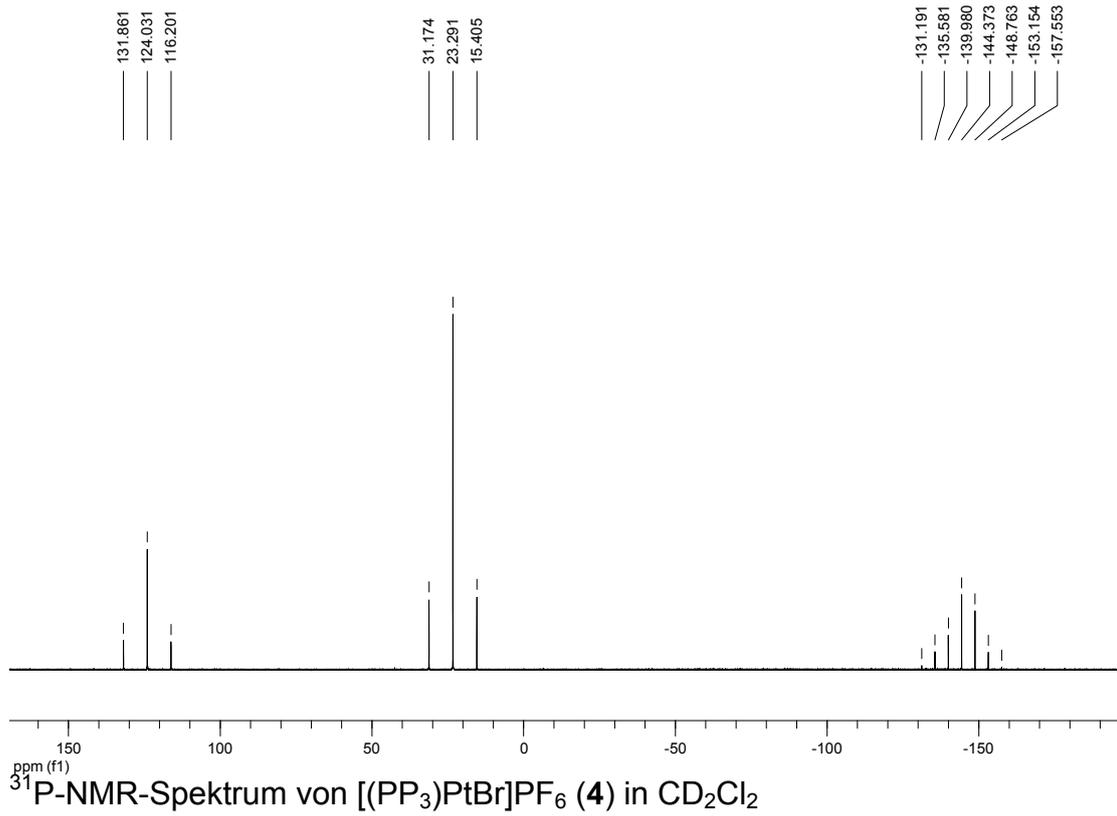
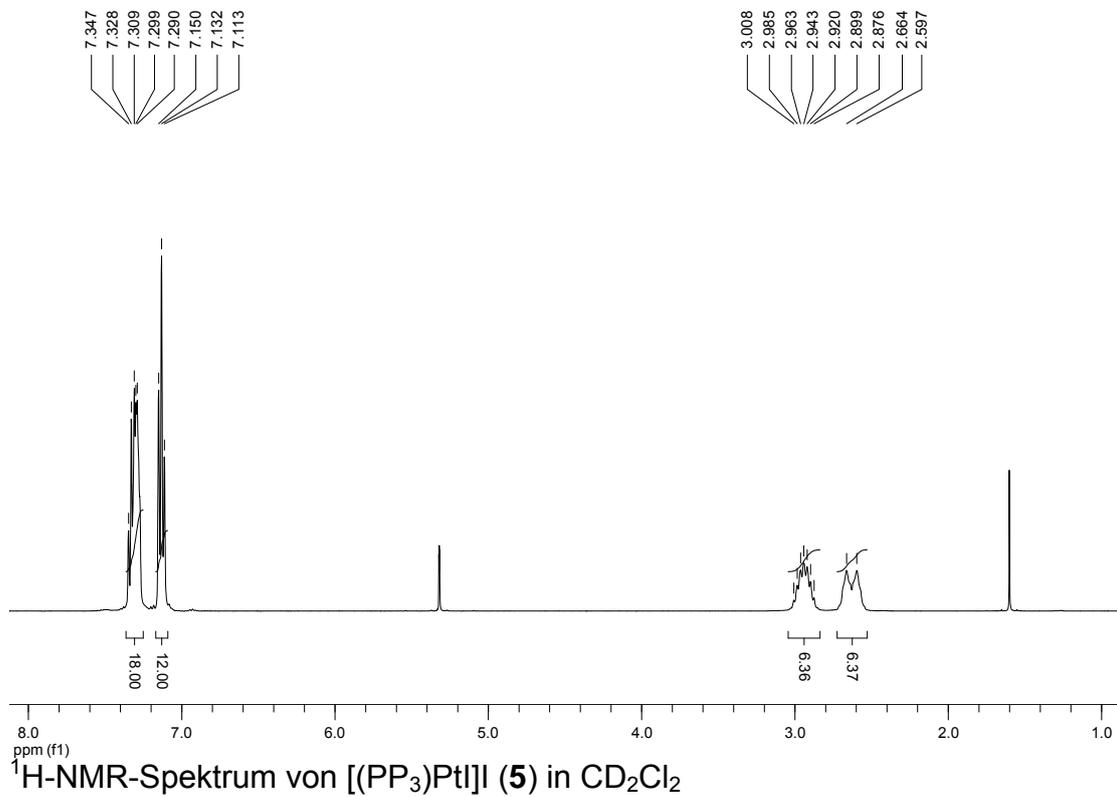


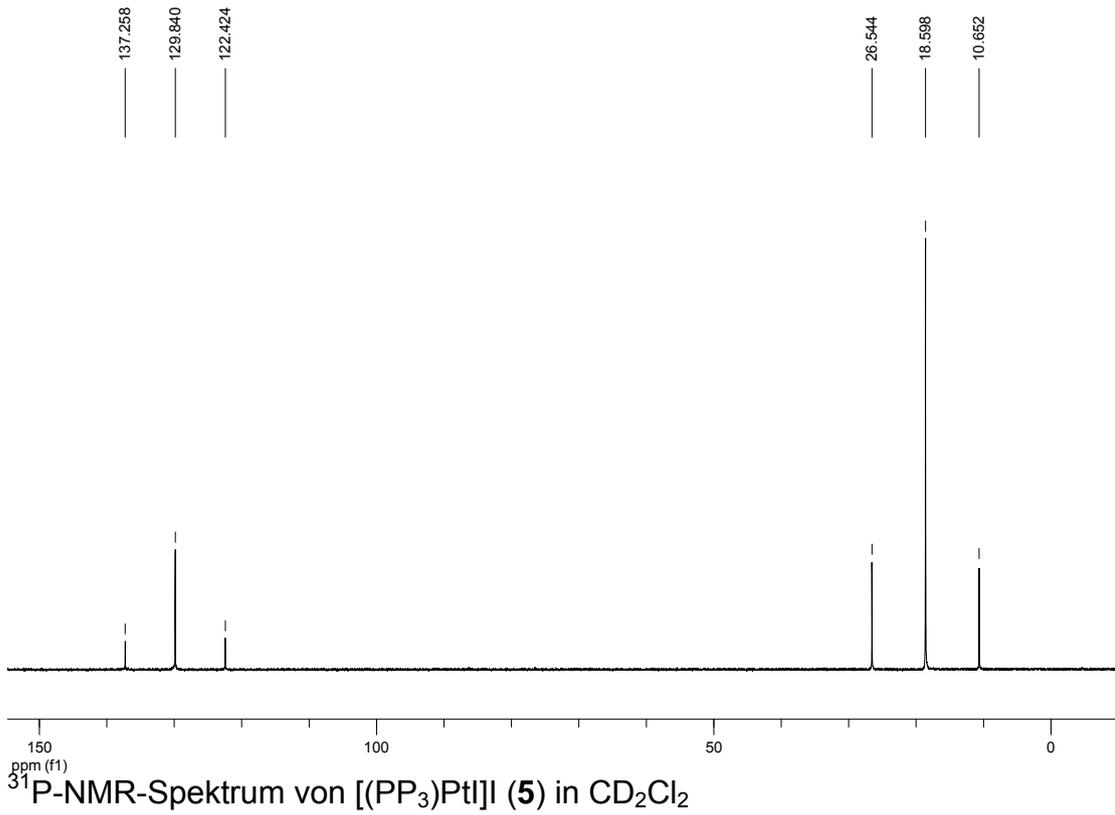
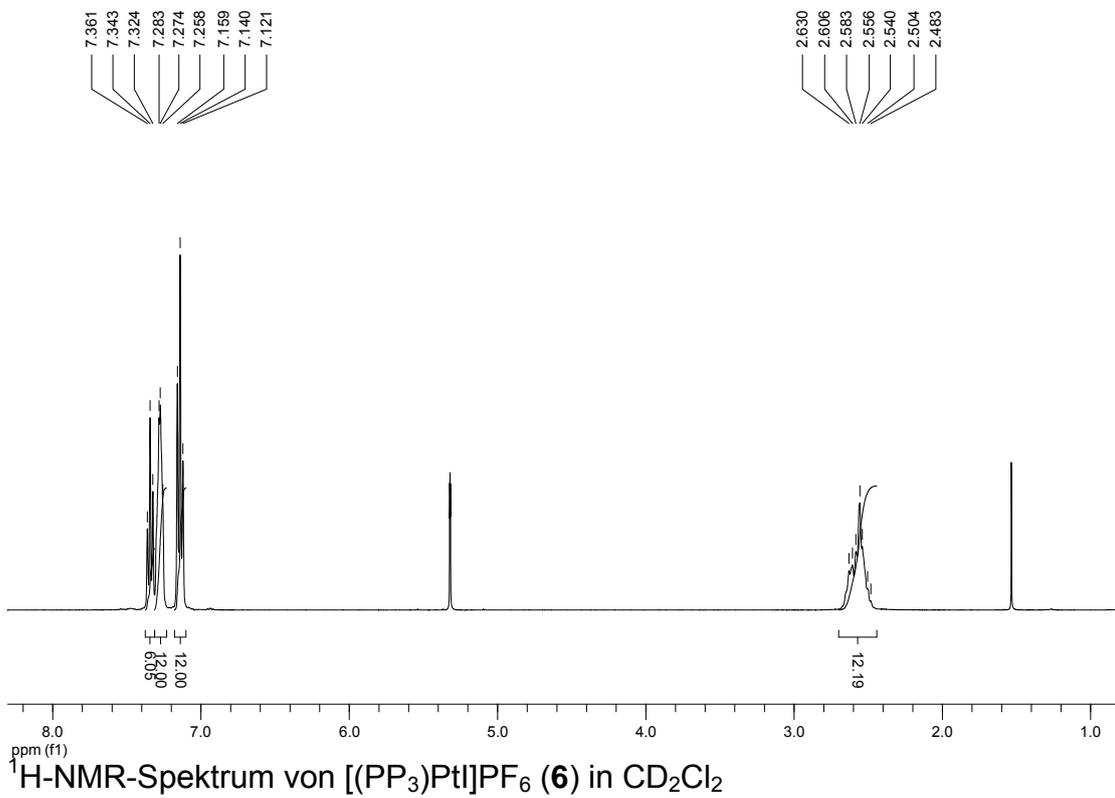
8.1.3 $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]\text{Br}$, (**3**)

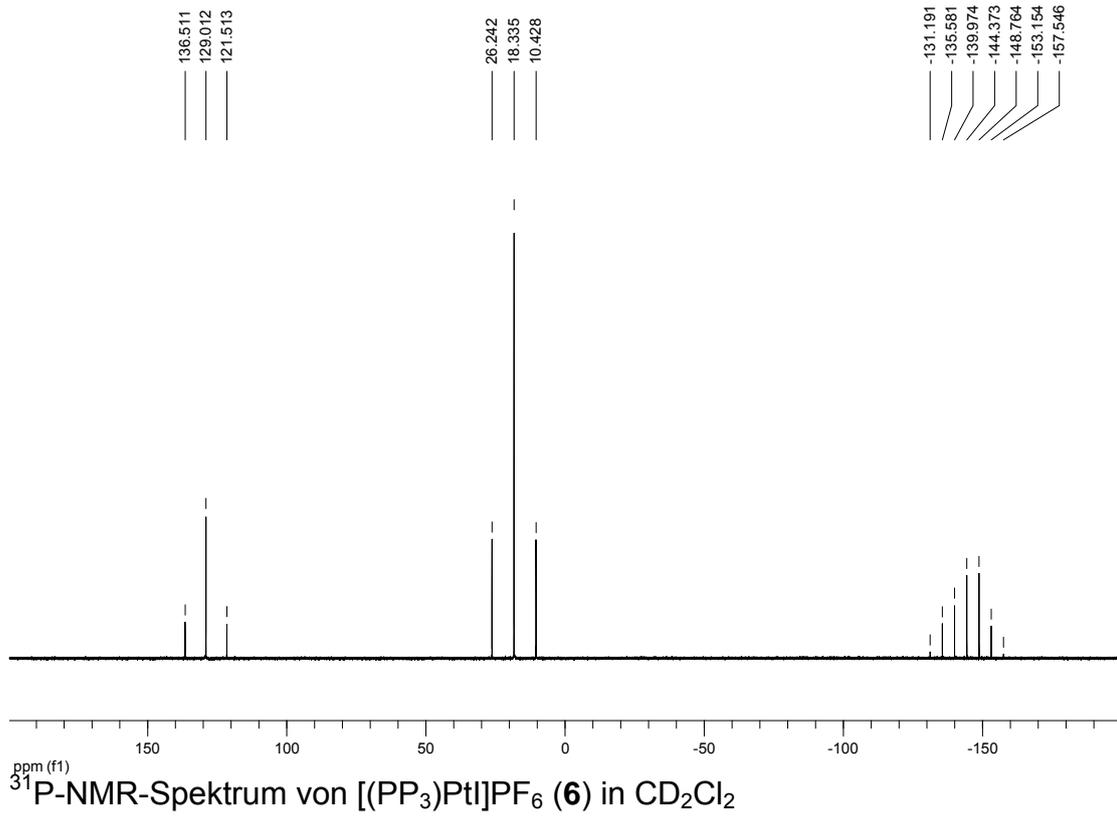
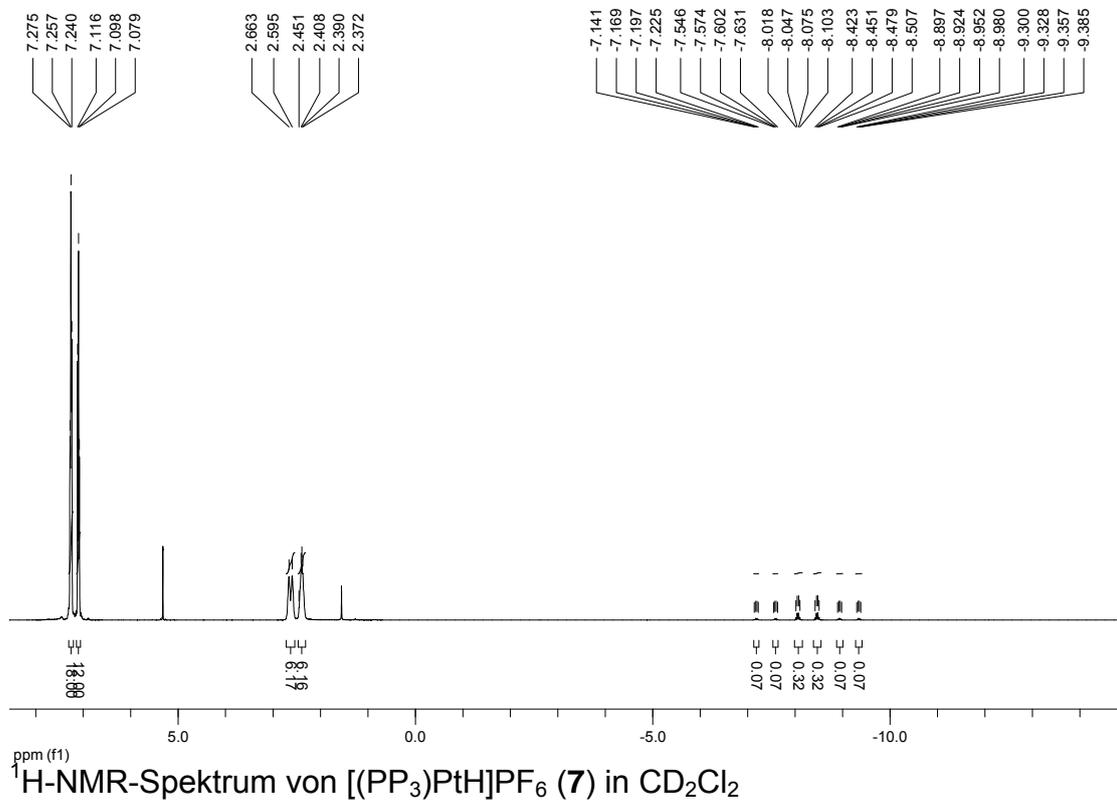


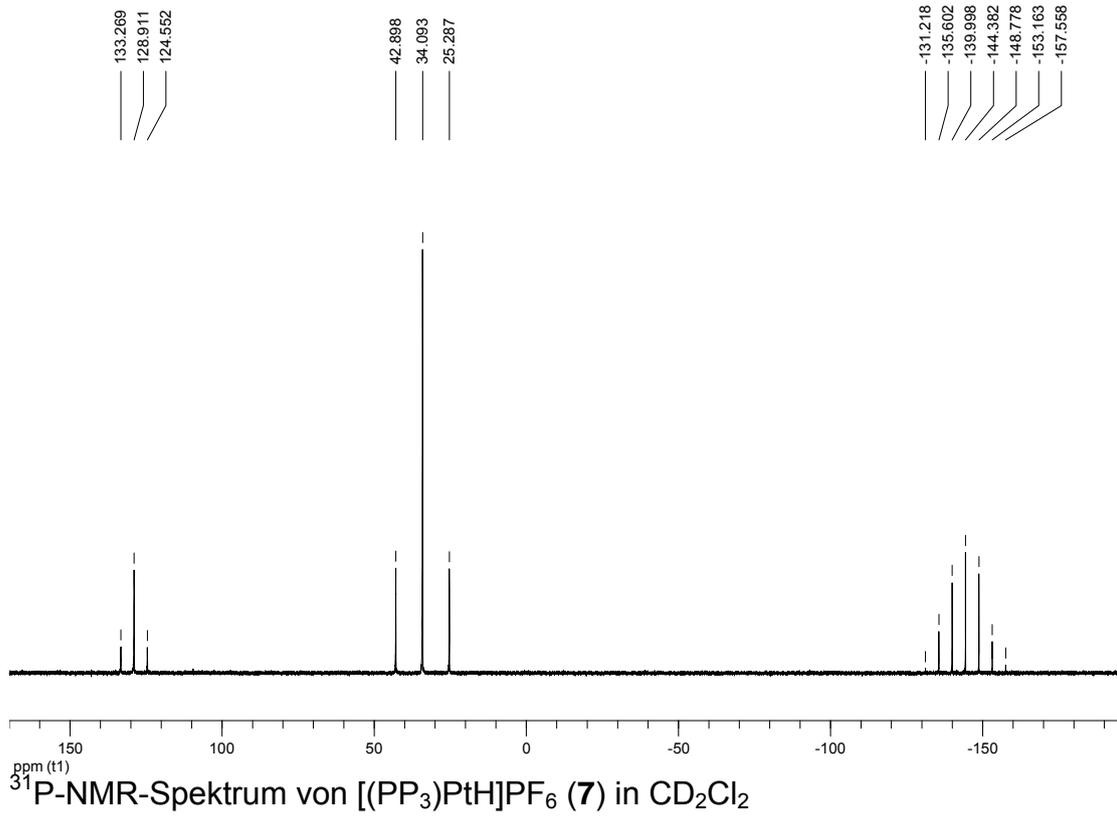
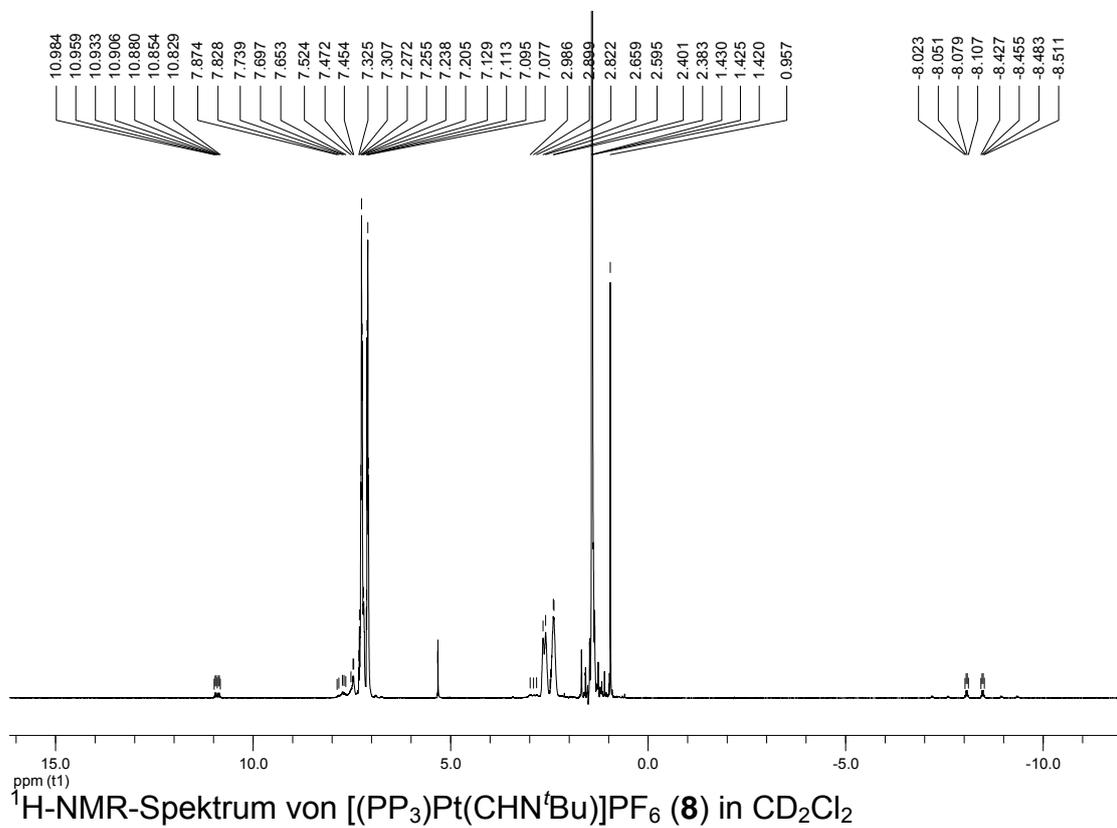
8.1.4 $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]\text{PF}_6$, (**4**)

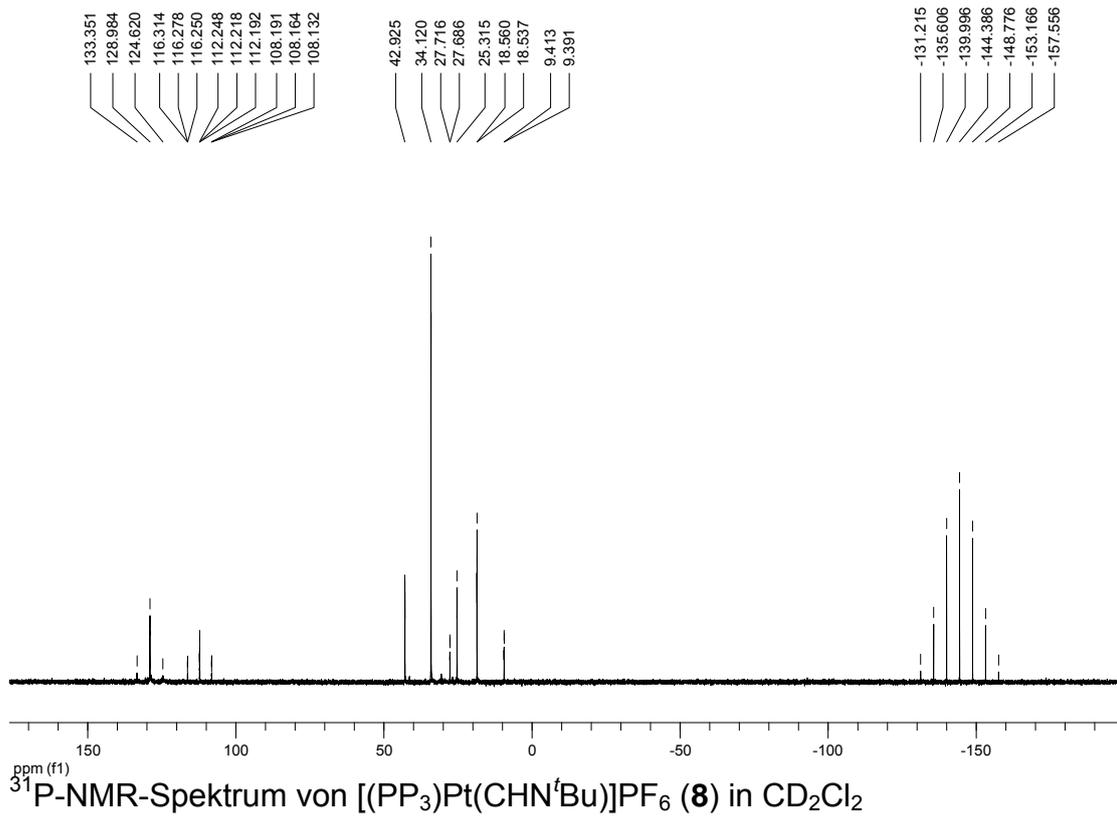


8.1.5 [(PP₃)PtI]I, (5)

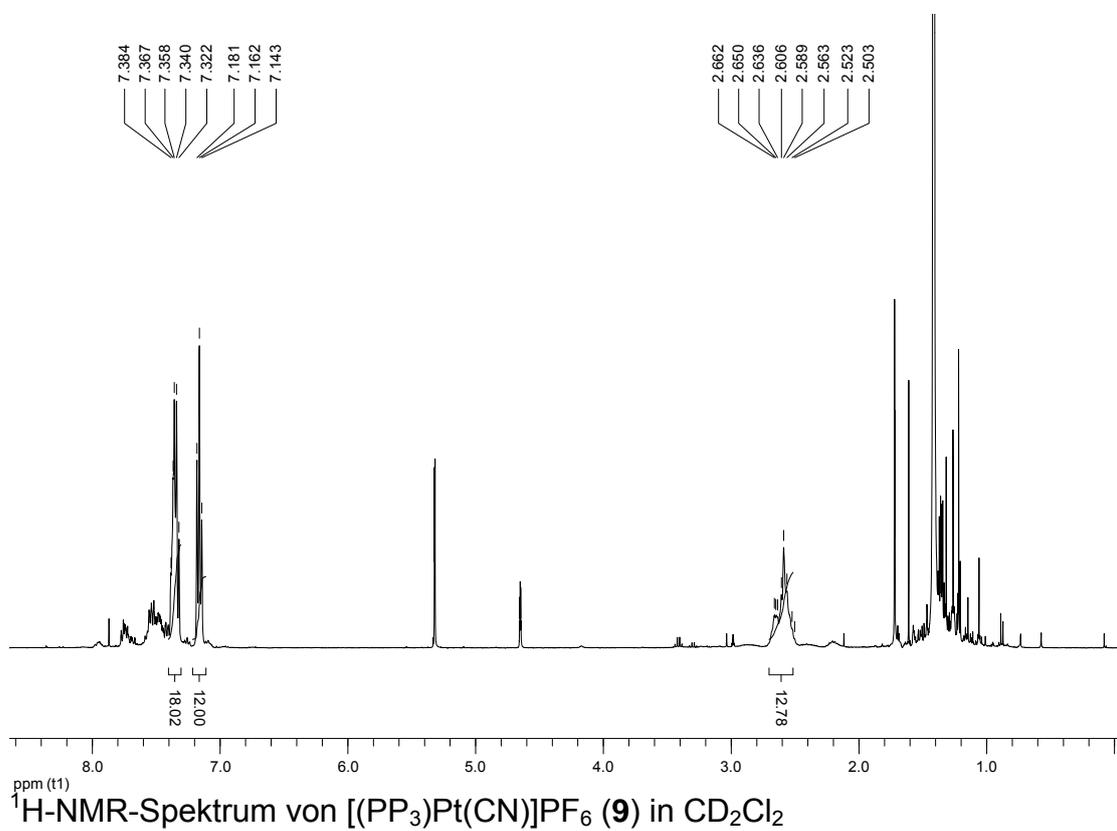
8.1.6 $[(\text{PP}_3)\text{PtI}]\text{PF}_6$, (**6**)

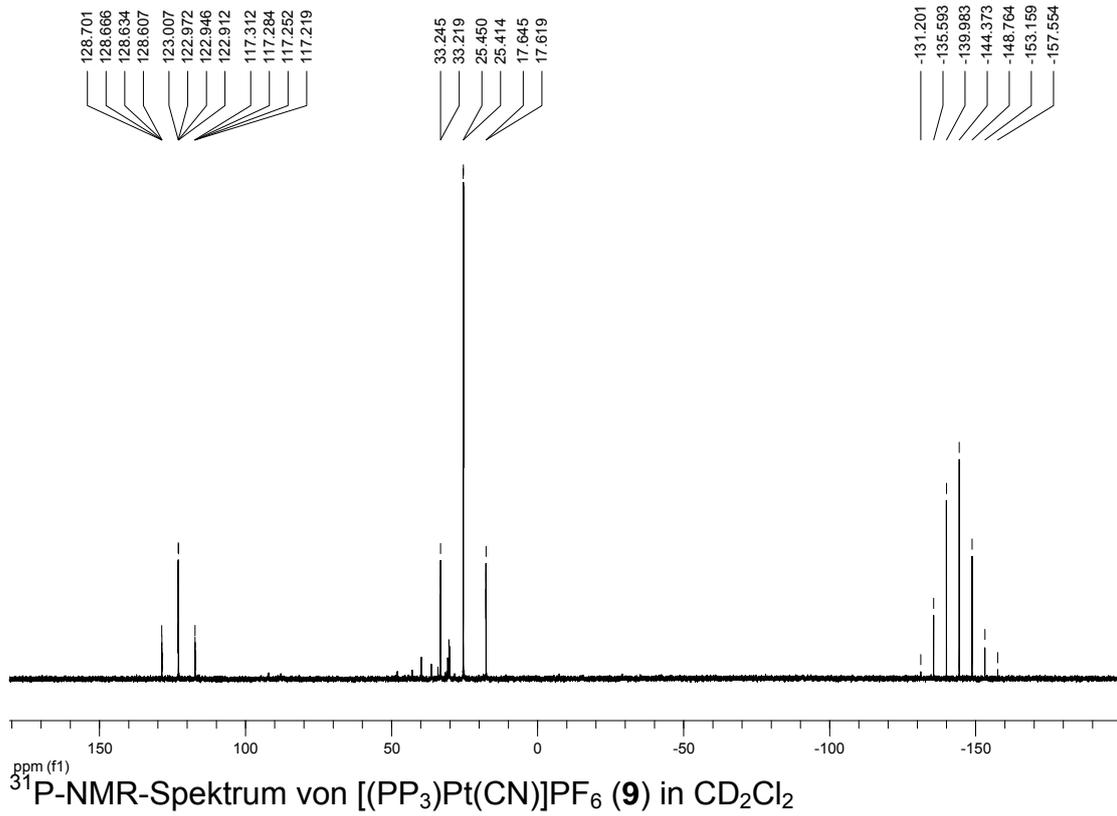
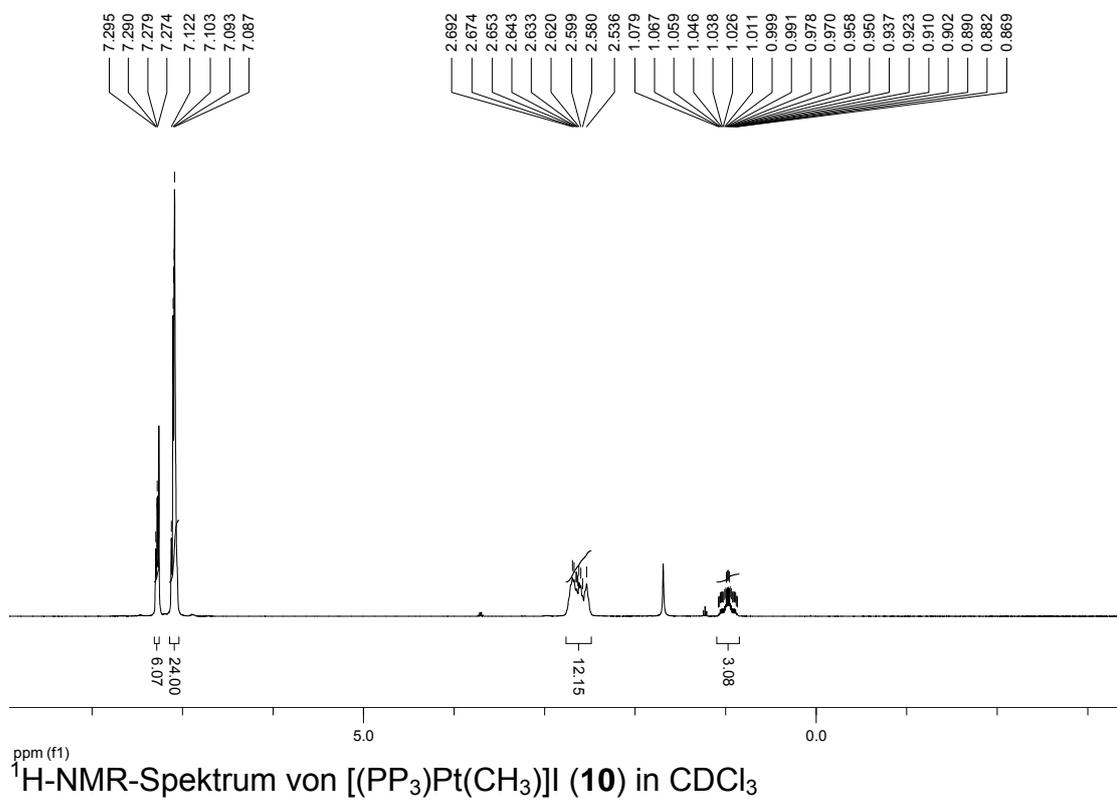
8.1.7 [(PP₃)PtH]PF₆, (**7**)

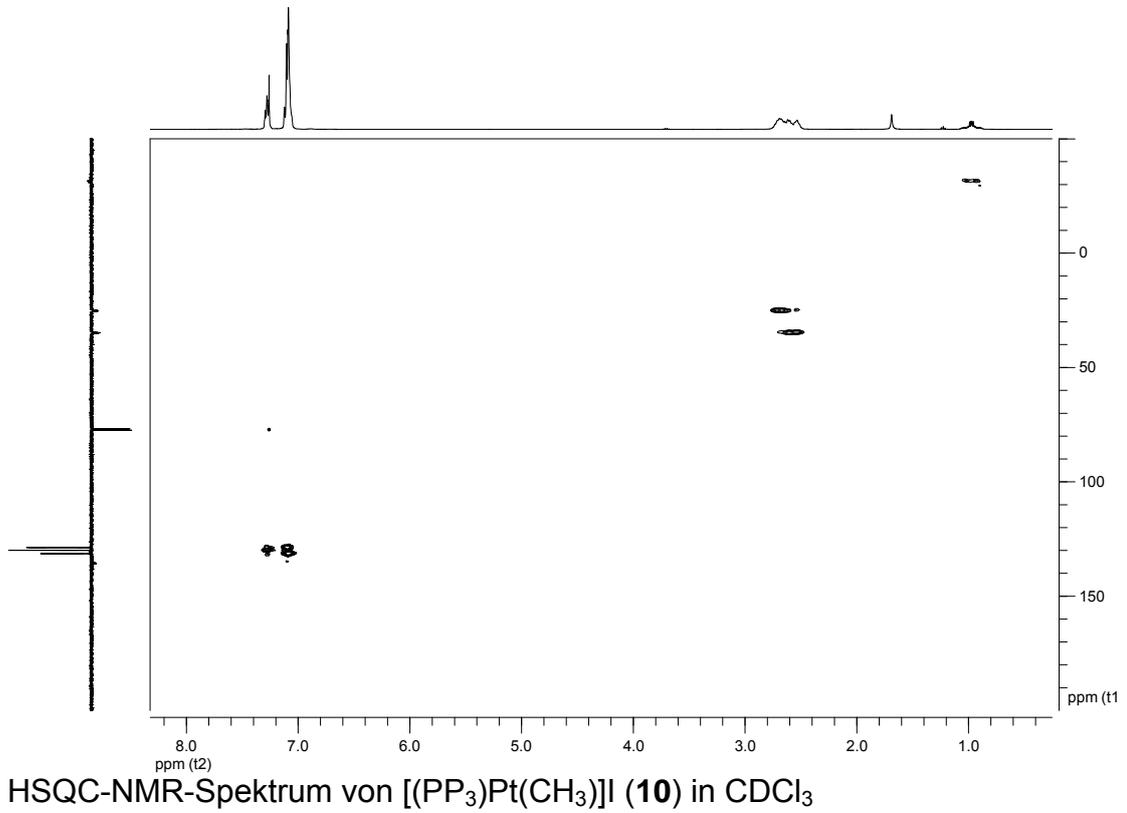
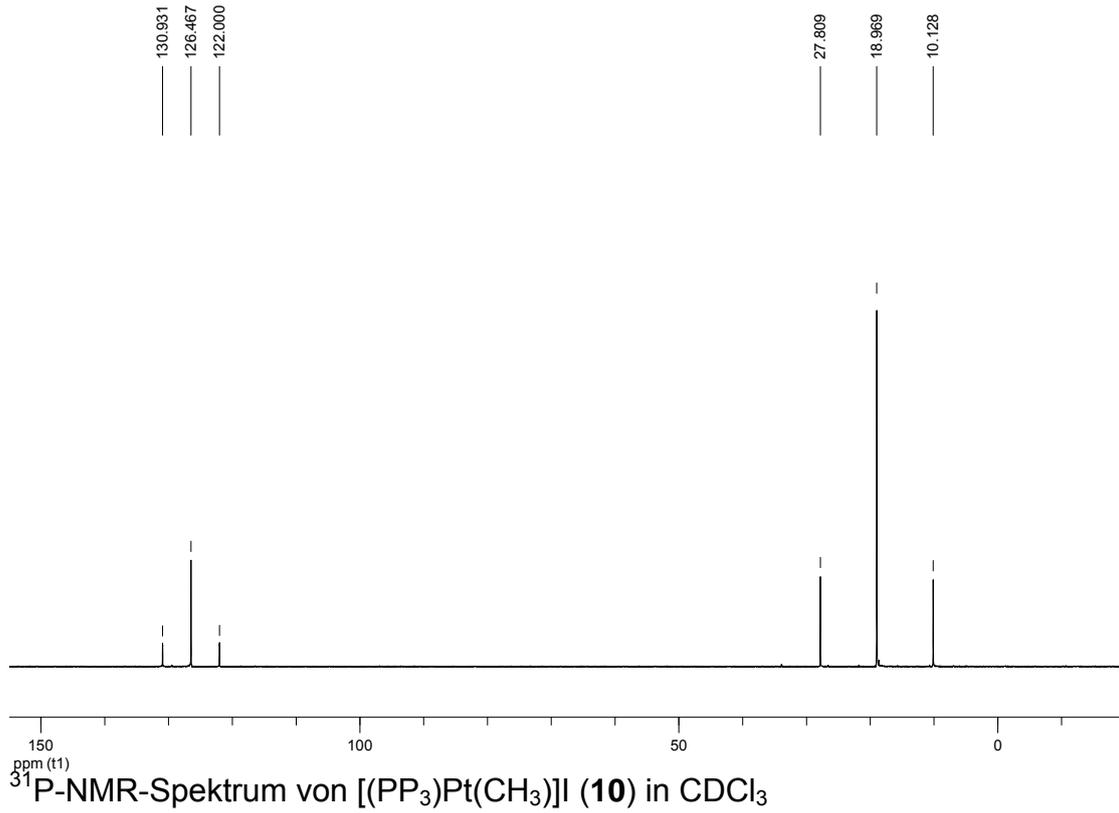
8.1.8 [(PP₃)Pt(CHN^tBu)]PF₆, (**8**)

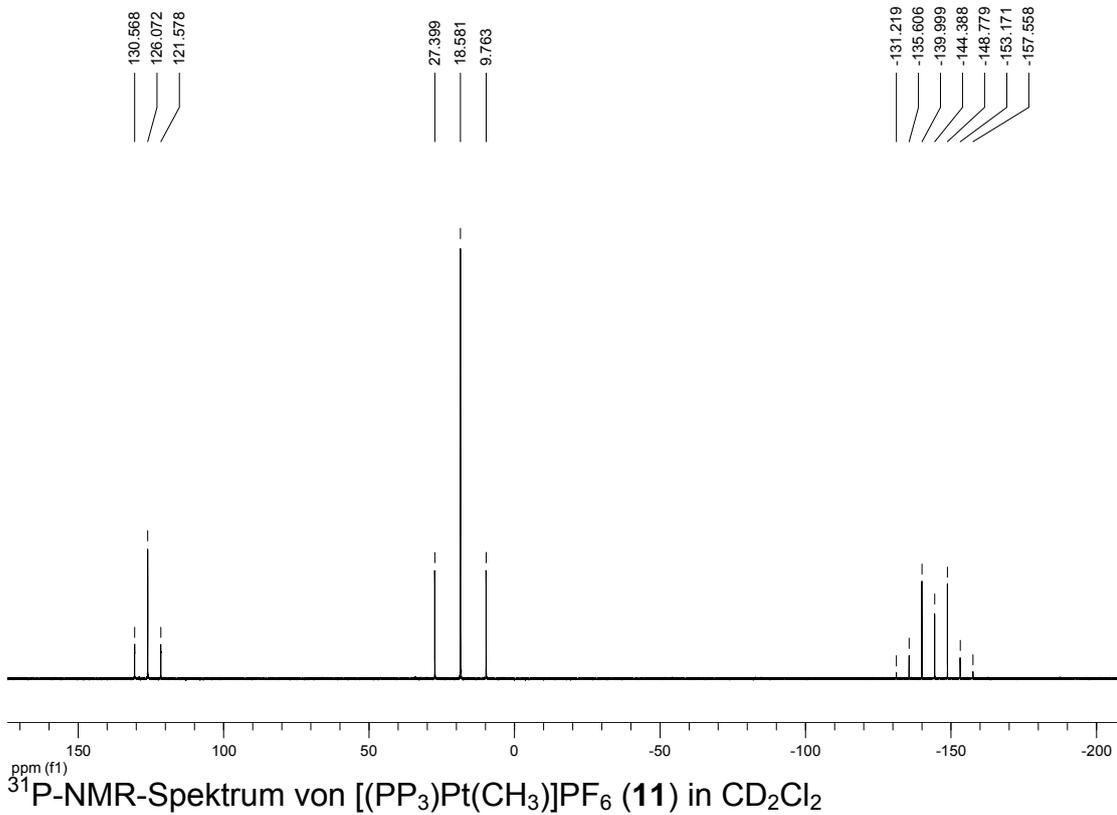
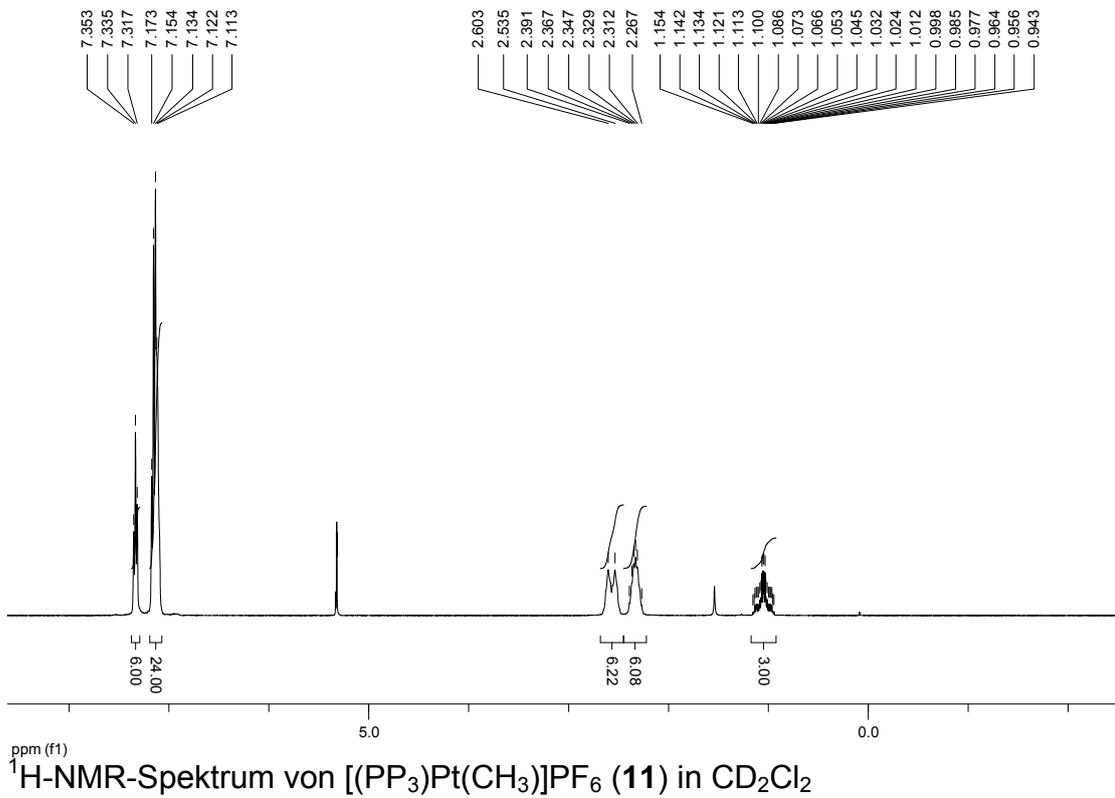


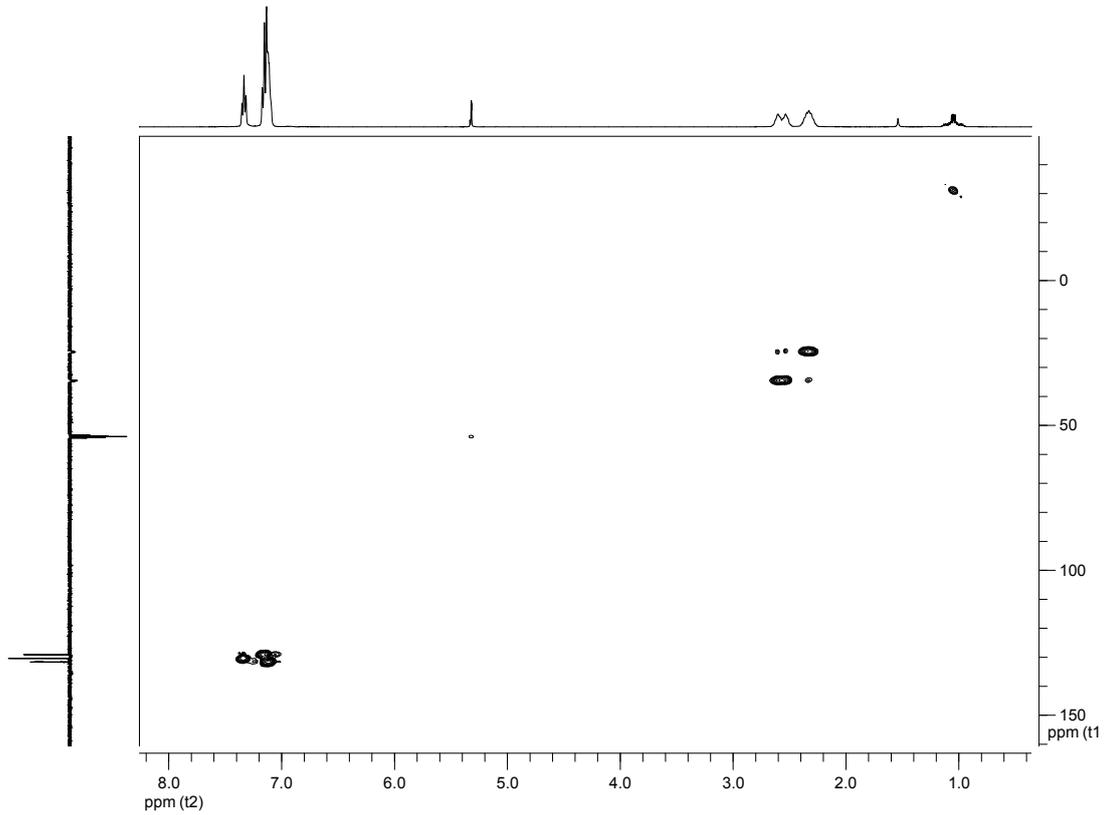
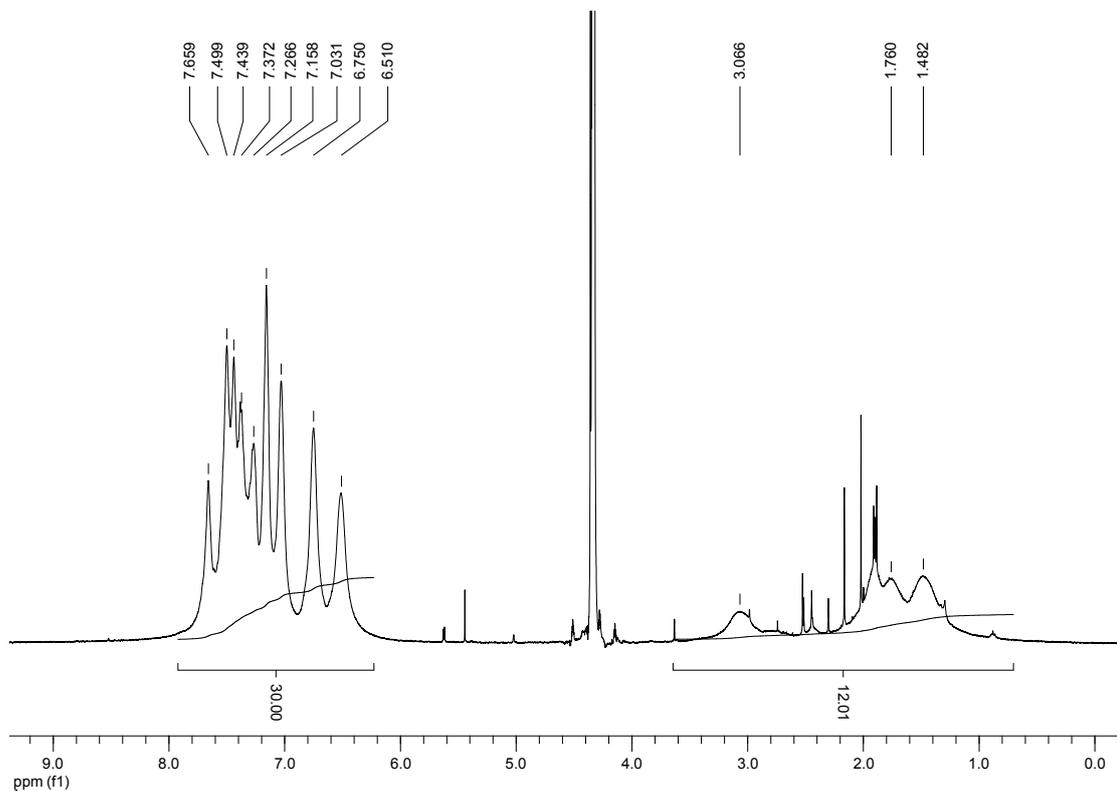
8.1.9 [(PP₃)Pt(CN)]PF₆, (**9**)

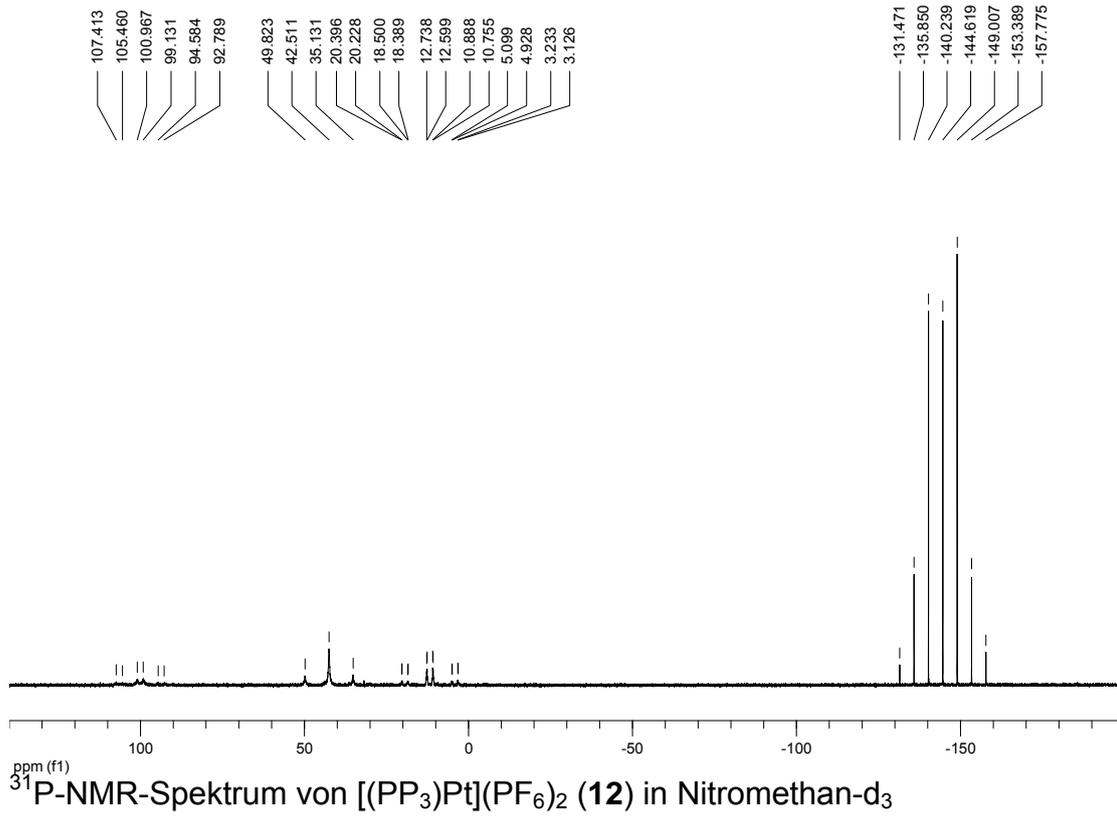
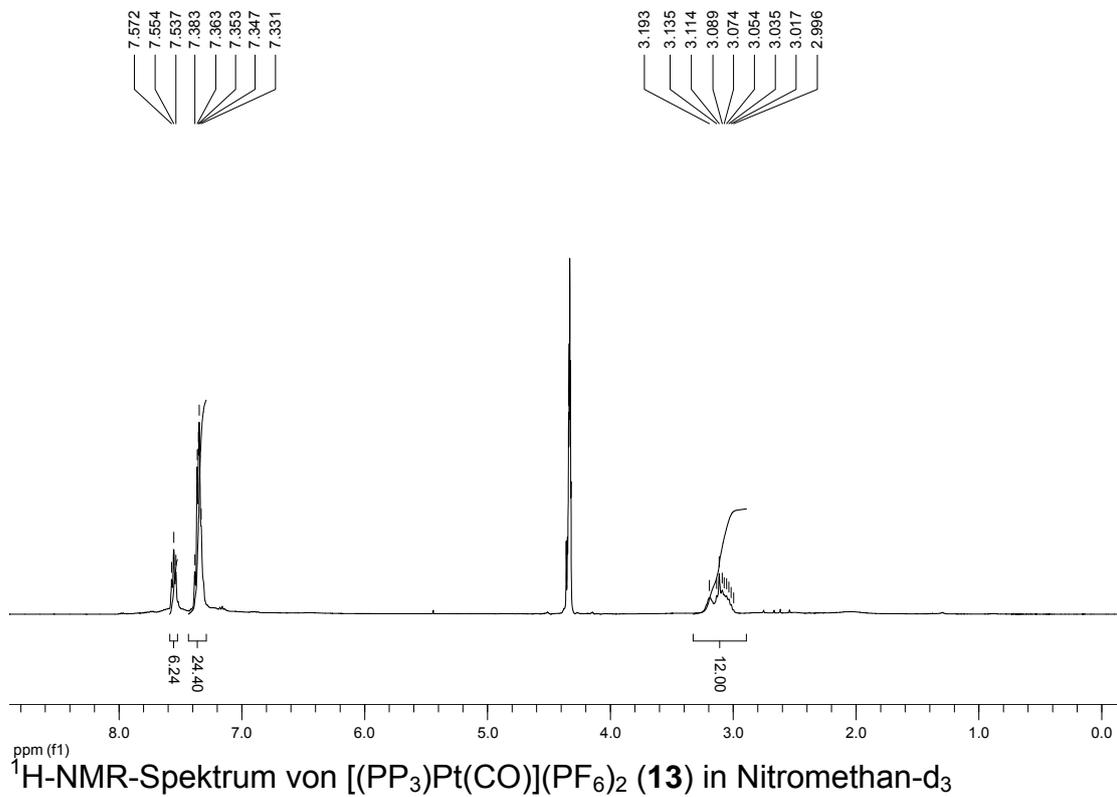


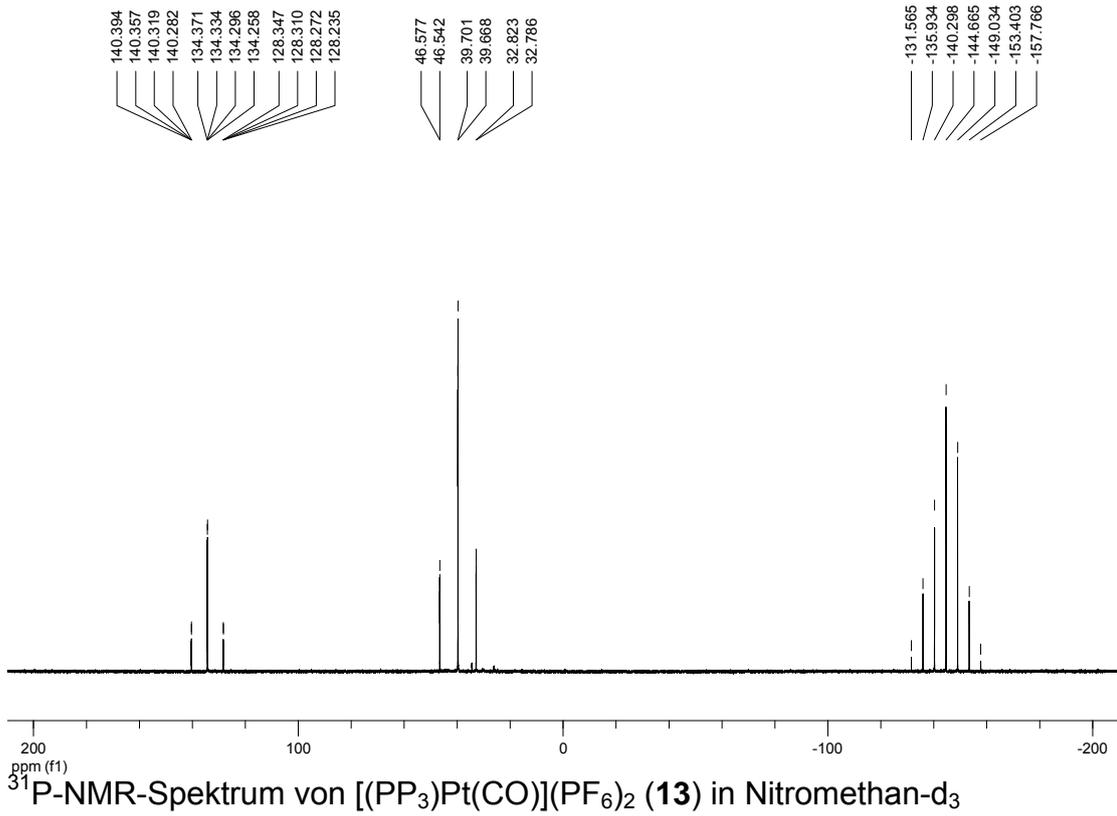
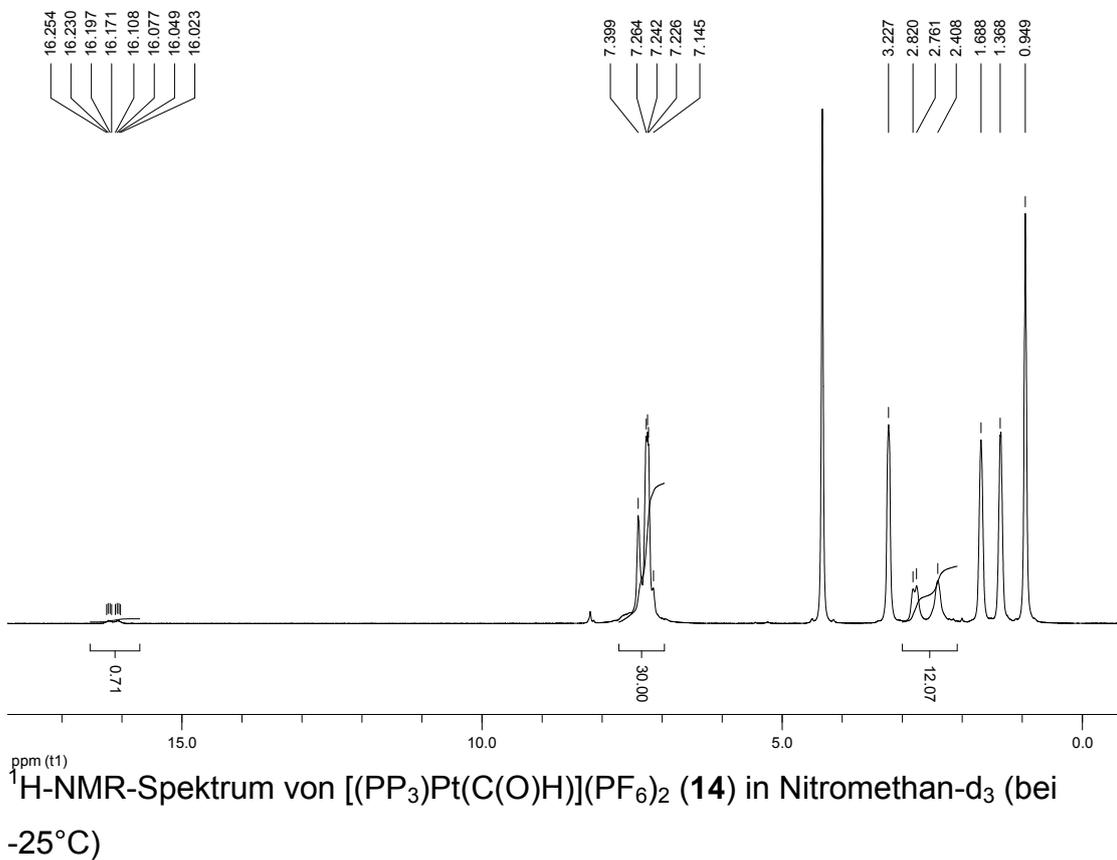
8.1.10 $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$, (**10**)

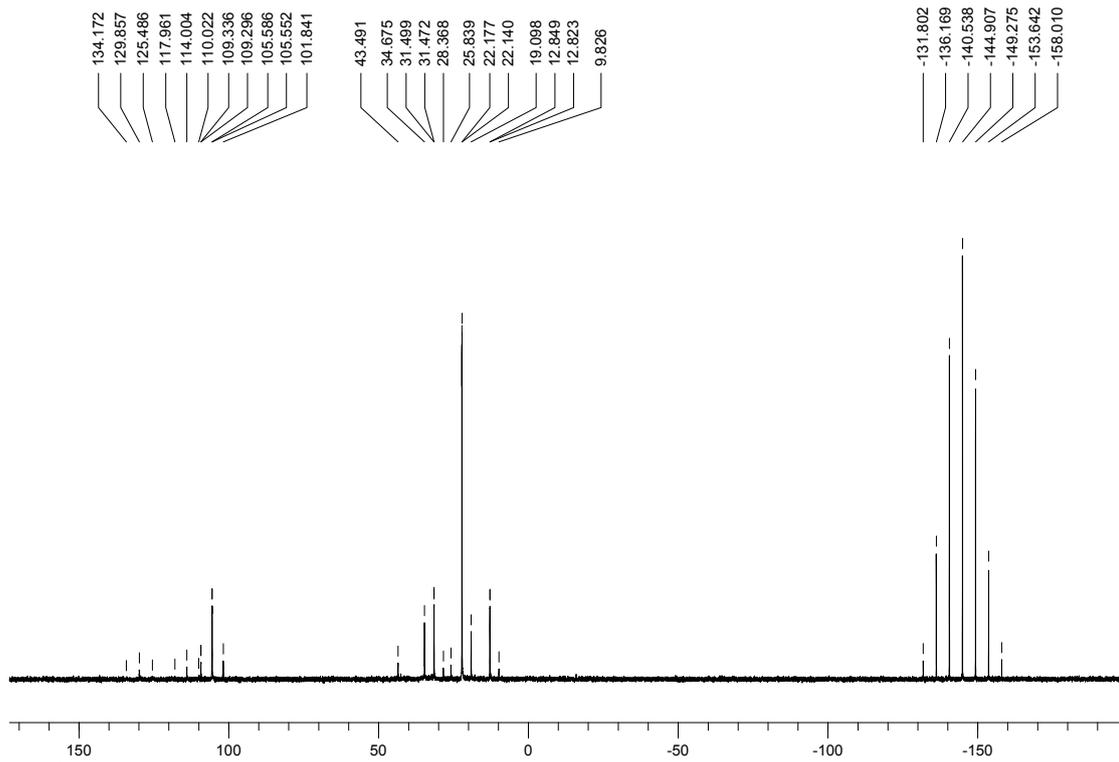


8.1.11 $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$, (11)

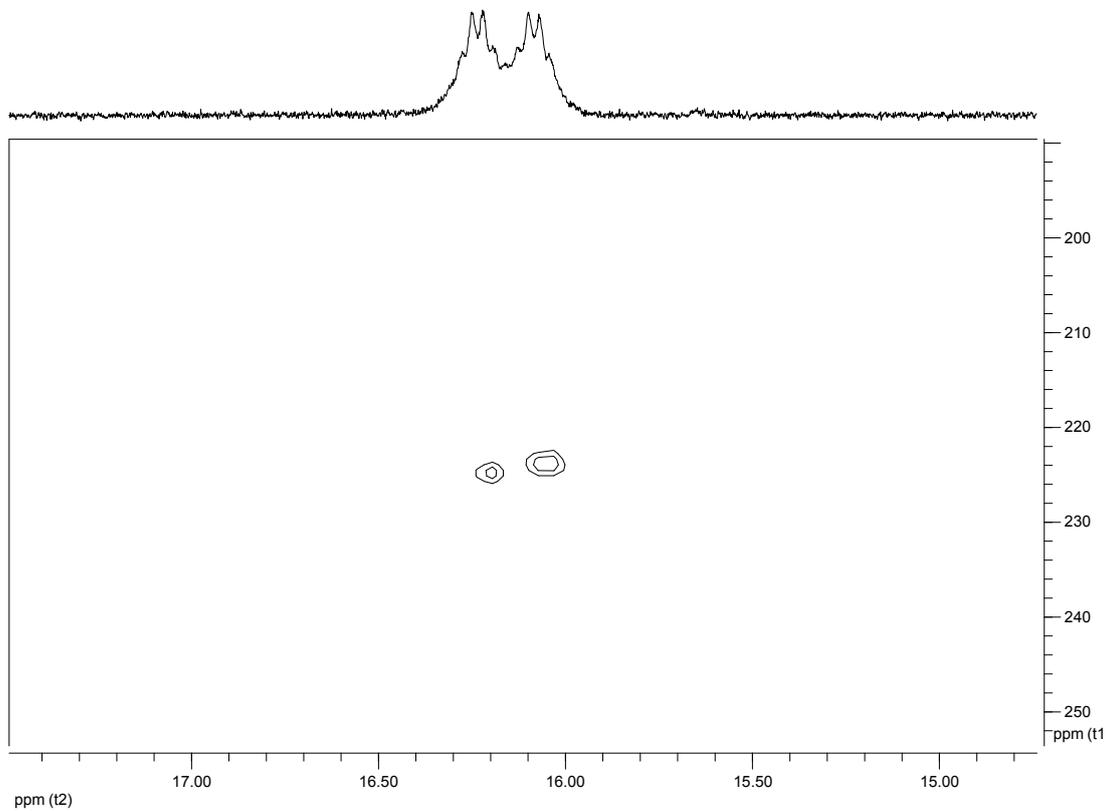
HSQC-NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$ (**11**) in CD_2Cl_2 8.1.12 $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) 1H -NMR-Spektrum von $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (**12**) in Nitromethan- d_3

8.1.13 $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$ (**13**)

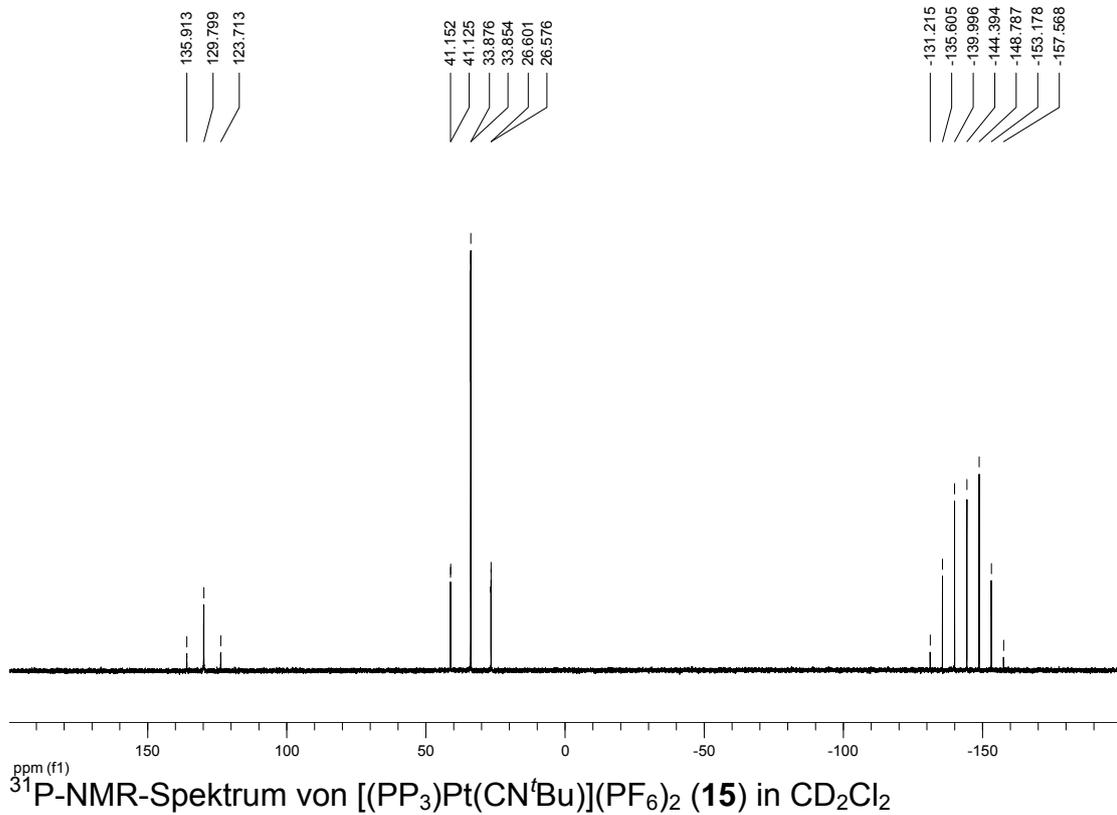
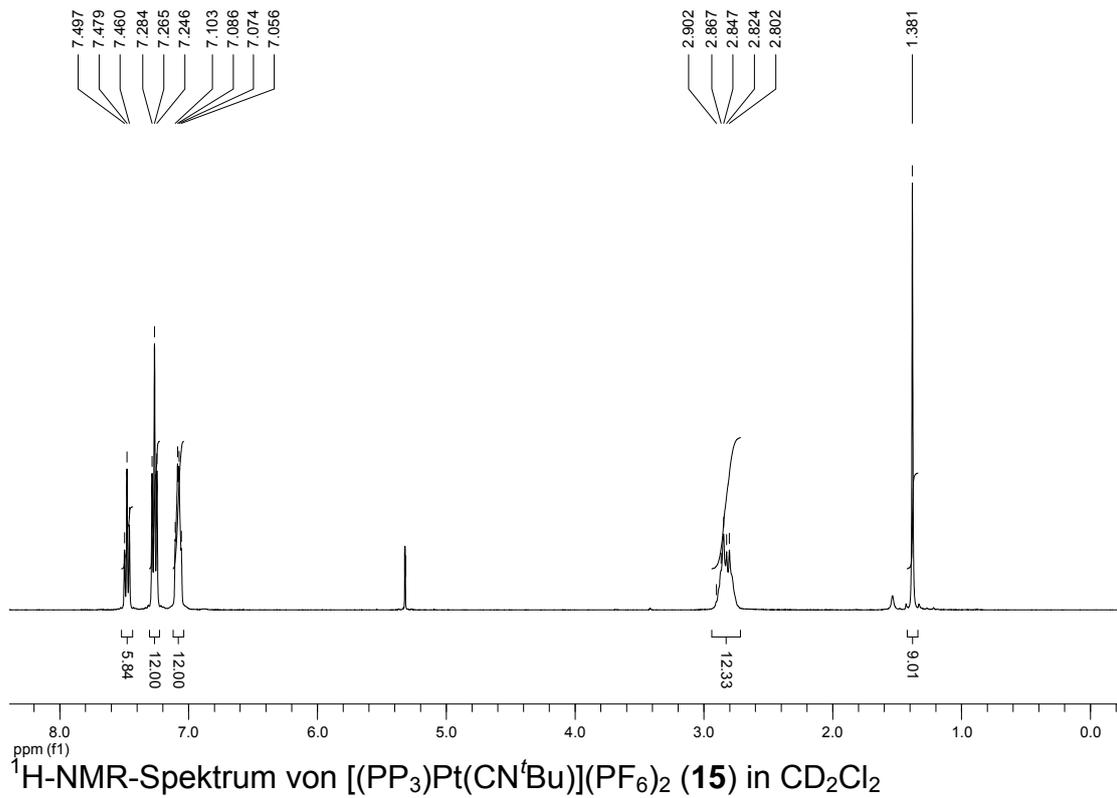
8.1.14 $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})]\text{PF}_6$, (**14**)

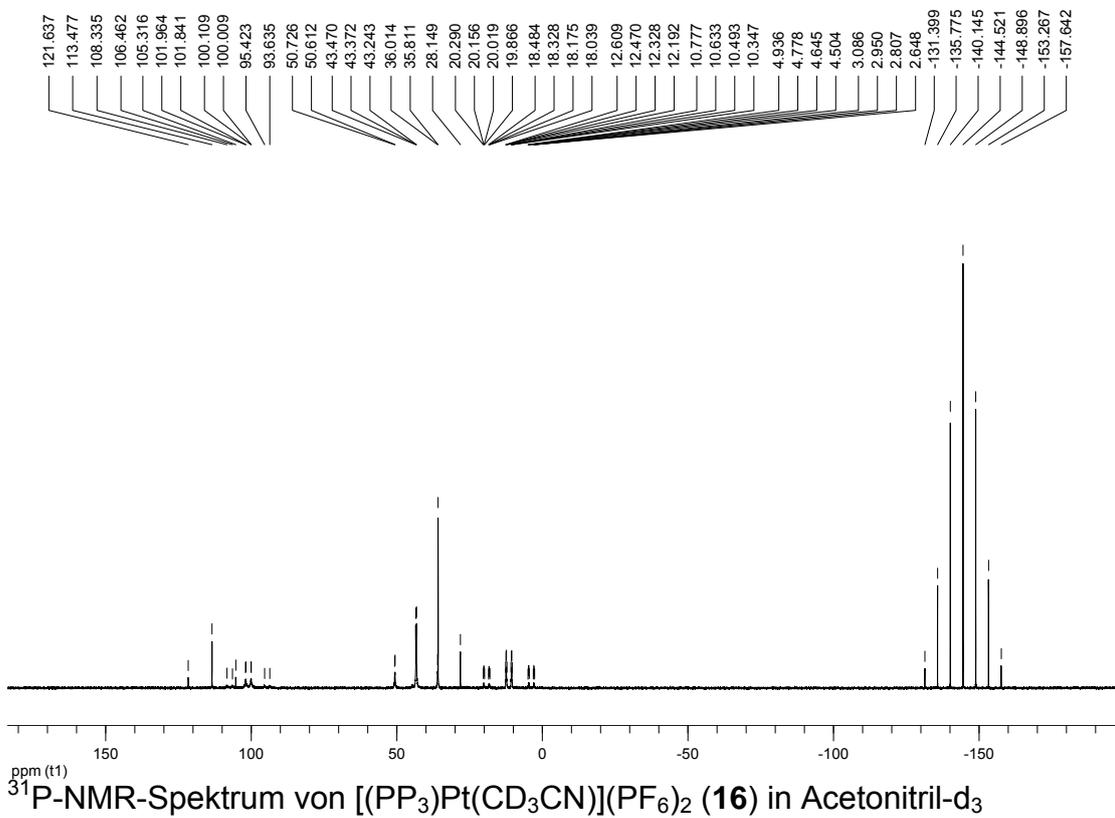
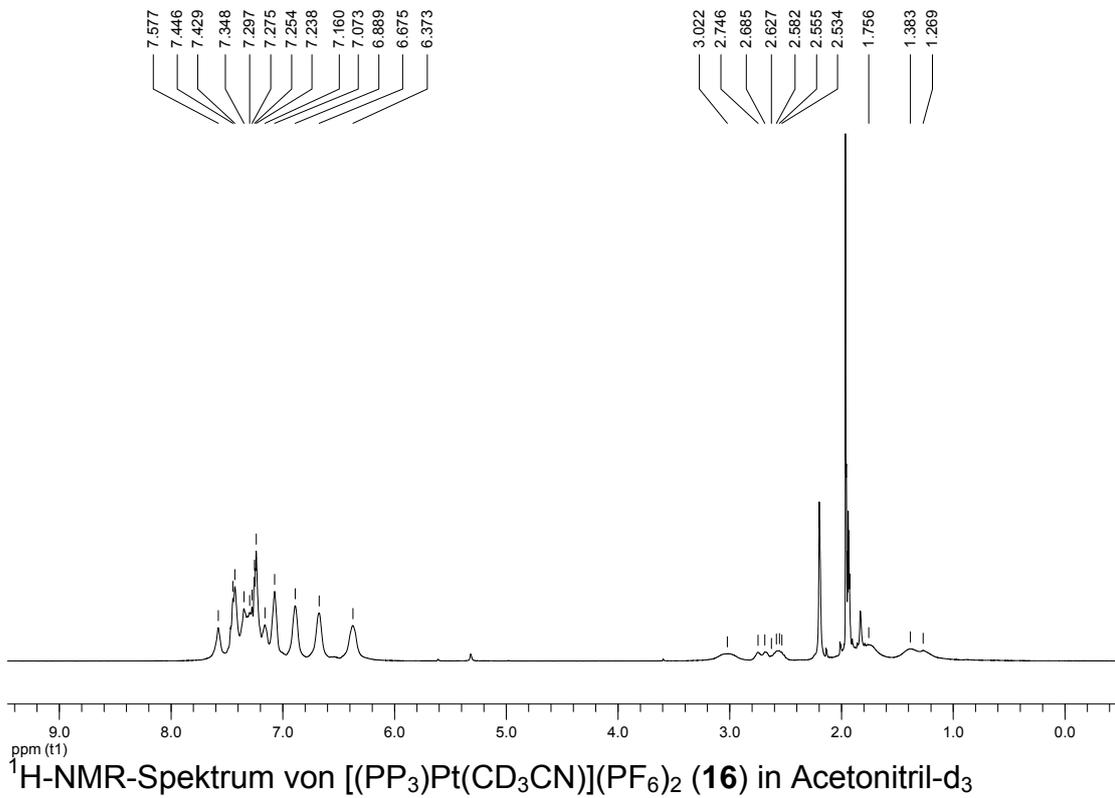


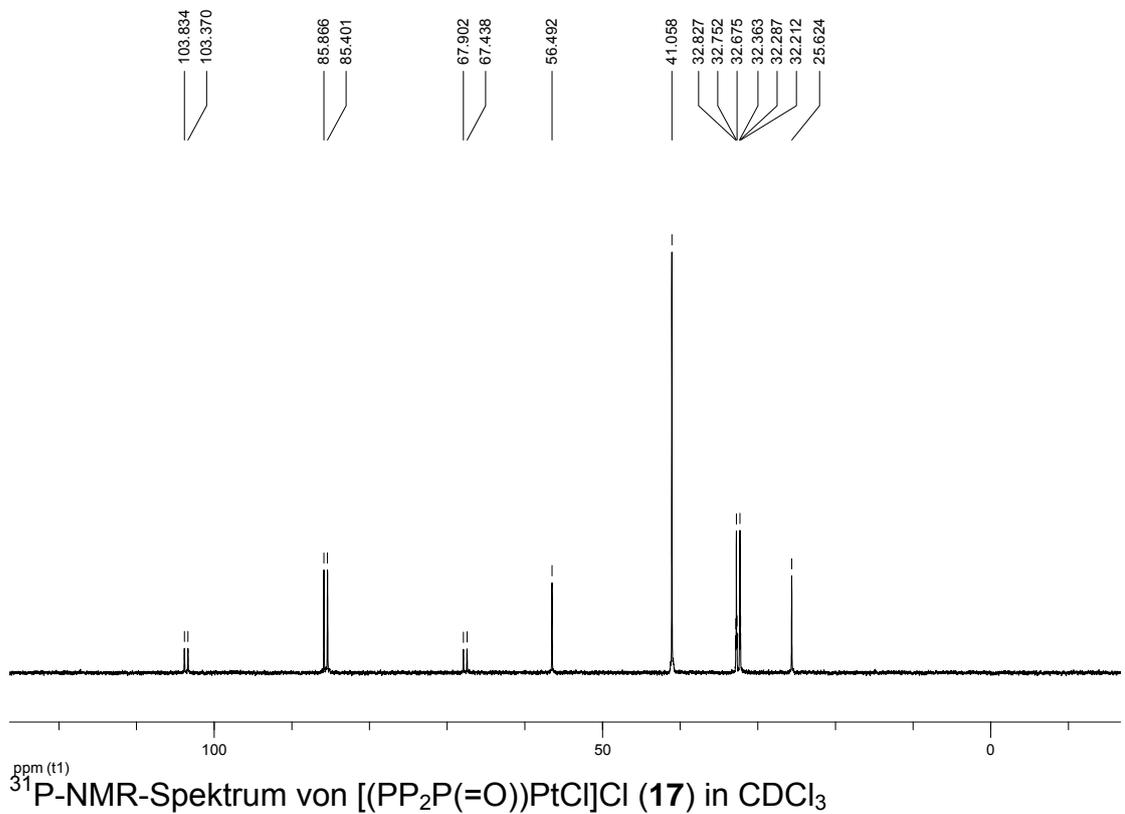
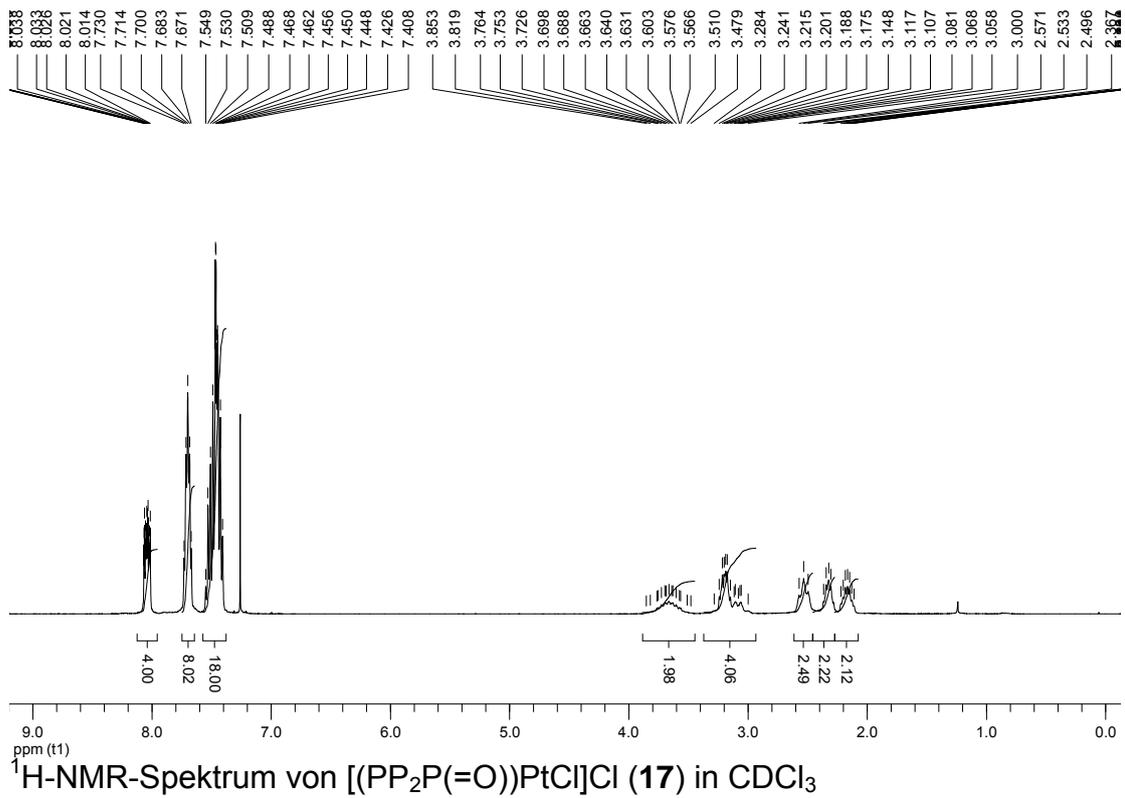
^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) in Nitromethan- d_3 (bei -25°C)

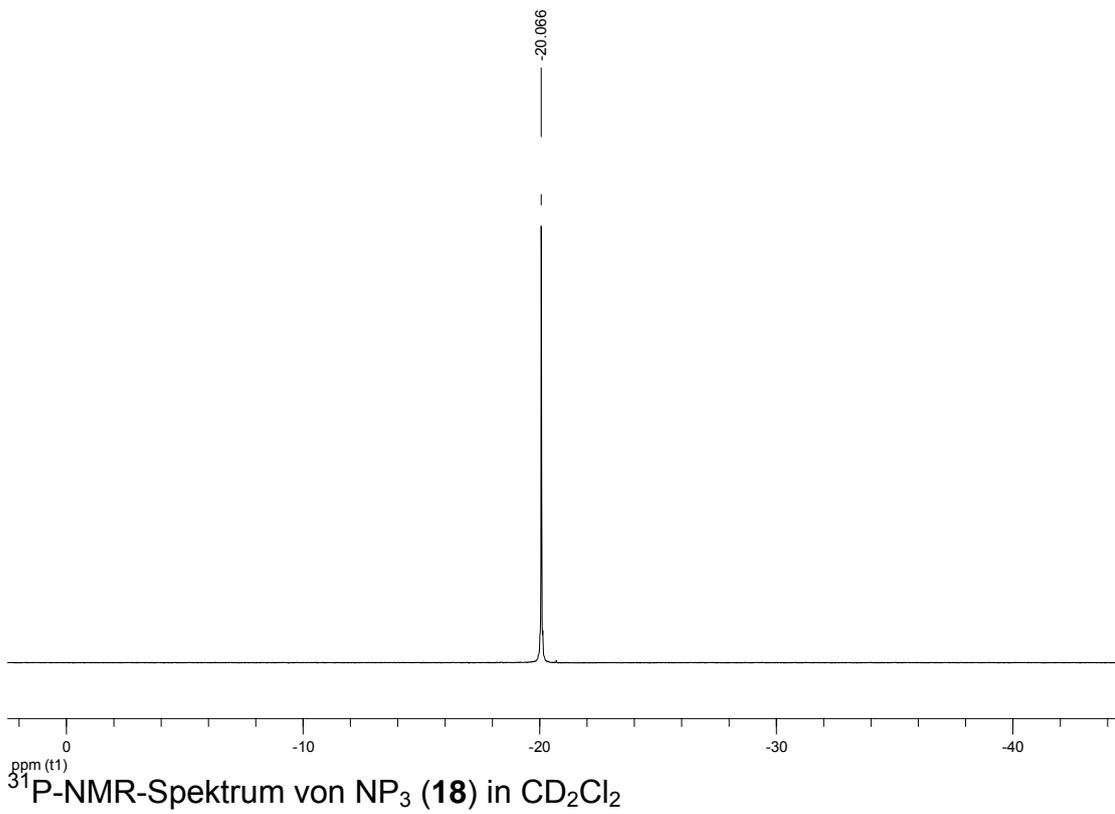
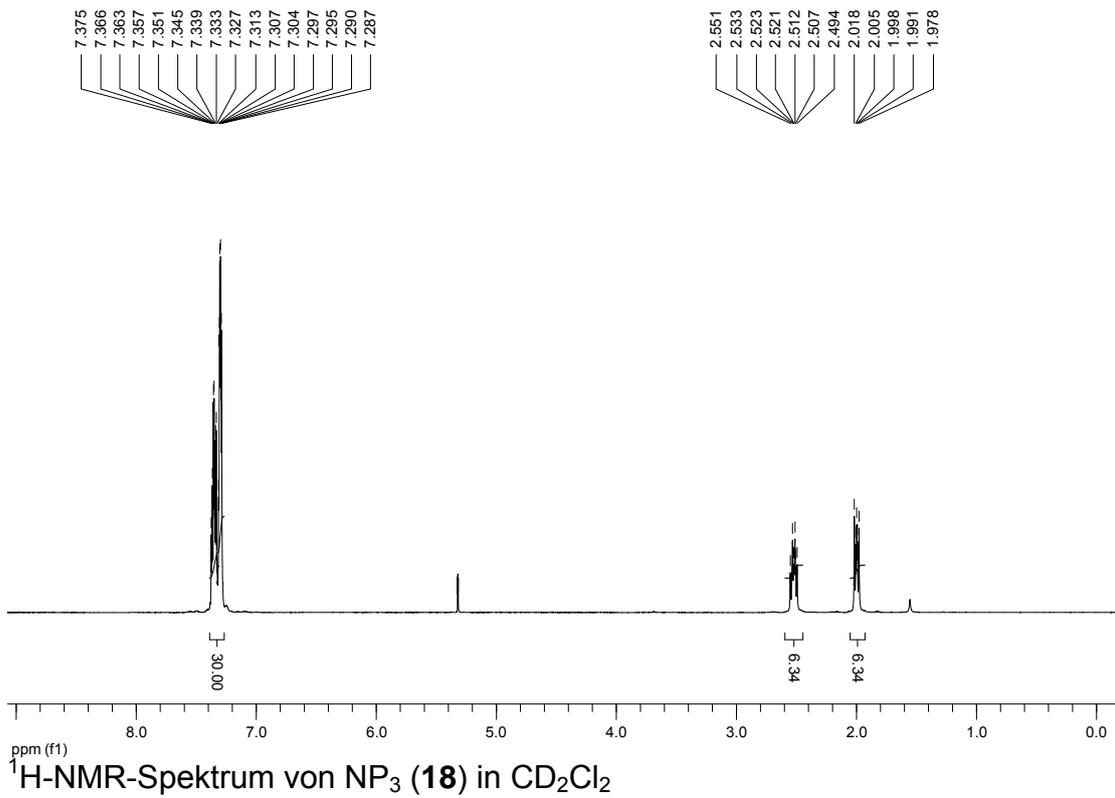


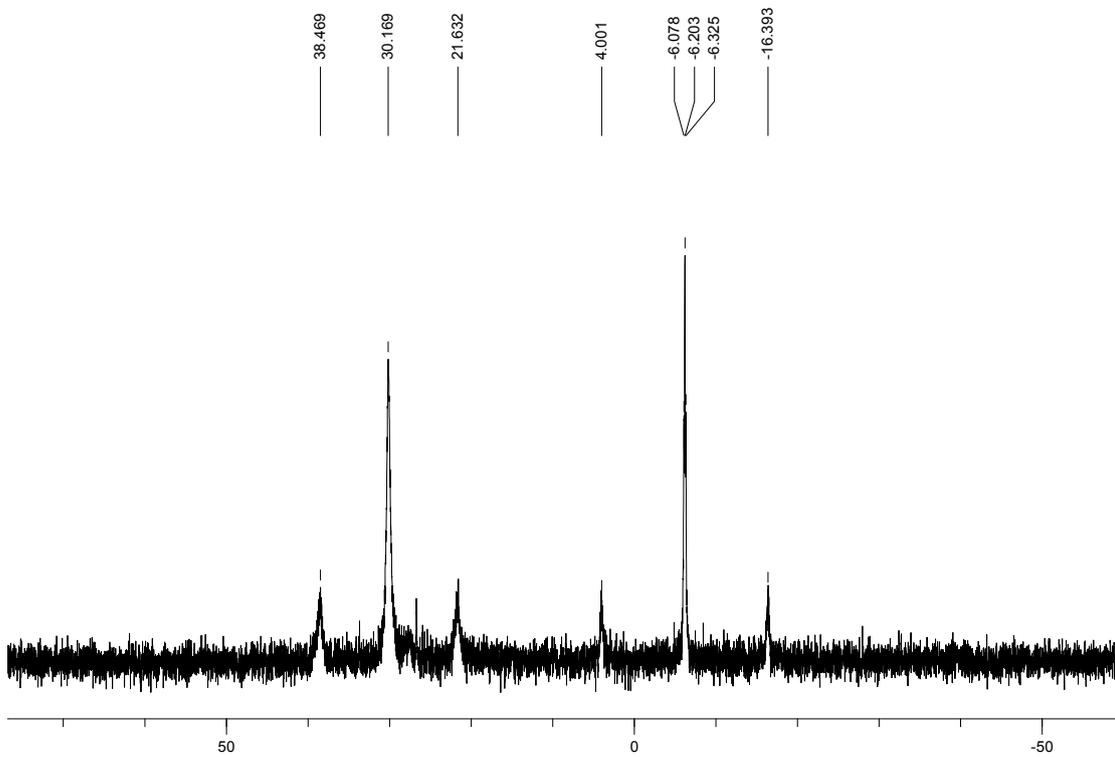
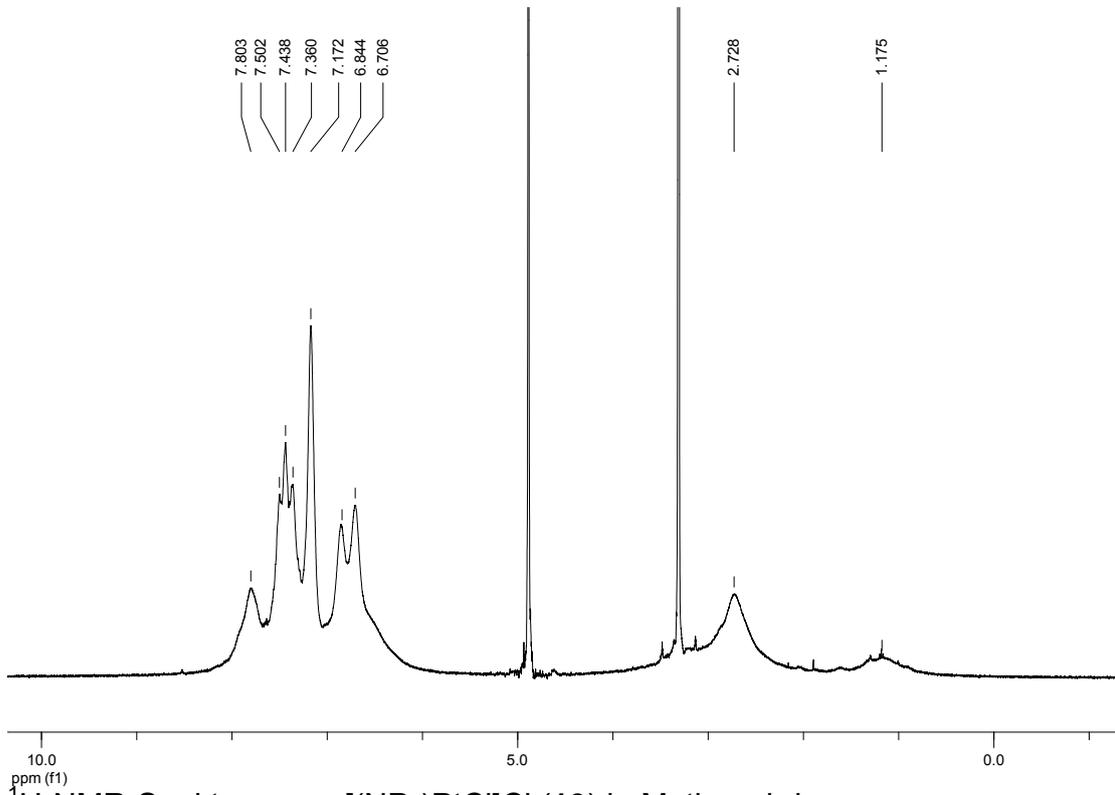
HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{PP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{H})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) in Nitromethan- d_3 (bei -25°C): Ausschnitt

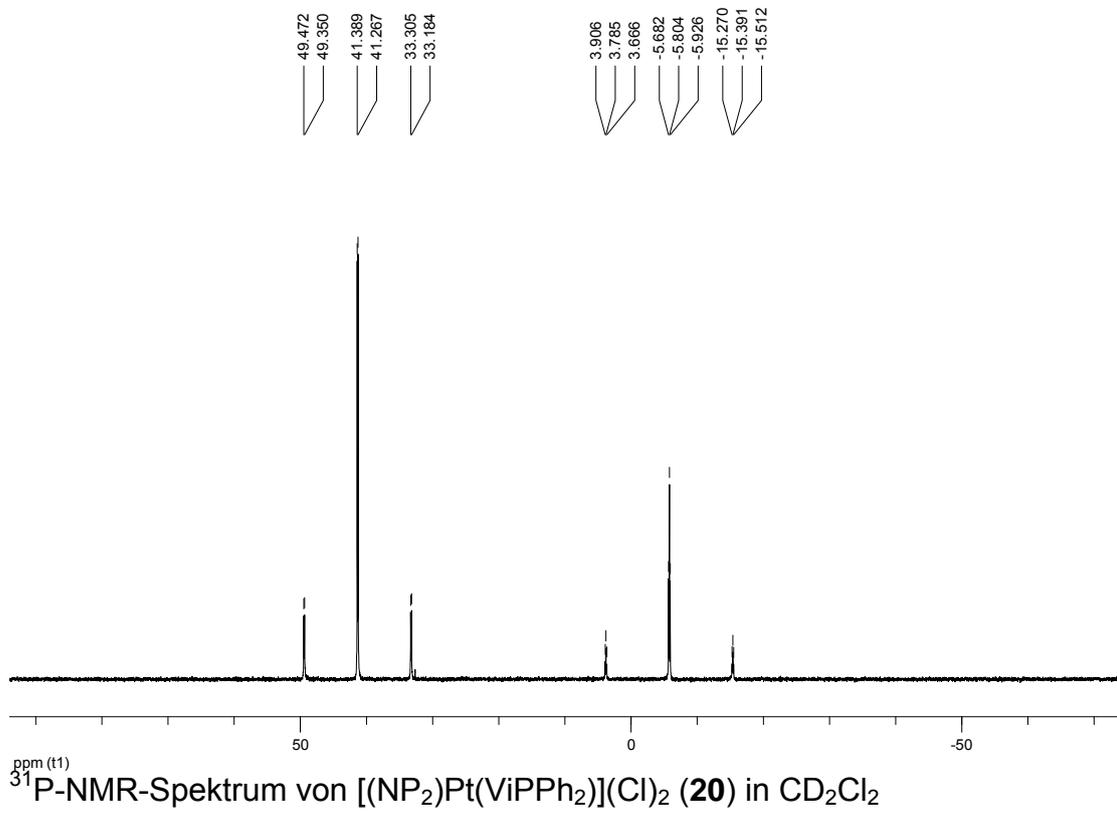
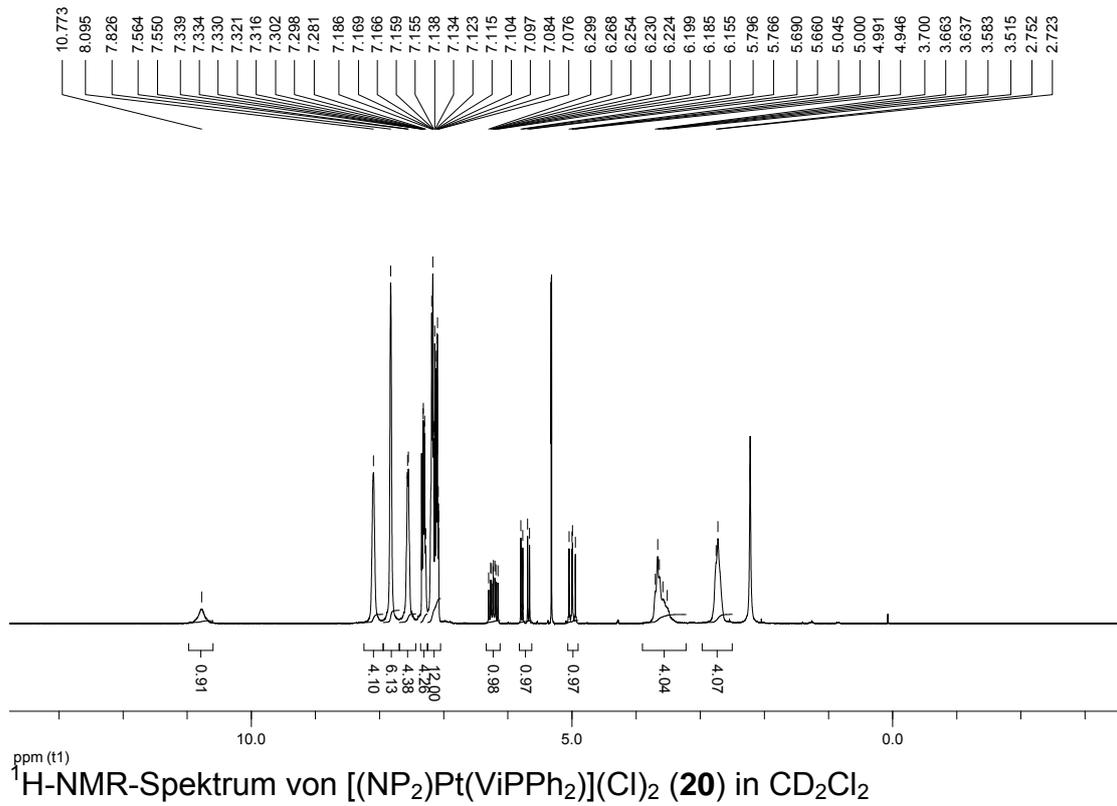
8.1.15 $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**)

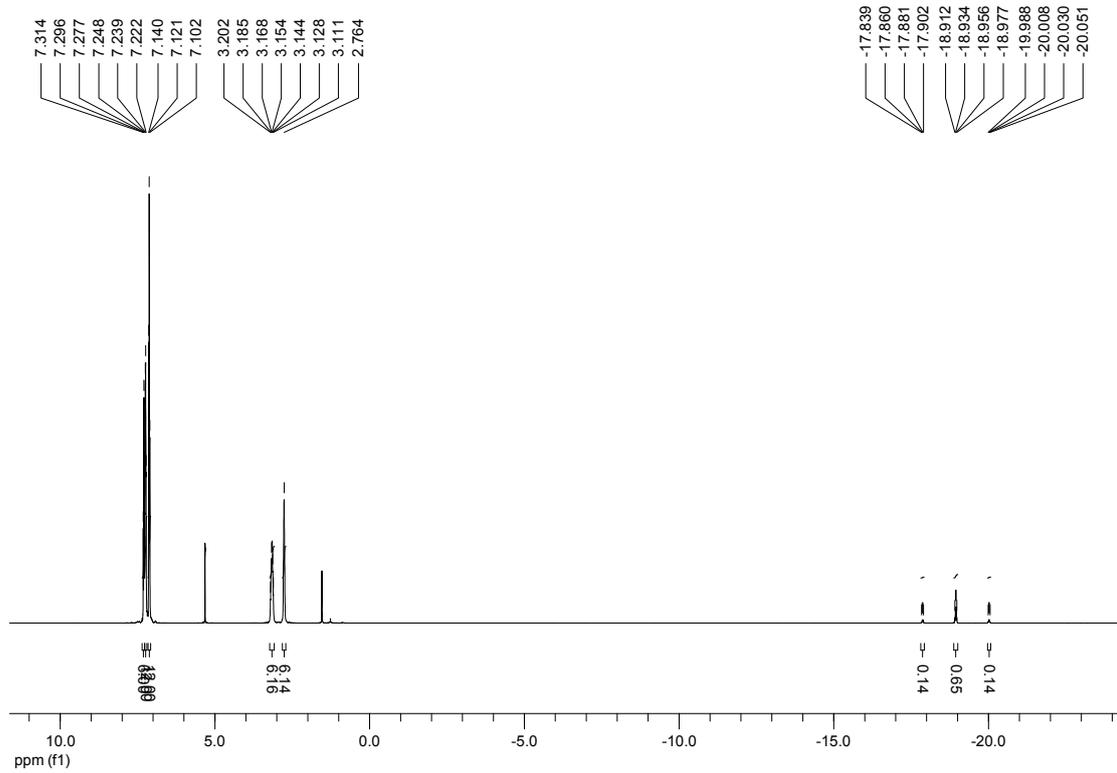
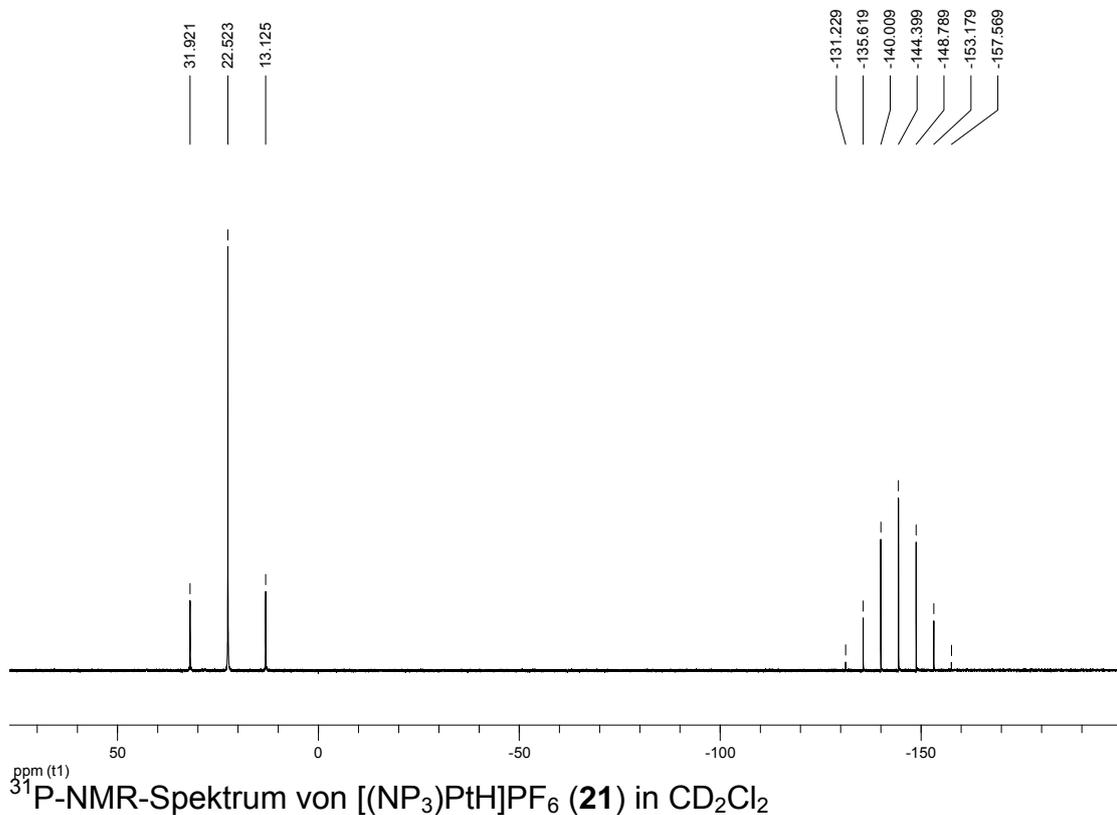
8.1.16 $[(PP_3)Pt(CD_3CN)](PF_6)_2$ (**16**)

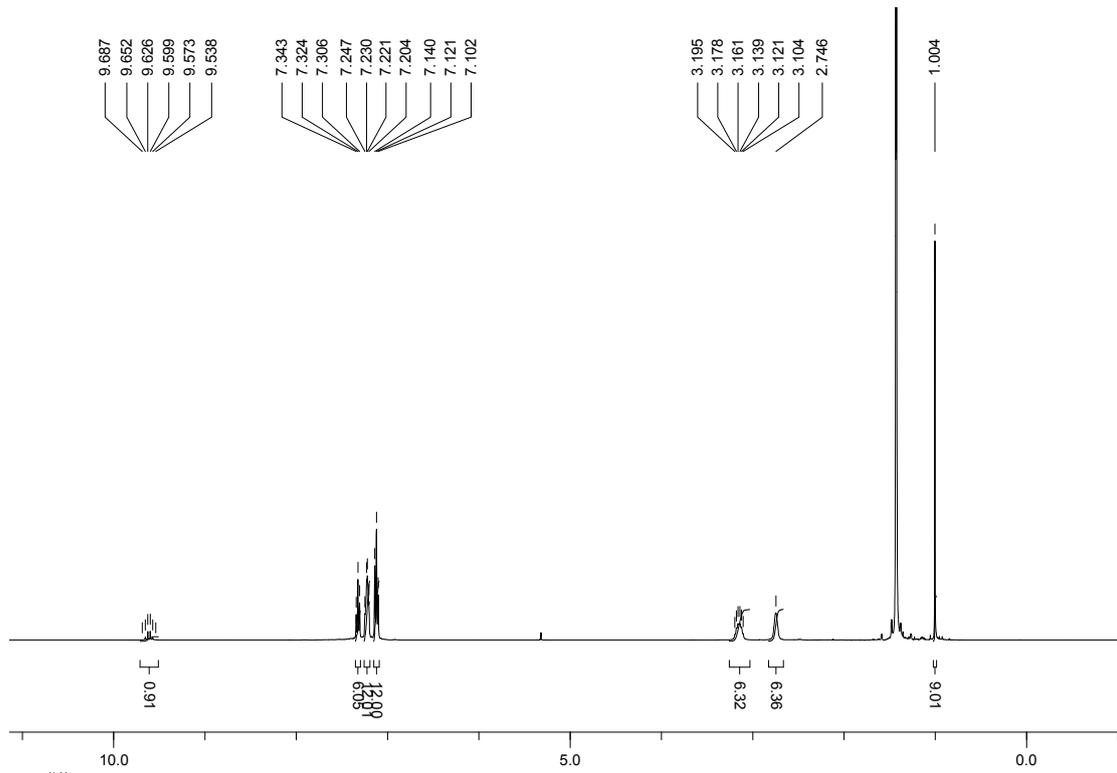
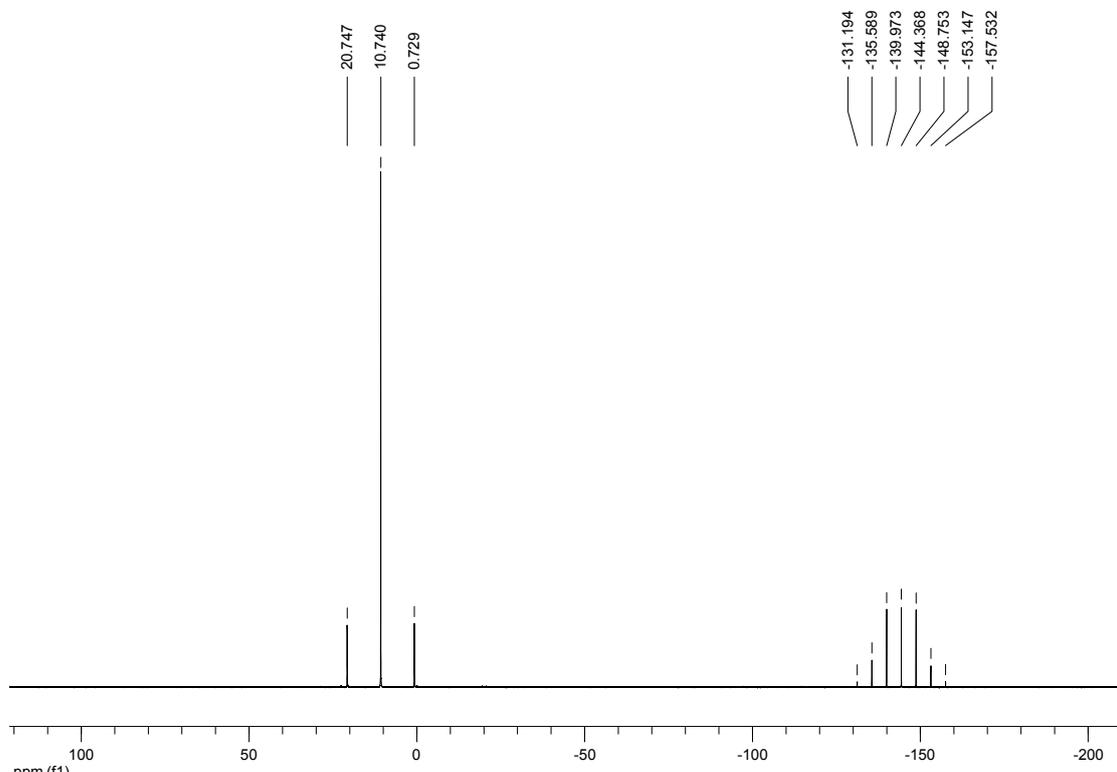
8.1.17 $[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$ (17)

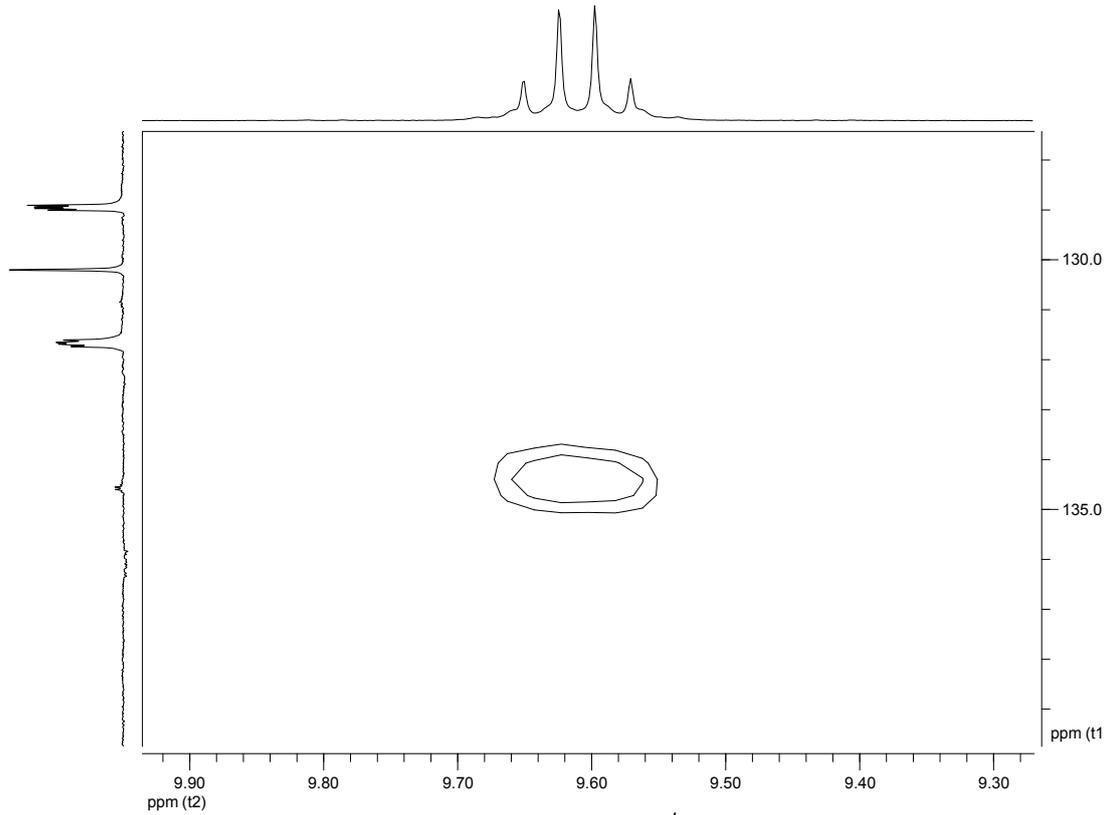
8.1.18 NP₃, (18)

8.1.19 $[(NP_3)PtCl]Cl$, (**19**)

8.1.20 $[(NP_2)Pt(ViPPH_2)](Cl)_2$ (**20**)

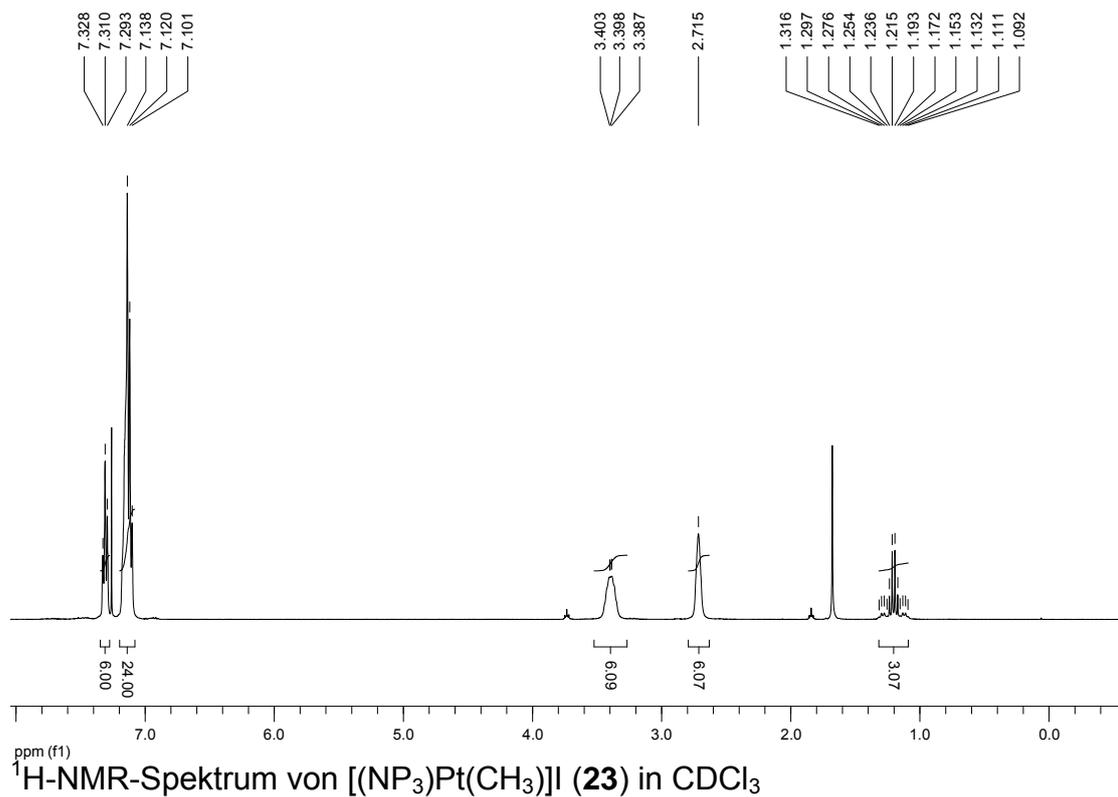
8.1.21 $[(NP_3)PtH]PF_6$, (21) 1H -NMR-Spektrum von $[(NP_3)PtH]PF_6$ (21) in CD_2Cl_2  ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(NP_3)PtH]PF_6$ (21) in CD_2Cl_2

8.1.22 $[(NP_3)Pt(CHN^tBu)]PF_6$, (22) 1H -NMR-Spektrum von $[(NP_3)Pt(CHN^tBu)]PF_6$ (22) in CD_2Cl_2  ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(NP_3)Pt(CHN^tBu)]PF_6$ (22) in CD_2Cl_2



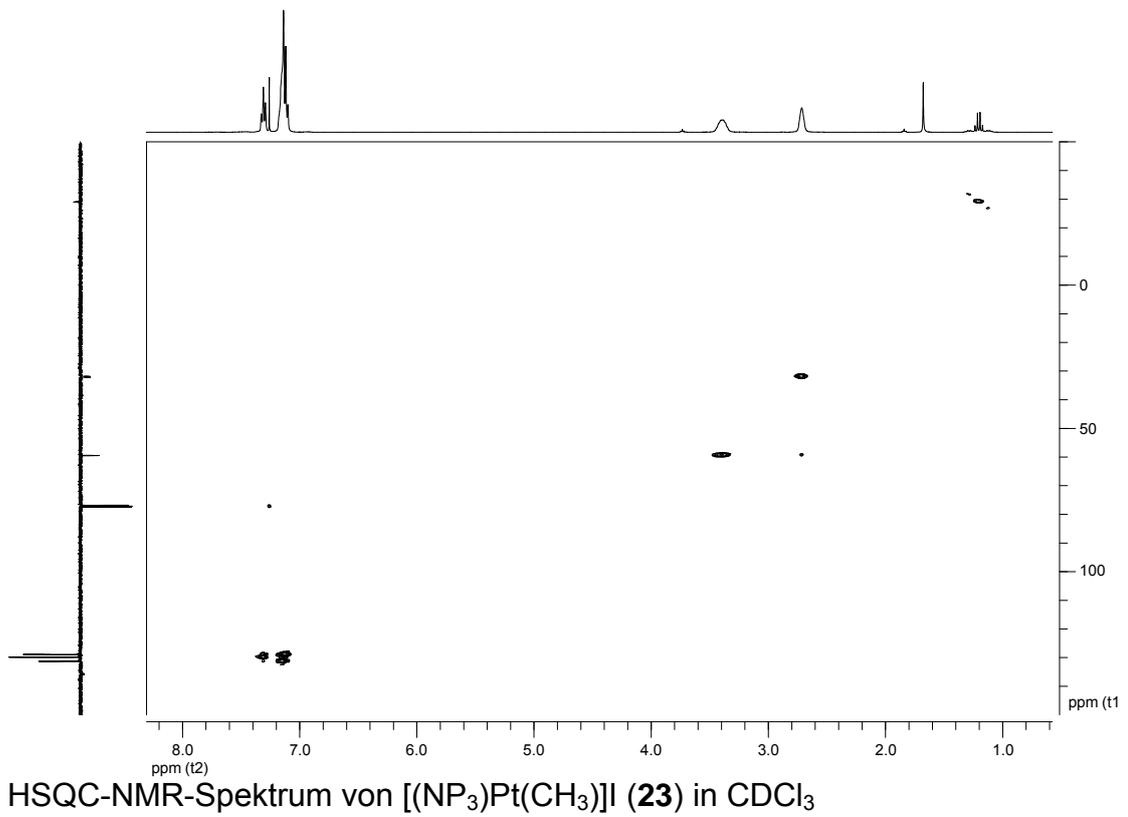
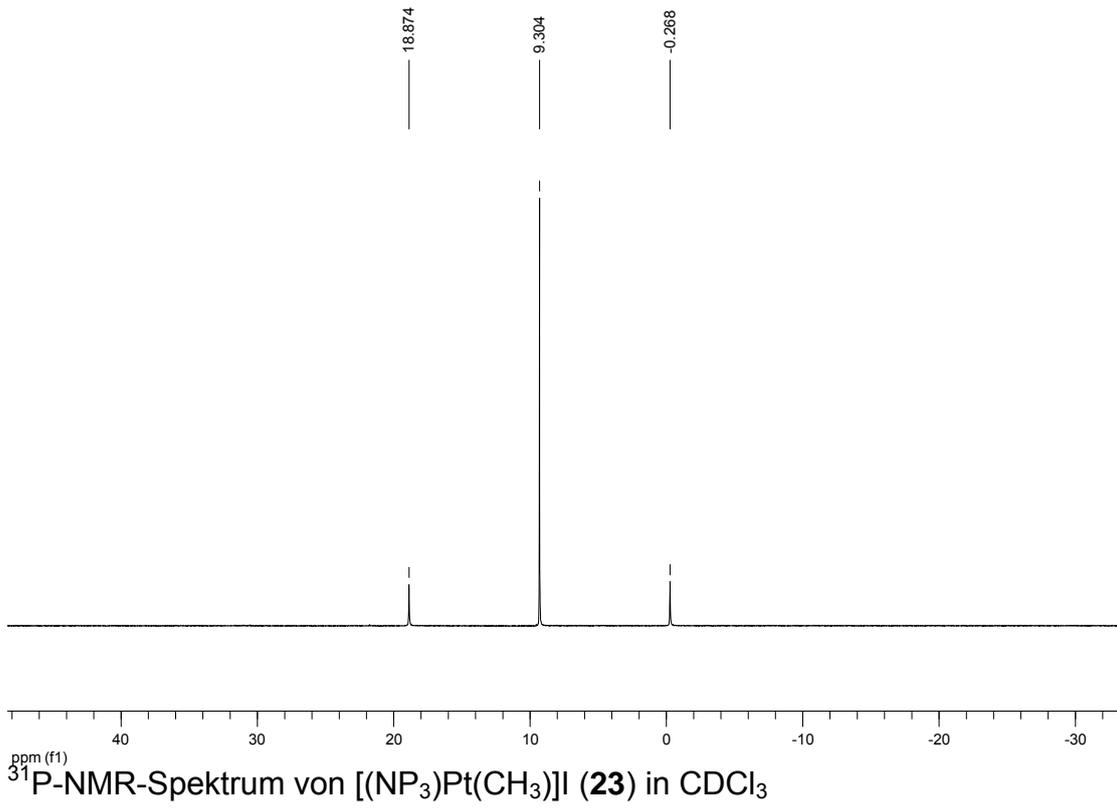
HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**) in CD_2Cl_2 :
Vergrößerte Ansicht

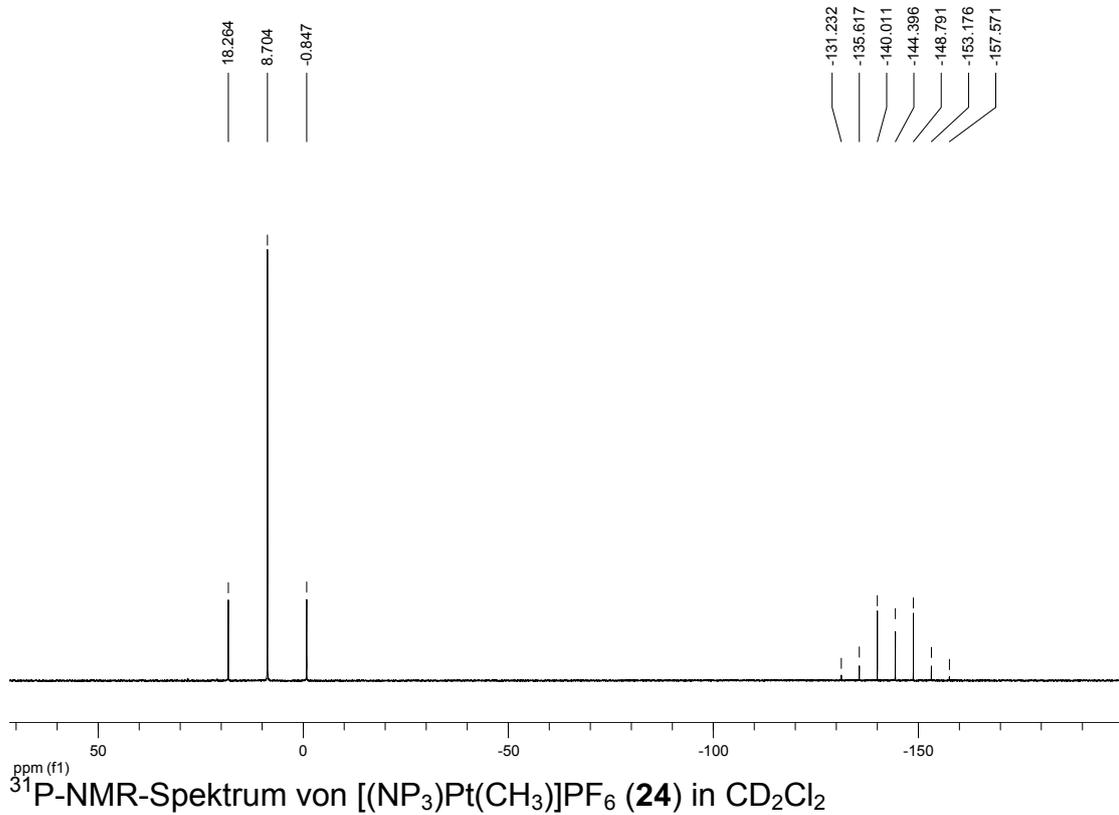
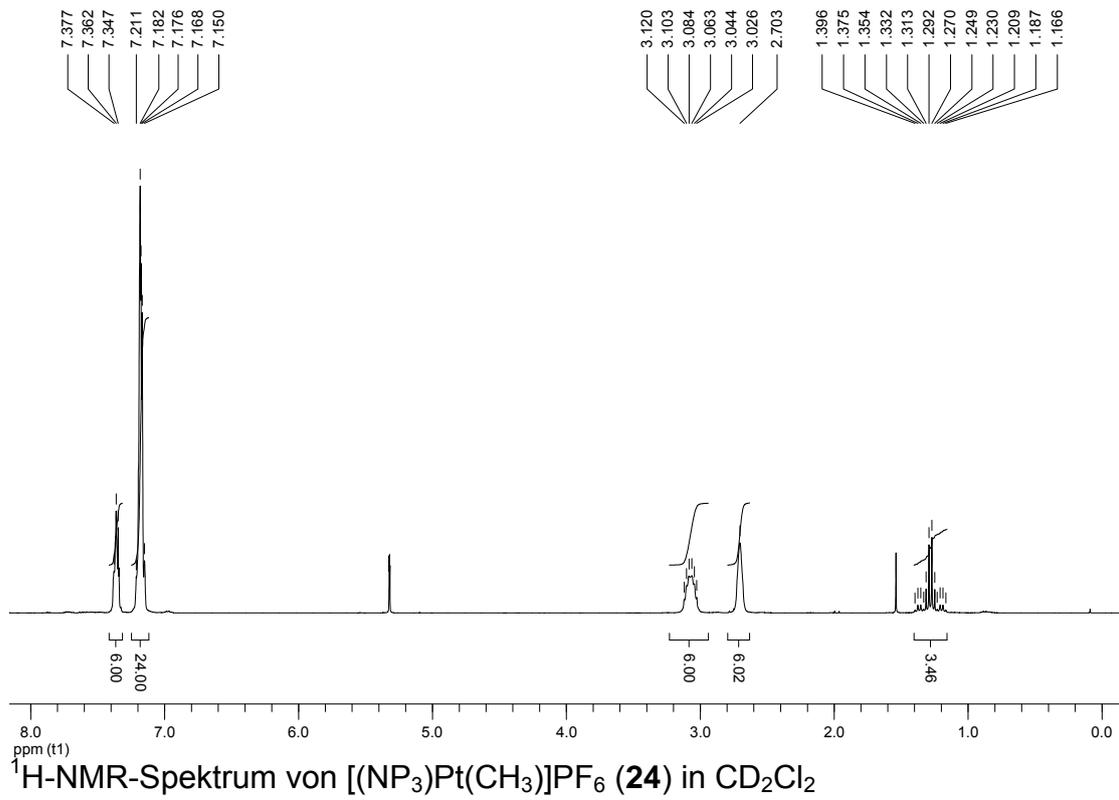
8.1.23 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$, (**23**)

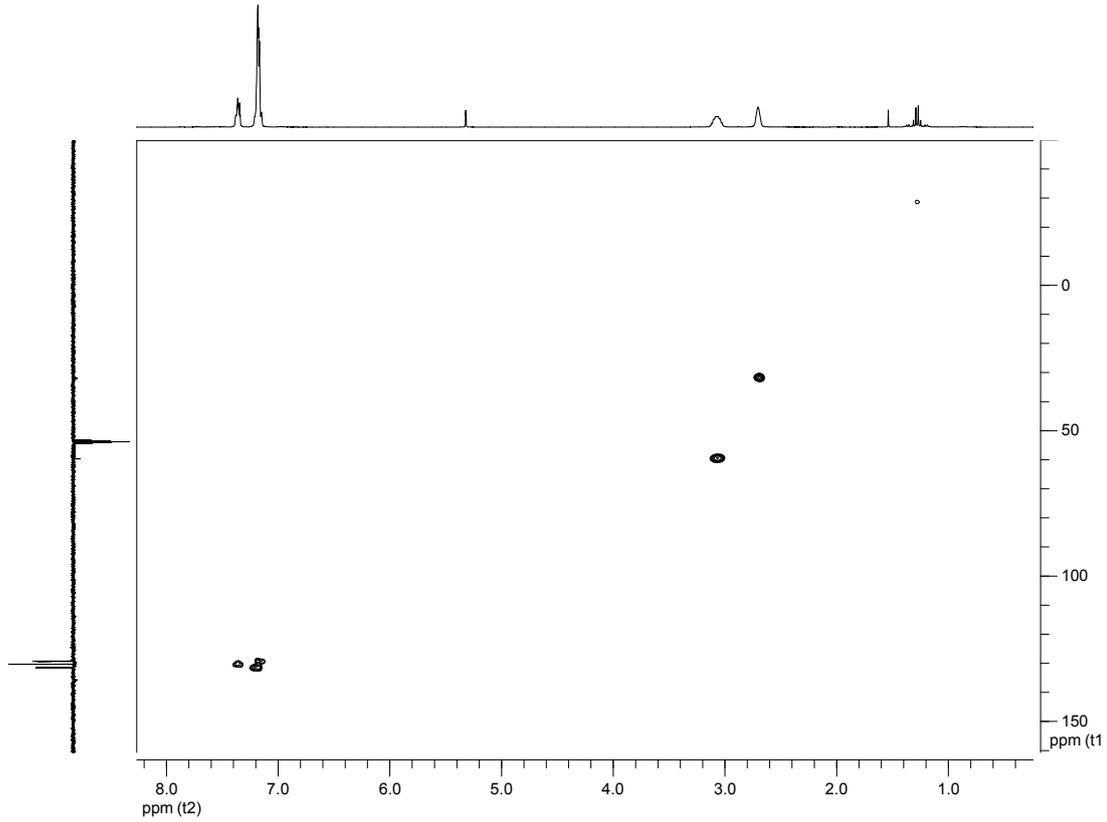
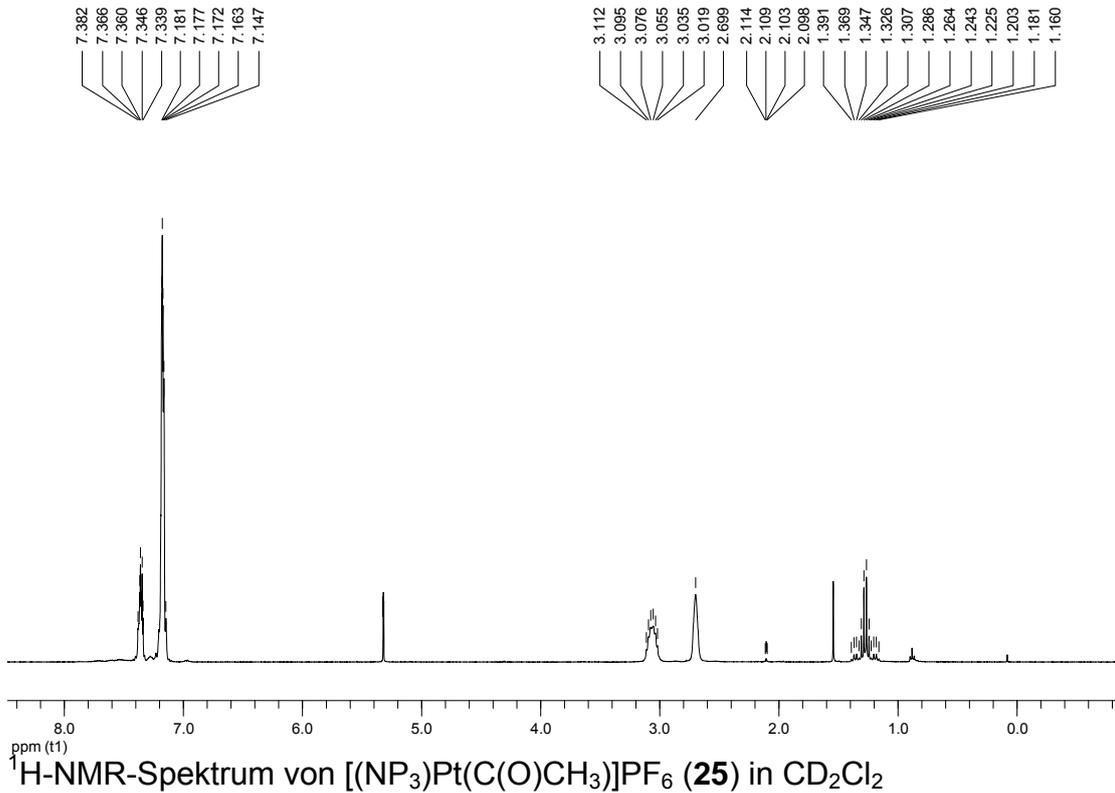


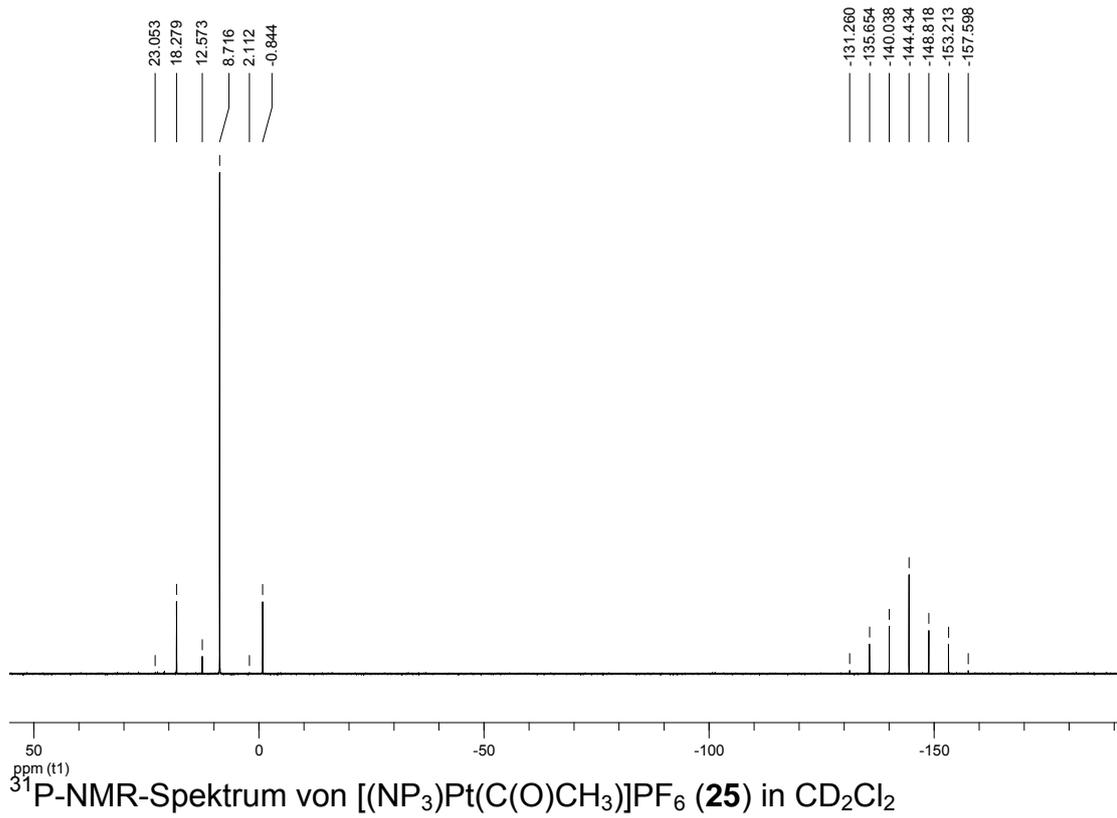
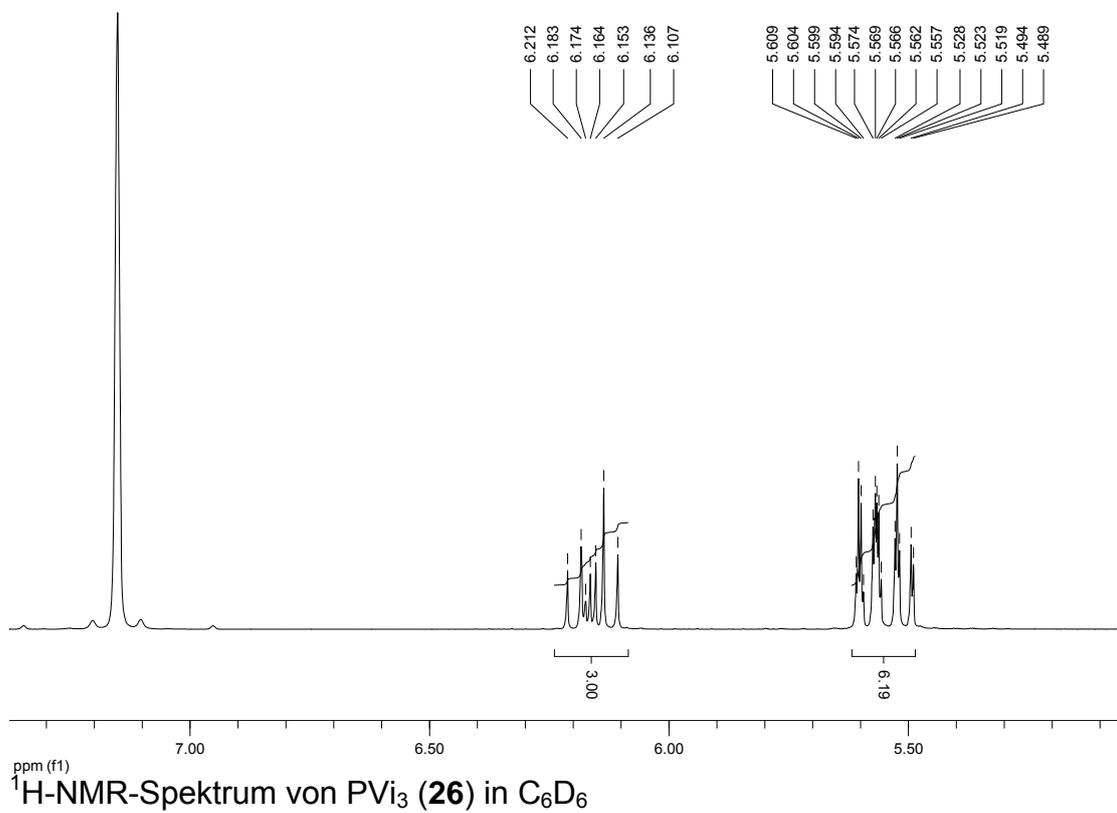
^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**) in CDCl_3

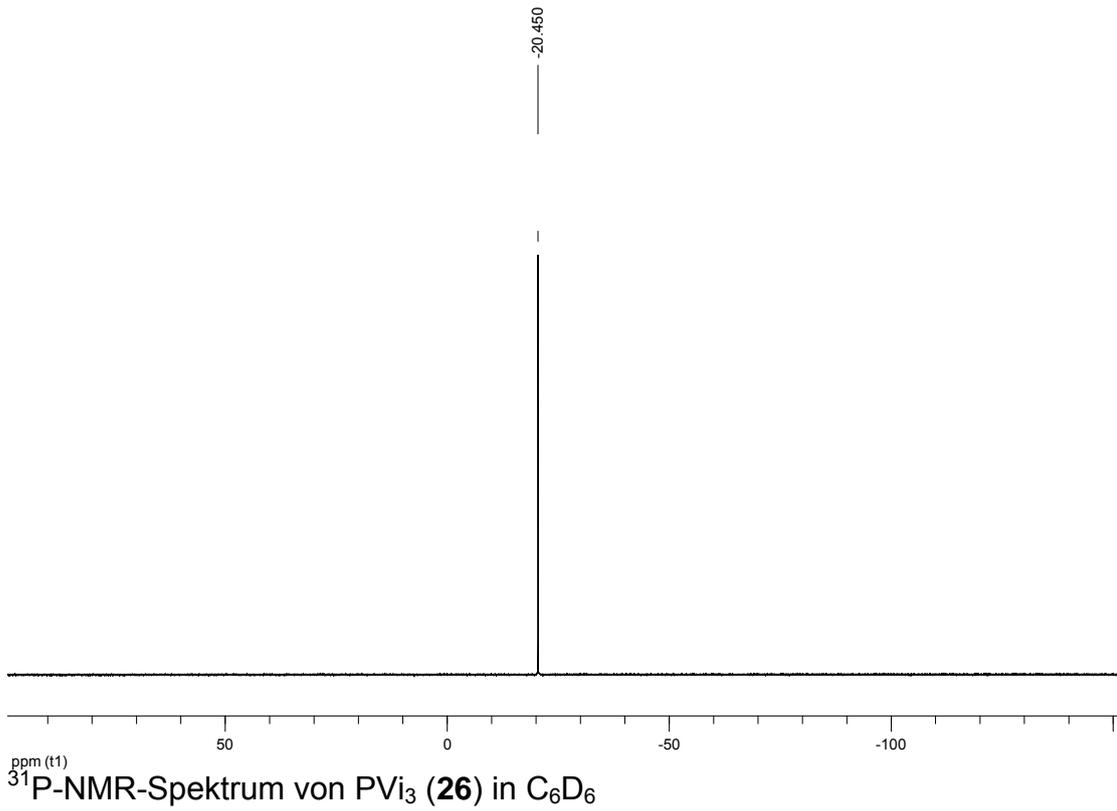
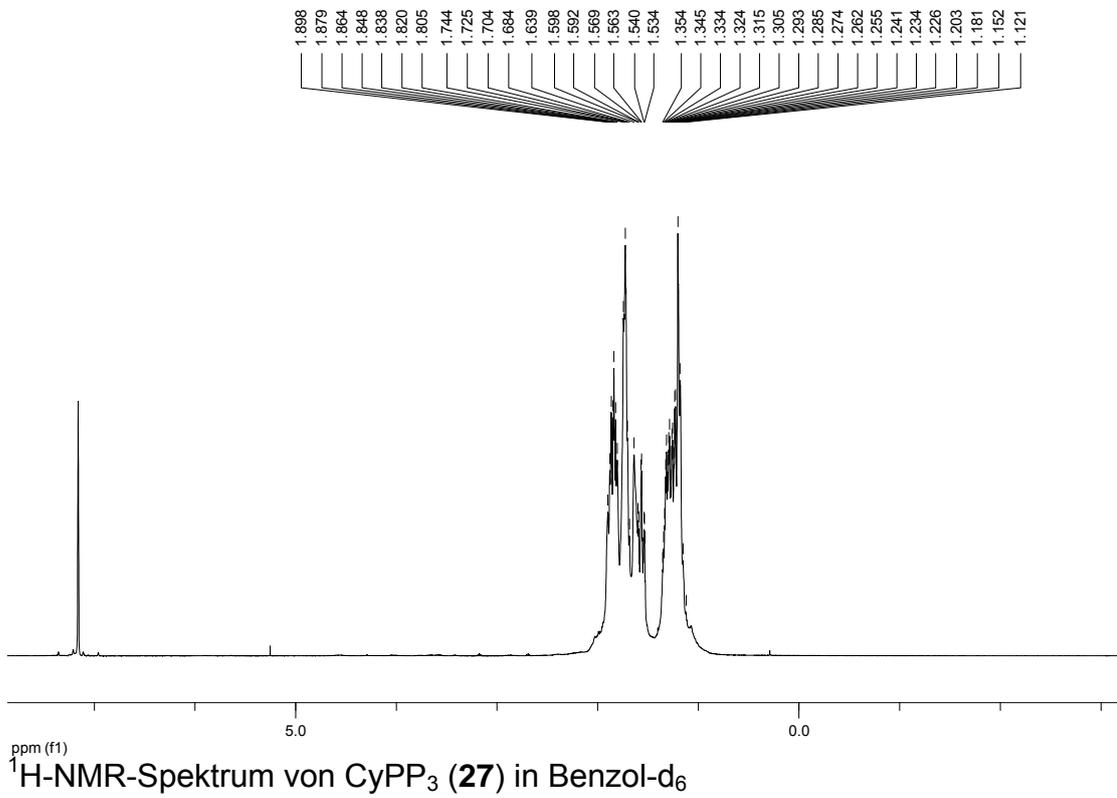
8 ANHANG

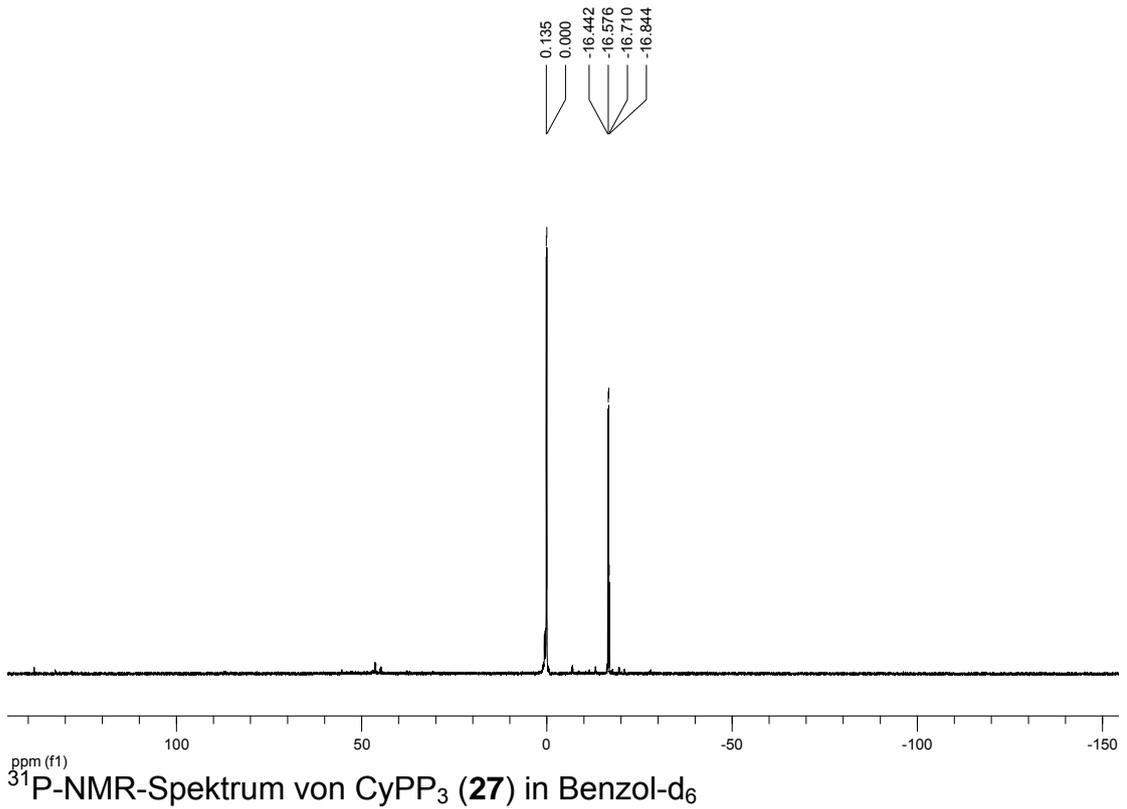
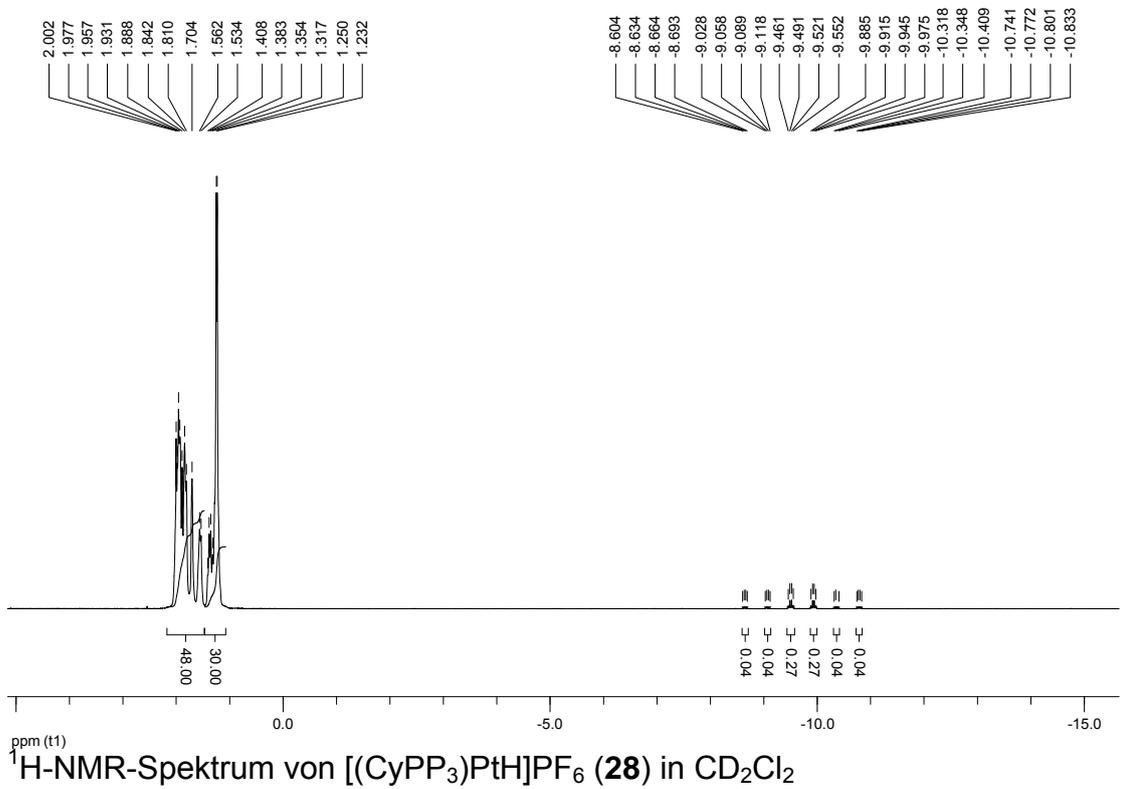


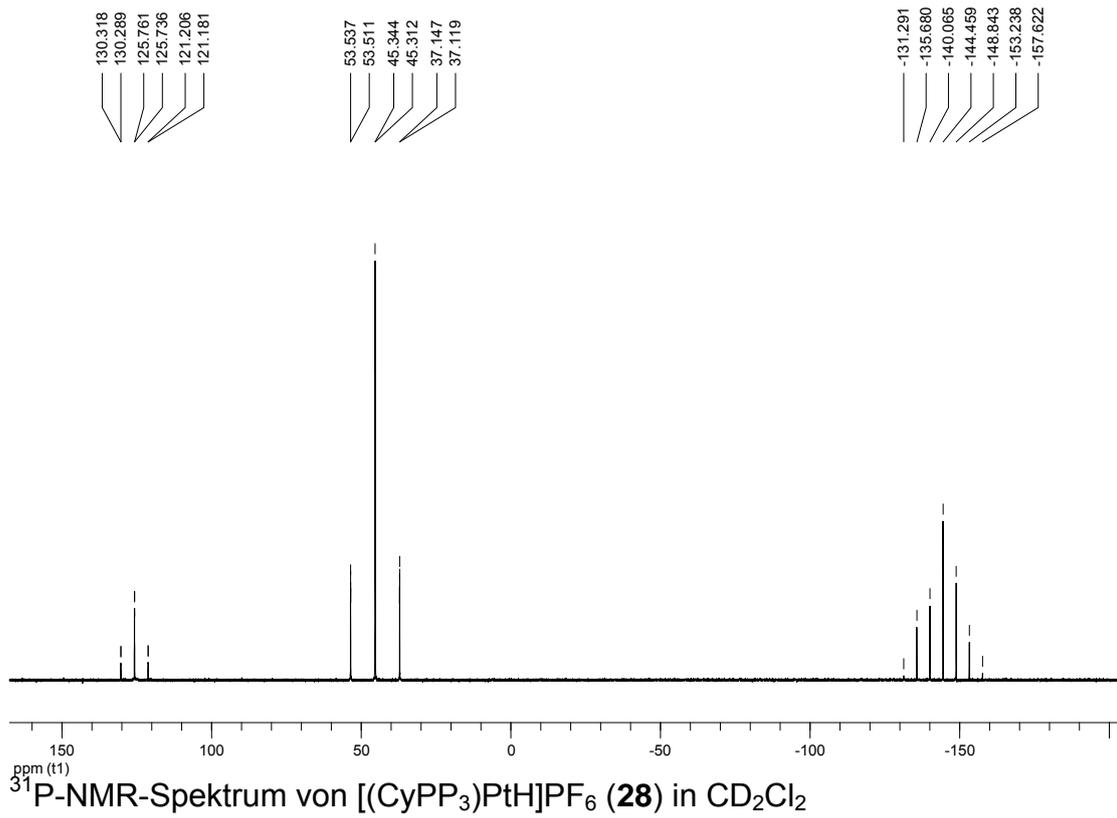
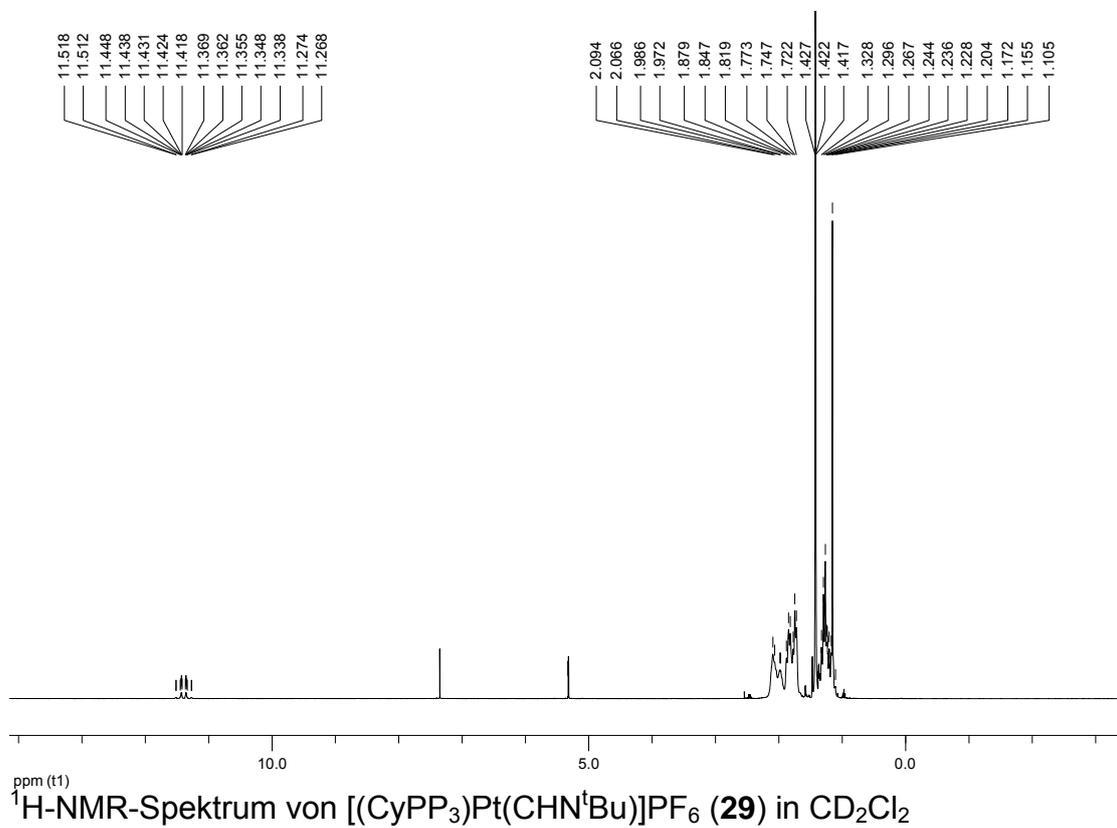
8.1.24 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$, (**24**)

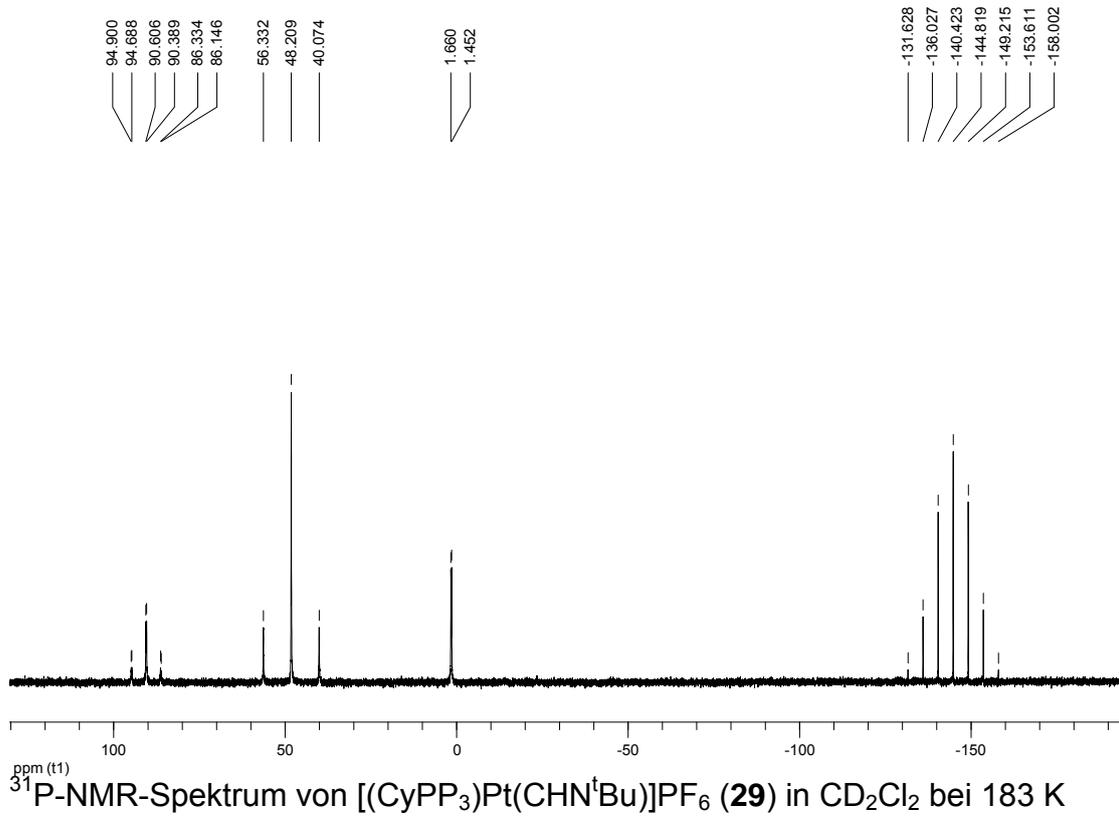
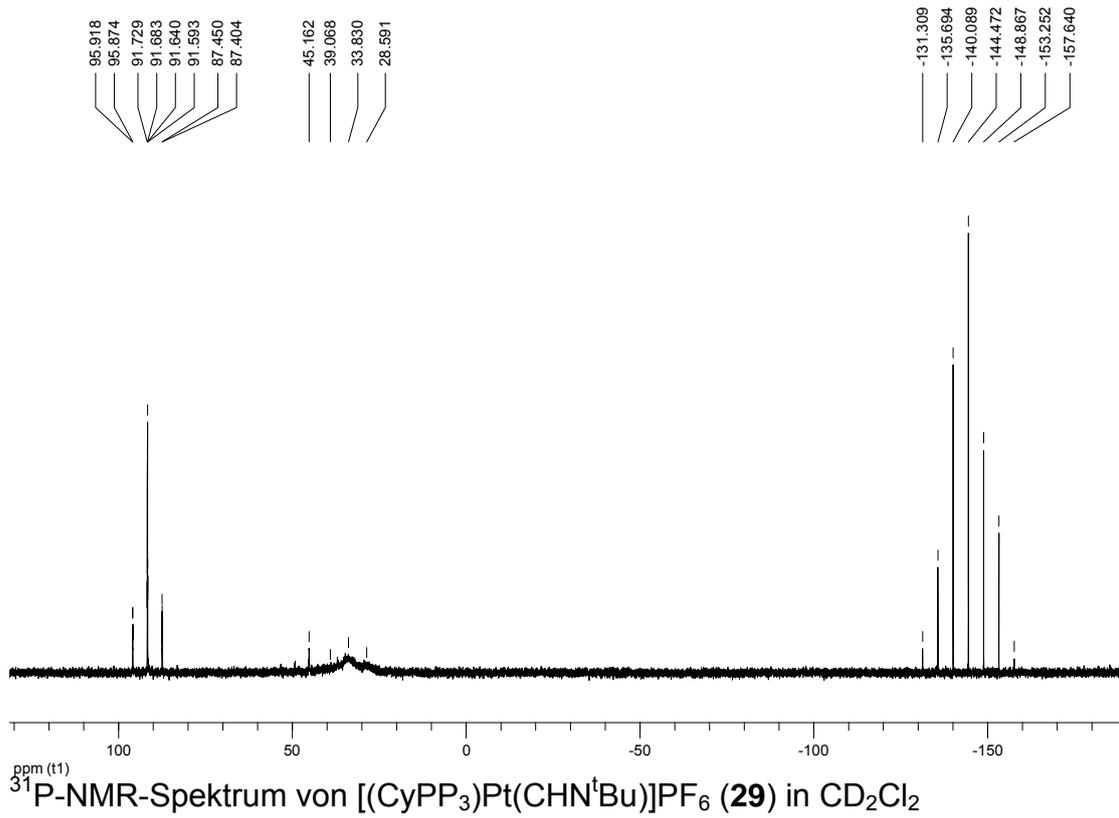
HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**24**) in CD_2Cl_2 8.1.25 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$, (**25**) ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (**25**) in CD_2Cl_2

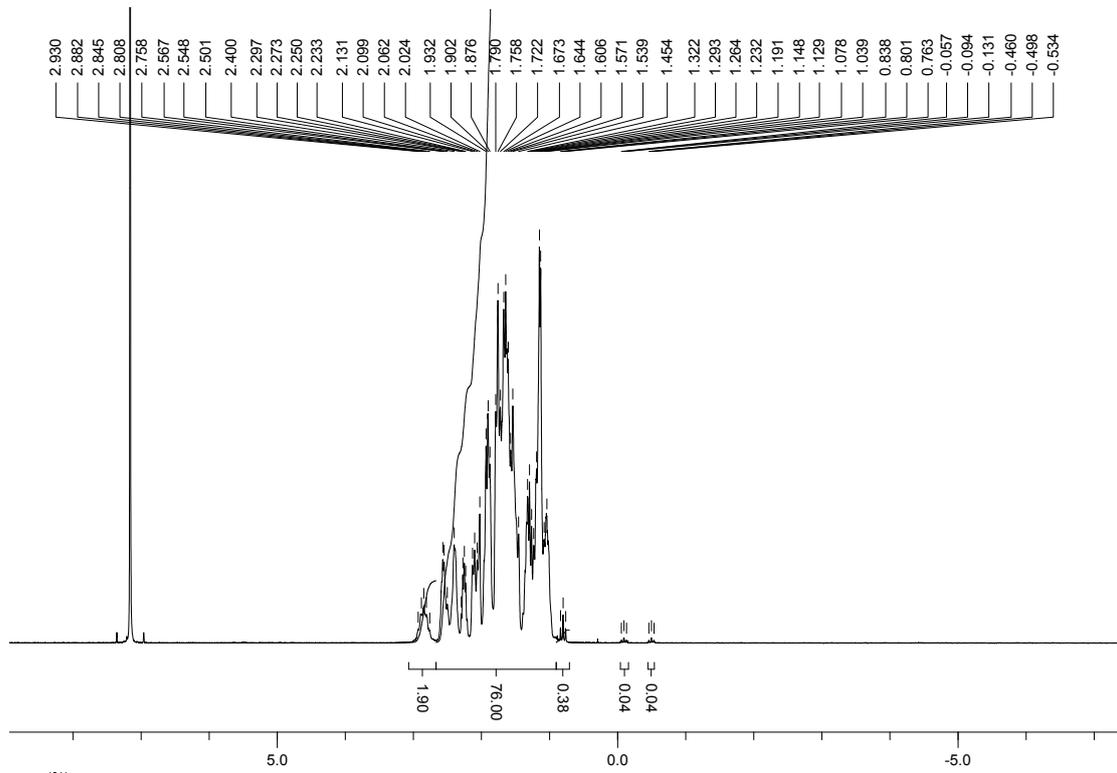
8.1.26 PVI_3 (**26**)

8.1.27 CyPP₃, (**27**)

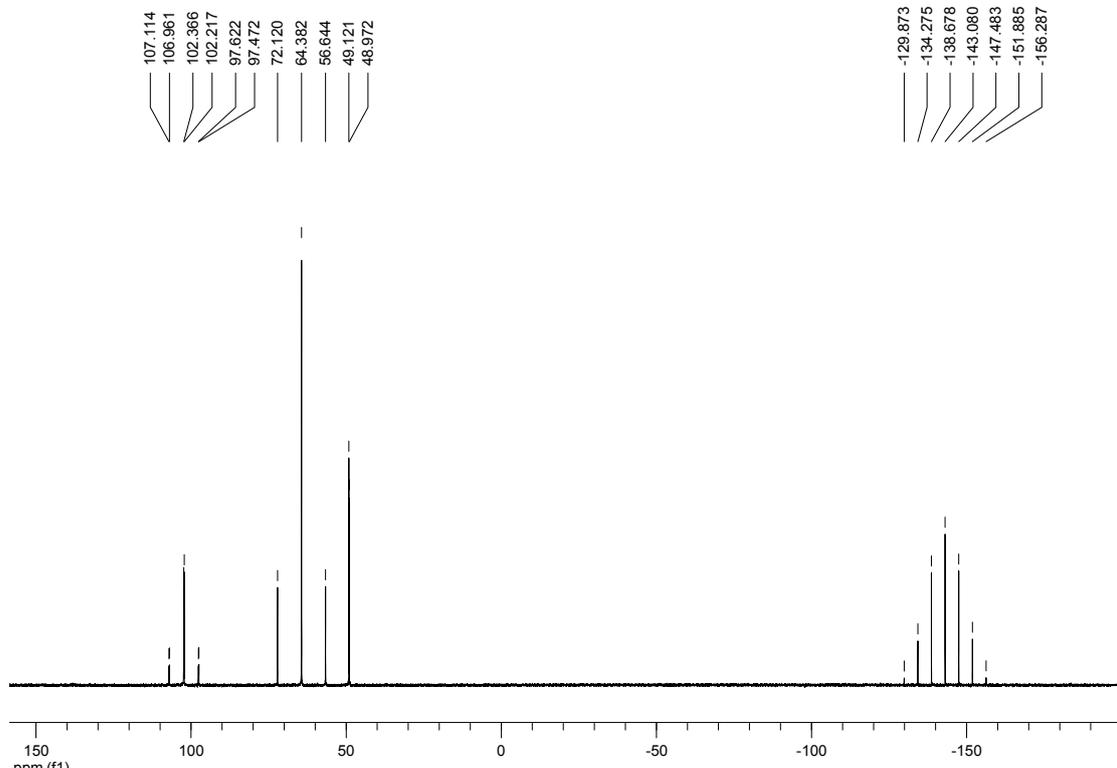
8.1.28 $[(\text{CyPP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (**28**)

8.1.29 $[(\text{CyPP}_3)\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$, (**29**)

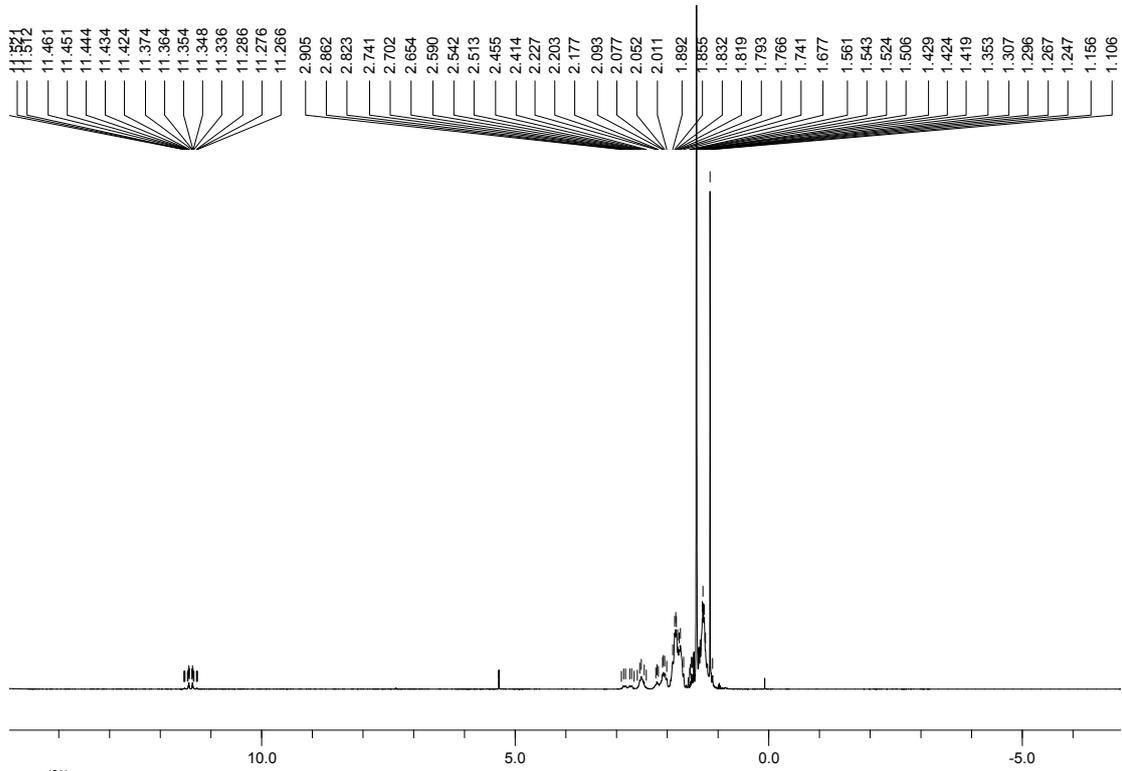


8.1.30 [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆, (30)

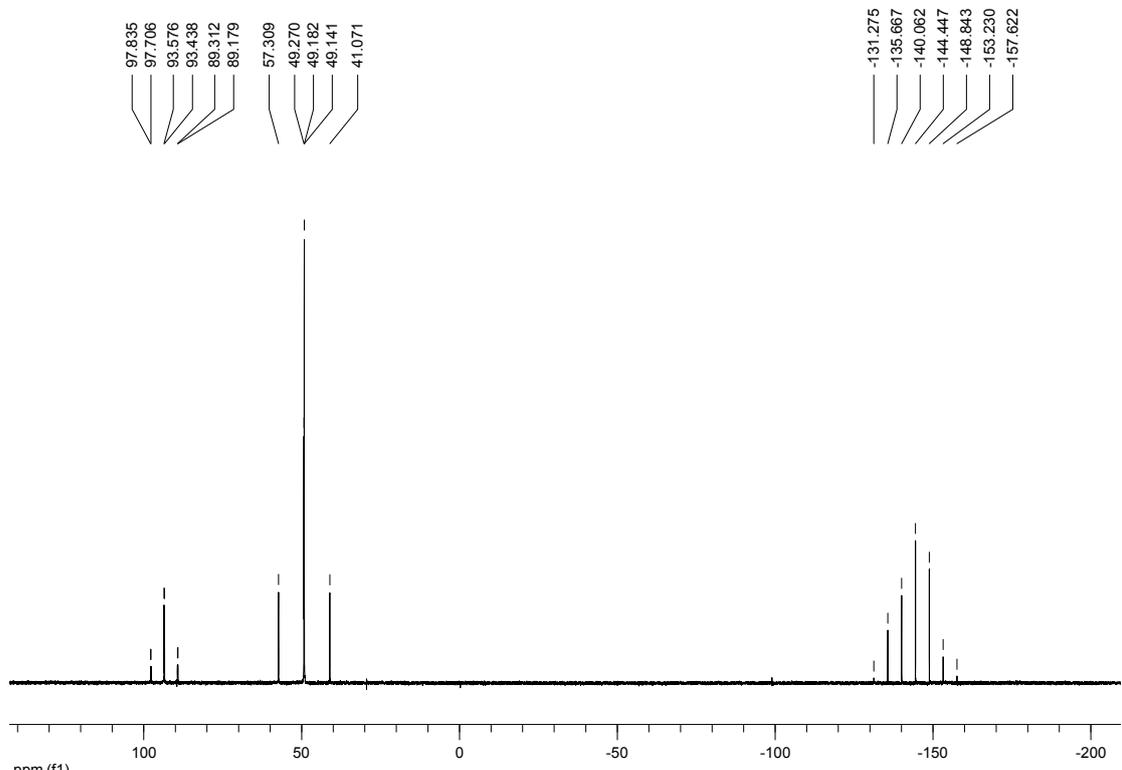
¹H-NMR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in C₆D₆



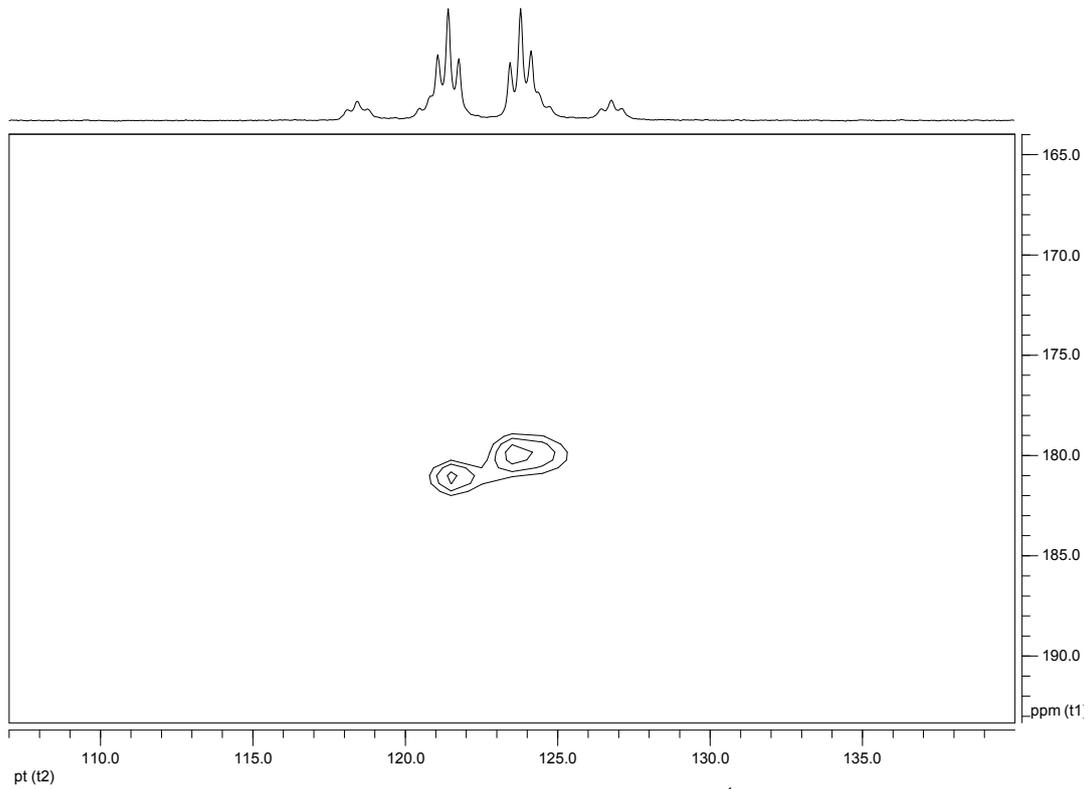
³¹P-NMR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**) in C₆D₆

8.1.31 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$, (31)

^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (31) in CD_2Cl_2

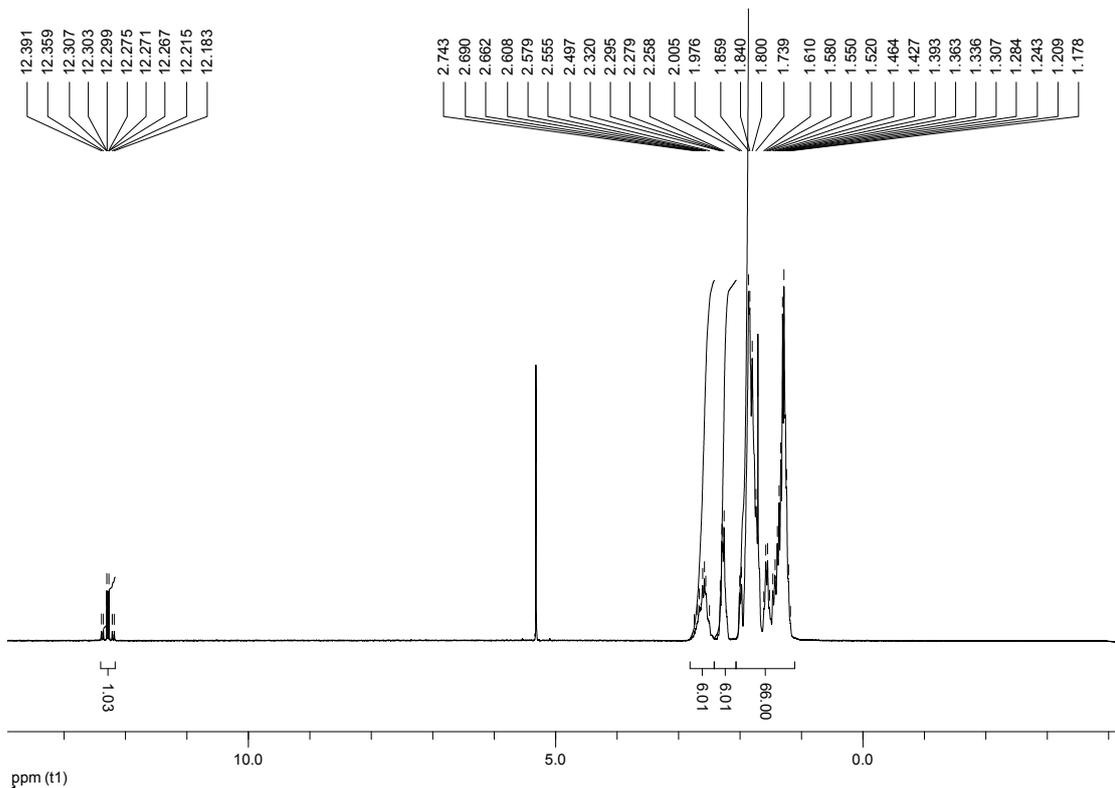


^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (31) in CD_2Cl_2

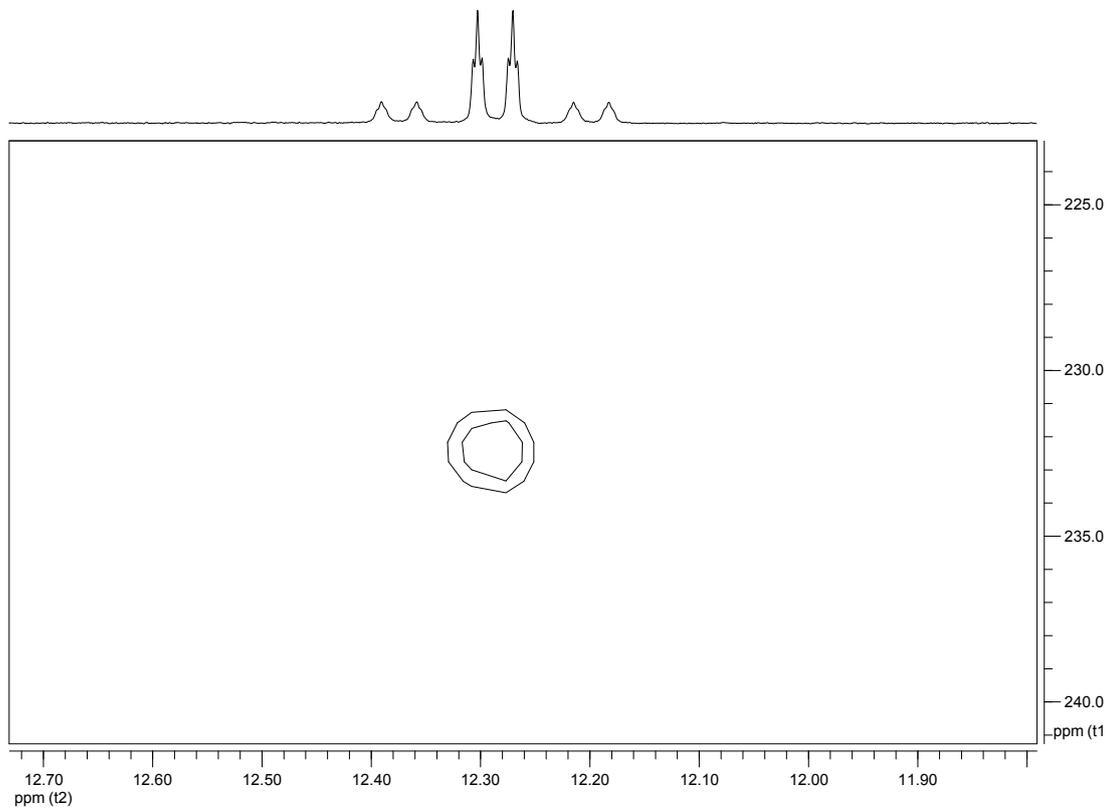
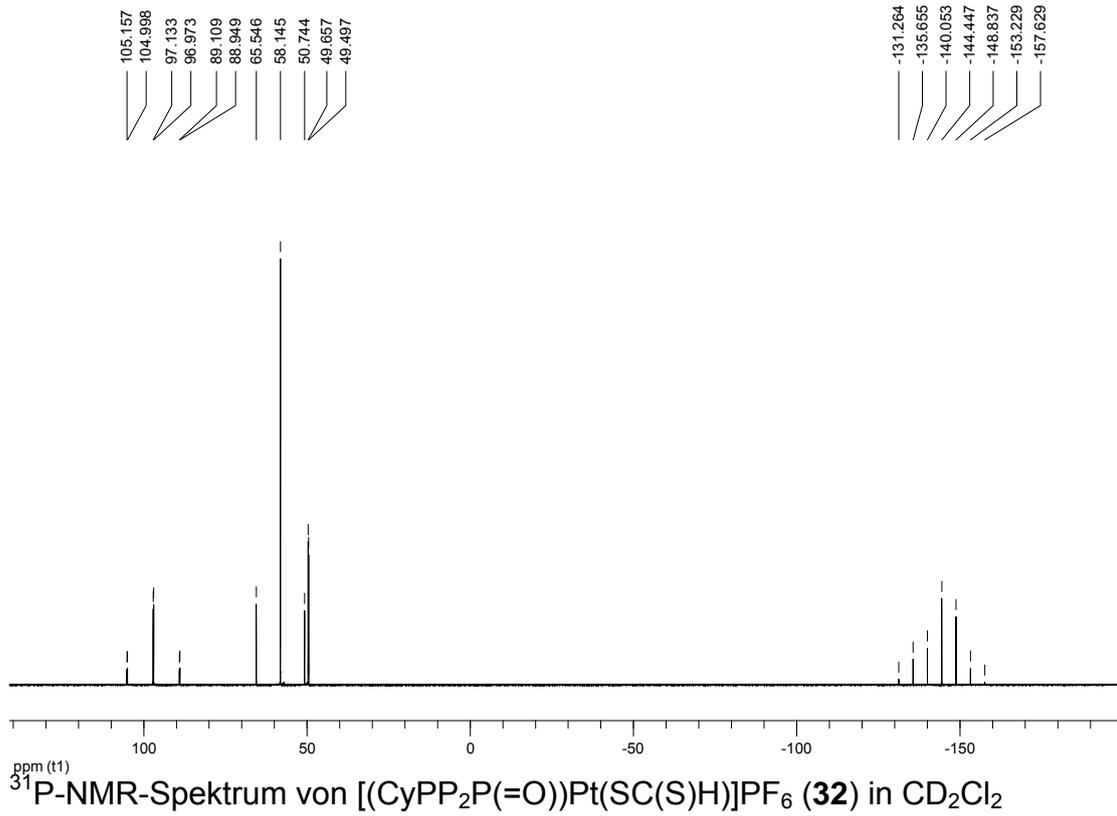


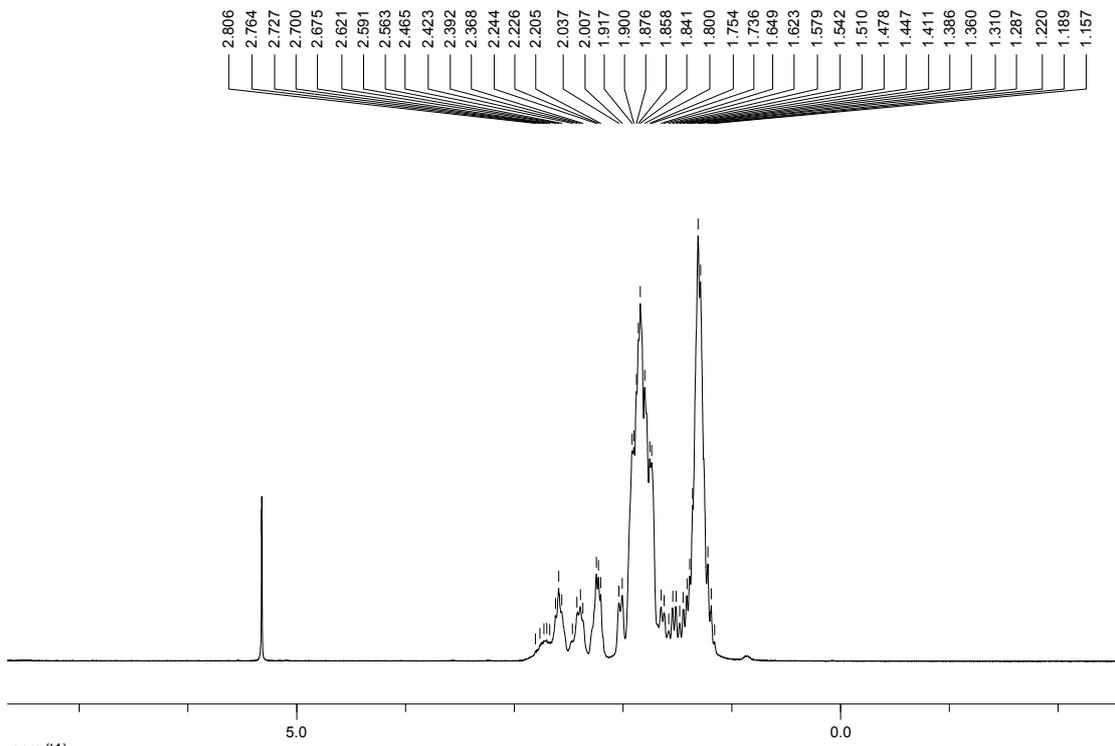
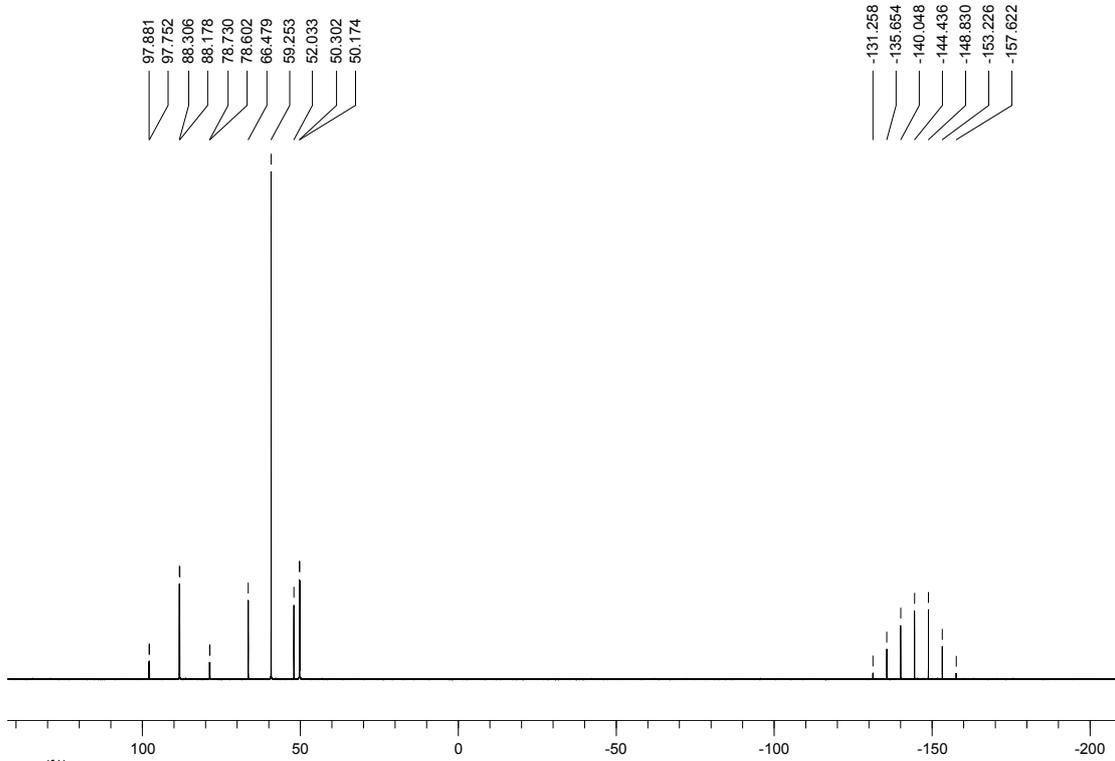
HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**31**) in CD_2Cl_2 :
Ausschnitt

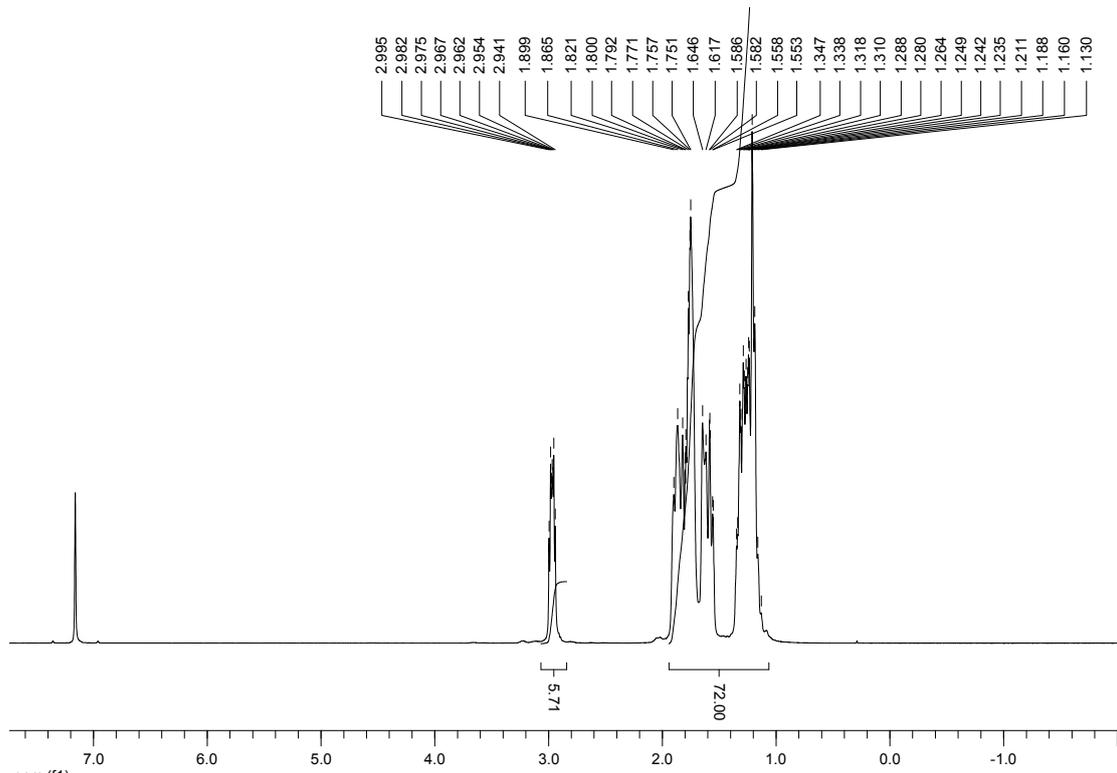
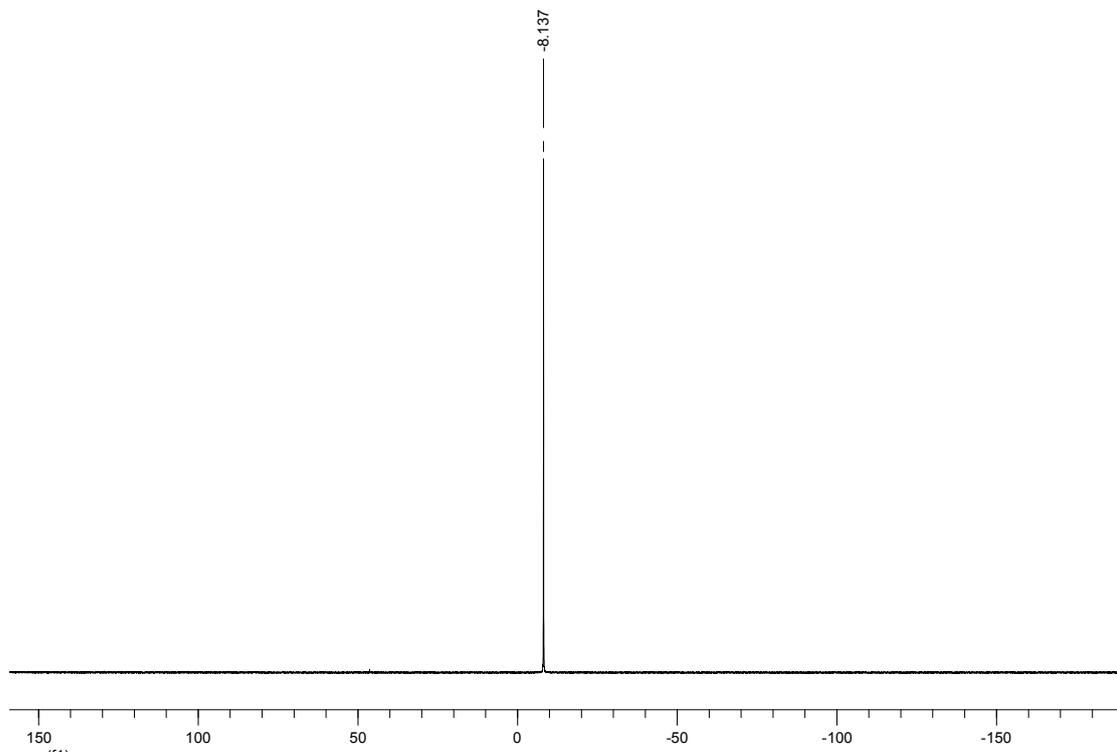
8.1.32 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$, (**32**)

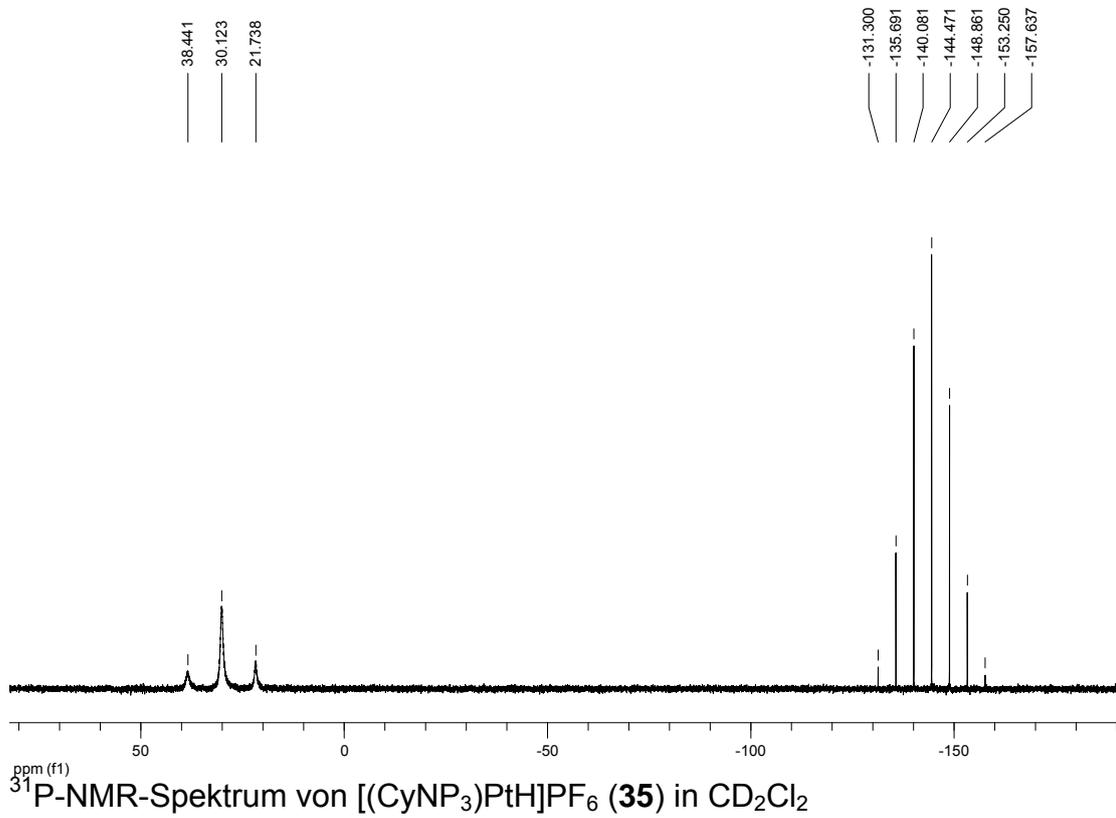
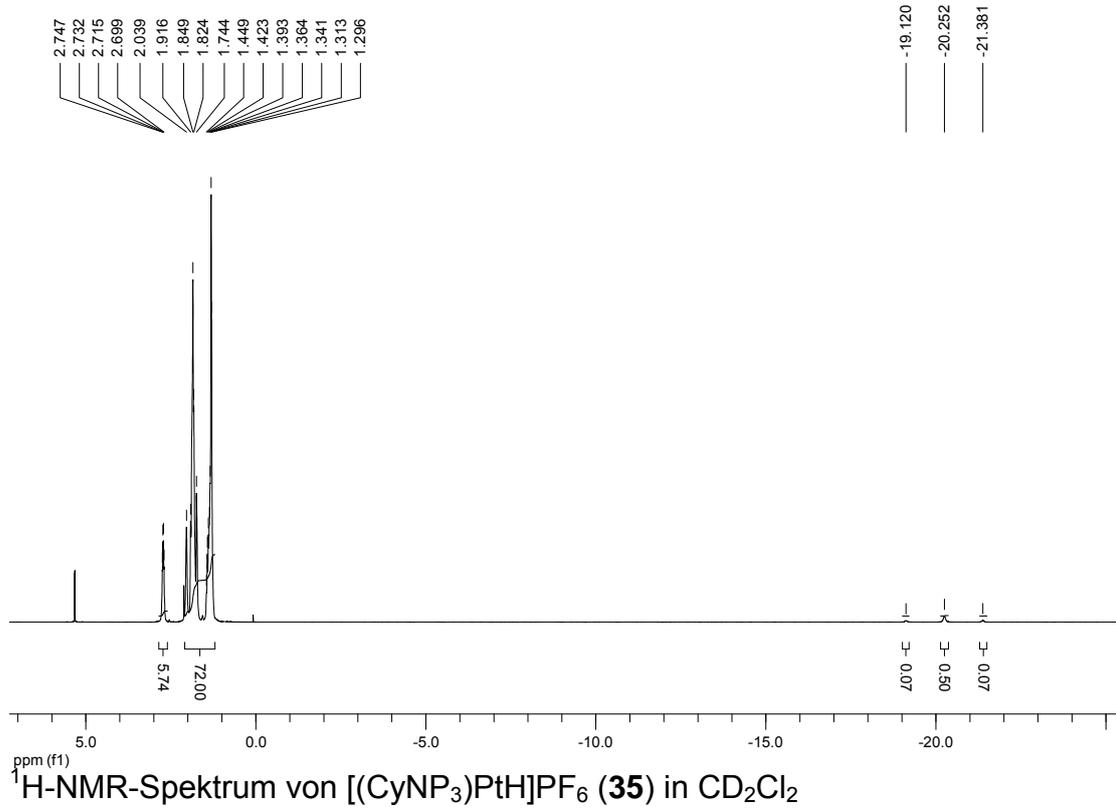


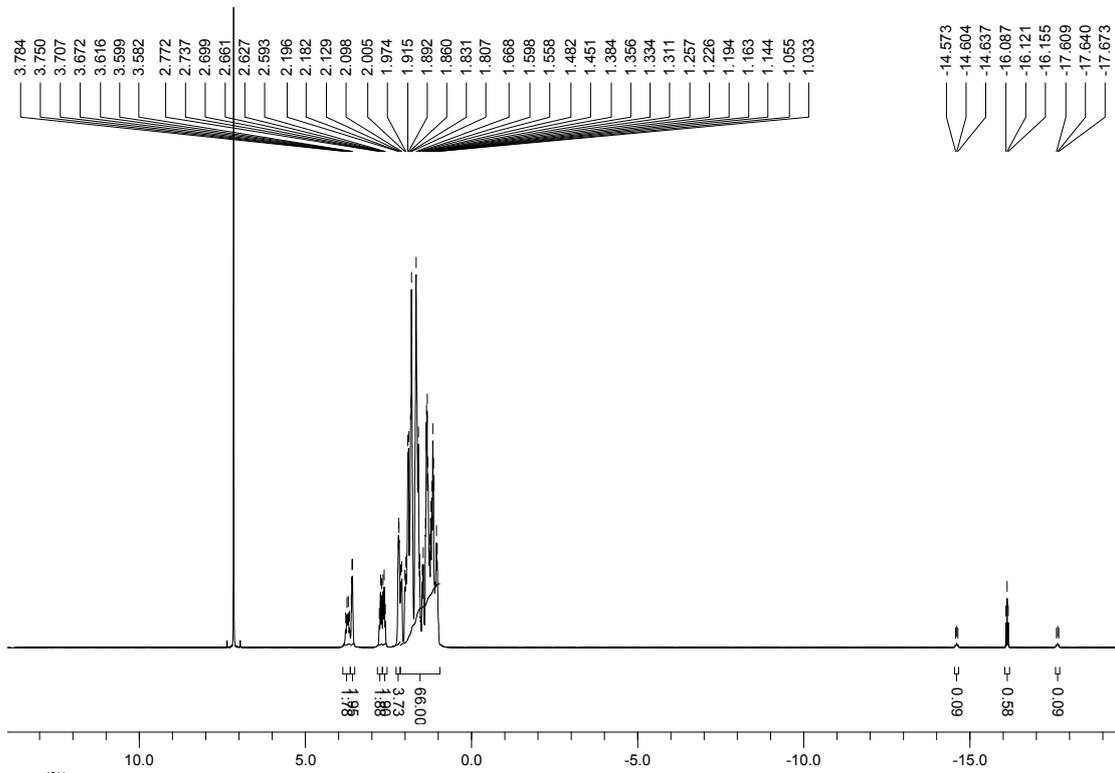
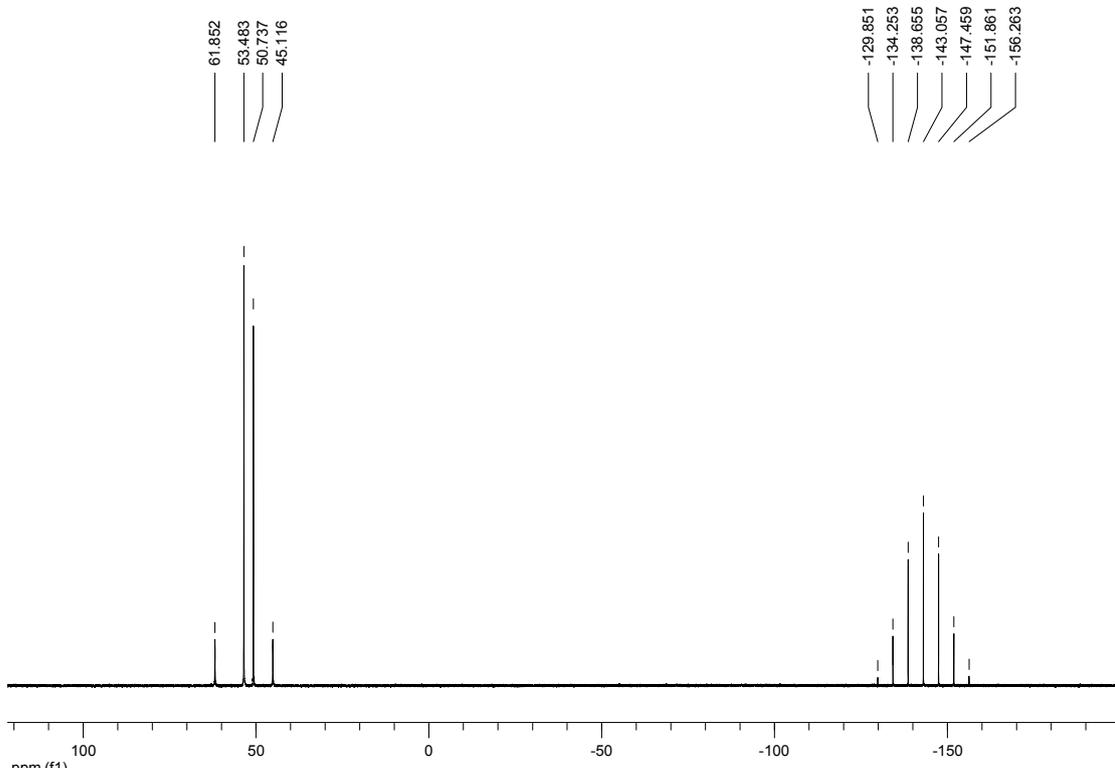
^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (**32**) in CD_2Cl_2

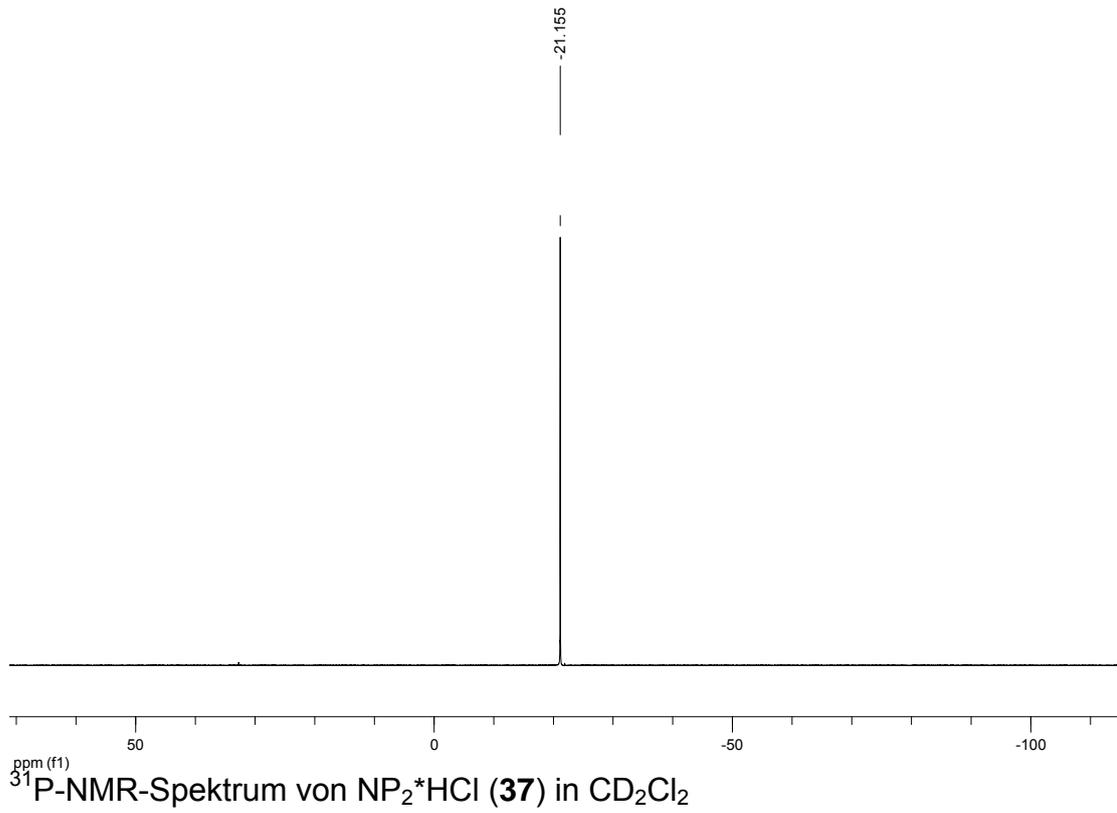
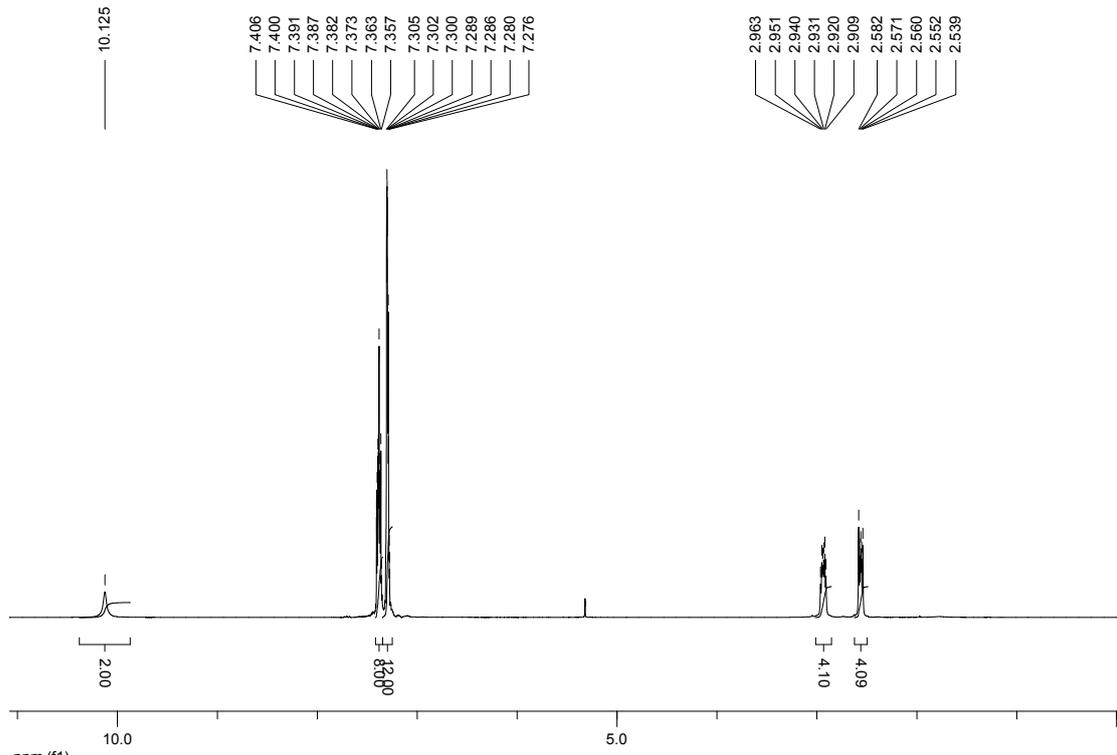


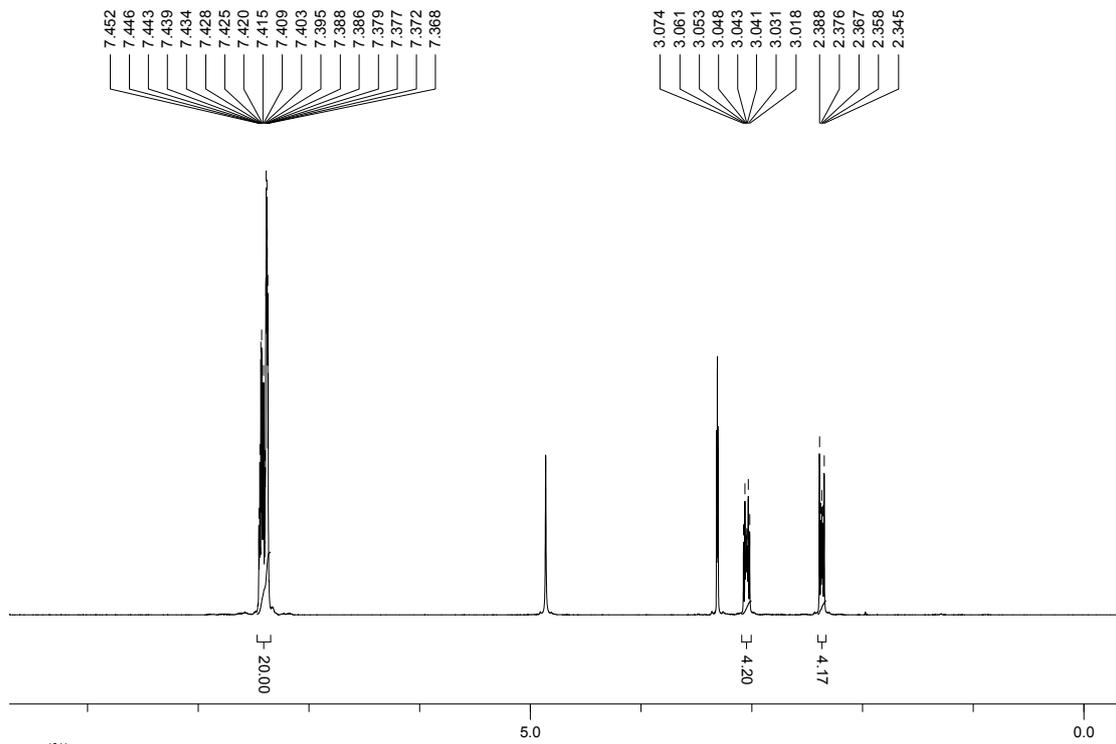
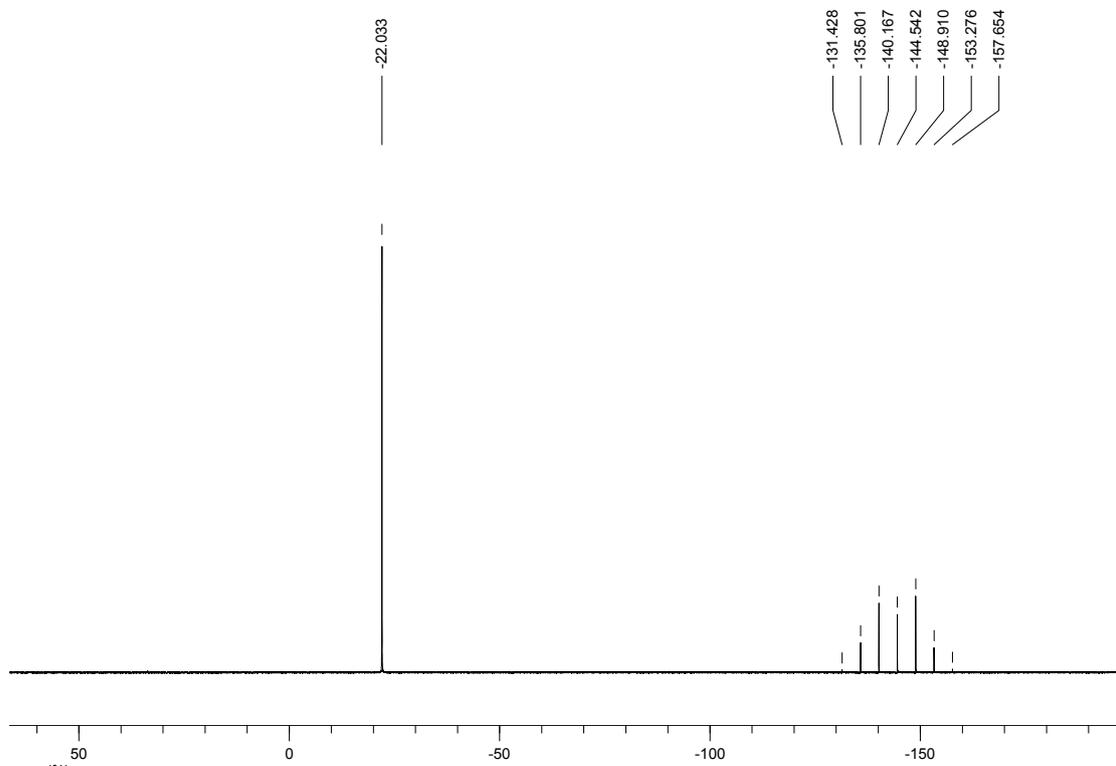
8.1.33 [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆, (33)¹H-NMR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (33) in CD₂Cl₂³¹P-NMR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (33) in CD₂Cl₂

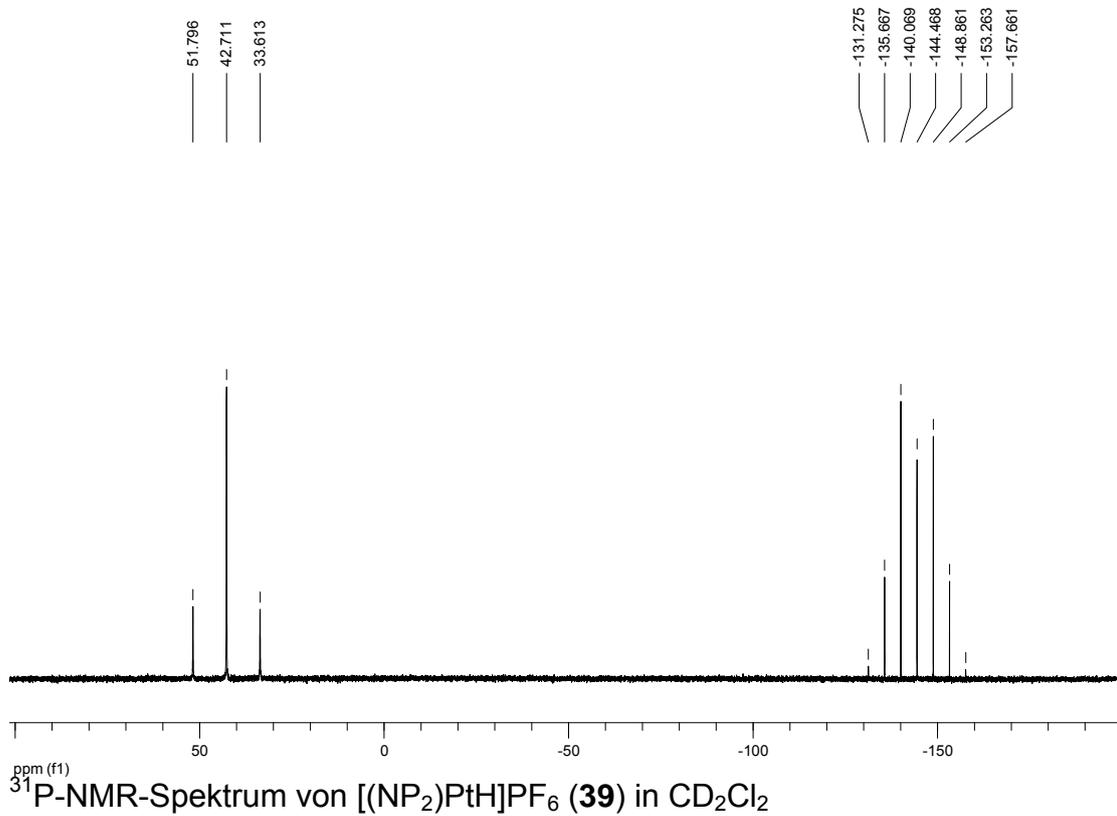
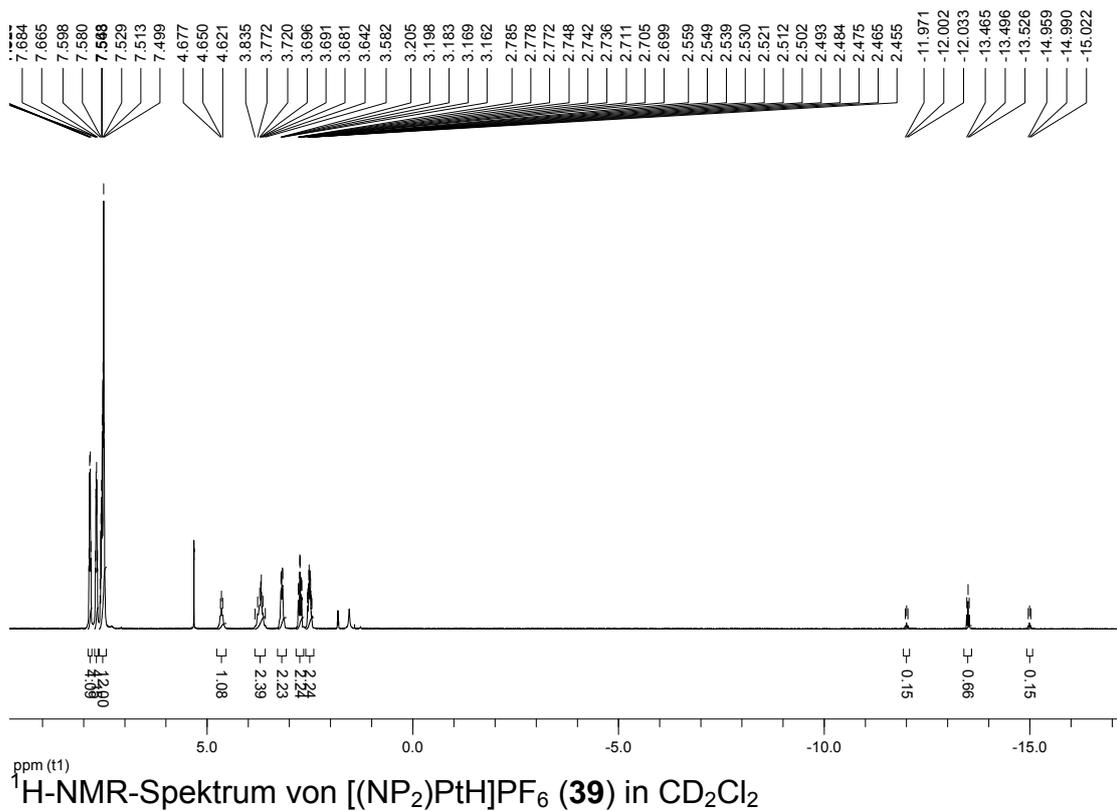
8.1.34 CyNP₃, (34)¹H-NMR-Spektrum von CyNP₃ (34) in Benzol-d₆³¹P-NMR-Spektrum von CyNP₃ (34) in Benzol-d₆

8.1.35 [(CyNP₃)PtH]PF₆, (35)

8.1.36 $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$, (36) ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (36) in C_6D_6  ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (36) in C_6D_6

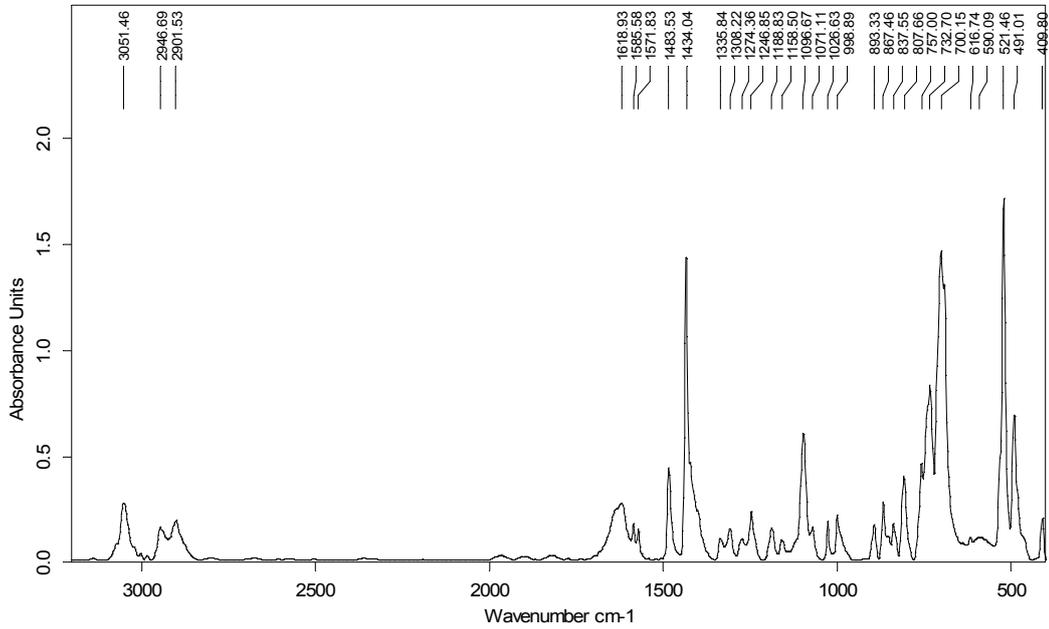
8.1.37 NP_2^*HCl , (37)

8.1.38 NP₂*HPF₆, (38)¹H-NMR-Spektrum von NP₂*HPF₆ (38) in Methanol-d₄³¹P-NMR-Spektrum von NP₂*HPF₆ (38) in Methanol-d₄

8.1.39 $[(NP_2)PtH]PF_6$, (39)

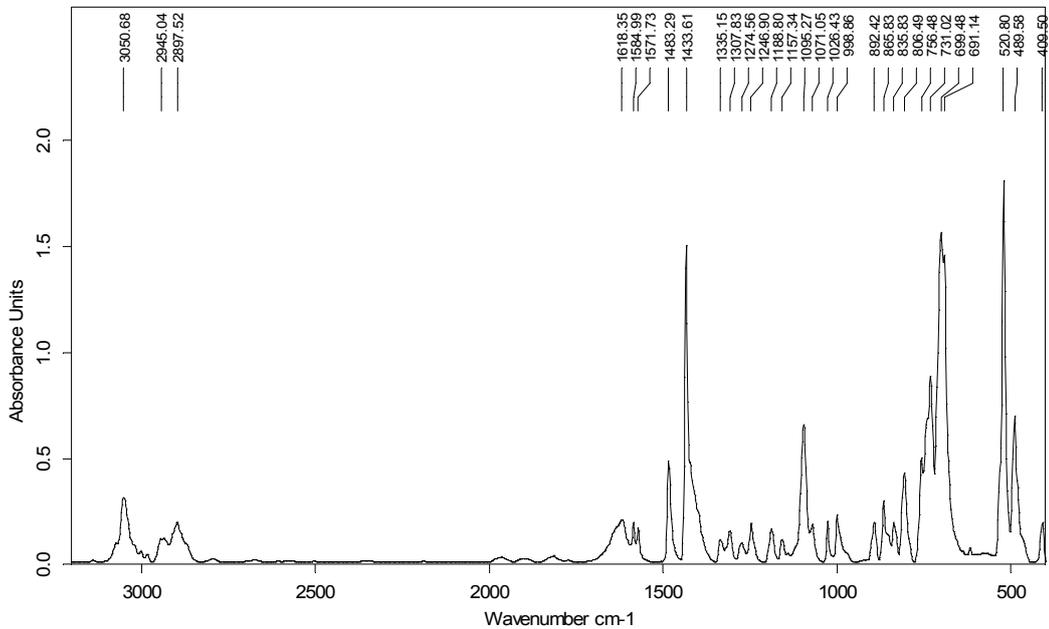
8.2 IR-Spektren

8.2.1 $[(PP_3)PtCl]Cl$, (1)

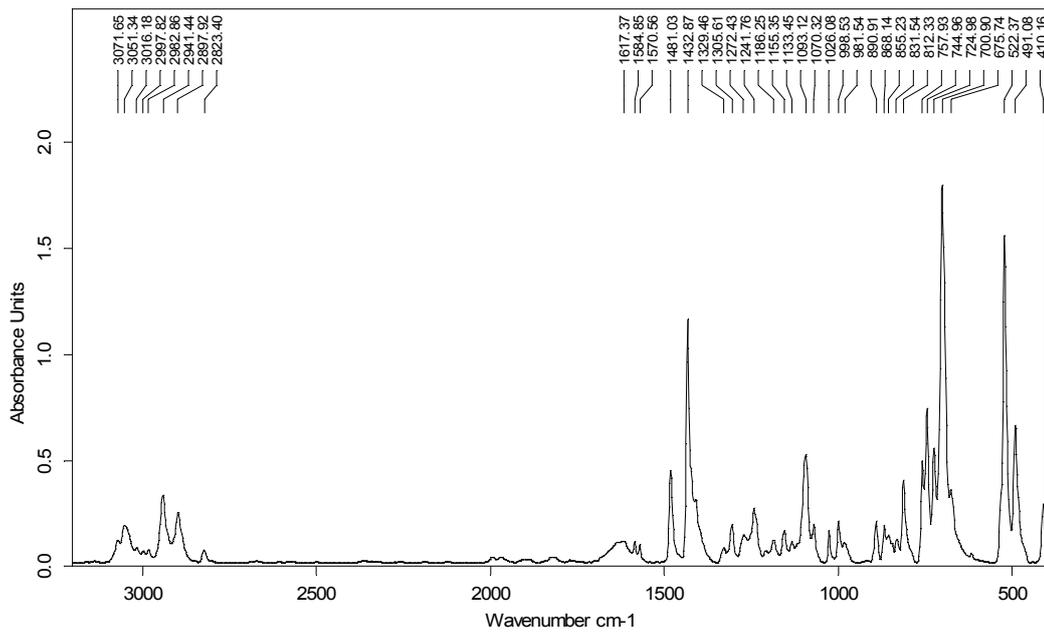
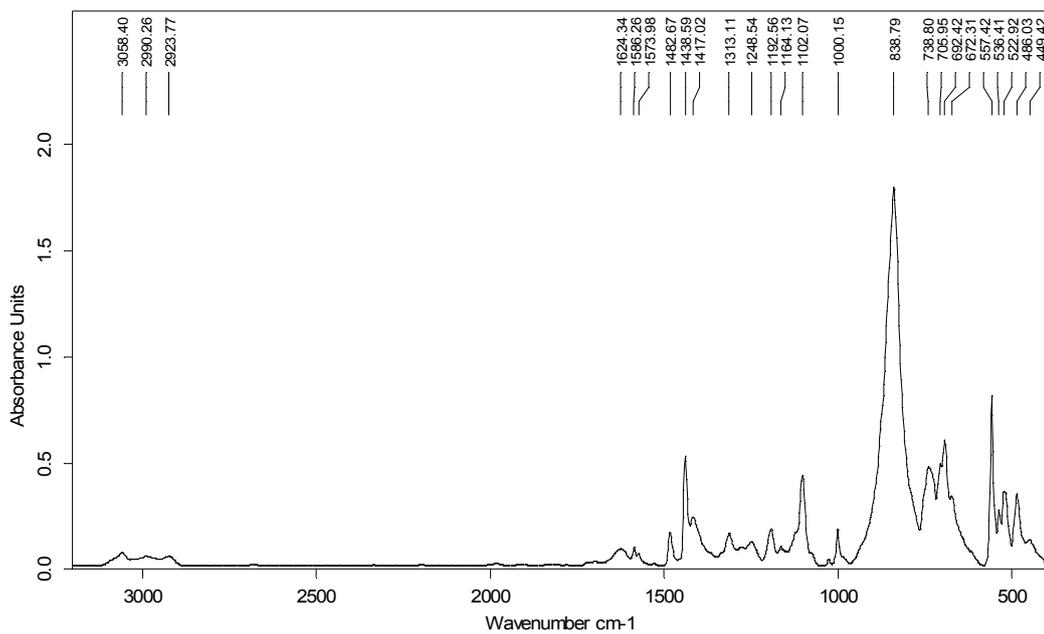


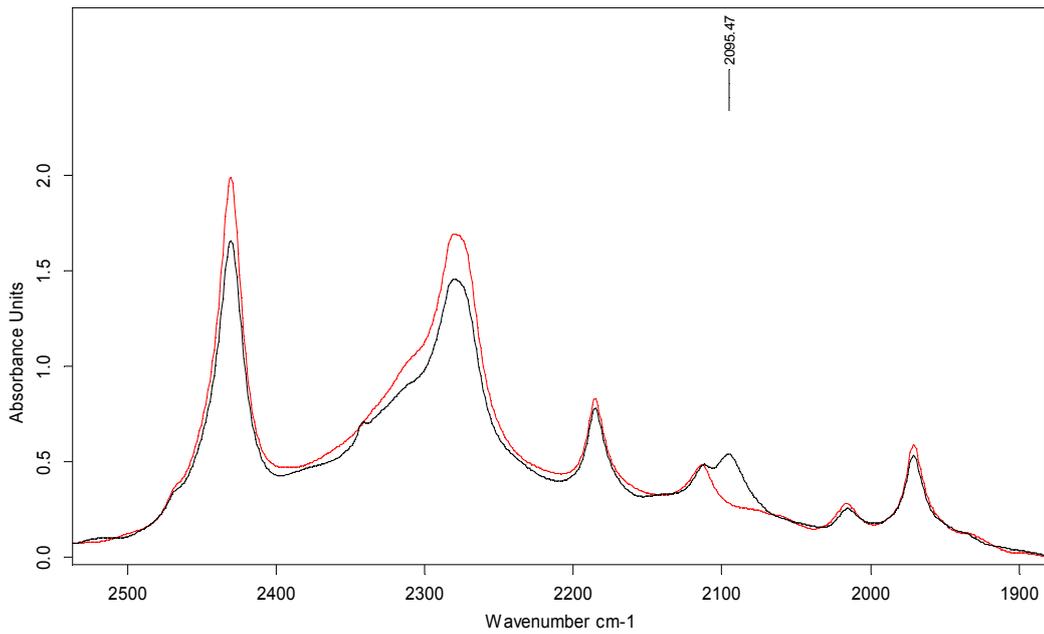
IR-Spektrum von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (1)

8.2.2 $[(PP_3)PtBr]Br$, (3)

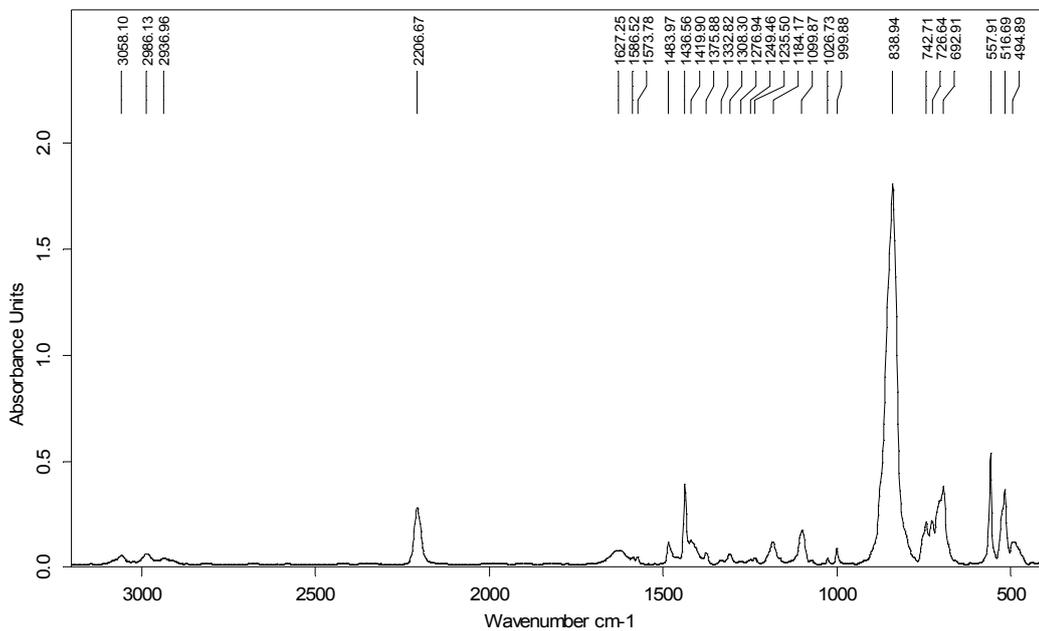


IR-Spektrum von $[(PP_3)PtBr]Br$ (3)

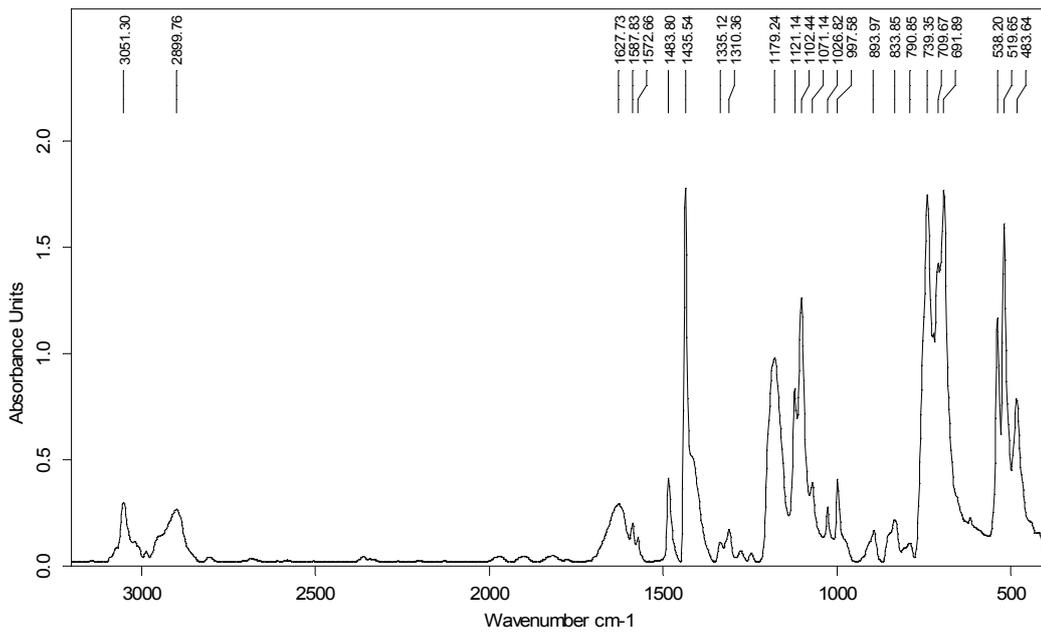
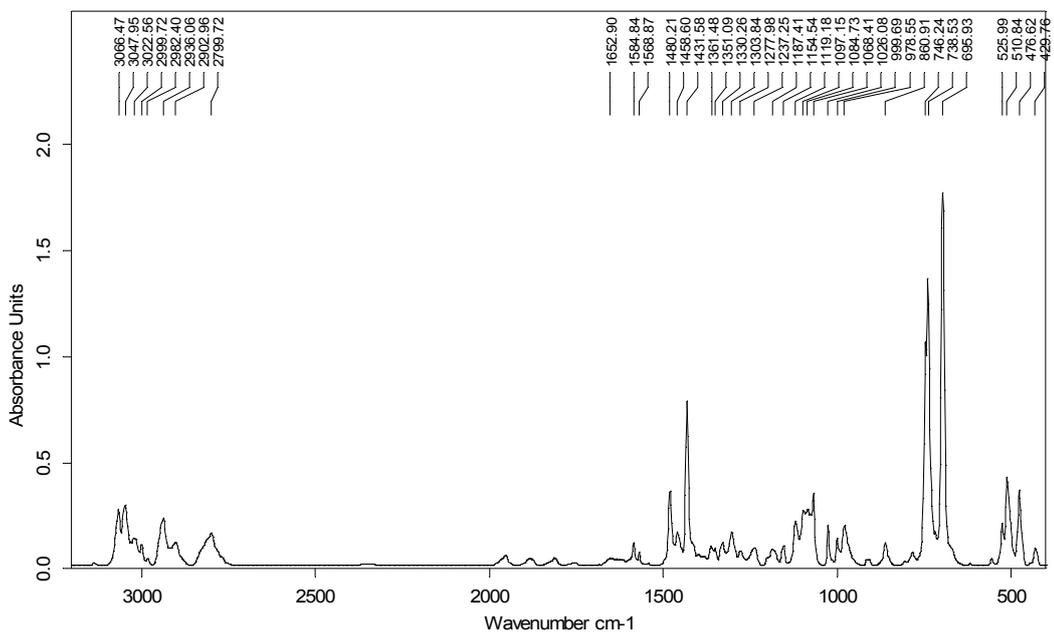
8.2.5 $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$, (10)IR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (10)8.2.6 $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$, (12)IR-Spektrum von $[(PP_3)Pt](PF_6)_2$ (12)

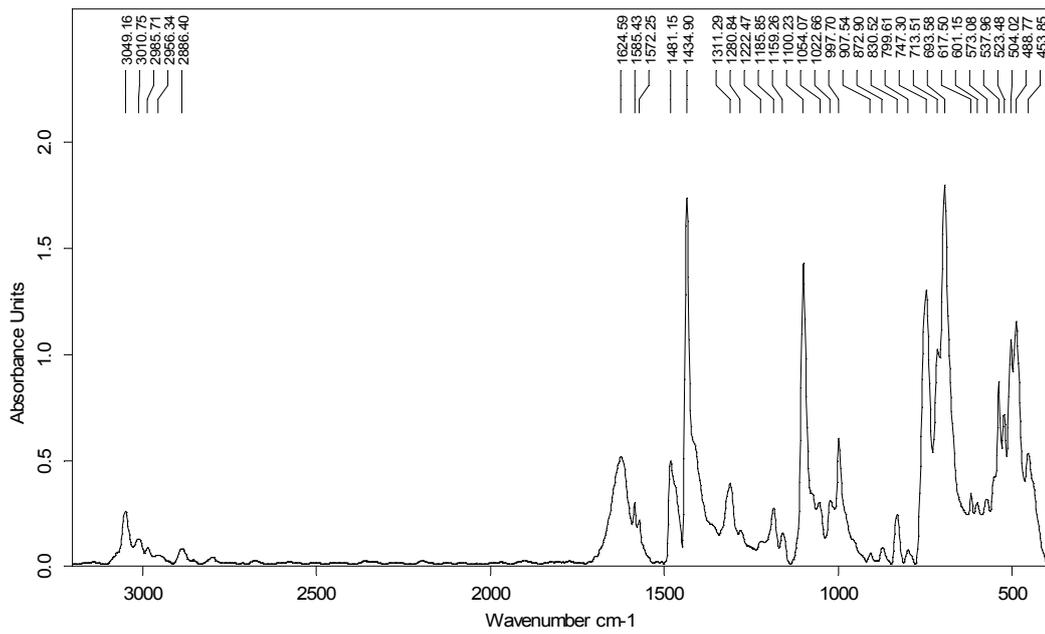
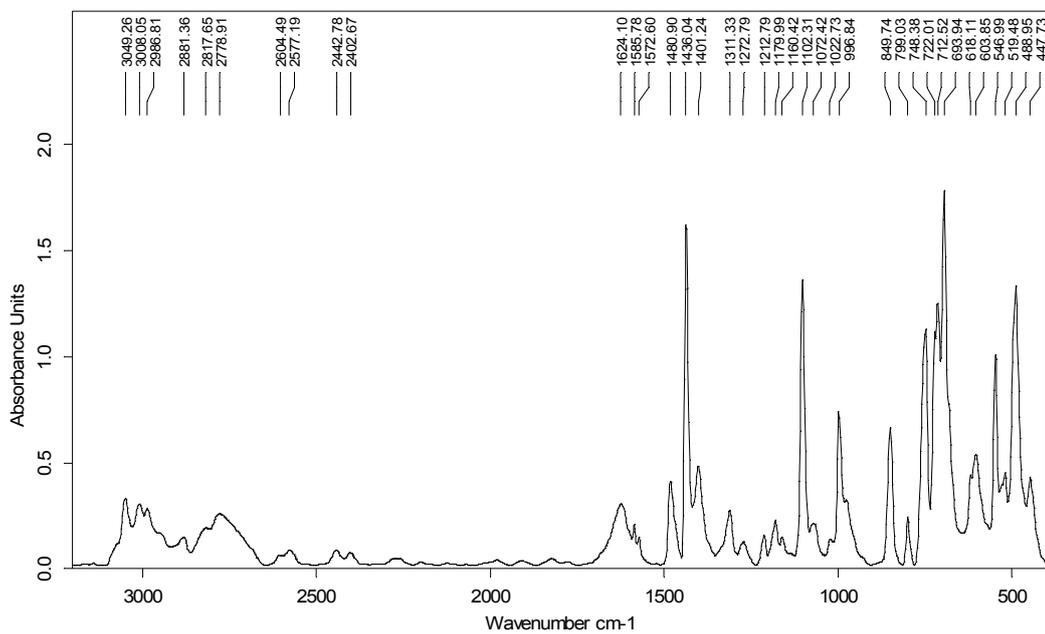
8.2.7 $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$, (13)

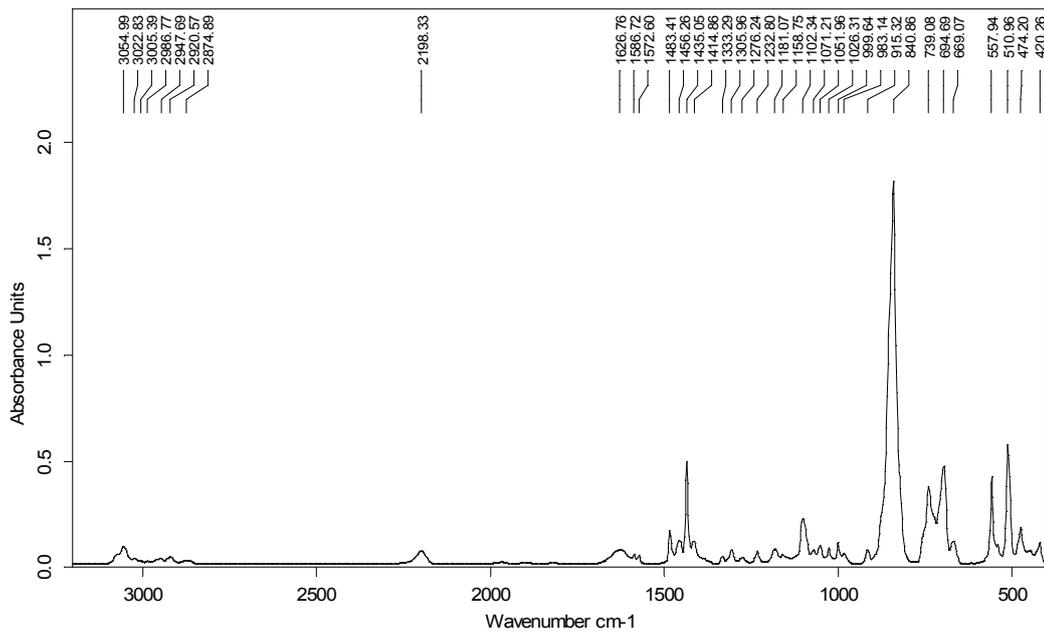
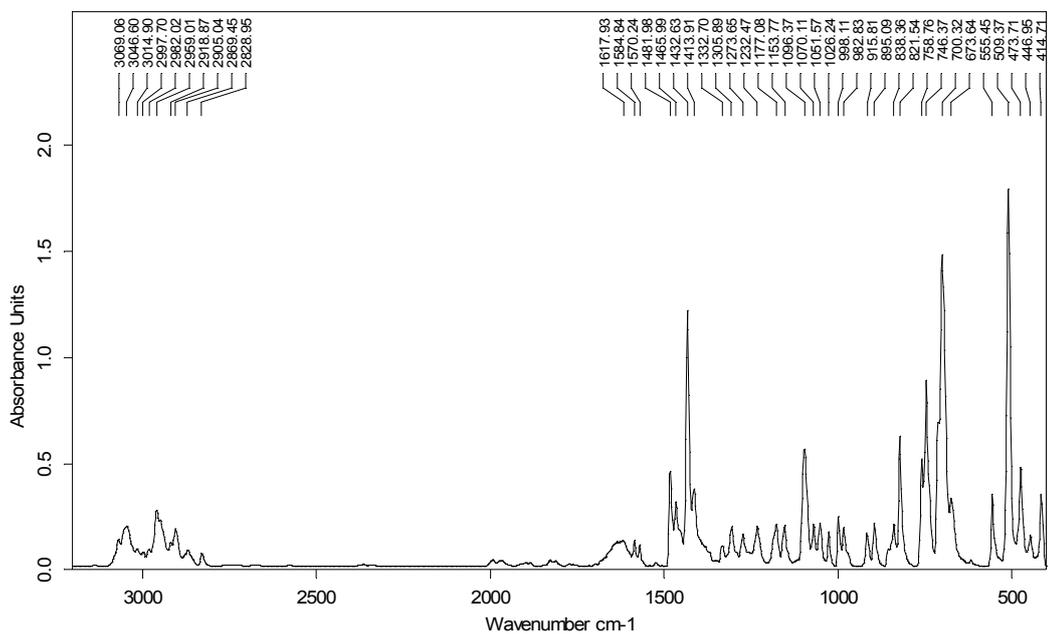
IR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$ (13): Produkt in Nitromethan- d_3 (schwarz), Nitromethan- d_3 (rot)

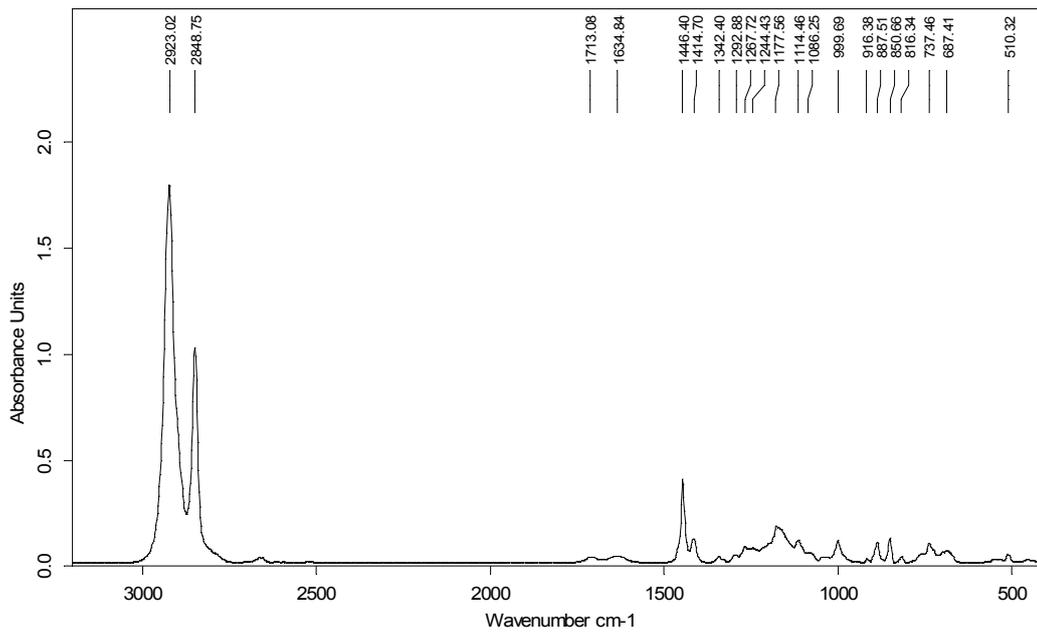
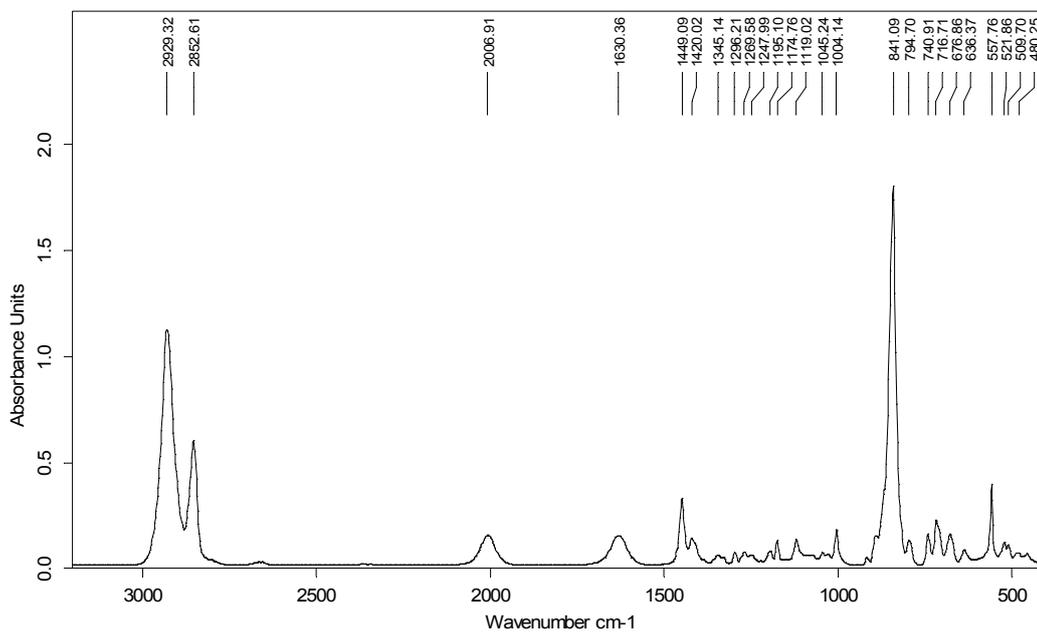
8.2.8 $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$, (15)

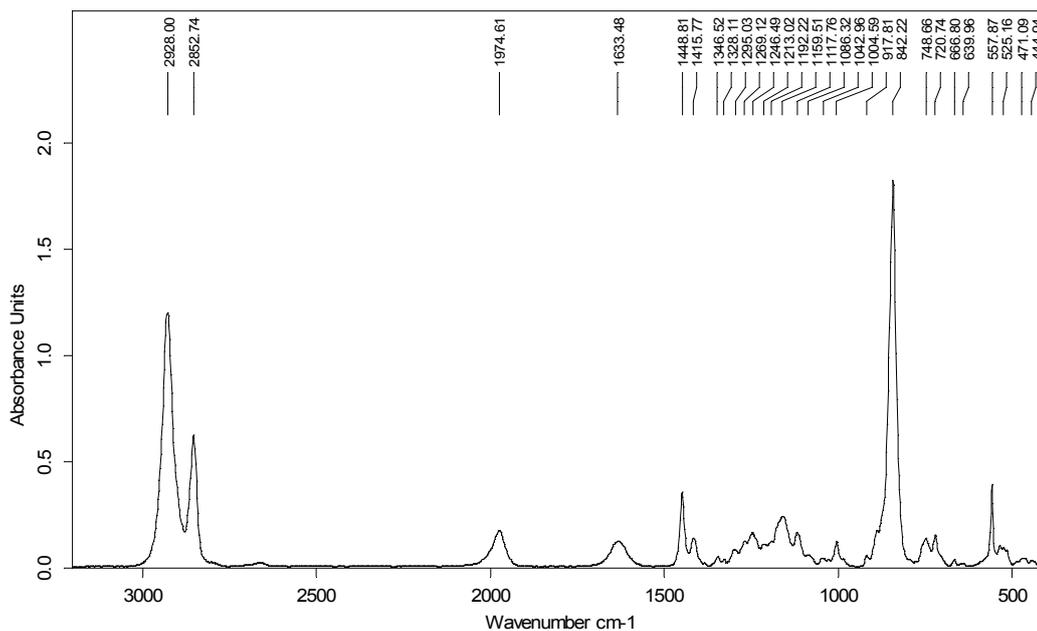
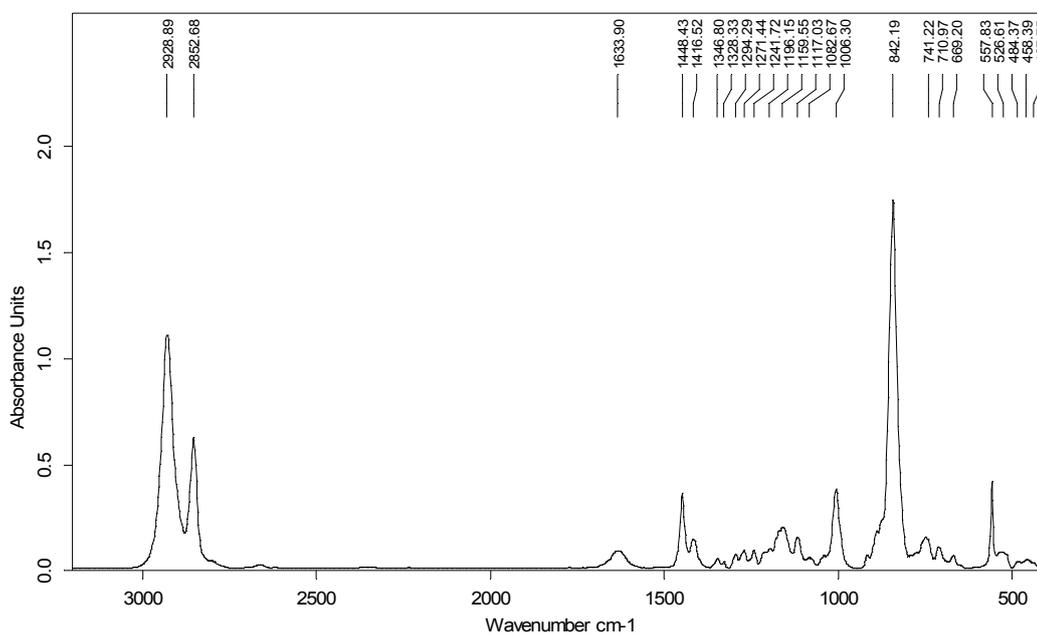
IR-Spektrum von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (15)

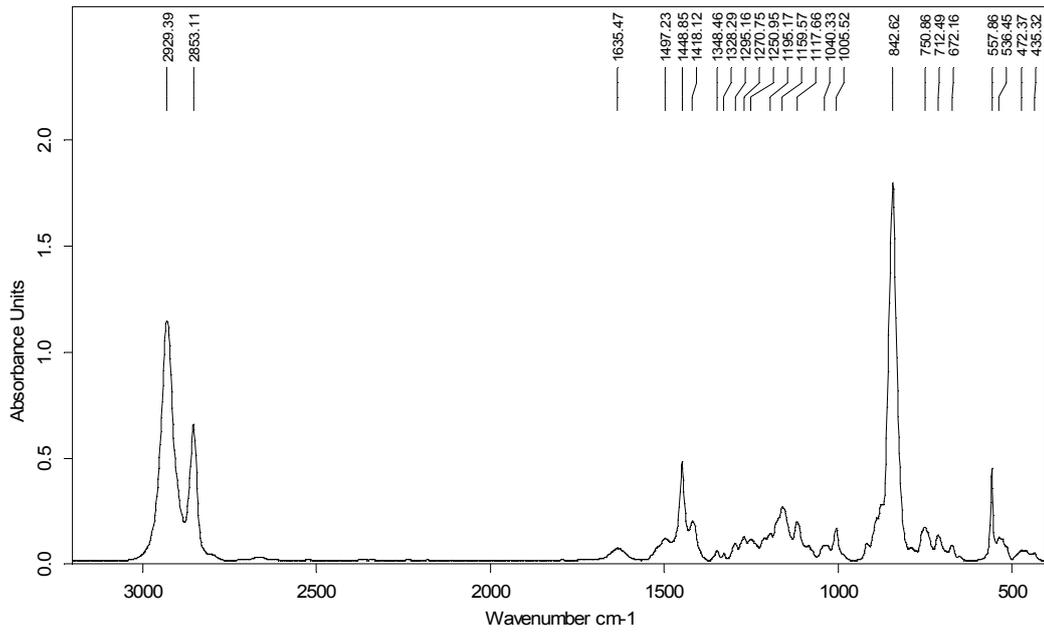
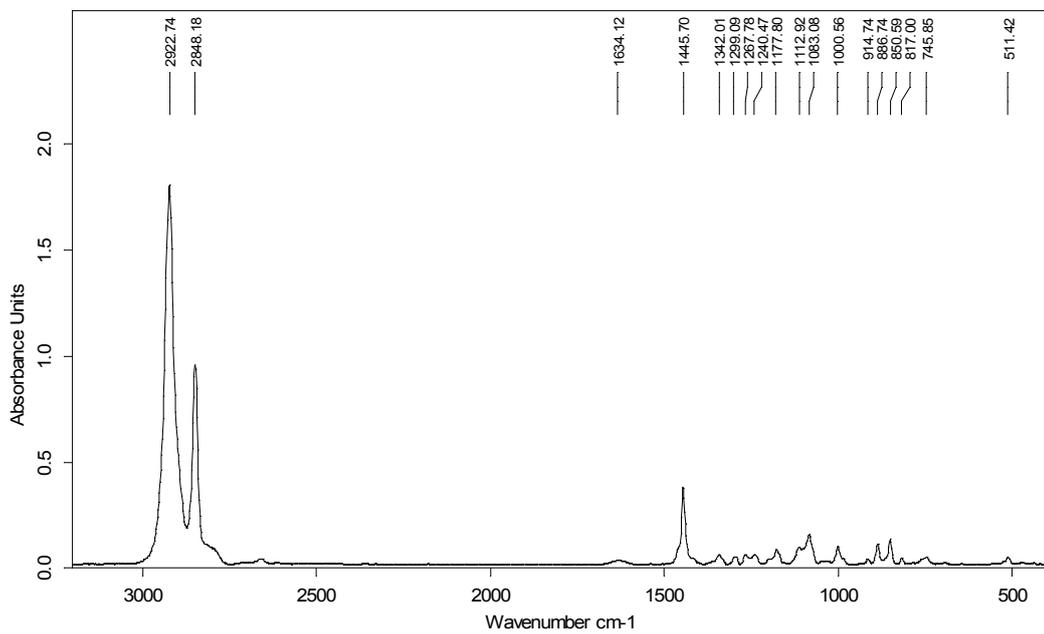
8.2.9 [(PP₂P(=O))PtCl]Cl, (17)IR-Spektrum von [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (17)8.2.10 NP₃, (18)IR-Spektrum von NP₃ (18)

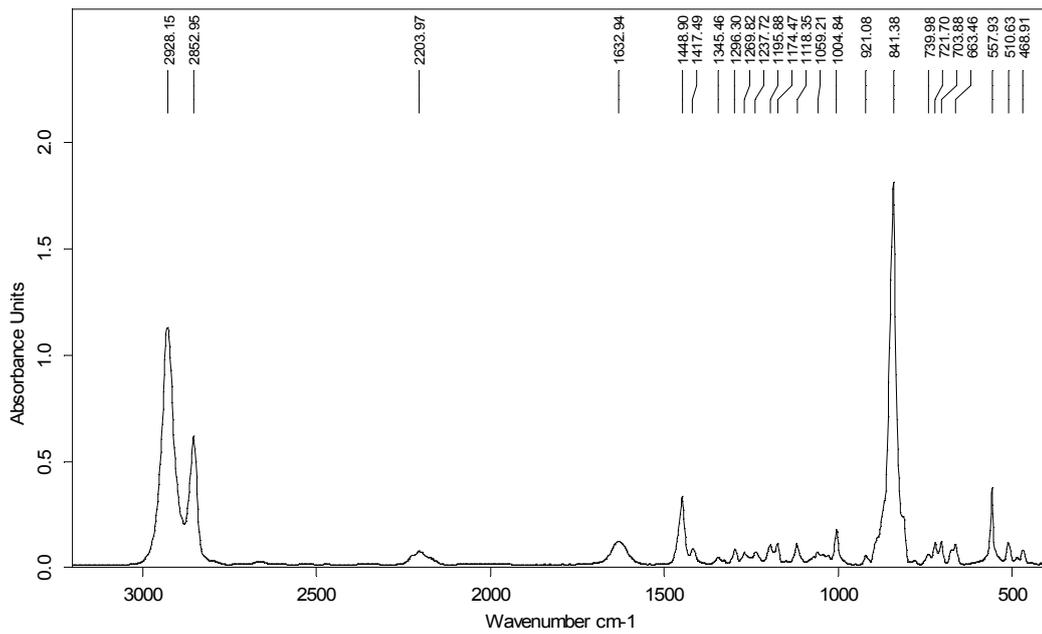
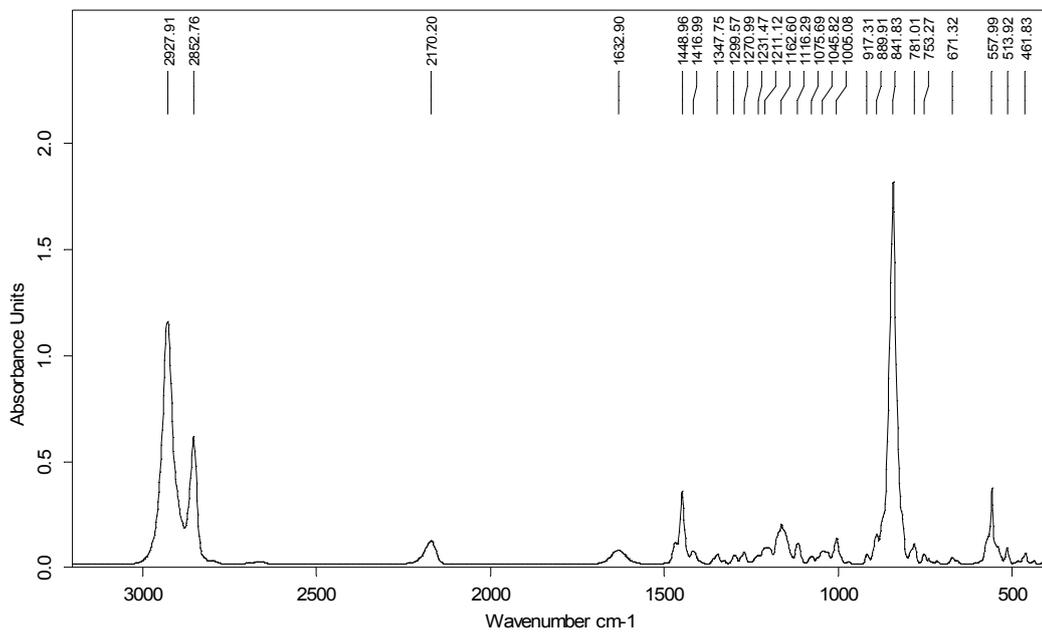
8.2.11 $[(NP_3)PtCl]Cl$, (19)IR-Spektrum von $[(NP_3)PtCl]Cl$ (19)8.2.12 $[(NP_2)Pt(ViPPh_2)](Cl)_2$, (20)IR-Spektrum von $[(NP_2)Pt(ViPPh_2)](Cl)_2$ (20)

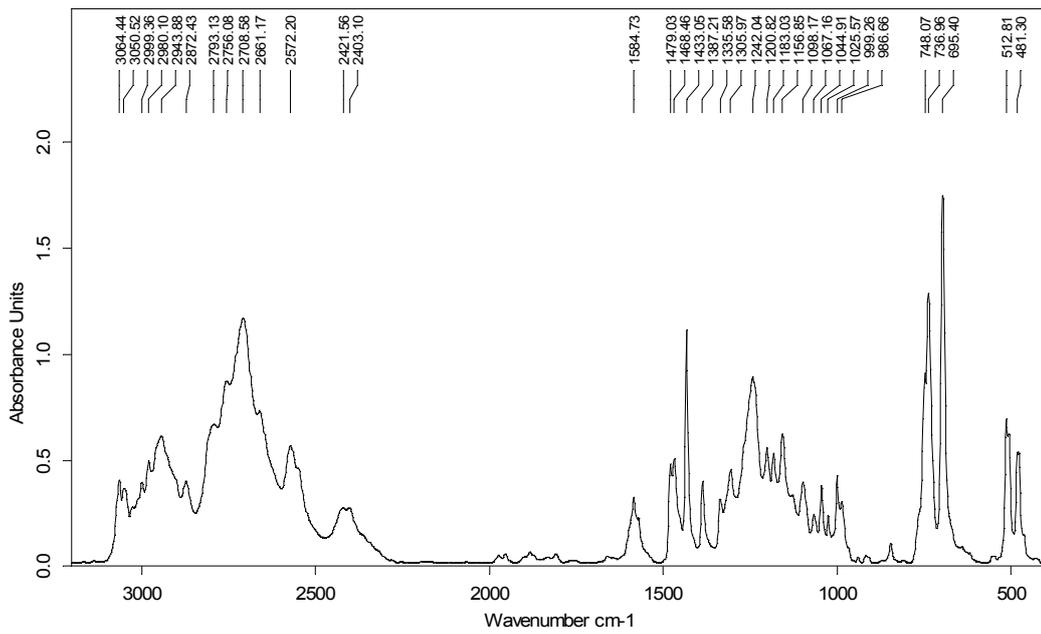
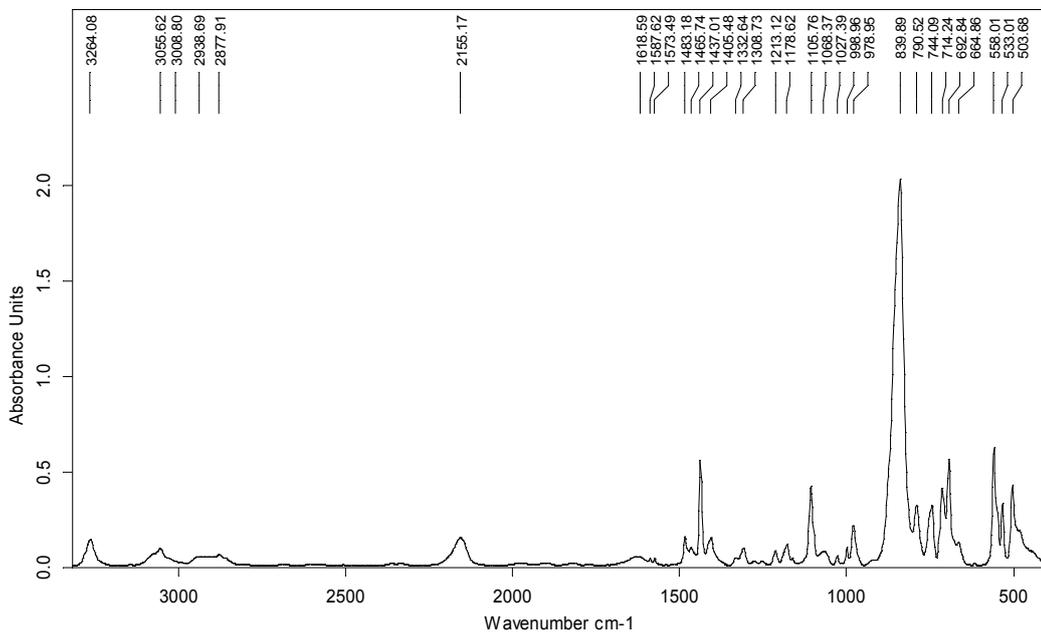
8.2.13 $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (21)IR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (21)8.2.14 $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$, (23)IR-Spektrum von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (23)

8.2.15 CyPP₃, (27)IR-Spektrum von CyPP₃ (27)8.2.16 [(CyPP₃)PtH]PF₆, (28)IR-Spektrum von [(CyPP₃)PtH]PF₆ (28)

8.2.17 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$, (30)IR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$ (30)8.2.18 $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$, (32)IR-Spektrum von $[(\text{CyPP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{Pt}(\text{SC}(\text{S})\text{H})]\text{PF}_6$ (32)

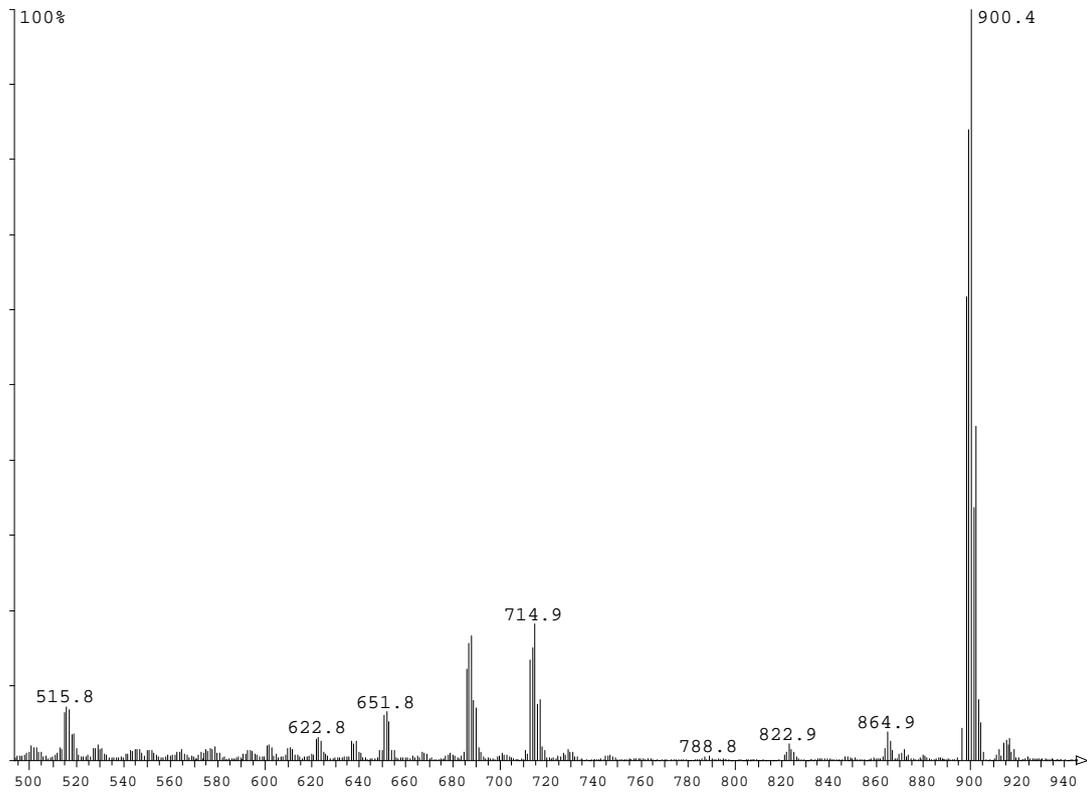
8.2.19 [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆, (33)IR-Spektrum von [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (33)8.2.20 CyNP₃, (34)IR-Spektrum von CyNP₃ (34)

8.2.21 [(CyNP₃)PtH]PF₆, (35)IR-Spektrum von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (35)8.2.22 [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆, (36)IR-Spektrum von [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (36)

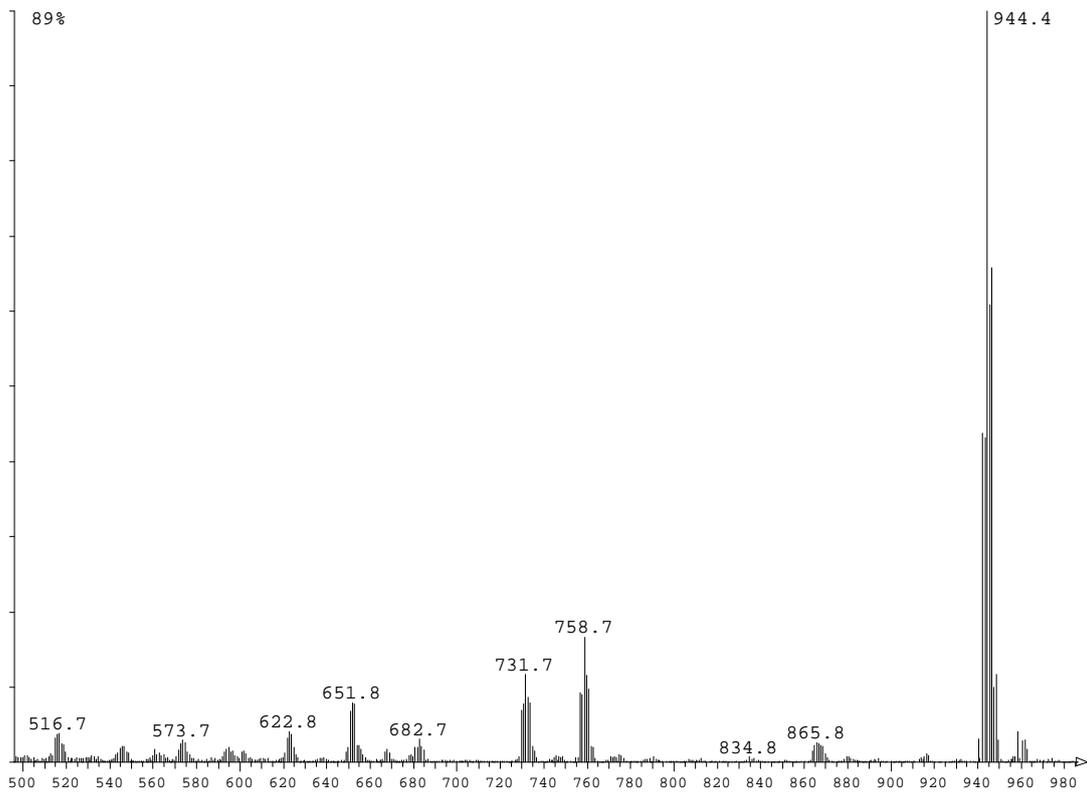
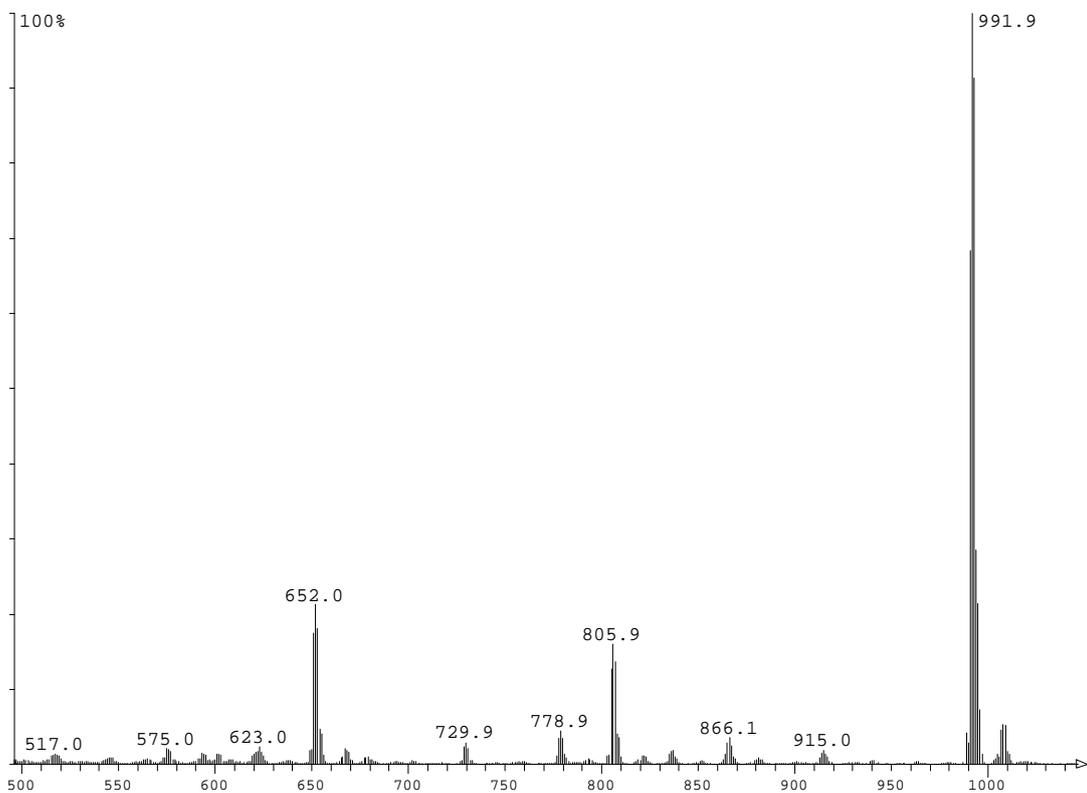
8.2.23 $\text{NP}_2\cdot\text{HCl}$, (37)IR-Spektrum von $\text{NP}_2\cdot\text{HCl}$ (37)8.2.24 $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (39)IR-Spektrum von $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (39)

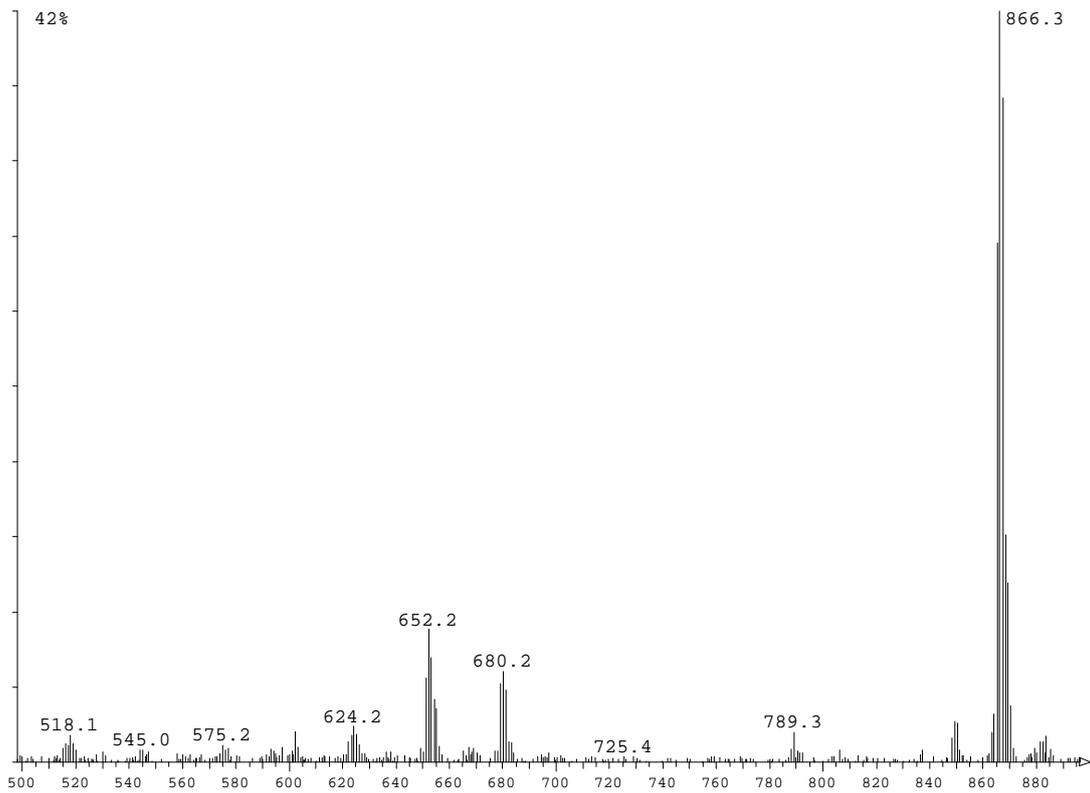
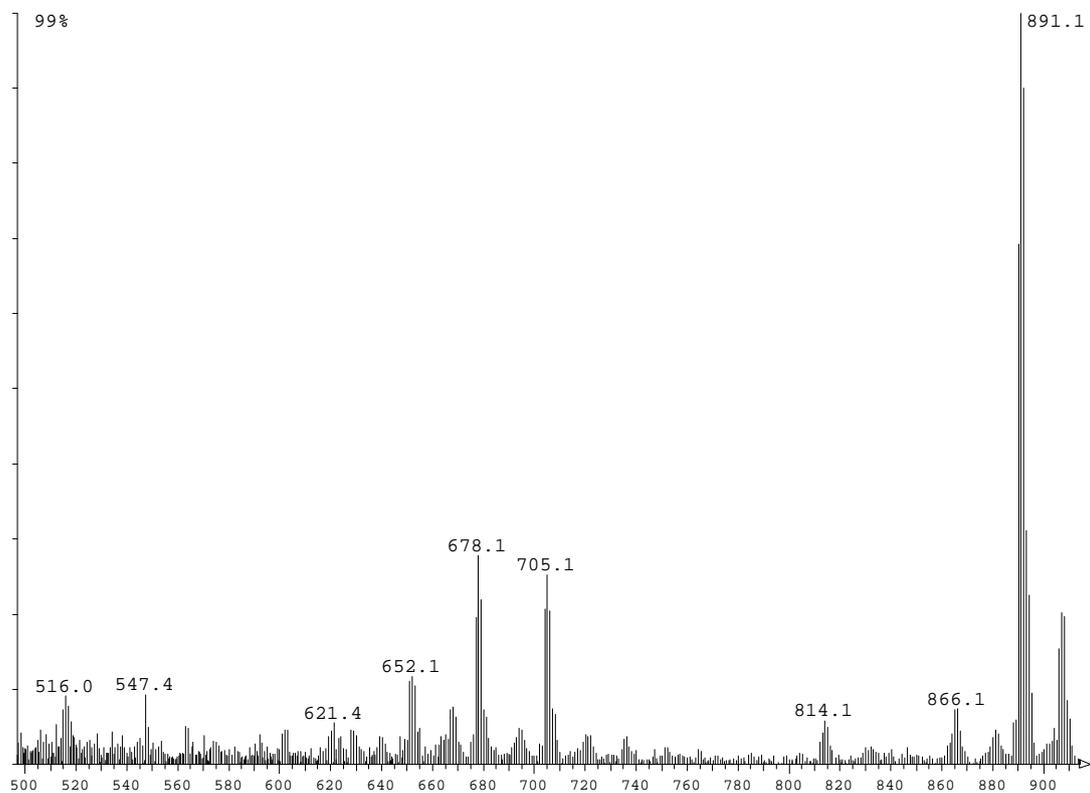
8.3 FAB-MS-Spektren

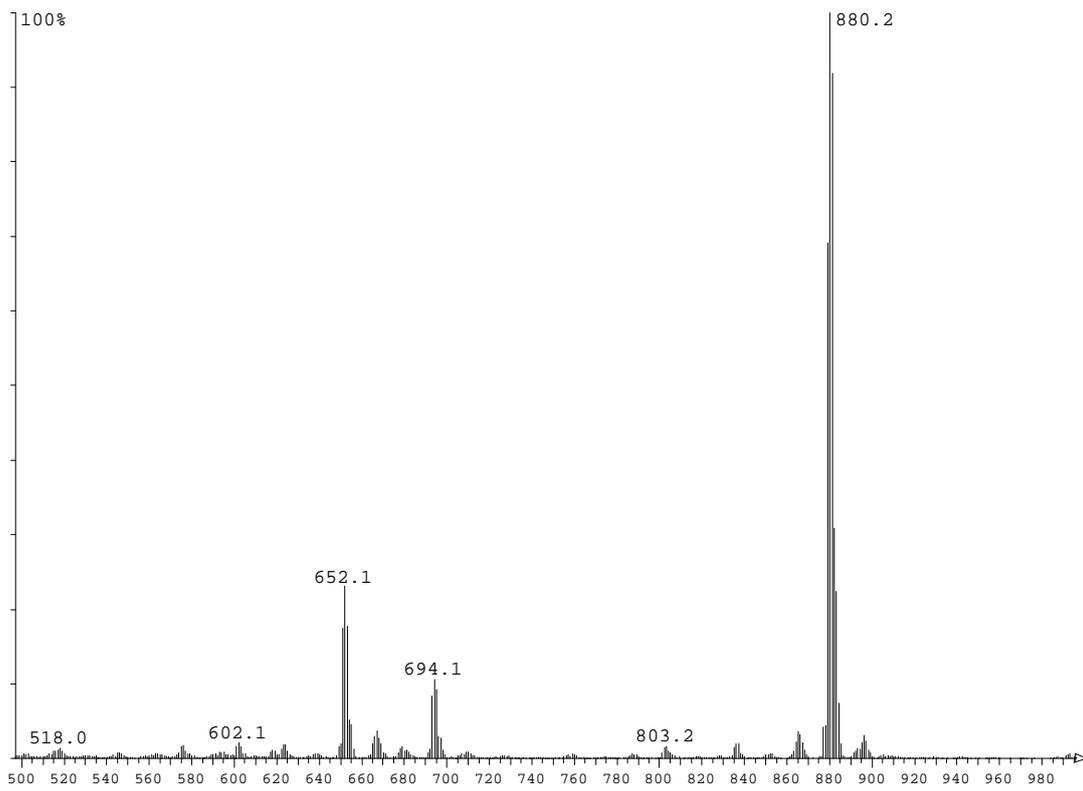
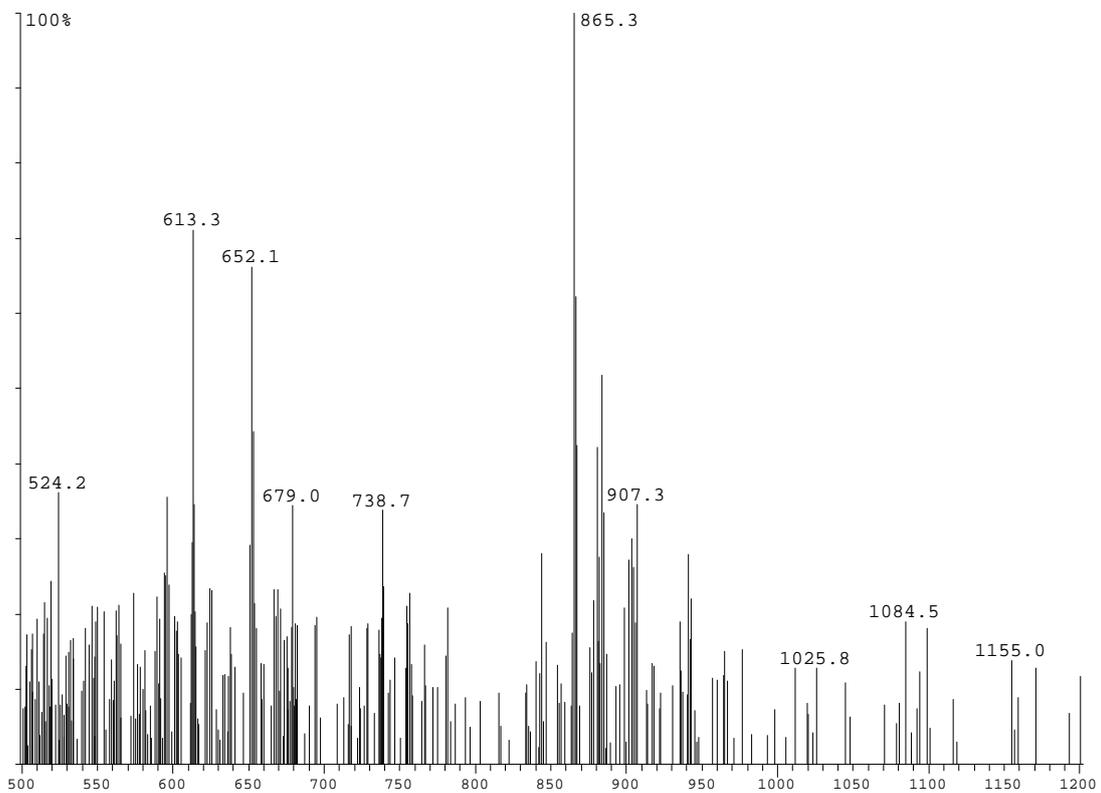
8.3.1 $[(PP_3)PtCl]Cl$, (1)

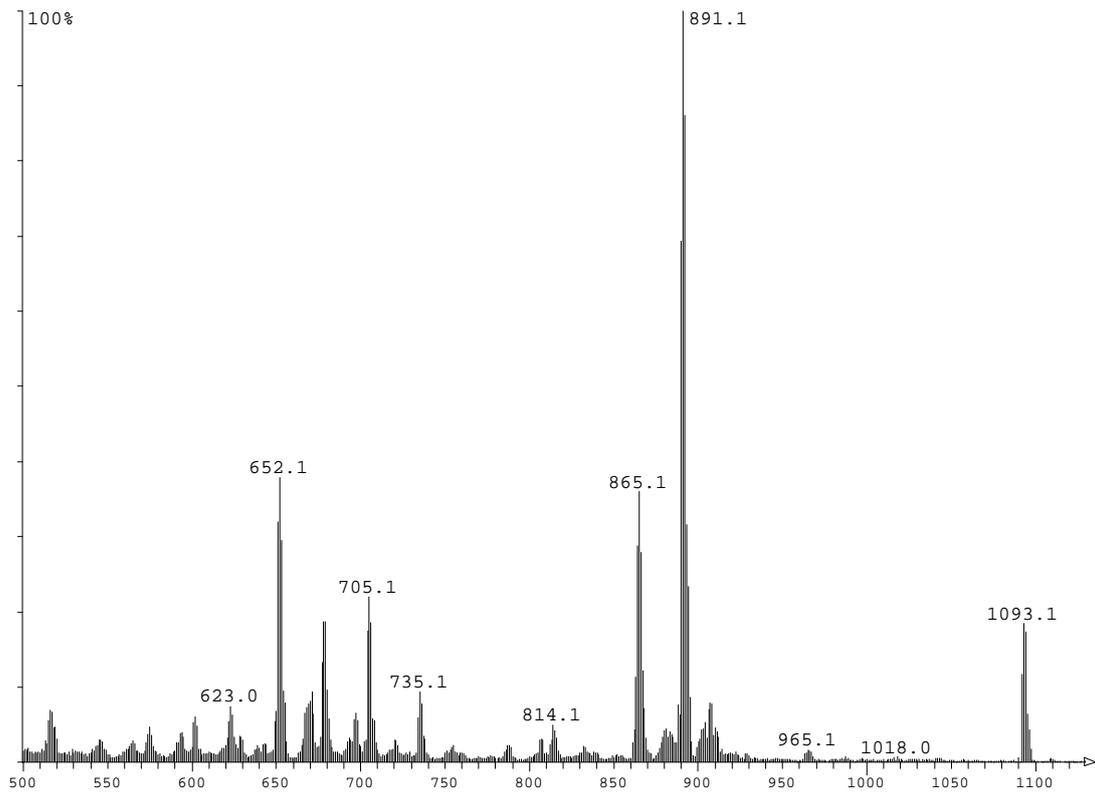
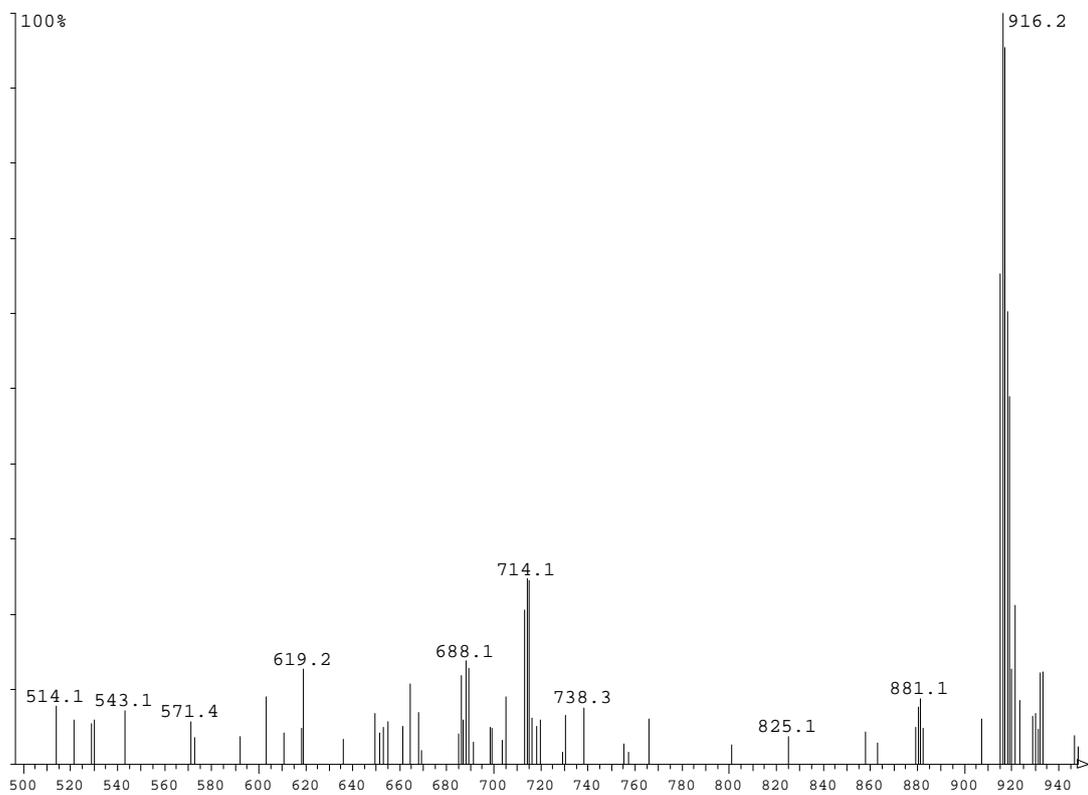


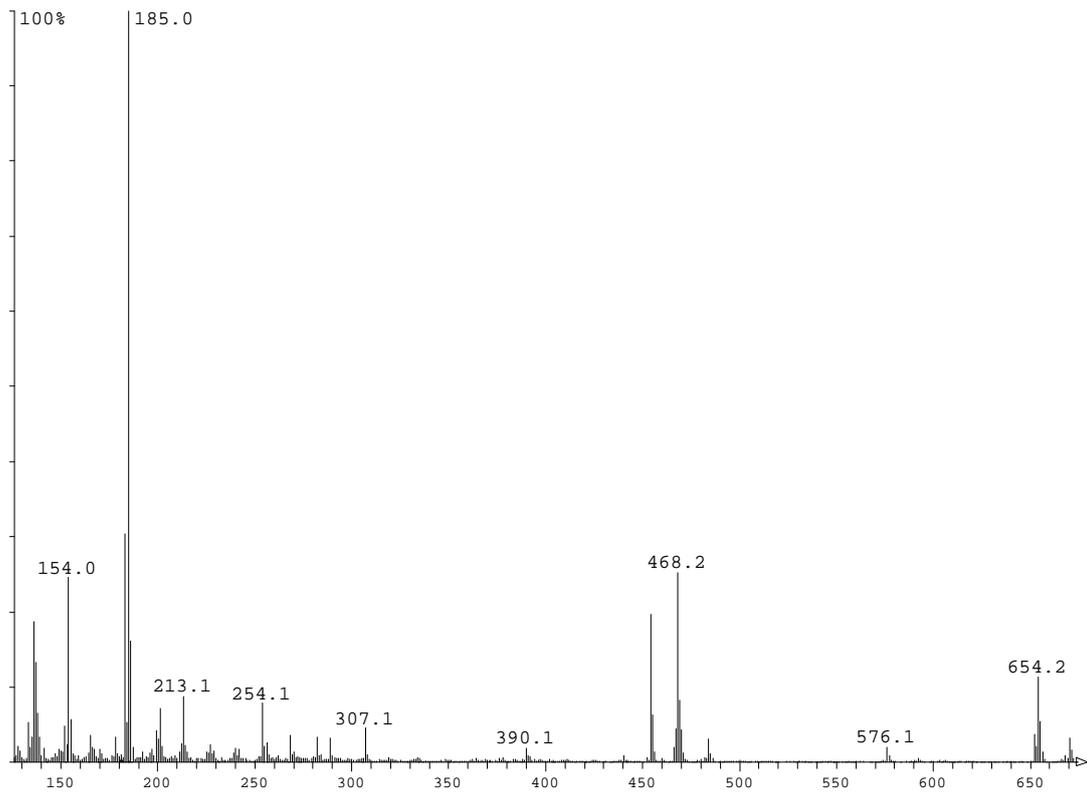
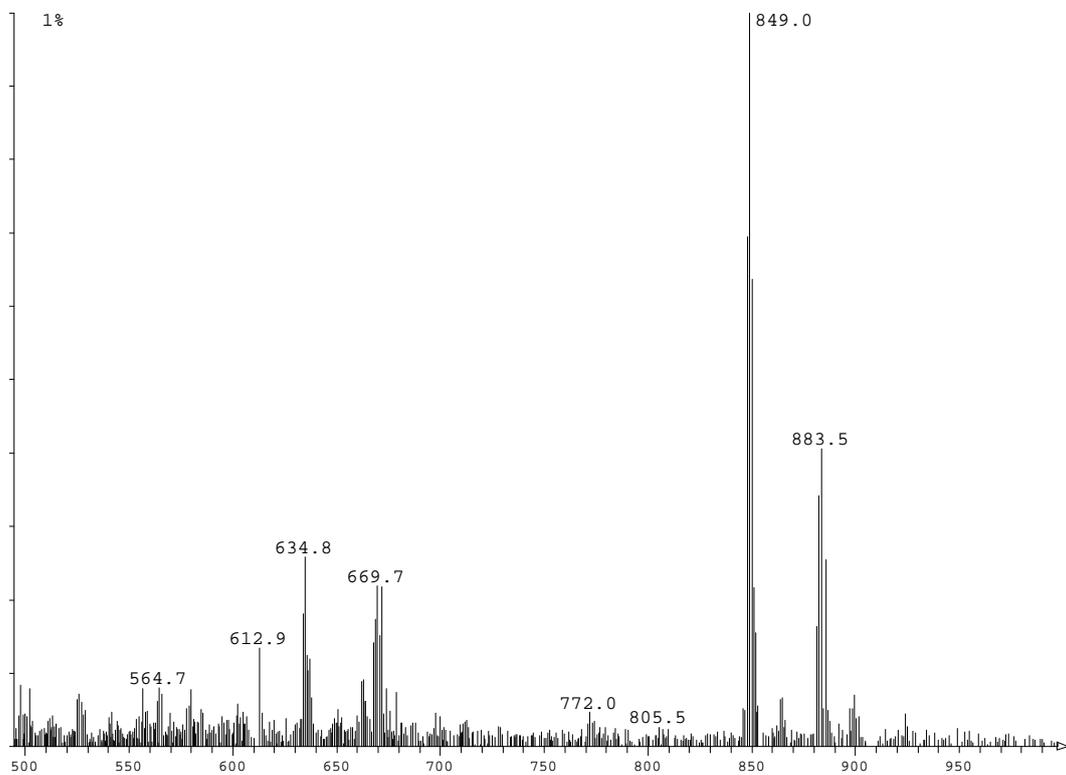
FAB-Massenspektrum von $[(PP_3)PtCl]Cl$ (1)

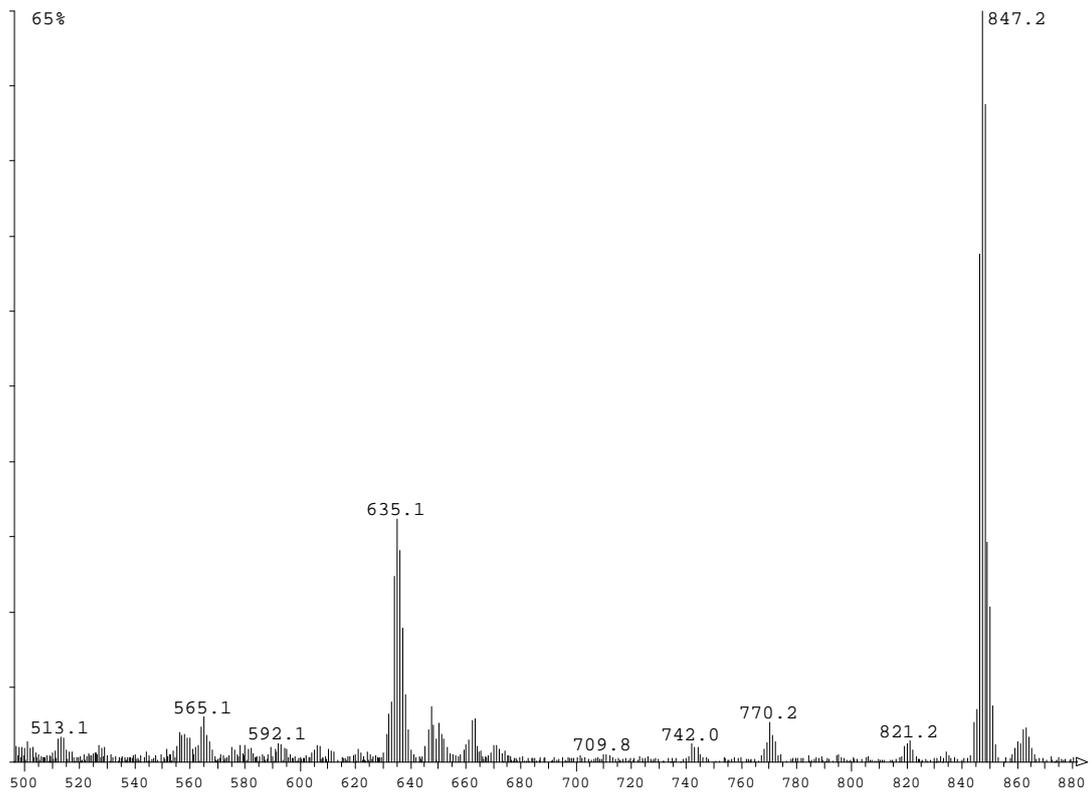
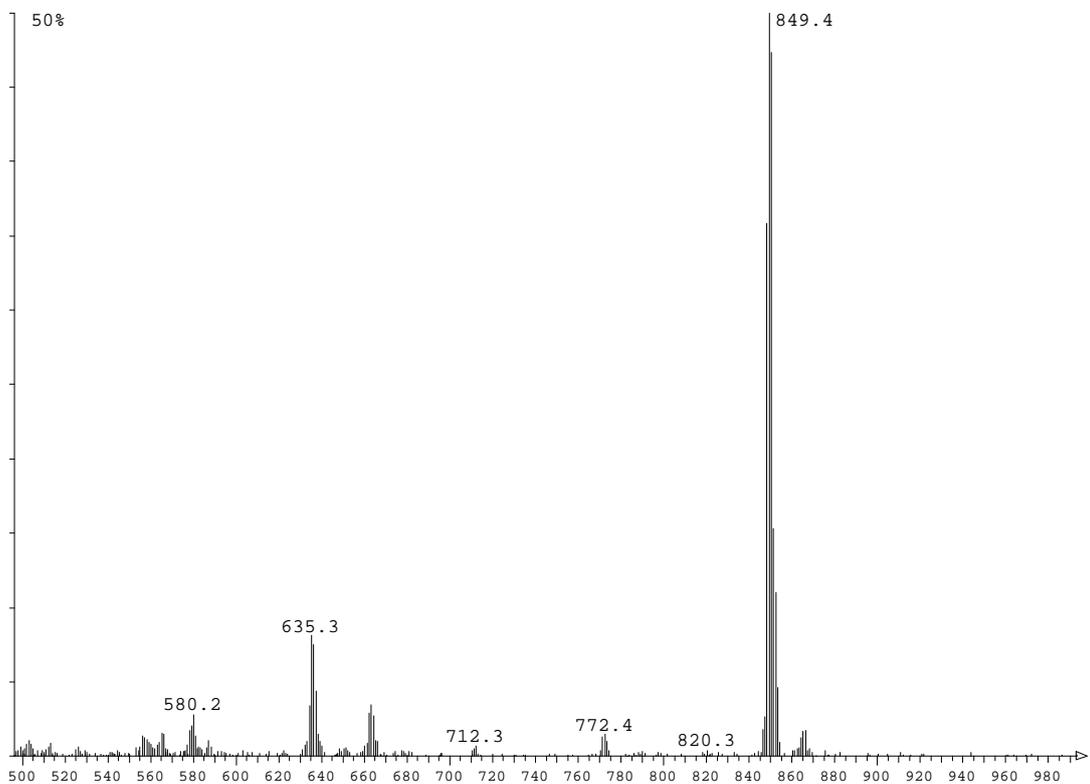
8.3.2 [(PP₃)PtBr]Br, (3)FAB-Massenspektrum von [(PP₃)PtBr]Br (3)**8.3.3 [(PP₃)Pt]I, (5)**FAB-Massenspektrum von [(PP₃)Pt]I (5)

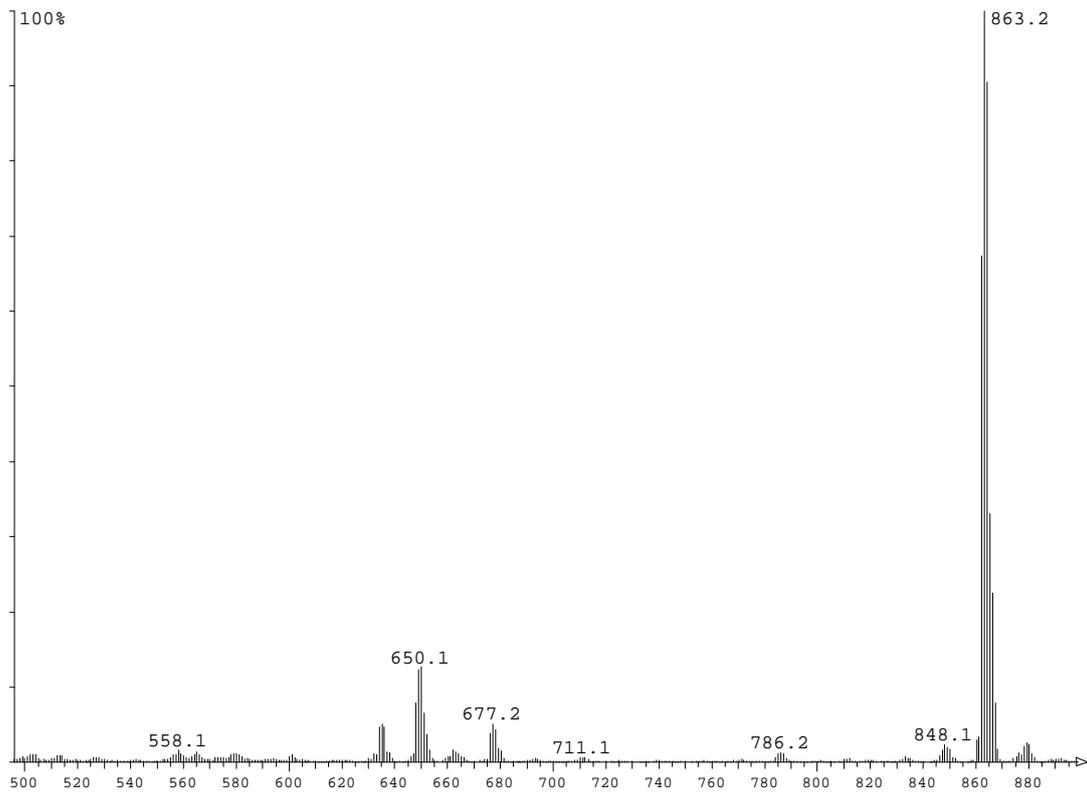
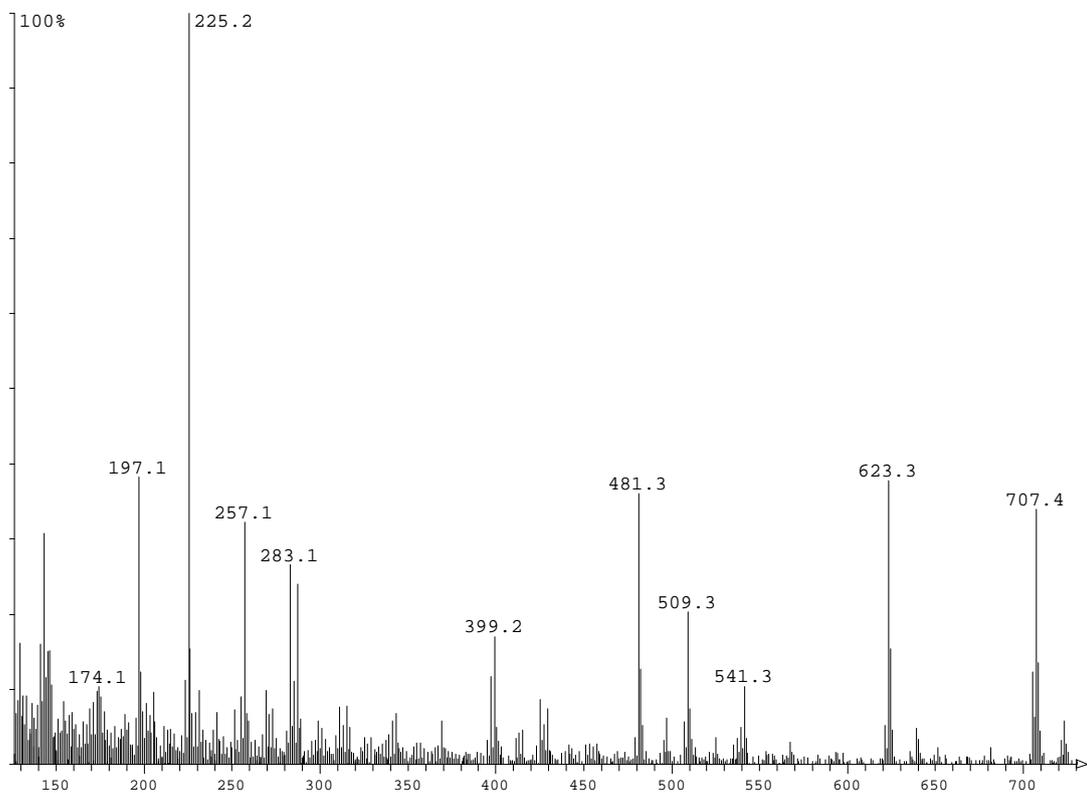
8.3.4 [(PP₃)PtH]PF₆, (7)FAB-Massenspektrum von [(PP₃)PtH]PF₆ (7)**8.3.5 [(PP₃)Pt(CN)]PF₆, (9)**FAB-Massenspektrum von [(PP₃)Pt(CN)]PF₆ (9)

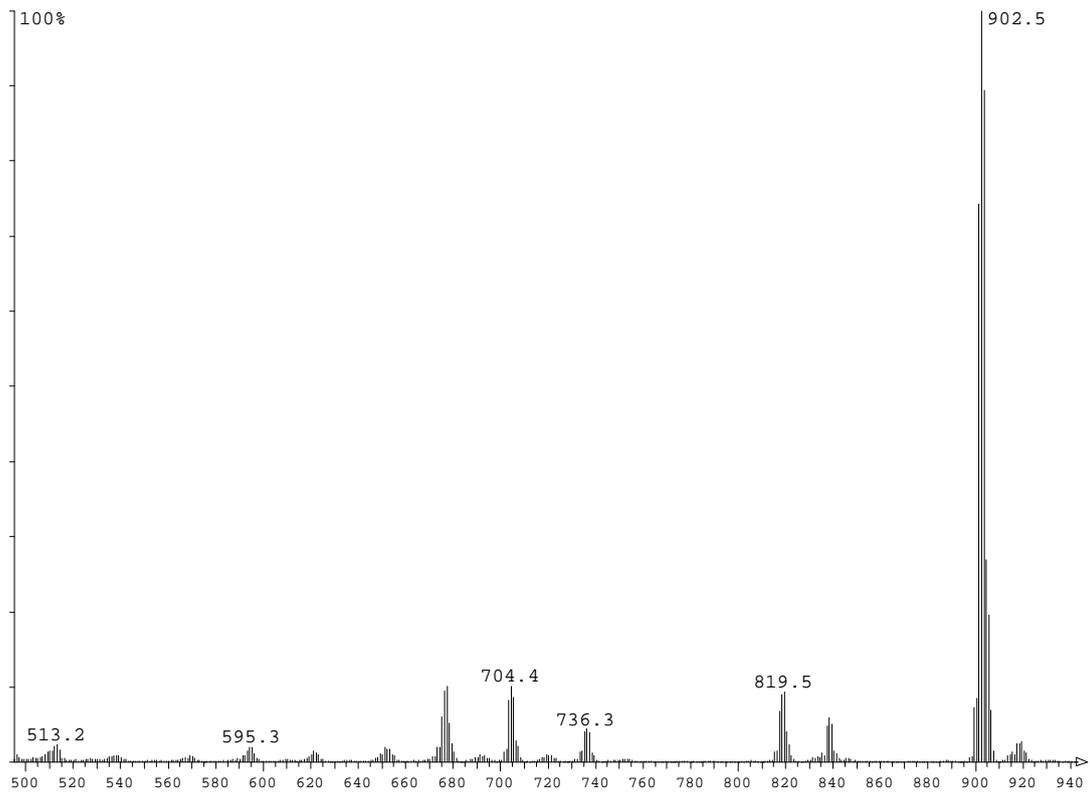
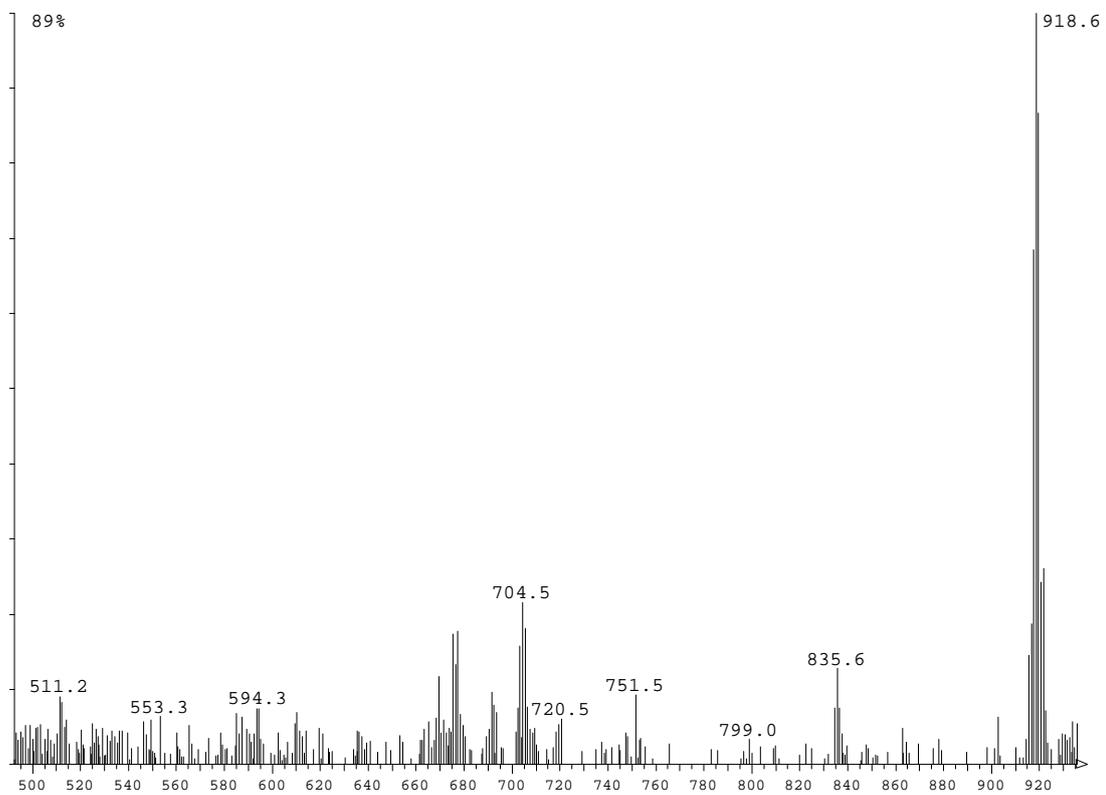
8.3.6 [(PP₃)Pt(CH₃)]I, (10)FAB-Massenspektrum von [(PP₃)Pt(CH₃)]I (10)**8.3.7 [(PP₃)Pt](PF₆)₂, (12)**FAB-Massenspektrum von [(PP₃)Pt](PF₆)₂ (12)

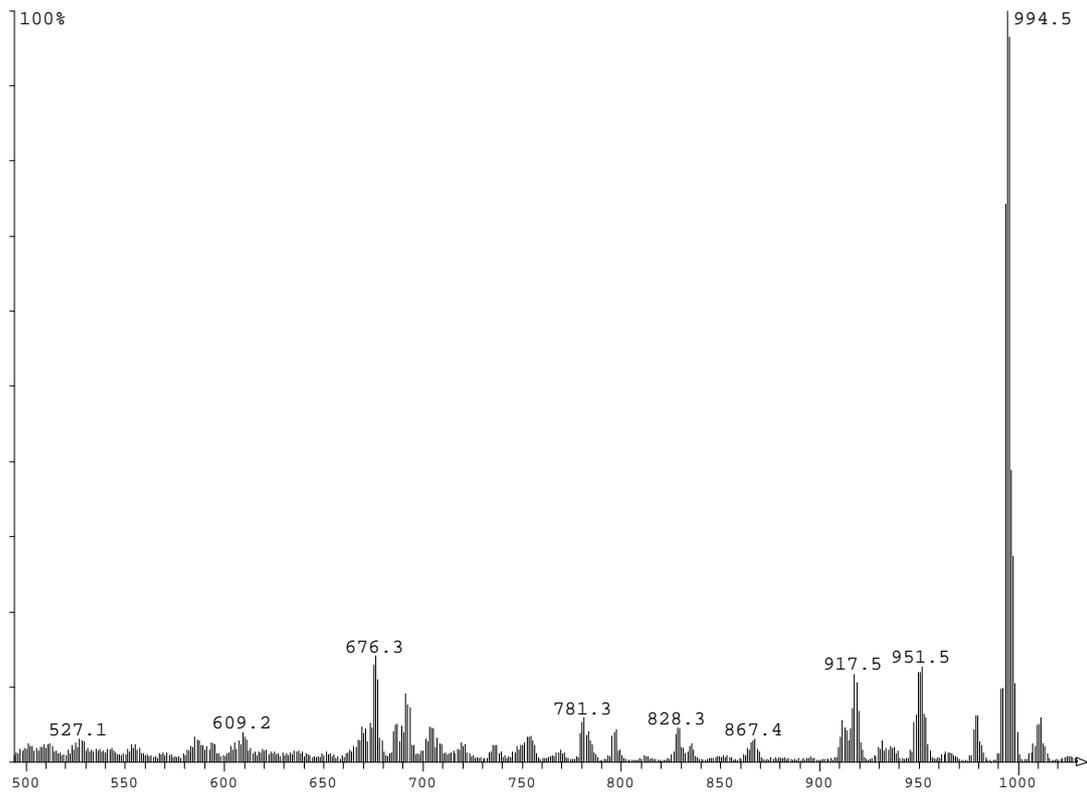
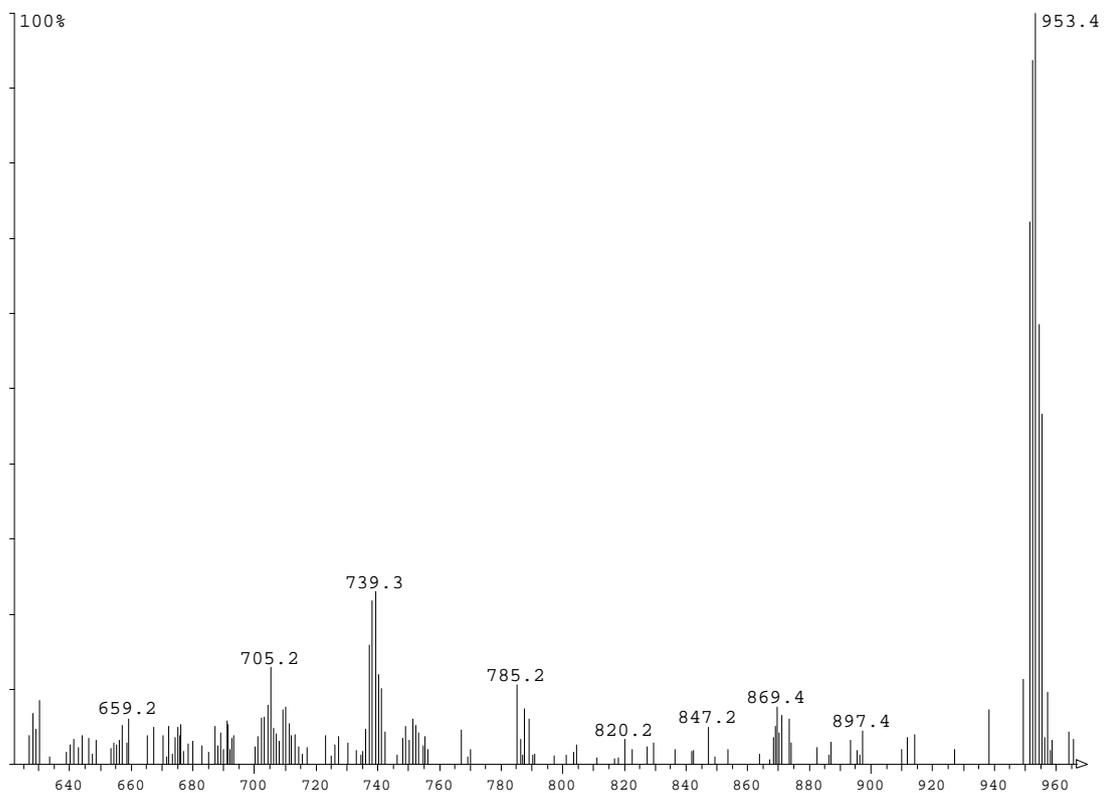
8.3.8 [(PP₃)Pt(CN^tBu)](PF₆)₂ (15)FAB-Massenspektrum von [(PP₃)Pt(CN^tBu)](PF₆)₂ (15)**8.3.9 [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (17)**FAB-Massenspektrum von [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (17)

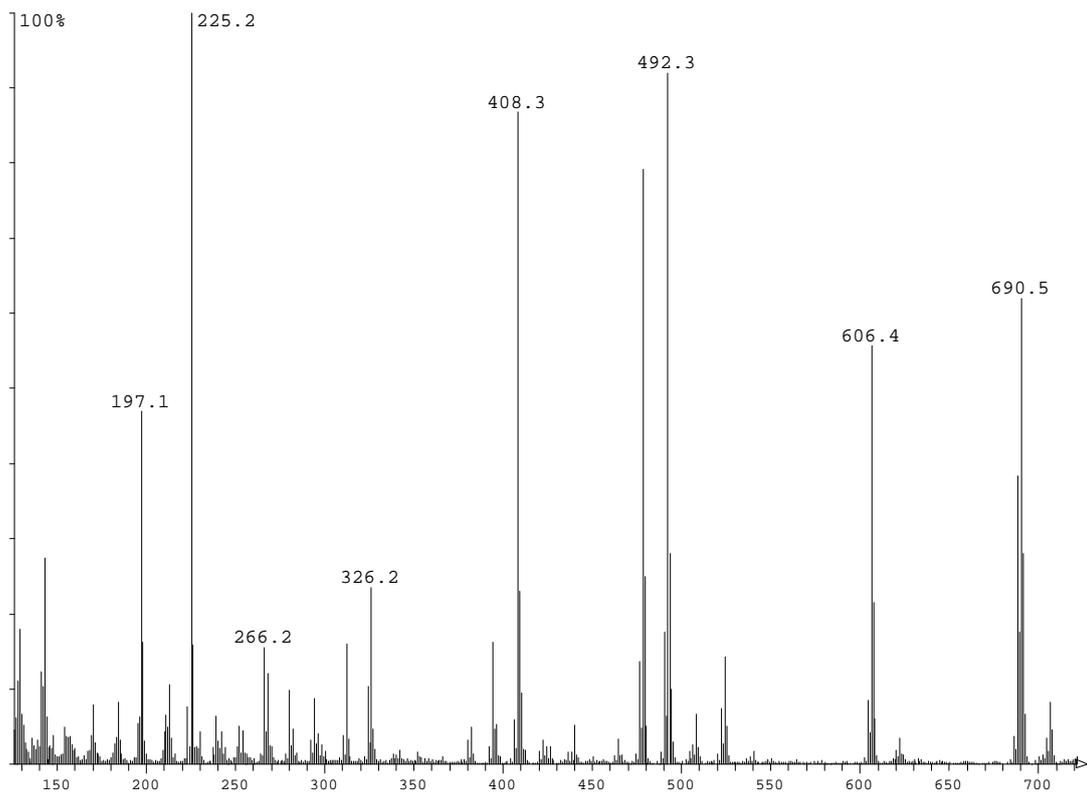
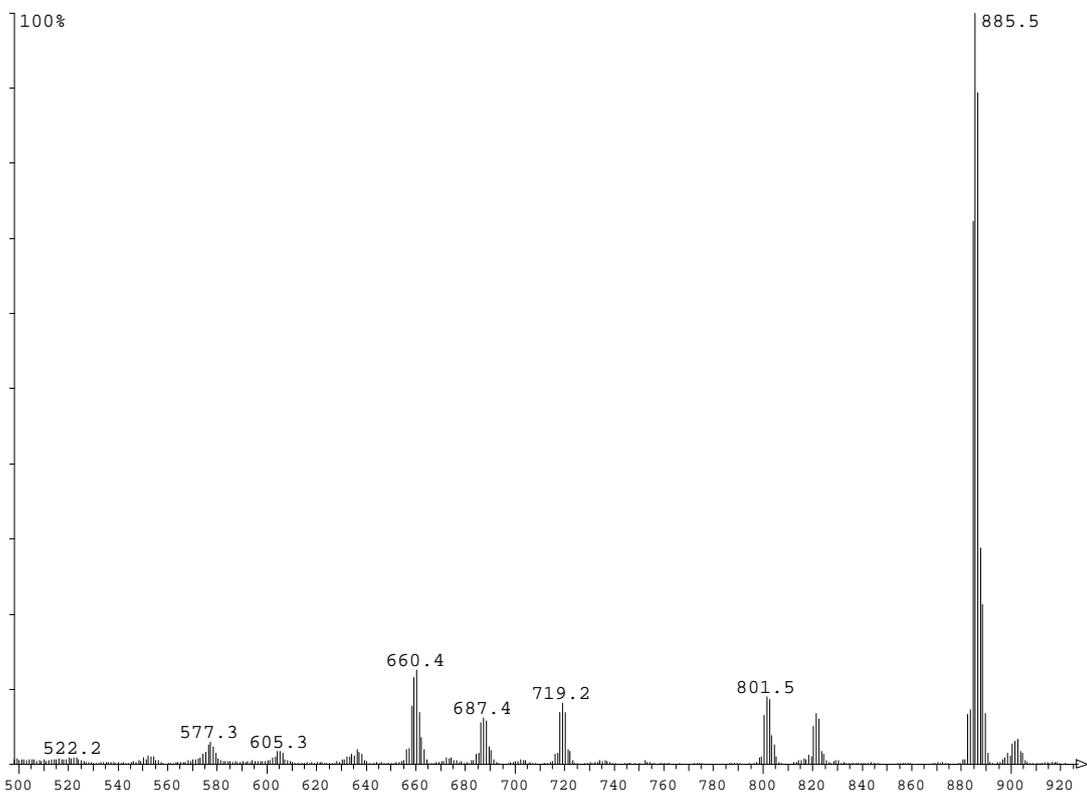
8.3.10 NP₃, (18)FAB-Massenspektrum von NP₃ (18)**8.3.11 [(NP₃)PtCl]Cl, (19)**FAB-Massenspektrum von [(NP₃)PtCl]Cl (19)

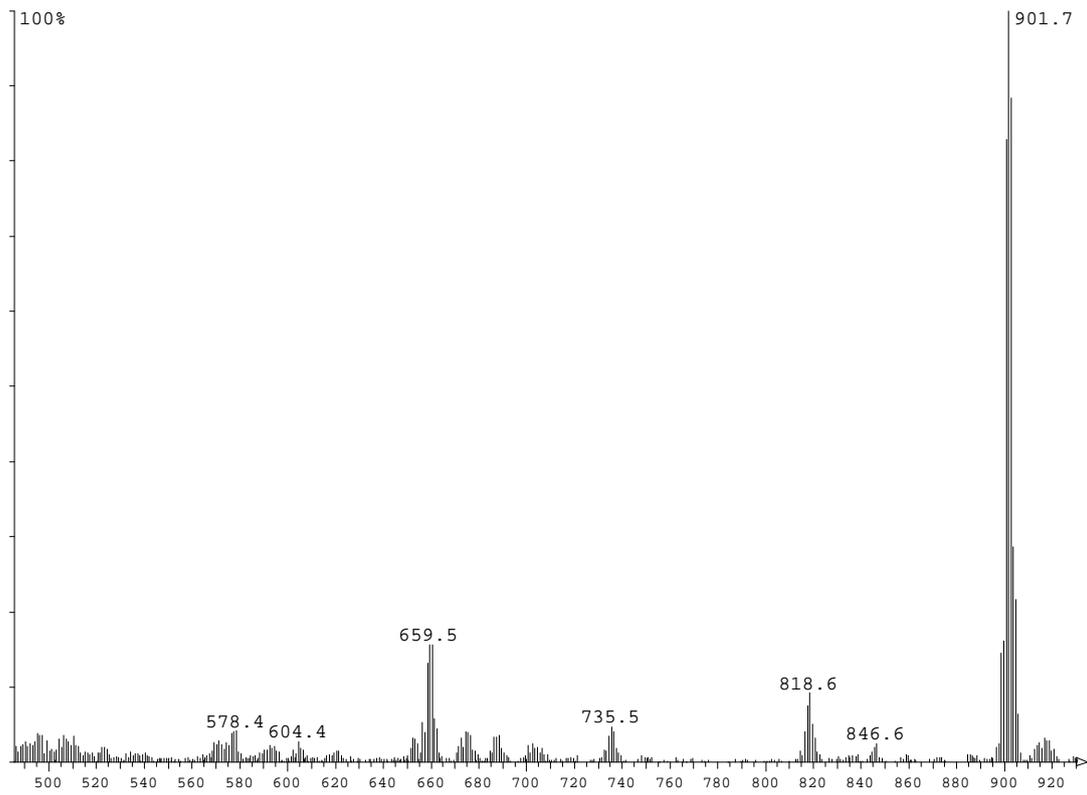
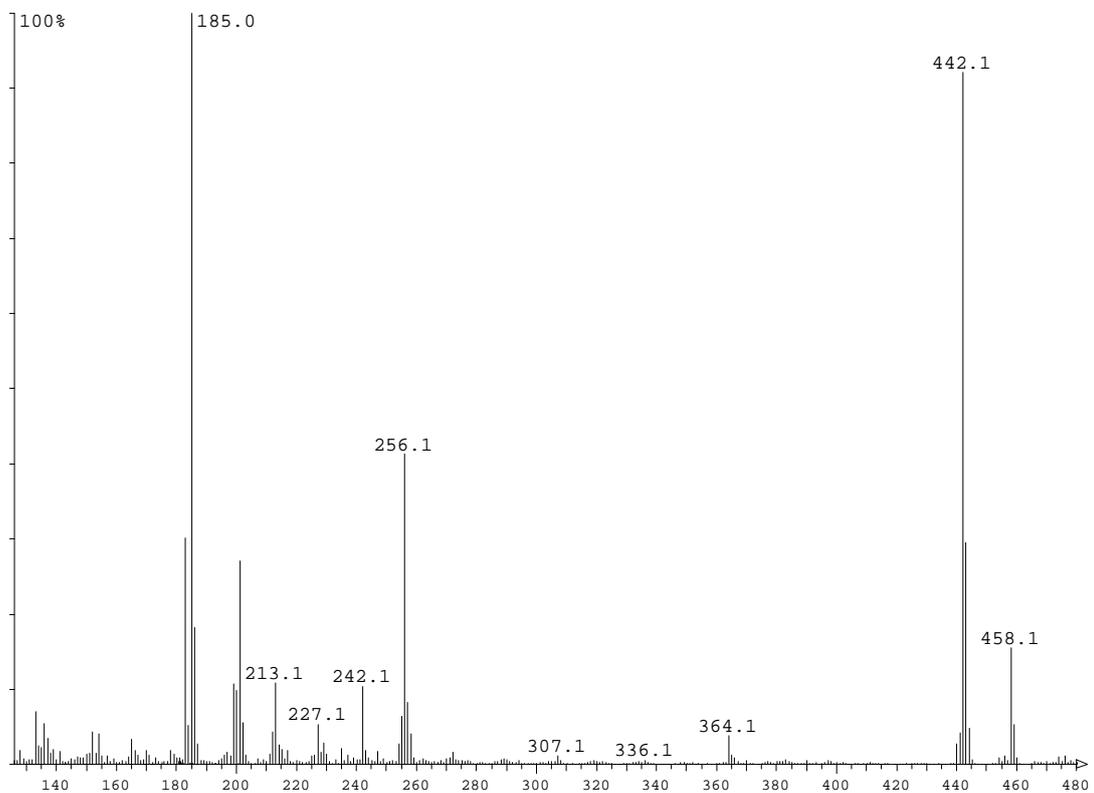
8.3.12 [(NP₂)Pt(ViPPH₂)](Cl)₂, (20)FAB-Massenspektrum von [(NP₂)Pt(ViPPH₂)](Cl)₂ (20)**8.3.13 [(NP₃)PtH]PF₆, (21)**FAB-Massenspektrum von [(NP₃)PtH]PF₆ (21)

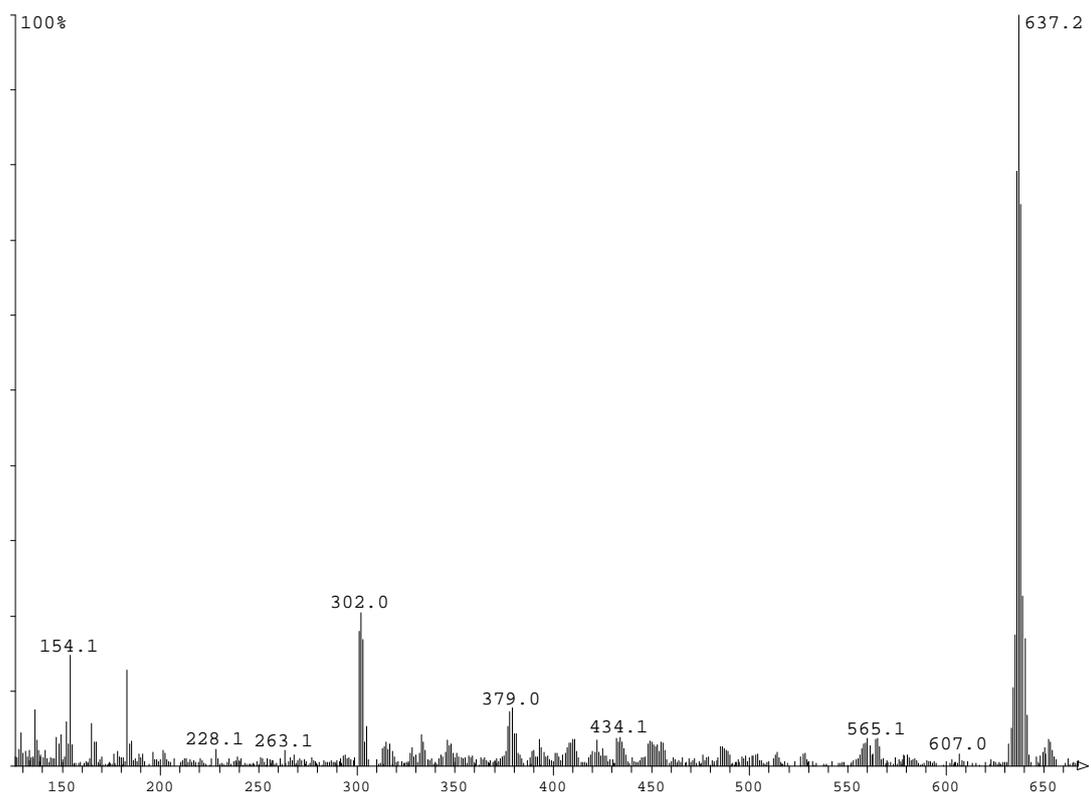
8.3.14 [(NP₃)Pt(CH₃)]I, (23)FAB-Massenspektrum von [(NP₃)Pt(CH₃)]I (23)**8.3.15 CyPP₃, (27)**FAB-Massenspektrum von CyPP₃ (27)

8.3.16 [(CyPP₃)PtH]PF₆, (28)FAB-Massenspektrum von [(CyPP₃)PtH]PF₆ (28)**8.3.17 [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆, (30)**FAB-Massenspektrum von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (30)

8.3.18 [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆, (32)FAB-Massenspektrum von [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆ (32)**8.3.19 [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆, (33)**FAB-Massenspektrum von [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (33)

8.3.20 CyNP₃, (34)FAB-Massenspektrum von CyNP₃ (34)**8.3.21 [(CyNP₃)PtH]PF₆, (35)**FAB-Massenspektrum von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (35)

8.3.22 [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆, (36)FAB-Massenspektrum von [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (36)**8.3.23 NP₂*HCl, (37)**FAB-Massenspektrum von NP₂*HCl (37)

8.3.24 $[(NP_2)PtH]PF_6$, (39)FAB-Massenspektrum von $[(NP_2)PtH]PF_6$ (39)

8.4 Kristallographische Daten

Kristallographische Daten von [(PP₃)PtCl]Cl (1)

Verbindung	[(PP ₃)PtCl]Cl	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₇ Cl ₂ P ₄ Pt *2.5 (H ₂ O)	
Molmasse	981.67 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.2392(4) Å	α = 103.0860(10)°
	b = 10.4502(4) Å	β = 96.9970(10)°
	c = 19.9843(7) Å	γ = 104.2680(10)°
Volumen	1982.52(13) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.644 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.873 mm ⁻¹	
F(000)	982	
Kristallgröße	0.46 x 0.17 x 0.12 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.07 bis 32.50°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	54439	
Unabhängige Reflexe	13933 [R(int) = 0.0474]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0690	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0700	

Kristallographische Daten von [(PP₃)PtBr]Br (**3**)

Verbindung	[(PP ₃)PtBr]Br
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₂ Br ₂ P ₄ Pt *2(CH ₃ OH)
Molmasse	1089.63 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	a = 10.09310(10) Å α = 79.4110(10)° b = 10.53560(10) Å β = 81.0420(10)° c = 21.1272(2) Å γ = 76.6540(10)°
Volumen	2133.58(4) Å ³
Moleküle pro Zelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.696 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.347 mm ⁻¹
F(000)	1076
Kristallgröße	0.31 x 0.14 x 0.05 mm ³
Messwinkel (θ)	2.09 bis 35.00°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 16, -32 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	63381
Unabhängige Reflexe	16469 [R(int) = 0.0271]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0599
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0624

Kristallographische Daten von [(PP₃)Pt]I (5)

Verbindung	[(PP ₃)Pt]I	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₂ I ₂ P ₄ Pt *1.5(CH ₃ OH)	
Molmasse	1167.59 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.1887(4) Å	α = 85.3440(10)°
	b = 10.5525(5) Å	β = 85.7000(10)°
	c = 20.4145(9) Å	γ = 75.7000(10)°
Volumen	2116.43(16) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.832 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.959 mm ⁻¹	
F(000)	1130	
Kristallgröße	0.36 x 0.10 x 0.03 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.00 bis 27.50°	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	23567	
Unabhängige Reflexe	9470 [R(int) = 0.0182]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0441	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0447	

Kristallographische Daten von [(PP₃)PtH]PF₆ (7)

Verbindung	[(PP ₃)PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₃ F ₆ P ₅ Pt	
Molmasse	1011.70 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Zellkonstanten	a = 17.0063(7) Å	α = 90°
	b = 13.0271(6) Å	β = 90.6160(10)°
	c = 18.4503(8) Å	γ = 90°
Volumen	4087.3(3) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.644 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.686 mm ⁻¹	
F(000)	2008	
Kristallgröße	0.50 x 0.17 x 0.12 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.97 bis 27.49°	
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	45175	
Unabhängige Reflexe	9330 [R(int) = 0.0634]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0771	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0772	

Kristallographische Daten von $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$ (9)

Verbindung	$[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$
Empirische Formel	$C_{43} H_{42} F_6 N P_5 Pt \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse	1121.64 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstanten	$a = 8.4799(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 32.3763(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16.1214(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4426.1(2) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.683 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	3.531 mm^{-1}
F(000)	2224
Kristallgröße	$0.26 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Messwinkel (θ)	1.78 bis 32.50°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -48 \leq k \leq 48, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	47940
Unabhängige Reflexe	7844 [R(int) = 0.0685]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1333
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1421

Kristallographische Daten von $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (**10**)

Verbindung	$[(PP_3)Pt(CH_3)]I$	
Empirische Formel	$C_{43} H_{45} I P_4 Pt$	
Molmasse	1007.66 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	R3	
Zellkonstanten	$a = 16.6052(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.6052(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.5636(5)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen	$3000.08(17)$ Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	3	
Dichte (berechnet)	1.673 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.469 mm ⁻¹	
F(000)	1482	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.27 \times 0.24$ mm ³	
Messwinkel (θ)	3.26 bis 32.49°	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 25, -18 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	27173	
Unabhängige Reflexe	4726 [R(int) = 0.0550]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0857	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0858	

Kristallographische Daten von $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**)

Verbindung	$[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$	
Empirische Formel	$C_{47} H_{51} F_{12} N P_6 Pt$	
Molmasse	1238.80 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21/c	
Zellkonstanten	$a = 14.2453(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.1365(1)$ Å	$\beta = 99.49^\circ$
	$c = 24.7108(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4908.11(8) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.676 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.135 mm ⁻¹	
F(000)	2464	
Kristallgröße	0.38 x 0.14 x 0.12 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.67 bis 30.00°	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 19, -34 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	51041	
Unabhängige Reflexe	14091 [R(int) = 0.0335]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0526	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0595	

Kristallographische Daten von [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (**17**)

Verbindung	[(PP ₂ P(=O))PtCl]Cl	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₂ Cl ₂ P ₄ Pt *3(H ₂ O)	
Molmasse	1006.67 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.0509(10) Å	α = 76.604(2)°
	b = 13.9351(15) Å	β = 85.031(2)°
	c = 15.9833(17) Å	γ = 72.643(2)°
Volumen	2078.2(4) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.609 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.699 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Kristallgröße	0.24 x 0.14 x 0.07 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.52 bis 27.49°	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 6, -17 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	13885	
Unabhängige Reflexe	8970 [R(int) = 0.0406]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0874	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0688, wR2 = 0.0922	

Kristallographische Daten von NP₃ (18)

Verbindung	NP ₃	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₂ N P ₃	
Molmasse	653.68 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 28.108(5) Å	α = 90°
	b = 5.7456(10) Å	β = 101.604(3)°
	c = 43.346(7) Å	γ = 90°
Volumen	6857(2) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	8	
Dichte (berechnet)	1.266 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.205 mm ⁻¹	
F(000)	2768	
Kristallgröße	0.48 x 0.20 x 0.05 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.65 bis 21.81°.	
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 28, 0 ≤ k ≤ 6, 0 ≤ l ≤ 45	
Gemessene Reflexe	4053	
Unabhängige Reflexe	4053 [R(int) = 0.0000]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0851	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0637, wR2 = 0.0928	

Kristallographische Daten von $[(NP_2P(=O))PtCl]Cl$ (**19-ox**)

Verbindung	$[(NP_2P(=O))PtCl]Cl$
Empirische Formel	$C_{42} H_{42} Cl_2 N O P_3 Pt \cdot 2(H_2O)$
Molmasse	971.70 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellkonstanten	$a = 31.174(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.9556(13) \text{ \AA}$ $\beta = 102.448(3)^\circ$ $c = 16.8265(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$8172.6(13) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle (Z)	8
Dichte (berechnet)	1.579 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	3.721 mm^{-1}
F(000)	3888
Kristallgröße	$0.22 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messwinkel (θ)	2.47 bis 27.50°
Indexbereich	$-40 \leq h \leq 40, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	26206
Unabhängige Reflexe	12882 [R(int) = 0.0684]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0597
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.0660

Kristallographische Daten von $[(NP_2)Pt(ViPPh_2)](Cl)_2$ (**20**)

Verbindung	$[(NP_2)Pt(ViPPh_2)](Cl)_2$
Empirische Formel	$C_{42} H_{42} Cl_2 N P_3 Pt \cdot 2(H_2O)$
Molmasse	955.70 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	$a = 11.4881(15)$ Å $\alpha = 95.868(2)^\circ$ $b = 11.6328(15)$ Å $\beta = 95.632(2)^\circ$ $c = 16.382(3)$ Å $\gamma = 113.9880(10)^\circ$
Volumen	$1966.0(5)$ Å ³
Moleküle pro Zelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.614 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.864 mm ⁻¹
F(000)	956
Kristallgröße	$0.36 \times 0.22 \times 0.05$ mm ³
Messwinkel (θ)	1.94 bis 27.50°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	21810
Unabhängige Reflexe	8730 [R(int) = 0.0275]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0508
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0519

Kristallographische Daten von $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**)

Verbindung	$[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$
Empirische Formel	$\text{C}_{42} \text{H}_{43} \text{F}_6 \text{N}_4 \text{Pt}$
Molmasse	994.74 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellkonstanten	$a = 17.2159(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.8350(9)$ Å $\beta = 90.5180(10)^\circ$ $c = 18.1318(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4006.3(5)$ Å ³
Moleküle pro Zelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.649 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.722 mm ⁻¹
F(000)	1976
Kristallgröße	$0.34 \times 0.17 \times 0.12$ mm ³
Messwinkel (θ)	2.99 bis 27.50°
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 22$, $-12 \leq k \leq 16$, $-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	13144
Unabhängige Reflexe	6871 [R(int) = 0.0325]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0681
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0686

Kristallographische Daten von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**)

Verbindung	$[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$
Empirische Formel	$\text{C}_{47} \text{H}_{52} \text{F}_6 \text{N}_2 \text{P}_4 \text{Pt} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Molmasse	1162.80 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	$a = 10.8660(15) \text{ Å}$ $\alpha = 88.442(3)^\circ$ $b = 14.1296(19) \text{ Å}$ $\beta = 85.588(3)^\circ$ $c = 32.535(4) \text{ Å}$ $\gamma = 75.296(3)^\circ$
Volumen	$4817.1(11) \text{ Å}^3$
Moleküle pro Zelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.603 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	3.216 mm^{-1}
F(000)	2328
Kristallgröße	$0.36 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}^3$
Messwinkel (θ)	1.62 bis 27.50°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 10, -41 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	32031
Unabhängige Reflexe	20814 [R(int) = 0.0685]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.0710
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1302, wR2 = 0.0878

Kristallographische Daten von $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**)

Verbindung	$[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$
Empirische Formel	$\text{C}_{43} \text{H}_{45} \text{I} \text{N} \text{P}_3 \text{Pt}$
Molmasse	990.70 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	R3
Zellkonstanten	$a = 16.6919(12) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.6919(12) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 12.3439(12) \text{ Å}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$2978.5(4) \text{ Å}^3$
Moleküle pro Zelle (Z)	3
Dichte (berechnet)	1.657 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.462 mm^{-1}
F(000)	1458
Kristallgröße	$0.43 \times 0.41 \times 0.24 \text{ mm}^3$
Messwinkel (θ)	2.44 bis 27.50°
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -15 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	11970
Unabhängige Reflexe	3022 [R(int) = 0.0933]
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0622
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0624

Kristallographische Daten von CyPP₃ (27)

Verbindung	CyPP ₃	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₈ P ₄	
Molmasse	706.92 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 11.107(6) Å	α = 68.121(7)°
	b = 14.458(8) Å	β = 78.951(7)°
	c = 14.875(8) Å	γ = 76.016(7)°
Volumen	2137(2) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.098 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.203 mm ⁻¹	
F(000)	780	
Kristallgröße	0.50 x 0.24 x 0.05 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.90 bis 19.56°.	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	5984	
Unabhängige Reflexe	3647 [R(int) = 0.0368]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1920	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0994, wR2 = 0.2175	

Kristallographische Daten von [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**)

Verbindung	[(CyPP ₃)PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₉ F ₆ P ₅ Pt	
Molmasse	1047.99 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 18.6392(7) Å	α = 90°
	b = 14.2165(6) Å	β = 103.7530(10)°
	c = 18.2128(7) Å	γ = 90°
Volumen	4687.7(3) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.485 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.216 mm ⁻¹	
F(000)	2152	
Kristallgröße	0.29 x 0.17 x 0.10 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.84 bis 32.50°	
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 28, -21 ≤ k ≤ 21, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	122136	
Unabhängige Reflexe	16931 [R(int) = 0.0357]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0597	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0636	

Kristallographische Daten von [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**)

Verbindung	[(CyPP ₂ P(=O))PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₉ F ₆ O P ₅ Pt *2(CH ₃ OH)	
Molmasse	1128.08 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 12.0016(15) Å	α = 85.0830(10)°
	b = 12.4081(16) Å	β = 79.2860(10)°
	c = 17.997(2) Å	γ = 74.6420(10)°
Volumen	2537.5(6) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.476 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.981 mm ⁻¹	
F(000)	1164	
Kristallgröße	0.19 x 0.17 x 0.07 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.95 bis 27.50°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	27727	
Unabhängige Reflexe	11217 [R(int) = 0.0251]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0648	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0675	

Kristallographische Daten von [(CyPP₂P(=O))Pt(CHN^tBu)]PF₆ (**31**)

Verbindung	[(CyPP ₂ P(=O))Pt(CHN ^t Bu)]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₇ H ₈₈ F ₆ N O P ₅ Pt *C ₆ H ₁₄ *CH ₂ Cl ₂	
Molmasse	1318.22 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.5744(7) Å	α = 98.1700(10)°
	b = 16.4443(11) Å	β = 104.8030(10)°
	c = 18.6463(13) Å	γ = 95.1650(10)°
Volumen	3075.8(4) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.423 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.552 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Kristallgröße	0.36 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.85 bis 27.50°	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	59571	
Unabhängige Reflexe	13905 [R(int) = 0.0824]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0673	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.0757	

Kristallographische Daten von [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆ (**32**)

Verbindung	[(CyPP ₂ P(=O))Pt(SC(S)H)]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₃ H ₇₉ F ₆ O P ₅ Pt S ₂ *4(CH ₃ OH)	
Molmasse	1268.29 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)	
Zellkonstanten	a = 13.8334(2) Å	α = 90°
	b = 13.4098(2) Å	β = 109.52°
	c = 16.3258(3) Å	γ = 90°
Volumen	2854.48(8) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.476 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.732 mm ⁻¹	
F(000)	1312	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.05 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.01 bis 32.50°	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	74920	
Unabhängige Reflexe	20102 [R(int) = 0.0328]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0496	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0505	

Kristallographische Daten von [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (**33**)

Verbindung	[(CyPP ₂ P(=O))PtCl]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₈ Cl F ₆ O P ₅ Pt *2(CH ₂ Cl ₂)	
Molmasse	1268.28 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.6206(43) Å	α = 110.394(8)°
	b = 16.6456(45) Å	β = 106.815(11)°
	c = 17.4674(50) Å	γ = 96.070(9)°
Volumen	2696(2) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.562 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.052 mm ⁻¹	
F(000)	1292	
Kristallgröße	0.37 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.18 bis 32.50°.	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	82791	
Unabhängige Reflexe	18975 [R(int) = 0.0213]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0547	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0564	

Kristallographische Daten von [(CyNP₃)PtH]PF₆ (35)

Verbindung	[(CyNP ₃)PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₉ F ₆ N P ₄ Pt *0.5(CH ₃ OH)	
Molmasse	1047.05 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 24.537(3) Å	α = 90°
	b = 13.7637(15) Å	β = 95.1880(10)°
	c = 27.169(5) Å	γ = 90°
Volumen	9138(2) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	8	
Dichte (berechnet)	1.522 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.268 mm ⁻¹	
F(000)	4312	
Kristallgröße	0.24 x 0.12 x 0.07 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.83 bis 27.50°.	
Indexbereich	-31 ≤ h ≤ 31, -17 ≤ k ≤ 17, -35 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	49762	
Unabhängige Reflexe	10393 [R(int) = 0.0376]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0522	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0559	

Kristallographische Daten von [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**)

Verbindung	[(CyNP ₂ P(=O))PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₉ F ₆ N O P ₄ Pt *2(CH ₃ OH) *0.33(H ₂ O)	
Molmasse	1117.15 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 11.622(2) Å	α = 98.807(2)°
	b = 14.365(3) Å	β = 104.126(2)°
	c = 16.034(3) Å	γ = 90.859(2)°
Volumen	2561.2(8) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.449 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.923 mm ⁻¹	
F(000)	1155	
Kristallgröße	0.29 x 0.17 x 0.10 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.96 bis 27.50°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	27973	
Unabhängige Reflexe	11359 [R(int) = 0.0282]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0694	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0719	

Kristallographische Daten von NP₂*HCl (37)

Verbindung	NP ₂ *HCl	
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ Cl N P ₂	
Molmasse	477.92 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)	
Zellkonstanten	a = 12.649(5) Å	α = 90°
	b = 6.486(3) Å	β = 99.042(5)°
	c = 16.031(7) Å	γ = 90°
Volumen	1298.9(9) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.222 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.286 mm ⁻¹	
F(000)	504	
Kristallgröße	0.41 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Messwinkel (θ)	1.91 bis 27.50°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 6, -15 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	8274	
Unabhängige Reflexe	5215 [R(int) = 0.0333]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1123	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1271	

Kristallographische Daten von [(NP₂)PtH]PF₆ (39)

Verbindung	[(NP ₂)PtH]PF ₆	
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ F ₆ N P ₃ Pt	
Molmasse	782.53 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.5261(12) Å	α = 95.0690(10)°
	b = 11.5109(15) Å	β = 103.9140(10)°
	c = 14.0390(18) Å	γ = 104.7870(10)°
Volumen	1426.3(3) Å ³	
Moleküle pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.822 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.146 mm ⁻¹	
F(000)	764	
Kristallgröße	0.46 x 0.29 x 0.22 mm ³	
Messwinkel (θ)	2.20 bis 27.50°	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	15763	
Unabhängige Reflexe	6332 [R(int) = 0.0198]	
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0155, wR2 = 0.0377	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0164, wR2 = 0.0381	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(PP_3)PtCl]Cl$ (1)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3466(1)	5843(1)	7418(1)	19(1)
P(1)	3886(1)	7599(1)	6833(1)	21(1)
P(2)	1732(1)	5946(1)	8109(1)	21(1)
P(3)	5014(1)	4582(1)	7601(1)	21(1)
P(4)	4836(1)	7426(1)	8338(1)	19(1)
Cl(1)	2044(1)	4090(1)	6400(1)	33(1)
Cl(2)	12364(1)	9607(1)	10274(1)	31(1)
C(1)	5658(2)	8919(2)	8069(1)	23(1)
C(2)	4623(2)	9184(2)	7538(1)	25(1)
C(3)	3873(2)	7970(2)	8996(1)	25(1)
C(4)	2676(2)	6765(3)	9004(1)	26(1)
C(5)	6144(2)	6786(2)	8729(1)	26(1)
C(6)	6575(2)	5827(2)	8155(1)	28(1)
C(7)	5203(2)	7560(3)	6295(1)	27(1)
C(8)	5397(3)	6311(3)	5987(1)	37(1)
C(9)	6329(3)	6246(4)	5537(2)	48(1)
C(10)	7073(3)	7419(4)	5405(2)	53(1)
C(11)	6919(3)	8674(4)	5728(2)	50(1)
C(12)	5974(3)	8749(3)	6164(1)	38(1)
C(13)	2575(2)	7961(3)	6262(1)	29(1)
C(14)	2347(3)	9242(3)	6384(2)	42(1)
C(15)	1377(3)	9498(4)	5917(2)	59(1)
C(16)	638(3)	8473(4)	5333(2)	55(1)
C(17)	832(3)	7197(4)	5221(2)	47(1)
C(18)	1805(3)	6931(3)	5680(1)	35(1)
C(19)	692(2)	7039(2)	7903(1)	21(1)
C(20)	204(2)	6883(3)	7203(1)	26(1)
C(21)	-600(3)	7669(3)	7003(1)	32(1)
C(22)	-901(2)	8641(3)	7508(2)	32(1)
C(23)	-424(3)	8813(3)	8207(2)	34(1)
C(24)	372(3)	8009(3)	8412(1)	29(1)
C(25)	450(2)	4436(3)	8158(2)	32(1)
C(26)	-243(4)	3465(3)	7561(2)	59(1)
C(27)	-1206(5)	2288(4)	7576(3)	88(2)

8 ANHANG

C(28)	-1498(4)	2099(3)	8194(3)	68(1)
C(29)	-845(4)	3036(5)	8785(3)	71(1)
C(30)	152(4)	4224(4)	8783(2)	62(1)
C(31)	4479(2)	3341(2)	8097(1)	25(1)
C(32)	3089(3)	2796(3)	8079(2)	40(1)
C(33)	2669(4)	1931(3)	8493(2)	55(1)
C(34)	3603(4)	1601(3)	8922(2)	50(1)
C(35)	4991(4)	2112(3)	8938(2)	43(1)
C(36)	5426(3)	2977(3)	8524(1)	33(1)
C(37)	5578(2)	3633(2)	6870(1)	26(1)
C(38)	6857(3)	4096(4)	6710(2)	61(1)
C(39)	7204(4)	3374(4)	6112(2)	68(1)
C(40)	6311(3)	2185(3)	5694(2)	42(1)
C(41)	5052(3)	1705(3)	5857(1)	35(1)
C(42)	4678(3)	2427(3)	6437(1)	29(1)
O(1)	9133(3)	8253(3)	10097(2)	60(1)
O(2A)	8027(9)	5521(10)	9689(4)	84(3)
O(2B)	7427(11)	5551(11)	9950(5)	102(3)
O(3)	5500(8)	5095(10)	10092(4)	92(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{PP}_3)\text{PtBr}]_2\text{Br}$ (**3**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3180(1)	6015(1)	2718(1)	10(1)
P(1)	3672(1)	3808(1)	3256(1)	11(1)
P(2)	1342(1)	6467(1)	2068(1)	11(1)
P(3)	4700(1)	7445(1)	2566(1)	11(1)
P(4)	4456(1)	5222(1)	1861(1)	11(1)
Br(1)	1791(1)	6975(1)	3705(1)	17(1)
Br(2)	7154(1)	3379(1)	529(1)	20(1)
C(1)	5332(2)	3536(2)	2115(1)	14(1)
C(2)	4352(2)	2824(2)	2601(1)	14(1)
C(3)	3397(2)	5182(2)	1247(1)	14(1)
C(4)	2180(2)	6361(2)	1242(1)	14(1)
C(5)	5717(2)	6219(2)	1504(1)	15(1)
C(6)	6211(2)	6715(2)	2044(1)	16(1)

C(7)	5045(2)	3410(2)	3779(1)	13(1)
C(8)	5269(2)	4390(3)	4084(1)	18(1)
C(9)	6239(2)	4078(3)	4526(1)	21(1)
C(10)	6998(2)	2805(3)	4651(1)	23(1)
C(11)	6803(2)	1832(3)	4332(1)	22(1)
C(12)	5823(2)	2130(2)	3902(1)	19(1)
C(13)	2409(2)	2955(2)	3765(1)	14(1)
C(14)	1731(2)	3451(3)	4325(1)	18(1)
C(15)	803(2)	2803(3)	4735(1)	23(1)
C(16)	555(3)	1641(3)	4601(2)	28(1)
C(17)	1211(3)	1150(3)	4045(2)	28(1)
C(18)	2127(2)	1813(2)	3621(1)	20(1)
C(19)	290(2)	5220(2)	2263(1)	12(1)
C(20)	-131(2)	4823(2)	2918(1)	15(1)
C(21)	-904(2)	3852(2)	3099(1)	17(1)
C(22)	-1246(2)	3255(2)	2629(1)	18(1)
C(23)	-850(2)	3652(2)	1979(1)	19(1)
C(24)	-76(2)	4630(2)	1792(1)	16(1)
C(25)	76(2)	8019(2)	1994(1)	15(1)
C(26)	-100(3)	8827(3)	1397(1)	23(1)
C(27)	-1056(3)	10018(3)	1365(2)	28(1)
C(28)	-1834(3)	10395(3)	1922(2)	29(1)
C(29)	-1681(3)	9603(3)	2517(2)	29(1)
C(30)	-712(2)	8411(3)	2551(1)	22(1)
C(31)	4033(2)	9078(2)	2134(1)	14(1)
C(32)	2619(2)	9581(2)	2226(1)	20(1)
C(33)	2061(3)	10807(3)	1897(2)	27(1)
C(34)	2891(3)	11531(3)	1464(1)	27(1)
C(35)	4288(3)	11042(3)	1373(1)	28(1)
C(36)	4866(3)	9833(2)	1710(1)	19(1)
C(37)	5354(2)	7791(2)	3259(1)	13(1)
C(38)	4541(2)	8728(2)	3619(1)	15(1)
C(39)	4973(3)	8979(2)	4169(1)	20(1)
C(40)	6233(3)	8286(3)	4363(1)	22(1)
C(41)	7045(3)	7353(3)	4006(1)	24(1)
C(42)	6614(2)	7097(3)	3461(1)	21(1)
O(1)	5822(3)	1718(2)	-284(1)	40(1)
O(2)	1710(3)	4081(2)	350(1)	35(1)
C(43)	6689(4)	458(4)	-143(2)	41(1)

C(44)	1364(4)	3273(3)	-34(2)	38(1)
-------	---------	---------	--------	-------

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(PP₃)Pt]I (5)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2862(1)	5585(1)	2666(1)	10(1)
P(1)	4333(1)	6977(1)	2515(1)	12(1)
P(2)	3432(1)	3435(1)	3166(1)	12(1)
P(3)	912(1)	5971(1)	2030(1)	12(1)
P(4)	3999(1)	4687(1)	1771(1)	11(1)
I(1)	1582(1)	6737(1)	3757(1)	19(1)
I(2)	6375(1)	2579(1)	217(1)	24(1)
C(1)	5256(3)	5566(3)	1442(1)	15(1)
C(2)	5802(3)	6112(3)	2008(1)	16(1)
C(3)	4878(3)	3002(2)	1986(1)	15(1)
C(4)	3975(3)	2380(2)	2476(1)	15(1)
C(5)	2845(3)	4665(3)	1137(1)	14(1)
C(6)	1613(3)	5836(3)	1178(1)	15(1)
C(7)	3658(3)	8512(2)	2037(1)	16(1)
C(8)	2268(3)	9085(3)	2105(2)	23(1)
C(9)	1710(3)	10232(3)	1733(2)	33(1)
C(10)	2522(4)	10791(3)	1284(2)	35(1)
C(11)	3897(4)	10230(3)	1211(2)	31(1)
C(12)	4466(3)	9100(3)	1591(1)	22(1)
C(13)	5021(3)	7459(2)	3224(1)	14(1)
C(14)	4278(3)	8558(3)	3549(1)	18(1)
C(15)	4729(3)	8892(3)	4118(1)	21(1)
C(16)	5919(3)	8145(3)	4375(1)	23(1)
C(17)	6655(3)	7060(3)	4062(1)	25(1)
C(18)	6209(3)	6713(3)	3488(1)	20(1)
C(19)	4882(2)	3061(3)	3688(1)	13(1)
C(20)	5112(3)	4041(3)	4050(1)	18(1)
C(21)	6130(3)	3751(3)	4497(1)	20(1)
C(22)	6933(3)	2489(3)	4578(1)	22(1)
C(23)	6738(3)	1516(3)	4206(1)	22(1)
C(24)	5709(3)	1793(3)	3767(1)	19(1)

8 ANHANG

C(25)	2264(3)	2656(2)	3675(1)	15(1)
C(26)	1822(3)	1608(3)	3476(2)	24(1)
C(27)	982(3)	1009(3)	3901(2)	33(1)
C(28)	563(3)	1475(3)	4515(2)	34(1)
C(29)	964(3)	2537(3)	4710(2)	31(1)
C(30)	1822(3)	3121(3)	4294(1)	23(1)
C(31)	-59(2)	4724(2)	2191(1)	13(1)
C(32)	-440(3)	4072(3)	1697(1)	19(1)
C(33)	-1186(3)	3135(3)	1855(2)	23(1)
C(34)	-1563(3)	2854(3)	2505(2)	23(1)
C(35)	-1209(3)	3506(3)	3001(1)	21(1)
C(36)	-449(3)	4428(3)	2847(1)	16(1)
C(37)	-429(3)	7484(2)	2018(1)	15(1)
C(38)	-1193(3)	7839(3)	2597(2)	24(1)
C(39)	-2225(3)	8982(3)	2607(2)	30(1)
C(40)	-2488(3)	9778(3)	2043(2)	32(1)
C(41)	-1745(4)	9440(3)	1468(2)	43(1)
C(42)	-705(3)	8301(3)	1450(2)	34(1)
C(43)	2137(3)	3667(4)	-337(2)	40(1)
O(1)	940(3)	3765(4)	75(1)	55(1)
C(44)	429(9)	341(15)	156(4)	89(5)
O(2)	-195(5)	1825(7)	250(3)	60(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(PP_3)PtH]PF_6$ (7)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	5000(1)	5499(1)	7500(1)	18(1)
P(1)	6354(1)	5553(1)	7637(1)	21(1)
P(2)	4226(1)	6592(1)	8190(1)	20(1)
P(3)	4396(1)	4141(1)	6902(1)	20(1)
P(4)	5022(1)	4459(1)	8491(1)	23(1)
P(5)	4889(1)	8041(1)	5320(1)	23(1)
F(1)	4271(2)	8203(3)	4670(2)	54(1)
F(2)	4195(2)	7711(2)	5850(2)	38(1)
F(3)	5012(3)	6867(2)	5093(2)	64(1)
F(4)	4781(2)	9213(2)	5543(2)	43(1)

F(5)	5586(2)	8360(3)	4795(2)	56(1)
F(6)	5500(2)	7908(3)	5980(2)	45(1)
C(1)	6032(4)	4352(4)	8852(3)	32(1)
C(2)	6621(3)	4455(3)	8228(4)	30(1)
C(3)	4386(3)	4980(4)	9190(2)	30(1)
C(4)	4373(3)	6164(4)	9139(2)	28(1)
C(5)	4680(3)	3176(3)	8231(2)	29(1)
C(6)	4059(3)	3258(3)	7620(2)	27(1)
C(7)	6995(3)	5450(3)	6856(3)	27(1)
C(8)	7652(4)	4822(6)	6846(3)	55(2)
C(9)	8125(5)	4781(8)	6231(4)	75(2)
C(10)	7946(4)	5358(5)	5636(4)	55(2)
C(11)	7294(3)	5994(4)	5631(3)	40(1)
C(12)	6819(3)	6037(4)	6243(3)	33(1)
C(13)	6758(2)	6688(3)	8093(2)	24(1)
C(14)	6480(3)	7645(4)	7857(3)	34(1)
C(15)	6740(3)	8552(3)	8171(3)	37(1)
C(16)	7286(3)	8514(4)	8735(3)	32(1)
C(17)	7567(3)	7569(4)	8974(3)	34(1)
C(18)	7315(3)	6668(4)	8654(2)	30(1)
C(19)	3160(2)	6564(3)	8025(2)	24(1)
C(20)	2901(3)	6755(4)	7323(2)	35(1)
C(21)	2103(3)	6745(5)	7148(3)	43(1)
C(22)	1554(3)	6536(4)	7676(3)	40(1)
C(23)	1800(3)	6363(4)	8377(3)	41(1)
C(24)	2600(3)	6374(4)	8557(3)	32(1)
C(25)	4395(2)	7980(3)	8218(2)	23(1)
C(26)	4597(3)	8481(3)	7582(2)	30(1)
C(27)	4706(4)	9540(3)	7576(4)	38(1)
C(28)	4615(4)	10098(4)	8200(3)	43(1)
C(29)	4423(5)	9600(4)	8838(4)	54(2)
C(30)	4297(4)	8553(4)	8848(3)	42(1)
C(31)	3525(3)	4358(3)	6348(3)	24(1)
C(32)	2907(3)	3657(4)	6296(4)	47(1)
C(33)	2252(3)	3865(5)	5860(4)	54(2)
C(34)	2202(3)	4782(5)	5477(3)	39(1)
C(35)	2812(4)	5471(3)	5519(3)	35(1)
C(36)	3474(3)	5266(4)	5948(2)	28(1)
C(37)	4992(2)	3343(3)	6297(2)	24(1)

C(38)	4808(3)	2315(3)	6144(3)	36(1)
C(39)	5260(4)	1752(4)	5661(3)	48(1)
C(40)	5882(3)	2213(4)	5311(3)	38(1)
C(41)	6076(3)	3225(4)	5460(3)	35(1)
C(42)	5630(3)	3784(3)	5957(2)	28(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$ (9)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	10000	1509(1)	2500	24(1)
P(1)	8251(4)	1957(1)	3137(2)	23(1)
P(2)	9900(8)	1446(1)	961(2)	25(1)
P(3)	11351(4)	980(1)	3188(2)	24(1)
P(4)	7945(3)	1061(1)	2524(7)	27(1)
N(1)	12840(11)	2156(3)	2543(17)	27(2)
C(1)	6371(7)	1243(2)	3068(4)	42(4)
C(2)	6279(7)	1736(2)	2977(4)	25(2)
C(3)	7165(7)	1011(2)	1416(4)	37(3)
C(4)	8546(7)	994(2)	756(4)	34(3)
C(5)	8635(7)	555(2)	2803(4)	30(3)
C(6)	9920(7)	629(2)	3508(4)	44(4)
C(7)	8062(7)	2488(2)	2767(6)	27(2)
C(8)	9403(6)	2735(2)	2743(6)	33(3)
C(9)	9260(8)	3160(2)	2649(7)	35(3)
C(10)	7775(9)	3339(2)	2579(8)	44(3)
C(11)	6434(7)	3092(2)	2603(7)	24(2)
C(12)	6577(6)	2667(2)	2698(5)	32(3)
C(13)	8317(14)	2004(3)	4270(3)	31(3)
C(14)	7502(18)	2320(3)	4665(5)	78(7)
C(15)	7407(18)	2328(4)	5526(5)	57(5)
C(16)	8128(17)	2020(4)	5991(3)	35(3)
C(17)	8943(16)	1704(3)	5595(4)	51(5)
C(18)	9038(13)	1696(3)	4734(4)	35(3)
C(19)	11639(8)	1344(2)	342(6)	29(3)
C(20)	11705(10)	1006(3)	-188(6)	47(4)
C(21)	13066(12)	929(3)	-642(6)	37(4)

C(22)	14361(10)	1189(3)	-567(7)	38(3)
C(23)	14294(9)	1527(3)	-37(7)	47(5)
C(24)	12933(9)	1605(2)	418(6)	28(3)
C(25)	8875(12)	1842(3)	368(4)	33(3)
C(26)	8873(14)	1824(3)	-493(4)	36(3)
C(27)	8083(17)	2124(4)	-949(5)	42(4)
C(28)	7295(19)	2442(4)	-543(7)	68(7)
C(29)	7297(17)	2459(3)	318(7)	54(5)
C(30)	8087(13)	2159(3)	774(5)	31(3)
C(31)	12673(9)	624(2)	2640(3)	21(2)
C(32)	13580(10)	341(2)	3078(3)	35(3)
C(33)	14461(10)	47(2)	2655(5)	34(3)
C(34)	14436(11)	36(2)	1793(5)	34(3)
C(35)	13529(12)	319(3)	1355(3)	35(3)
C(36)	12648(11)	614(2)	1778(3)	36(3)
C(37)	12418(11)	1113(3)	4139(4)	33(3)
C(38)	13408(11)	1455(2)	4145(5)	26(2)
C(39)	14274(11)	1550(3)	4851(6)	32(3)
C(40)	14152(14)	1302(4)	5553(5)	38(4)
C(41)	13163(15)	960(3)	5547(4)	48(5)
C(42)	12296(13)	865(3)	4841(5)	41(4)
C(43)	11854(13)	1925(3)	2550(19)	23(3)
P(5)	7447(6)	198(2)	-368(3)	44(1)
F(1)	8003(17)	-72(3)	-1120(7)	56(3)
F(2)	8963(19)	497(4)	-455(8)	69(4)
F(3)	8450(20)	-74(4)	237(6)	68(3)
F(4)	6570(20)	489(5)	-1029(11)	92(5)
F(5)	5910(20)	-81(6)	-300(8)	96(6)
F(6)	6846(16)	489(5)	361(8)	71(4)
C(44)	11445(5)	602(1)	-2381(5)	96(9)
CI(1)	9405(5)	500(1)	-2505(5)	102(3)
CI(2)	12088(5)	1061(1)	-2891(5)	85(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(PP_3)Pt(CH_3)]I$ (**10**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	0	0	5682	22(1)
P(1)	-68(1)	1371(1)	5490(1)	26(1)
P(2)	0	0	3880(2)	18(1)
I(1)	112(3)	-4(7)	10553(1)	29(1)
C(1)	-147(3)	941(3)	3366(4)	27(1)
C(2)	320(3)	1768(3)	4116(4)	29(1)
C(3)	600(3)	2425(3)	6274(4)	33(1)
C(4)	1330(4)	3241(4)	5850(5)	40(1)
C(5)	1805(5)	4029(4)	6489(6)	46(2)
C(6)	1551(5)	3979(5)	7536(6)	58(2)
C(7)	862(5)	3193(6)	7966(6)	66(2)
C(8)	373(4)	2401(5)	7337(5)	51(2)
C(9)	-1248(3)	1199(3)	5564(4)	33(1)
C(10)	-1541(4)	1700(4)	4949(5)	45(2)
C(11)	-2476(5)	1490(6)	5049(7)	61(2)
C(12)	-3067(4)	837(5)	5754(7)	65(2)
C(13)	-2766(4)	371(5)	6378(8)	64(2)
C(14)	-1864(4)	531(4)	6293(6)	49(2)
C(15)	0	0	7561(10)	40(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$ (**15**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2757(1)	7510(1)	1263(1)	10(1)
P(1)	3924(1)	6624(1)	1834(1)	12(1)
P(2)	2360(1)	7355(1)	301(1)	12(1)
P(3)	2223(1)	8963(1)	1590(1)	12(1)
P(4)	4014(1)	8375(1)	1086(1)	13(1)
P(5)	2334(1)	2686(1)	2291(1)	21(1)
P(6)	3427(1)	3473(1)	4993(1)	18(1)
N(1)	1039(2)	6337(2)	1549(1)	20(1)

F(1)	1608(1)	3334(2)	2553(1)	48(1)
F(2)	2601(1)	2125(1)	2860(1)	36(1)
F(3)	2072(1)	3240(1)	1725(1)	38(1)
F(4)	3080(1)	2032(1)	2043(1)	38(1)
F(5)	1513(1)	1939(2)	2094(1)	45(1)
F(6)	3171(1)	3424(1)	2487(1)	36(1)
F(7)	3044(2)	2990(2)	5488(1)	67(1)
F(8)	2639(1)	2952(2)	4569(1)	60(1)
F(9)	3815(1)	3967(2)	4496(1)	38(1)
F(10)	4154(1)	2612(1)	4968(1)	34(1)
F(11)	4232(1)	4009(1)	5406(1)	41(1)
F(12)	2713(1)	4343(1)	5025(1)	27(1)
C(1)	5124(2)	7770(2)	1357(1)	19(1)
C(2)	5025(2)	7325(2)	1910(1)	17(1)
C(3)	3950(2)	8575(2)	350(1)	16(1)
C(4)	2960(2)	8349(2)	21(1)	16(1)
C(5)	4021(2)	9509(2)	1438(1)	19(1)
C(6)	3003(2)	9887(2)	1388(1)	17(1)
C(7)	4185(2)	5469(2)	1575(1)	14(1)
C(8)	3505(2)	5001(2)	1205(1)	19(1)
C(9)	3640(2)	4073(2)	1059(1)	22(1)
C(10)	4476(2)	3614(2)	1274(1)	23(1)
C(11)	5166(2)	4078(2)	1640(1)	25(1)
C(12)	5026(2)	4997(2)	1793(1)	21(1)
C(13)	3757(2)	6307(2)	2526(1)	14(1)
C(14)	3059(2)	5637(2)	2582(1)	20(1)
C(15)	2914(2)	5345(2)	3098(1)	25(1)
C(16)	3460(2)	5719(2)	3563(1)	21(1)
C(17)	4162(2)	6375(2)	3514(1)	20(1)
C(18)	4313(2)	6672(2)	2996(1)	18(1)
C(19)	1127(2)	7458(2)	-33(1)	13(1)
C(20)	400(2)	7654(2)	263(1)	17(1)
C(21)	-541(2)	7720(2)	-6(1)	21(1)
C(22)	-751(2)	7590(2)	-568(1)	22(1)
C(23)	-29(2)	7409(2)	-870(1)	22(1)
C(24)	908(2)	7341(2)	-603(1)	19(1)
C(25)	2747(2)	6278(2)	0(1)	14(1)
C(26)	2155(2)	5480(2)	-38(1)	18(1)
C(27)	2459(2)	4629(2)	-231(1)	24(1)

8 ANHANG

C(28)	3347(2)	4560(2)	-391(1)	25(1)
C(29)	3930(2)	5344(2)	-360(1)	23(1)
C(30)	3640(2)	6199(2)	-163(1)	19(1)
C(31)	2323(2)	9005(2)	2332(1)	13(1)
C(32)	2219(2)	8172(2)	2619(1)	16(1)
C(33)	2218(2)	8195(2)	3182(1)	17(1)
C(34)	2353(2)	9048(2)	3460(1)	17(1)
C(35)	2480(2)	9872(2)	3182(1)	16(1)
C(36)	2448(2)	9859(2)	2617(1)	15(1)
C(37)	1008(2)	9340(2)	1352(1)	14(1)
C(38)	759(2)	9925(2)	898(1)	21(1)
C(39)	-194(2)	10131(2)	706(1)	26(1)
C(40)	-899(2)	9747(2)	959(1)	24(1)
C(41)	-664(2)	9159(2)	1410(1)	24(1)
C(42)	289(2)	8966(2)	1608(1)	19(1)
C(43)	1669(2)	6750(2)	1439(1)	14(1)
C(44)	179(2)	5835(2)	1650(2)	35(1)
C(45)	103(4)	4976(4)	1300(4)	161(4)
C(46)	304(4)	5586(7)	2237(3)	170(5)
C(47)	-647(2)	6485(3)	1485(2)	62(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(PP₂P(=O))PtCl]Cl (**17**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	7674(1)	3005(1)	3368(1)	21(1)
P(1)	8757(2)	3707(1)	4192(1)	26(1)
P(2)	7247(2)	2205(1)	2350(1)	25(1)
P(3)	8363(2)	4042(1)	2252(1)	27(1)
P(4)	5963(2)	7174(1)	904(1)	25(1)
O(1)	4648(4)	7039(3)	632(3)	33(1)
Cl(1)	6824(2)	1921(1)	4529(1)	28(1)
C(1)	9737(7)	4448(5)	2597(5)	34(2)
C(2)	9271(7)	4763(5)	3460(5)	37(2)
C(3)	8814(7)	3385(5)	1362(4)	33(2)
C(4)	7617(7)	2937(5)	1285(4)	32(2)
C(5)	6976(6)	5221(4)	1870(4)	29(2)

C(6)	7360(7)	5988(5)	1105(4)	29(2)
C(7)	7904(7)	4228(6)	5108(5)	40(2)
C(8)	8358(8)	3808(6)	5934(6)	48(2)
C(9)	7637(11)	4220(8)	6620(7)	78(4)
C(10)	6490(15)	5072(12)	6457(10)	112(7)
C(11)	6054(11)	5474(9)	5655(10)	101(5)
C(12)	6721(8)	5094(6)	4942(6)	57(3)
C(13)	10388(6)	2731(5)	4547(4)	23(2)
C(14)	10391(7)	1732(5)	4897(4)	31(2)
C(15)	11613(7)	951(5)	5101(4)	35(2)
C(16)	12876(7)	1170(6)	4944(4)	35(2)
C(17)	12885(7)	2171(6)	4587(4)	36(2)
C(18)	11668(7)	2949(5)	4402(4)	30(2)
C(19)	5546(7)	2018(5)	2348(4)	27(2)
C(20)	5276(7)	1124(5)	2831(4)	30(2)
C(21)	3945(7)	1001(5)	2877(5)	36(2)
C(22)	2871(7)	1788(5)	2417(5)	34(2)
C(23)	3109(7)	2677(5)	1941(4)	34(2)
C(24)	4451(7)	2792(5)	1910(4)	28(2)
C(25)	8520(6)	948(5)	2418(4)	24(2)
C(26)	9585(6)	604(5)	3001(4)	28(2)
C(27)	10563(7)	-350(5)	3030(4)	32(2)
C(28)	10475(7)	-955(5)	2486(5)	33(2)
C(29)	9422(7)	-614(5)	1889(5)	36(2)
C(30)	8439(7)	336(5)	1863(5)	32(2)
C(31)	5725(6)	7560(5)	1924(4)	22(2)
C(32)	4485(7)	7538(4)	2388(4)	26(2)
C(33)	4301(7)	7772(5)	3210(4)	30(2)
C(34)	5322(7)	8047(5)	3535(5)	36(2)
C(35)	6558(7)	8070(5)	3075(4)	34(2)
C(36)	6759(7)	7828(5)	2273(4)	27(2)
C(37)	6546(7)	8129(5)	121(4)	28(2)
C(38)	7906(9)	8212(6)	88(5)	44(2)
C(39)	8218(10)	9045(7)	-463(5)	56(3)
C(40)	7221(11)	9774(6)	-987(5)	59(3)
C(41)	5902(10)	9680(5)	-978(4)	47(2)
C(42)	5546(8)	8865(5)	-427(4)	41(2)
O(2)	9534(3)	3233(2)	8409(2)	52(1)
Cl(2)	9534(3)	3233(2)	8409(2)	52(1)

O(3)	4326(8)	5172(5)	759(5)	178(4)
Cl(3)	4326(8)	5172(5)	759(5)	178(4)
O(4)	8139(6)	1848(6)	-451(5)	159(3)
Cl(4)	8139(6)	1848(6)	-451(5)	159(3)
O(5)	11326(7)	5278(5)	747(3)	119(2)
Cl(5)	11326(7)	5278(5)	747(3)	119(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für NP₃ (**18**)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	916(1)	2330(2)	1329(1)	18(1)
P(2)	2839(1)	8343(2)	1594(1)	16(1)
P(3)	3040(1)	2039(2)	429(1)	16(1)
N(1)	1981(1)	4585(4)	871(1)	14(1)
C(1)	1687(1)	3108(5)	1038(1)	15(1)
C(2)	1357(1)	4411(6)	1217(1)	19(1)
C(3)	2231(1)	6499(5)	1061(1)	15(1)
C(4)	2655(1)	5829(5)	1333(1)	14(1)
C(5)	2317(1)	3043(5)	746(1)	16(1)
C(6)	2598(1)	4182(5)	519(1)	15(1)
C(7)	421(1)	2457(6)	980(1)	17(1)
C(8)	341(1)	558(6)	780(1)	19(1)
C(9)	-22(1)	581(6)	510(1)	22(1)
C(10)	-322(1)	2498(6)	442(1)	24(1)
C(11)	-258(1)	4391(6)	644(1)	24(1)
C(12)	113(1)	4384(6)	910(1)	20(1)
C(13)	640(1)	4006(6)	1608(1)	16(1)
C(14)	244(1)	2989(6)	1709(1)	20(1)
C(15)	24(1)	4092(6)	1927(1)	24(1)
C(16)	194(1)	6222(6)	2050(1)	23(1)
C(17)	584(1)	7245(6)	1953(1)	21(1)
C(18)	803(1)	6149(6)	1734(1)	20(1)
C(19)	2409(1)	8176(5)	1864(1)	12(1)
C(20)	2104(1)	10070(6)	1882(1)	16(1)
C(21)	1798(1)	10098(6)	2097(1)	19(1)
C(22)	1796(1)	8244(6)	2301(1)	19(1)

C(23)	2095(1)	6342(6)	2283(1)	20(1)
C(24)	2393(1)	6308(6)	2066(1)	18(1)
C(25)	3376(1)	7217(5)	1868(1)	14(1)
C(26)	3566(1)	8616(6)	2126(1)	20(1)
C(27)	3965(1)	7924(6)	2350(1)	25(1)
C(28)	4190(1)	5833(6)	2313(1)	24(1)
C(29)	4015(1)	4437(6)	2056(1)	23(1)
C(30)	3608(1)	5115(6)	1835(1)	20(1)
C(31)	3530(1)	2346(5)	779(1)	14(1)
C(32)	3610(1)	554(6)	1001(1)	19(1)
C(33)	3987(1)	698(6)	1263(1)	24(1)
C(34)	4290(1)	2619(6)	1306(1)	20(1)
C(35)	4211(1)	4428(6)	1090(1)	20(1)
C(36)	3834(1)	4285(6)	830(1)	18(1)
C(37)	3324(1)	3556(5)	141(1)	14(1)
C(38)	3706(1)	2404(6)	44(1)	17(1)
C(39)	3945(1)	3386(6)	-173(1)	20(1)
C(40)	3799(1)	5532(6)	-304(1)	20(1)
C(41)	3417(1)	6686(6)	-216(1)	18(1)
C(42)	3183(1)	5720(6)	7(1)	17(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_2\text{P}(\text{=O}))\text{PtCl}]\text{Cl}$ (**19-ox**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	4481(1)	2255(1)	7431(1)	20(1)
P(1)	4587(1)	2542(2)	6140(2)	22(1)
P(2)	4270(1)	2191(2)	8657(2)	22(1)
P(3)	5194(1)	5460(2)	8306(2)	25(1)
Cl(1)	4658(1)	839(2)	7433(3)	48(1)
Cl(2)	3817(1)	4501(2)	4002(2)	43(1)
N(1)	4321(3)	3533(5)	7470(6)	20(2)
O(1)	5377(2)	5150(4)	9149(4)	34(2)
C(1)	4137(3)	3821(6)	6612(6)	20(3)
C(2)	4449(3)	3659(6)	6044(7)	25(3)
C(3)	3979(3)	3645(6)	7959(7)	25(3)
C(4)	4112(3)	3289(6)	8784(7)	25(3)

C(5)	4735(3)	4025(6)	7832(7)	25(3)
C(6)	4670(3)	4979(5)	7823(6)	17(2)
C(7)	4211(4)	1989(6)	5350(7)	21(3)
C(8)	3925(3)	2395(6)	4729(7)	19(3)
C(9)	3647(3)	1939(8)	4125(7)	40(3)
C(10)	3652(4)	1083(8)	4122(8)	43(4)
C(11)	3947(5)	658(8)	4710(9)	45(4)
C(12)	4213(4)	1132(8)	5317(8)	41(3)
C(13)	5122(3)	2441(6)	5916(6)	23(2)
C(14)	5307(3)	3044(6)	5516(7)	28(3)
C(15)	5715(3)	2942(6)	5330(6)	27(3)
C(16)	5954(4)	2206(7)	5558(8)	28(3)
C(17)	5777(3)	1589(6)	5932(6)	31(3)
C(18)	5355(3)	1693(6)	6124(6)	27(3)
C(19)	3772(3)	1593(6)	8672(7)	22(3)
C(20)	3528(4)	1259(6)	7964(8)	32(3)
C(21)	3120(4)	850(6)	7975(8)	31(3)
C(22)	2966(4)	802(6)	8681(7)	34(3)
C(23)	3216(3)	1127(6)	9386(7)	38(3)
C(24)	3616(3)	1549(6)	9374(7)	29(3)
C(25)	4653(3)	1842(7)	9563(7)	23(3)
C(26)	4796(4)	980(7)	9592(7)	31(3)
C(27)	5085(4)	706(8)	10298(8)	41(4)
C(28)	5221(4)	1231(8)	10940(7)	33(3)
C(29)	5090(4)	2049(8)	10903(7)	47(4)
C(30)	4810(3)	2360(7)	10222(7)	31(3)
C(31)	5122(4)	6596(6)	8273(7)	25(3)
C(32)	4740(4)	6963(7)	8412(8)	29(3)
C(33)	4722(4)	7830(7)	8507(8)	32(3)
C(34)	5078(4)	8319(7)	8452(8)	37(4)
C(35)	5455(4)	7976(8)	8341(8)	33(3)
C(36)	5481(4)	7078(8)	8238(9)	35(4)
C(37)	5554(4)	5233(6)	7616(8)	35(3)
C(38)	5426(4)	5346(8)	6786(8)	49(4)
C(39)	5718(5)	5081(8)	6281(9)	66(5)
C(40)	6110(6)	4718(9)	6638(13)	68(6)
C(41)	6229(5)	4626(8)	7455(12)	78(6)
C(42)	5956(4)	4841(7)	7975(10)	59(4)
Pt(2)	2404(1)	7555(1)	7699(1)	26(1)

P(4)	2707(1)	7450(2)	6561(3)	45(1)
P(5)	2160(1)	7440(2)	8885(2)	24(1)
P(6)	1563(1)	4403(2)	7065(2)	25(1)
Cl(3)	2330(1)	8992(2)	7635(3)	56(1)
Cl(4)	2967(1)	4100(2)	6284(2)	43(1)
N(2)	2491(3)	6279(5)	7804(7)	31(3)
O(2)	1258(2)	4767(4)	6333(4)	36(2)
C(43)	2863(4)	6016(7)	7376(9)	54(4)
C(44)	2765(5)	6313(7)	6490(8)	66(5)
C(45)	2627(3)	6018(6)	8678(7)	27(3)
C(46)	2302(3)	6336(6)	9187(7)	25(3)
C(47)	2063(4)	5829(6)	7395(8)	32(3)
C(48)	2097(3)	4882(6)	7284(7)	30(3)
C(49)	2316(4)	7927(8)	5585(7)	16(5)
C(50)	2005(5)	8548(8)	5600(7)	27(5)
C(51)	1753(4)	8855(9)	4876(10)	43(7)
C(52)	1811(5)	8541(10)	4136(7)	47(8)
C(53)	2122(6)	7919(10)	4121(7)	48(9)
C(54)	2374(4)	7612(8)	4845(9)	28(5)
C(49A)	2464(5)	7585(10)	5593(7)	35(6)
C(50A)	2105(5)	8123(10)	5476(8)	25(6)
C(51A)	1882(4)	8325(9)	4691(10)	54(8)
C(52A)	2019(5)	7989(10)	4025(7)	41(9)
C(53A)	2378(5)	7451(9)	4142(8)	44(6)
C(54A)	2600(4)	7249(8)	4926(9)	46(6)
C(55)	3253(4)	7903(7)	6662(6)	30(3)
C(56)	3601(4)	7464(8)	6543(7)	47(3)
C(57)	4015(4)	7821(8)	6560(7)	40(3)
C(58)	4066(4)	8681(7)	6765(7)	41(3)
C(59)	3722(4)	9126(6)	6927(8)	35(3)
C(60)	3309(4)	8736(7)	6897(8)	42(4)
C(61)	1577(3)	7536(6)	8872(6)	20(2)
C(62)	1422(4)	7526(8)	9572(7)	48(4)
C(63)	982(4)	7518(9)	9543(10)	51(4)
C(64)	691(3)	7553(7)	8822(7)	40(3)
C(65)	833(3)	7568(5)	8104(7)	36(3)
C(66)	1281(3)	7559(6)	8125(6)	28(2)
C(67)	2450(3)	8111(6)	9685(6)	20(2)
C(68)	2838(4)	7868(8)	10170(7)	38(4)

C(69)	3089(4)	8449(9)	10720(8)	46(4)
C(70)	2952(5)	9225(8)	10757(9)	47(4)
C(71)	2566(5)	9490(7)	10287(8)	50(4)
C(72)	2320(4)	8930(6)	9715(7)	39(3)
C(73)	1660(4)	3290(6)	6971(7)	19(3)
C(74)	2065(4)	2989(7)	6850(7)	27(3)
C(75)	2111(4)	2137(7)	6751(8)	33(3)
C(76)	1781(4)	1572(6)	6790(8)	28(3)
C(77)	1382(4)	1909(8)	6920(9)	39(4)
C(78)	1328(4)	2729(7)	6997(9)	38(4)
C(79)	1370(3)	4566(6)	7993(7)	20(3)
C(80)	1605(3)	4292(6)	8764(7)	28(3)
C(81)	1465(3)	4511(6)	9442(6)	31(3)
C(82)	1093(4)	5004(7)	9421(7)	38(3)
C(83)	856(4)	5253(6)	8664(8)	29(3)
C(84)	987(3)	5041(6)	7941(7)	26(3)
O(3)	4722(3)	5263(5)	4954(5)	48(2)
O(4)	3425(3)	5381(4)	5334(5)	49(3)
O(5)	4277(2)	5952(4)	6040(4)	34(2)
O(6A)	2988(4)	3995(8)	8323(8)	63(4)
O(6B)	2995(9)	3143(16)	7903(16)	76(9)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_2)\text{Pt}(\text{ViPPh}_2)](\text{Cl})_2$ (**20**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	6200(1)	4230(1)	3039(1)	9(1)
P(1)	4913(1)	2171(1)	3212(1)	10(1)
P(2)	7545(1)	6402(1)	3278(1)	11(1)
P(3)	5756(1)	3998(1)	1628(1)	11(1)
Cl(1)	9007(1)	3385(1)	3905(1)	19(1)
Cl(2)	2449(1)	5179(1)	1871(1)	20(1)
N(1)	6920(2)	4385(2)	4308(1)	11(1)
C(1)	6033(2)	3444(2)	4770(2)	14(1)
C(2)	5606(2)	2136(2)	4264(2)	13(1)
C(3)	7554(3)	5698(2)	4797(2)	15(1)
C(4)	8483(2)	6538(2)	4282(2)	15(1)

C(5)	5541(3)	5317(2)	1256(2)	14(1)
C(6)	6394(3)	6194(3)	904(2)	17(1)
C(7)	3253(2)	1840(2)	3298(2)	12(1)
C(8)	2725(2)	2671(2)	3076(2)	14(1)
C(9)	1458(3)	2421(3)	3175(2)	19(1)
C(10)	719(3)	1346(3)	3504(2)	20(1)
C(11)	1238(3)	513(3)	3724(2)	19(1)
C(12)	2500(2)	753(2)	3627(2)	15(1)
C(13)	4951(3)	842(2)	2560(2)	13(1)
C(14)	3833(3)	-199(3)	2162(2)	18(1)
C(15)	3932(3)	-1197(3)	1674(2)	22(1)
C(16)	5126(3)	-1153(3)	1570(2)	23(1)
C(17)	6243(3)	-114(3)	1954(2)	20(1)
C(18)	6162(3)	876(3)	2459(2)	16(1)
C(19)	8696(2)	7152(2)	2608(2)	13(1)
C(20)	9581(3)	6649(3)	2448(2)	17(1)
C(21)	10442(3)	7143(3)	1905(2)	21(1)
C(22)	10436(3)	8151(3)	1522(2)	21(1)
C(23)	9575(3)	8674(3)	1690(2)	21(1)
C(24)	8703(3)	8179(3)	2231(2)	17(1)
C(25)	6684(2)	7374(2)	3491(2)	12(1)
C(26)	7332(3)	8592(2)	3966(2)	17(1)
C(27)	6666(3)	9316(3)	4162(2)	19(1)
C(28)	5353(3)	8839(3)	3878(2)	16(1)
C(29)	4707(3)	7653(3)	3394(2)	16(1)
C(30)	5369(2)	6914(2)	3207(2)	13(1)
C(31)	4323(2)	2627(2)	1076(2)	13(1)
C(32)	3113(3)	2644(3)	1046(2)	18(1)
C(33)	2029(3)	1618(3)	603(2)	23(1)
C(34)	2142(3)	574(3)	191(2)	24(1)
C(35)	3337(3)	548(3)	221(2)	21(1)
C(36)	4430(3)	1569(3)	663(2)	17(1)
C(37)	7090(2)	3843(2)	1195(2)	13(1)
C(38)	7995(2)	3613(2)	1699(2)	15(1)
C(39)	9019(3)	3474(3)	1378(2)	20(1)
C(40)	9147(3)	3593(3)	555(2)	20(1)
C(41)	8253(3)	3821(3)	47(2)	19(1)
C(42)	7213(3)	3933(2)	359(2)	15(1)
O(1)	8194(2)	2030(2)	5538(1)	27(1)

O(2)	1546(2)	5656(2)	3564(1)	23(1)
------	---------	---------	---------	-------

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**21**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	5013(1)	9438(1)	2504(1)	15(1)
N(1)	4979(3)	10454(4)	1521(3)	21(1)
P(1)	3688(1)	9337(1)	2362(1)	17(1)
P(2)	5806(1)	8369(1)	1820(1)	16(1)
P(3)	5548(1)	10840(1)	3110(1)	17(1)
P(4)	5096(1)	7008(1)	4593(1)	18(1)
F(1)	4406(2)	6601(3)	5097(2)	40(1)
F(2)	4864(2)	8190(3)	4784(2)	33(1)
F(3)	4526(2)	7040(3)	3893(2)	26(1)
F(4)	5326(2)	5835(3)	4403(2)	29(1)
F(5)	5671(3)	6977(3)	5294(2)	30(1)
F(6)	5793(2)	7424(3)	4097(2)	25(1)
C(1)	4188(4)	10400(5)	1150(3)	23(1)
C(2)	3522(4)	10407(4)	1702(4)	23(2)
C(3)	5577(4)	10111(5)	970(3)	23(1)
C(4)	5635(4)	8922(5)	899(3)	24(1)
C(5)	5129(4)	11565(4)	1738(4)	23(1)
C(6)	5787(4)	11656(4)	2315(3)	21(1)
C(7)	3276(4)	8169(4)	1932(3)	17(1)
C(8)	2654(4)	8174(5)	1444(3)	26(1)
C(9)	2375(4)	7268(5)	1141(4)	27(2)
C(10)	2722(4)	6322(5)	1331(3)	27(2)
C(11)	3339(4)	6301(5)	1815(4)	27(2)
C(12)	3617(4)	7224(5)	2113(3)	26(1)
C(13)	3026(4)	9557(5)	3135(3)	22(1)
C(14)	2445(5)	10295(6)	3126(4)	42(2)
C(15)	1987(6)	10435(7)	3735(5)	57(3)
C(16)	2100(5)	9844(6)	4361(4)	42(2)
C(17)	2688(5)	9107(6)	4378(4)	34(2)
C(18)	3153(4)	8969(5)	3772(4)	26(1)
C(19)	5650(4)	6967(4)	1733(3)	19(1)

C(20)	5513(4)	6398(5)	2367(3)	24(1)
C(21)	5411(4)	5327(5)	2334(4)	29(2)
C(22)	5431(4)	4828(5)	1667(4)	31(2)
C(23)	5568(5)	5387(5)	1031(4)	37(2)
C(24)	5678(5)	6450(6)	1060(3)	32(2)
C(25)	6861(4)	8401(4)	1958(3)	18(1)
C(26)	7131(4)	8386(5)	2694(3)	30(2)
C(27)	7917(4)	8387(6)	2854(4)	35(2)
C(28)	8441(4)	8405(5)	2284(4)	30(2)
C(29)	8192(4)	8415(5)	1564(4)	34(2)
C(30)	7407(4)	8406(5)	1397(3)	28(2)
C(31)	6439(4)	10702(4)	3646(4)	19(1)
C(32)	6491(4)	9853(5)	4126(3)	24(1)
C(33)	7152(4)	9689(5)	4541(3)	27(2)
C(34)	7773(4)	10351(5)	4488(4)	30(2)
C(35)	7733(4)	11197(6)	4016(5)	41(2)
C(36)	7076(4)	11376(5)	3597(4)	35(2)
C(37)	4961(4)	11668(4)	3715(3)	19(1)
C(38)	5148(4)	12723(5)	3843(4)	28(2)
C(39)	4687(5)	13303(5)	4323(4)	33(2)
C(40)	4075(5)	12850(6)	4680(4)	30(2)
C(41)	3899(4)	11804(5)	4565(3)	28(2)
C(42)	4340(4)	11228(5)	4079(3)	25(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CHN}^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**22**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3106(1)	2150(1)	6094(1)	18(1)
P(1)	3166(2)	2602(2)	6779(1)	19(1)
P(2)	1738(2)	1242(2)	5917(1)	19(1)
P(3)	4918(2)	2284(2)	5682(1)	21(1)
N(1)	4290(6)	722(5)	6290(2)	14(2)
N(2)	2240(6)	4156(6)	5839(3)	46(2)
C(1)	4789(7)	799(6)	6693(2)	19(2)
C(2)	3805(7)	1410(6)	7003(2)	20(2)
C(3)	3548(7)	-43(6)	6328(2)	24(2)

C(4)	2739(7)	-5(6)	5962(2)	23(2)
C(5)	5400(7)	363(7)	5983(2)	26(2)
C(6)	6040(7)	1187(6)	5842(2)	20(2)
C(7)	4223(7)	3347(6)	6907(2)	19(2)
C(8)	4898(7)	3177(6)	7269(2)	26(2)
C(9)	5679(8)	3783(7)	7358(2)	30(3)
C(10)	5787(7)	4560(7)	7101(3)	31(3)
C(11)	5120(8)	4737(7)	6752(3)	28(2)
C(12)	4362(7)	4132(6)	6652(2)	21(2)
C(13)	1709(8)	3177(6)	7078(2)	19(2)
C(14)	1070(8)	4132(6)	6976(2)	23(2)
C(15)	-98(8)	4619(7)	7166(2)	29(2)
C(16)	-652(7)	4138(7)	7471(2)	24(2)
C(17)	-47(8)	3190(7)	7586(2)	25(2)
C(18)	1116(7)	2718(7)	7391(2)	22(2)
C(19)	282(7)	1269(6)	6258(2)	18(2)
C(20)	-227(7)	2080(7)	6520(2)	22(2)
C(21)	-1306(7)	2112(7)	6784(2)	22(2)
C(22)	-1868(7)	1336(7)	6775(2)	23(2)
C(23)	-1396(7)	534(7)	6524(2)	26(2)
C(24)	-335(7)	494(6)	6252(2)	21(2)
C(25)	1099(7)	1306(7)	5408(2)	21(2)
C(26)	-14(8)	2025(7)	5336(3)	27(2)
C(27)	-470(8)	2148(7)	4952(3)	37(3)
C(28)	127(9)	1576(7)	4622(3)	46(3)
C(29)	1201(11)	910(9)	4695(4)	70(4)
C(30)	1697(10)	722(8)	5085(3)	61(3)
C(31)	4907(8)	2253(7)	5121(2)	24(2)
C(32)	3765(9)	2336(7)	4939(3)	37(3)
C(33)	3760(9)	2375(7)	4503(3)	36(3)
C(34)	4858(9)	2363(7)	4263(3)	35(3)
C(35)	5978(8)	2272(7)	4447(3)	30(2)
C(36)	6017(7)	2212(7)	4868(2)	27(2)
C(37)	5733(7)	3276(6)	5722(2)	14(2)
C(38)	5210(7)	4159(7)	5545(2)	23(2)
C(39)	5711(8)	4945(7)	5578(3)	29(2)
C(40)	6774(8)	4852(7)	5793(3)	30(2)
C(41)	7329(7)	3977(7)	5983(2)	25(2)
C(42)	6807(7)	3189(7)	5945(2)	23(2)

C(43)	2036(9)	3395(7)	5914(3)	34(3)
C(44)	1379(7)	5075(7)	5706(3)	24(2)
C(45)	1774(8)	5933(6)	5902(2)	31(2)
C(46)	1562(7)	5148(7)	5233(2)	37(3)
C(47)	-39(7)	5169(7)	5834(2)	33(2)
Pt(2)	5942(1)	2103(1)	1301(1)	16(1)
P(5)	7430(2)	3028(2)	1191(1)	16(1)
P(6)	6128(2)	1199(2)	1922(1)	16(1)
P(7)	4087(2)	2358(2)	965(1)	18(1)
N(3)	4890(6)	3346(5)	1688(2)	17(2)
N(4)	6955(6)	144(6)	987(2)	22(2)
C(48)	5651(7)	4072(6)	1748(2)	21(2)
C(49)	6428(7)	4217(6)	1350(2)	17(2)
C(50)	4491(7)	2976(6)	2112(2)	22(2)
C(51)	5568(7)	2209(6)	2282(2)	19(2)
C(52)	3679(7)	3913(6)	1501(2)	20(2)
C(53)	2975(7)	3250(6)	1310(2)	21(2)
C(54)	8119(7)	3178(6)	675(2)	21(2)
C(55)	9284(7)	3447(7)	599(2)	27(2)
C(56)	9743(7)	3546(7)	193(3)	30(2)
C(57)	9102(8)	3392(6)	-135(2)	25(2)
C(58)	7965(8)	3134(7)	-68(2)	29(2)
C(59)	7470(7)	3029(6)	337(2)	25(2)
C(60)	8780(7)	2817(7)	1526(2)	20(2)
C(61)	8980(7)	3506(7)	1784(2)	29(3)
C(62)	9957(7)	3274(7)	2042(2)	30(3)
C(63)	10767(7)	2317(7)	2041(2)	27(2)
C(64)	10577(8)	1646(7)	1779(2)	26(2)
C(65)	9599(7)	1887(6)	1526(2)	23(2)
C(66)	7643(7)	510(6)	2104(2)	17(2)
C(67)	7962(7)	515(6)	2514(2)	17(2)
C(68)	9124(7)	-35(6)	2635(3)	23(2)
C(69)	9992(8)	-617(7)	2351(2)	26(2)
C(70)	9686(7)	-645(7)	1949(2)	23(2)
C(71)	8536(7)	-81(6)	1827(2)	18(2)
C(72)	5142(7)	342(6)	2055(2)	12(2)
C(73)	5480(7)	-590(6)	1879(2)	18(2)
C(74)	4713(7)	-1234(6)	1933(2)	21(2)
C(75)	3561(7)	-952(7)	2173(2)	22(2)

C(76)	3207(7)	-36(6)	2357(2)	18(2)
C(77)	3986(7)	598(6)	2302(2)	17(2)
C(78)	3288(7)	1388(7)	905(2)	19(2)
C(79)	3750(7)	481(6)	1080(2)	20(2)
C(80)	3137(7)	-275(6)	1048(2)	24(2)
C(81)	2032(8)	-100(7)	850(2)	32(3)
C(82)	1524(7)	839(6)	686(2)	20(2)
C(83)	2137(7)	1563(7)	709(2)	23(2)
C(84)	4044(7)	2901(7)	452(2)	17(2)
C(85)	3598(8)	3886(8)	371(3)	35(3)
C(86)	3731(9)	4237(7)	-35(3)	38(3)
C(87)	4298(9)	3634(8)	-344(3)	38(3)
C(88)	4763(7)	2632(7)	-269(2)	25(2)
C(89)	4637(7)	2262(7)	128(2)	24(2)
C(90)	6819(7)	1031(7)	923(3)	25(2)
C(91)	7574(8)	-616(7)	667(3)	25(2)
C(92)	7683(10)	-1595(7)	864(3)	57(3)
C(93)	8879(8)	-487(8)	494(3)	60(4)
C(94)	6695(7)	-489(7)	309(2)	40(3)
P(4)	7597(2)	7570(2)	6685(1)	25(1)
F(1)	7823(5)	8128(4)	6265(1)	45(2)
F(2)	6187(4)	8277(4)	6746(1)	38(2)
F(3)	9017(4)	6872(4)	6627(1)	35(1)
F(4)	7371(4)	7034(4)	7111(1)	39(2)
F(5)	8110(4)	8345(4)	6928(1)	34(1)
F(6)	7070(4)	6802(4)	6443(1)	39(1)
P(8)	7406(2)	3229(2)	8650(1)	25(1)
F(7)	7215(5)	4007(4)	9004(1)	52(2)
F(8)	8000(5)	3937(4)	8352(2)	59(2)
F(9)	7603(5)	2450(4)	8292(2)	50(2)
F(10)	8805(5)	2704(4)	8780(2)	66(2)
F(11)	6051(5)	3766(4)	8515(2)	67(2)
F(12)	6864(5)	2524(4)	8953(2)	64(2)
C(95)	8657(7)	2562(7)	2989(2)	34(3)
Cl(1)	8162(3)	1912(2)	3417(1)	52(1)
Cl(2)	7497(2)	3641(2)	2888(1)	43(1)
C(96)	1056(8)	3818(7)	8477(3)	43(3)
Cl(3)	1012(3)	4344(2)	8955(1)	52(1)
Cl(4)	2578(2)	3585(2)	8214(1)	57(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_3)\text{Pt}(\text{CH}_3)]\text{I}$ (**23**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	0	0	5692	19(1)
P(1)	107(1)	1433(1)	5872(1)	22(1)
N(1)	0	0	7499(5)	21(1)
I(1)	0	0	970(1)	26(1)
C(1)	238(3)	937(3)	7924(3)	27(1)
C(2)	-236(3)	1370(3)	7292(4)	29(1)
C(3)	1272(3)	2463(3)	5801(4)	26(1)
C(4)	1921(3)	2429(3)	5132(5)	39(1)
C(5)	2822(4)	3189(4)	5052(6)	51(2)
C(6)	3058(4)	3965(4)	5667(6)	51(2)
C(7)	2428(5)	4016(4)	6326(6)	47(2)
C(8)	1522(4)	3272(3)	6388(4)	38(1)
C(9)	-580(3)	1814(3)	5120(4)	25(1)
C(10)	-400(4)	1988(4)	4018(5)	42(1)
C(11)	-897(4)	2286(4)	3392(5)	51(1)
C(12)	-1580(4)	2405(4)	3863(5)	44(1)
C(13)	-1781(4)	2217(4)	4956(5)	42(1)
C(14)	-1276(3)	1923(4)	5578(4)	37(1)
C(15)	0	0	3993(7)	33(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für CyPP_3 (**27**)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3089(2)	6427(1)	3845(1)	41(1)
P(2)	8063(2)	3344(1)	2048(1)	46(1)
P(3)	6531(2)	8149(1)	-1094(1)	48(1)
P(4)	4547(2)	5653(1)	1162(1)	43(1)
C(1)	3886(7)	6532(6)	1855(6)	68(2)
C(2)	3139(6)	6025(6)	2788(5)	49(2)
C(3)	5895(7)	4939(6)	1792(6)	66(2)
C(4)	6591(7)	4098(6)	1434(5)	56(2)

C(5)	5238(7)	6516(6)	-1(5)	60(2)
C(6)	6109(7)	7115(6)	57(5)	60(2)
C(7)	1759(6)	7518(5)	3660(5)	42(2)
C(8)	514(6)	7366(5)	3483(5)	49(2)
C(9)	-486(7)	8315(6)	3356(6)	60(2)
C(10)	-77(7)	9240(6)	2545(5)	61(2)
C(11)	1153(7)	9404(5)	2728(5)	52(2)
C(12)	2155(6)	8456(5)	2845(5)	42(2)
C(13)	2408(6)	5374(5)	4807(4)	39(2)
C(14)	3353(7)	4362(5)	4994(5)	49(2)
C(15)	2844(7)	3488(5)	5796(5)	57(2)
C(16)	2451(8)	3725(6)	6745(5)	60(2)
C(17)	1504(7)	4702(5)	6580(5)	55(2)
C(18)	1997(7)	5586(5)	5755(5)	50(2)
C(19)	7485(6)	2209(5)	2953(5)	45(2)
C(20)	8516(7)	1510(5)	3555(5)	61(2)
C(21)	8098(8)	572(6)	4331(6)	81(3)
C(22)	6943(8)	852(6)	4981(5)	69(2)
C(23)	5906(8)	1539(6)	4388(6)	69(2)
C(24)	6341(7)	2478(6)	3624(5)	62(2)
C(25)	8933(7)	2870(6)	1059(5)	51(2)
C(26)	8340(7)	2334(6)	625(6)	68(2)
C(27)	9270(7)	1955(6)	-124(5)	67(2)
C(28)	9811(8)	2808(7)	-926(5)	69(2)
C(29)	10429(8)	3335(7)	-490(6)	81(3)
C(30)	9487(7)	3748(6)	247(5)	62(2)
C(31)	6891(7)	7503(6)	-2013(5)	58(2)
C(32)	7105(9)	8175(6)	-3030(6)	76(3)
C(33)	7420(9)	7596(7)	-3771(5)	78(3)
C(34)	8549(8)	6759(7)	-3509(5)	70(2)
C(35)	8317(8)	6037(7)	-2480(6)	79(3)
C(36)	7986(7)	6619(6)	-1747(6)	68(2)
C(37)	4997(7)	9010(5)	-1386(5)	53(2)
C(38)	4122(7)	9141(6)	-469(5)	63(2)
C(39)	2940(8)	9934(6)	-727(6)	76(3)
C(40)	3210(8)	10949(6)	-1423(7)	78(3)
C(41)	4039(9)	10841(7)	-2315(7)	92(3)
C(42)	5240(8)	10046(6)	-2053(6)	72(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyPP₃)PtH]PF₆ (**28**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2413(1)	4778(1)	2550(1)	15(1)
P(1)	2088(1)	3574(1)	1681(1)	15(1)
P(2)	1731(1)	4882(1)	3476(1)	16(1)
P(3)	3139(1)	6072(1)	2425(1)	20(1)
P(4)	1472(1)	5612(1)	1811(1)	18(1)
P(5)	998(1)	8481(1)	3904(1)	22(1)
F(1)	542(1)	9275(1)	3382(1)	60(1)
F(2)	1635(1)	9210(1)	4249(1)	55(1)
F(3)	1451(1)	7648(1)	4401(1)	51(1)
F(4)	580(1)	8720(2)	4549(1)	53(1)
F(5)	358(1)	7743(1)	3548(1)	40(1)
F(6)	1413(1)	8221(1)	3254(1)	35(1)
C(1)	1091(1)	4983(2)	930(1)	22(1)
C(2)	1184(1)	3919(2)	1061(1)	20(1)
C(3)	747(1)	5823(2)	2319(1)	21(1)
C(4)	1115(1)	5897(1)	3165(1)	21(1)
C(5)	1799(1)	6767(2)	1570(1)	24(1)
C(6)	2619(1)	6680(2)	1565(1)	26(1)
C(7)	2686(1)	3293(2)	1027(1)	19(1)
C(8)	2664(1)	4079(2)	445(1)	24(1)
C(9)	3163(1)	3861(2)	-90(1)	31(1)
C(10)	3958(1)	3665(2)	338(1)	32(1)
C(11)	3986(1)	2895(2)	925(2)	31(1)
C(12)	3491(1)	3125(2)	1461(1)	24(1)
C(13)	1836(1)	2422(1)	2026(1)	17(1)
C(14)	2469(1)	1913(2)	2576(1)	21(1)
C(15)	2179(1)	1054(2)	2925(1)	26(1)
C(16)	1763(2)	378(2)	2325(2)	31(1)
C(17)	1161(2)	872(2)	1743(1)	30(1)
C(18)	1448(1)	1741(2)	1402(1)	23(1)
C(19)	1073(1)	3913(1)	3532(1)	17(1)
C(20)	1457(1)	3068(1)	3994(1)	19(1)
C(21)	919(1)	2242(2)	3943(1)	21(1)
C(22)	235(1)	2528(2)	4215(1)	22(1)

C(23)	-153(1)	3353(2)	3751(1)	23(1)
C(24)	372(1)	4192(2)	3787(1)	24(1)
C(25)	2243(1)	5247(2)	4431(1)	22(1)
C(26)	1795(1)	5436(2)	5018(1)	24(1)
C(27)	2288(1)	5925(2)	5707(1)	27(1)
C(28)	2972(2)	5334(2)	6046(1)	31(1)
C(29)	3411(1)	5100(2)	5466(1)	30(1)
C(30)	2916(1)	4629(2)	4765(1)	22(1)
C(31)	3223(1)	7002(2)	3167(1)	26(1)
C(32)	3312(2)	8024(2)	2939(2)	34(1)
C(33)	3290(2)	8694(2)	3598(2)	39(1)
C(34)	3865(2)	8445(2)	4305(2)	43(1)
C(35)	3779(2)	7428(2)	4533(2)	43(1)
C(36)	3808(1)	6743(2)	3889(1)	27(1)
C(37)	4039(1)	5861(2)	2193(1)	25(1)
C(38)	4481(1)	6726(2)	2057(2)	36(1)
C(39)	5155(2)	6428(2)	1768(2)	49(1)
C(40)	5638(2)	5731(2)	2304(2)	50(1)
C(41)	5199(1)	4880(2)	2437(2)	41(1)
C(42)	4537(1)	5178(2)	2746(2)	31(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆ (**30**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3291(1)	-123(1)	-3085(1)	12(1)
P(1)	4038(1)	-383(1)	-1990(1)	14(1)
P(2)	2442(1)	-288(1)	-4089(1)	14(1)
P(3)	1519(1)	-98(1)	-2363(1)	13(1)
P(4)	-284(1)	3504(1)	-1979(1)	14(1)
P(5)	1229(1)	1790(1)	608(1)	26(1)
O(1)	-1092(2)	3546(2)	-2530(1)	20(1)
F(1A)	1824(6)	2226(7)	-187(2)	55(3)
F(2A)	353(7)	2997(4)	672(5)	80(4)
F(3A)	605(8)	1362(8)	1382(3)	84(4)
F(4A)	2152(7)	621(5)	468(4)	61(3)
F(1B)	1192(6)	2928(4)	141(4)	71(3)

F(2B)	-49(3)	2280(5)	1067(4)	57(2)
F(3B)	1215(6)	679(4)	1120(3)	55(2)
F(4B)	2508(3)	1189(6)	214(3)	50(2)
F(5)	541(3)	1377(3)	67(2)	53(1)
F(6)	1922(4)	2221(3)	1134(3)	87(1)
C(1)	1771(3)	-690(3)	-1419(2)	17(1)
C(2)	2798(3)	-344(3)	-1199(2)	15(1)
C(3)	907(3)	-986(3)	-2849(2)	16(1)
C(4)	1019(3)	-619(3)	-3695(2)	17(1)
C(5)	367(3)	1201(3)	-2224(2)	16(1)
C(6)	788(3)	2152(3)	-1964(2)	16(1)
C(7)	4803(3)	627(3)	-1780(2)	15(1)
C(8)	4057(3)	1823(3)	-1872(2)	22(1)
C(9)	4681(4)	2685(3)	-1715(2)	26(1)
C(10)	5034(4)	2466(3)	-938(3)	30(1)
C(11)	5810(4)	1290(3)	-860(2)	26(1)
C(12)	5192(3)	412(3)	-1002(2)	21(1)
C(13)	5045(3)	-1781(3)	-1907(2)	16(1)
C(14)	6170(3)	-1910(3)	-2507(2)	23(1)
C(15)	6980(3)	-3089(3)	-2462(2)	24(1)
C(16)	6343(3)	-3971(3)	-2550(2)	25(1)
C(17)	5262(3)	-3865(3)	-1942(2)	21(1)
C(18)	4430(3)	-2698(3)	-1970(2)	19(1)
C(19)	3251(3)	-1459(3)	-4700(2)	18(1)
C(20)	4346(3)	-1216(3)	-5204(2)	24(1)
C(21)	5063(4)	-2225(3)	-5662(3)	32(1)
C(22)	5392(4)	-3263(4)	-5155(3)	36(1)
C(23)	4302(4)	-3524(3)	-4679(3)	33(1)
C(24)	3577(4)	-2527(3)	-4208(2)	24(1)
C(25)	2112(3)	938(3)	-4735(2)	16(1)
C(26)	1461(3)	778(3)	-5355(2)	22(1)
C(27)	1315(3)	1805(3)	-5900(2)	23(1)
C(28)	650(4)	2863(3)	-5483(2)	27(1)
C(29)	1272(4)	3024(3)	-4851(2)	30(1)
C(30)	1454(4)	1998(3)	-4303(2)	22(1)
C(31)	-1063(3)	3734(3)	-1017(2)	14(1)
C(32)	-1804(3)	2883(3)	-779(2)	18(1)
C(33)	-2551(3)	3125(3)	9(2)	21(1)
C(34)	-3312(3)	4318(3)	47(2)	22(1)

C(35)	-2567(4)	5152(3)	-172(2)	24(1)
C(36)	-1834(3)	4936(3)	-960(2)	18(1)
C(37)	532(3)	4563(3)	-2223(2)	17(1)
C(38)	1394(3)	4557(3)	-1687(2)	19(1)
C(39)	2042(4)	5471(3)	-1922(2)	24(1)
C(40)	2659(4)	5381(3)	-2744(2)	25(1)
C(41)	1786(4)	5420(3)	-3269(2)	25(1)
C(42)	1163(2)	4475(2)	-3060(1)	22(1)
C(43)	-2265(2)	1232(2)	-3052(1)	44(1)
O(2)	-1470(2)	1393(2)	-3719(1)	38(1)
C(44)	-2057(2)	4559(2)	-4215(1)	45(1)
O(3)	-1679(2)	3593(2)	-3847(1)	98(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyPP₂P(=O))Pt(CHN^tBu)]PF₆ (**31**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	-4586(1)	-1978(1)	2353(1)	14(1)
P(1)	-5128(1)	-680(1)	2216(1)	15(1)
P(2)	-3604(1)	-3100(1)	2716(1)	15(1)
P(3)	-5398(1)	-2576(1)	5365(1)	14(1)
P(4)	-4354(1)	-1572(1)	3605(1)	15(1)
P(5)	-1381(1)	240(1)	5929(1)	22(1)
N(1)	-3597(3)	-2079(2)	1007(2)	21(1)
O(1)	-5066(3)	-3339(2)	4949(2)	18(1)
F(1)	-1199(3)	-699(2)	5704(2)	50(1)
F(2)	-1592(3)	1183(2)	6156(2)	57(1)
F(3)	-1409(3)	85(2)	6752(2)	53(1)
F(4)	-1404(3)	395(2)	5109(2)	48(1)
F(5)	172(2)	492(2)	6202(2)	41(1)
F(6)	-2955(2)	5(2)	5671(1)	35(1)
C(1)	-4140(4)	-440(2)	3799(2)	19(1)
C(2)	-5105(4)	-132(3)	3155(2)	20(1)
C(3)	-2999(4)	-2896(2)	3752(2)	17(1)
C(4)	-2860(4)	-1966(2)	4075(2)	17(1)
C(5)	-5622(4)	-1936(3)	4028(2)	17(1)

C(6)	-5276(4)	-1688(2)	4890(2)	17(1)
C(7)	-3908(4)	-78(2)	1890(2)	16(1)
C(8)	-2502(4)	-62(3)	2376(2)	19(1)
C(9)	-1512(4)	361(3)	2034(2)	21(1)
C(10)	-1783(4)	1229(3)	1920(2)	22(1)
C(11)	-3205(4)	1225(3)	1457(2)	23(1)
C(12)	-4196(4)	806(3)	1798(2)	19(1)
C(13)	-6743(4)	-564(3)	1609(2)	17(1)
C(14)	-6831(4)	-761(3)	767(2)	22(1)
C(15)	-8177(4)	-608(3)	298(3)	29(1)
C(16)	-9307(4)	-1105(3)	474(3)	31(1)
C(17)	-9202(4)	-905(3)	1312(3)	30(1)
C(18)	-7868(4)	-1077(3)	1783(3)	24(1)
C(19)	-2158(4)	-3238(3)	2363(2)	18(1)
C(20)	-1119(4)	-2463(3)	2661(3)	23(1)
C(21)	58(4)	-2541(3)	2336(3)	27(1)
C(22)	658(4)	-3328(3)	2484(3)	32(1)
C(23)	-368(4)	-4096(3)	2184(3)	33(1)
C(24)	-1547(4)	-4031(3)	2506(3)	25(1)
C(25)	-4634(4)	-4110(3)	2463(2)	19(1)
C(26)	-5080(4)	-4394(3)	1606(2)	26(1)
C(27)	-5925(5)	-5235(3)	1392(3)	36(1)
C(28)	-7111(5)	-5241(3)	1712(3)	36(1)
C(29)	-6694(4)	-4954(3)	2555(3)	33(1)
C(30)	-5842(4)	-4105(3)	2784(3)	24(1)
C(31)	-7066(4)	-2721(2)	5459(2)	16(1)
C(32)	-8065(4)	-3048(3)	4697(2)	19(1)
C(33)	-9432(4)	-3263(3)	4794(2)	23(1)
C(34)	-9877(4)	-2508(3)	5181(2)	26(1)
C(35)	-8904(4)	-2144(3)	5937(2)	24(1)
C(36)	-7499(4)	-1962(3)	5861(2)	19(1)
C(37)	-4285(4)	-2258(2)	6308(2)	15(1)
C(38)	-4554(4)	-2822(3)	6856(2)	22(1)
C(39)	-3596(4)	-2567(3)	7636(2)	27(1)
C(40)	-2175(4)	-2543(3)	7602(3)	28(1)
C(41)	-1889(4)	-1975(3)	7070(2)	32(1)
C(42)	-2841(4)	-2233(3)	6284(2)	23(1)
C(43)	-4596(4)	-2287(3)	1240(2)	18(1)
C(44)	-3628(4)	-2288(3)	197(2)	20(1)

8 ANHANG

C(45)	-4909(4)	-2786(3)	-321(2)	27(1)
C(46)	-2469(4)	-2771(3)	165(3)	30(1)
C(47)	-3384(5)	-1456(3)	-54(2)	28(1)
C(48)	-6777(4)	-5211(3)	4815(3)	30(1)
Cl(1)	-8323(1)	-5487(1)	4142(1)	39(1)
Cl(2)	-6973(2)	-4992(1)	5737(1)	48(1)
C(49)	-2191(7)	-6283(4)	2682(4)	63(2)
C(50)	-1111(7)	-6353(5)	2272(4)	36(3)
C(51)	-1779(8)	-6331(5)	1448(4)	32(3)
C(52)	-920(11)	-6626(10)	926(6)	94(6)
C(53)	-1448(8)	-6248(5)	210(5)	87(3)
C(54)	-760(8)	-6295(4)	-376(4)	84(3)
C(50A)	-2090(20)	-6321(12)	1893(12)	72(7)
C(51A)	-887(13)	-6589(8)	1645(8)	32(4)
C(52A)	-782(16)	-6256(9)	962(9)	23(4)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆ (**32**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	4559(1)	2613(1)	2169(1)	12(1)
P(1)	5027(1)	4264(1)	2085(1)	13(1)
P(2)	3860(1)	1049(1)	1732(1)	13(1)
P(3)	8419(1)	1259(1)	3519(1)	18(1)
P(4)	5586(1)	2294(1)	1400(1)	13(1)
S(1)	3417(1)	3017(1)	2950(1)	19(1)
S(2)	5368(1)	2289(1)	4214(1)	24(1)
O(1)	8998(1)	2212(1)	3509(1)	24(1)
C(1)	5575(2)	3374(2)	723(1)	16(1)
C(2)	5718(2)	4322(2)	1289(1)	16(1)
C(3)	5132(2)	1210(2)	697(1)	16(1)
C(4)	4606(2)	446(2)	1114(2)	16(1)
C(5)	6933(2)	2090(2)	2047(1)	16(1)
C(6)	7079(2)	1378(2)	2816(1)	16(1)
C(7)	3851(2)	5015(2)	1654(1)	16(1)
C(8)	3084(2)	4489(2)	866(2)	22(1)

C(9)	2077(2)	5082(2)	524(2)	31(1)
C(10)	2273(2)	6134(2)	288(2)	29(1)
C(11)	3025(2)	6670(2)	1062(2)	26(1)
C(12)	4036(2)	6097(2)	1437(2)	18(1)
C(13)	5872(2)	4958(2)	3024(1)	16(1)
C(14)	5331(2)	5239(2)	3673(2)	18(1)
C(15)	6062(2)	5819(2)	4440(2)	22(1)
C(16)	7042(2)	5220(2)	4896(2)	25(1)
C(17)	7578(2)	4950(2)	4251(2)	23(1)
C(18)	6857(2)	4360(2)	3478(2)	18(1)
C(19)	3818(2)	134(2)	2567(1)	14(1)
C(20)	4907(2)	-153(2)	3144(2)	19(1)
C(21)	4897(2)	-887(2)	3861(2)	22(1)
C(22)	4279(2)	-1809(2)	3478(2)	24(1)
C(23)	3193(2)	-1522(2)	2924(2)	21(1)
C(24)	3184(2)	-794(2)	2195(2)	19(1)
C(25)	2547(2)	1102(2)	945(1)	16(1)
C(26)	2486(2)	1662(2)	106(2)	19(1)
C(27)	1389(2)	1672(2)	-536(2)	23(1)
C(28)	629(2)	2083(2)	-127(2)	27(1)
C(29)	684(2)	1504(2)	689(2)	25(1)
C(30)	1778(2)	1525(2)	1348(2)	20(1)
C(31)	8400(2)	969(2)	4602(2)	21(1)
C(32)	8209(2)	1898(2)	5075(2)	25(1)
C(33)	8275(2)	1634(2)	6007(2)	33(1)
C(34)	7550(2)	787(2)	6033(2)	30(1)
C(35)	7738(2)	-123(2)	5549(2)	30(1)
C(36)	7644(2)	136(2)	4619(2)	28(1)
C(37)	8970(2)	188(2)	3158(2)	18(1)
C(38)	10081(2)	30(2)	3744(2)	23(1)
C(39)	10556(2)	-873(2)	3452(2)	25(1)
C(40)	10518(2)	-759(2)	2514(2)	25(1)
C(41)	9408(2)	-610(2)	1912(2)	30(1)
C(42)	8905(2)	274(2)	2199(2)	27(1)
C(43)	4183(2)	2694(3)	3955(1)	21(1)
P(5)	6582(1)	-2130(1)	1902(1)	17(1)
F(1)	6779(1)	-1730(1)	1048(1)	32(1)
F(2)	5379(1)	-1913(1)	1459(1)	26(1)
F(3)	6747(1)	-1020(1)	2299(1)	30(1)

F(4)	6411(1)	-3240(1)	1501(1)	29(1)
F(5)	6383(1)	-2528(1)	2755(1)	31(1)
F(6)	7781(1)	-2347(2)	2341(1)	30(1)
C(44)	8880(3)	5261(3)	2578(3)	62(1)
O(2)	8388(2)	4464(2)	1999(2)	61(1)
C(45)	11101(2)	2584(4)	5279(2)	44(1)
O(3)	10393(2)	3321(1)	4829(1)	33(1)
C(46)	8660(2)	3709(2)	174(2)	39(1)
O(4)	7730(2)	4029(2)	278(2)	49(1)
C(47)	10688(3)	3032(3)	2621(3)	59(1)
O(5)	9604(2)	2908(2)	2281(2)	47(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆ (**33**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	5044(1)	2355(1)	6960(1)	14(1)
P(1)	5950(1)	1263(1)	7293(1)	15(1)
P(2)	4654(1)	3654(1)	6868(1)	16(1)
P(3)	4745(1)	2450(1)	10317(1)	14(1)
P(4)	5644(1)	3072(1)	8383(1)	16(1)
P(5)	1285(1)	4416(1)	8835(1)	24(1)
Cl(1A)	4673(1)	1715(1)	5443(1)	19(1)
Cl(1B)	4110(1)	1518(1)	5429(1)	18(1)
F(1)	1271(3)	4521(2)	7972(1)	108(1)
F(2)	1279(3)	5405(1)	9275(2)	84(1)
F(3)	1350(2)	4302(2)	9692(2)	93(1)
F(4)	1361(2)	3425(1)	8378(2)	113(1)
F(5)	-320(2)	4124(1)	8505(1)	60(1)
F(6)	2926(2)	4677(1)	9176(1)	47(1)
O(1)	5013(1)	1596(1)	9797(1)	19(1)
C(1)	7149(2)	2747(1)	8887(1)	23(1)
C(2)	6854(2)	1735(1)	8492(1)	21(1)
C(3)	5959(2)	4256(1)	8661(1)	28(1)
C(4)	4858(2)	4425(1)	7974(1)	23(1)
C(5)	4371(2)	2824(1)	8828(1)	17(1)

C(6)	4838(2)	3261(1)	9835(1)	17(1)
C(7)	4810(2)	224(1)	7042(1)	18(1)
C(8)	3740(2)	381(1)	7483(1)	21(1)
C(9)	2824(2)	-494(1)	7283(1)	26(1)
C(10)	2168(2)	-1042(2)	6306(2)	27(1)
C(11)	3225(2)	-1179(1)	5862(1)	25(1)
C(12)	4118(2)	-299(1)	6052(1)	24(1)
C(13)	7218(2)	988(1)	6774(1)	17(1)
C(14)	7816(2)	219(1)	6894(1)	20(1)
C(15)	8871(2)	44(1)	6447(2)	26(1)
C(16)	9982(2)	871(2)	6770(2)	28(1)
C(17)	9374(2)	1623(2)	6634(2)	29(1)
C(18)	8341(2)	1817(1)	7092(2)	25(1)
C(19)	5749(3)	4177(2)	6442(2)	16(1)
C(20)	7216(3)	4466(2)	7130(2)	17(1)
C(21)	8235(3)	4832(2)	6798(3)	22(1)
C(22)	7860(3)	5613(2)	6584(2)	20(1)
C(23)	6426(3)	5331(3)	5910(2)	22(1)
C(24)	5390(3)	4969(2)	6236(2)	17(1)
C(19A)	6150(3)	4039(2)	6638(2)	13(1)
C(20A)	6745(3)	5041(2)	7056(2)	17(1)
C(21A)	7944(3)	5283(3)	6793(2)	19(1)
C(22A)	7596(4)	4896(2)	5803(2)	21(1)
C(23A)	7064(3)	3894(2)	5410(3)	24(1)
C(24A)	5833(3)	3652(2)	5646(2)	19(1)
C(25)	3060(3)	3644(2)	6083(2)	19(1)
C(26)	2975(3)	4602(2)	6276(2)	17(1)
C(27)	1662(3)	4552(2)	5581(2)	20(1)
C(28)	434(4)	4000(3)	5605(4)	19(1)
C(29)	628(3)	3076(2)	5515(2)	20(1)
C(30)	1933(3)	3120(3)	6216(3)	18(1)
C(25A)	2937(3)	3545(2)	6136(3)	15(1)
C(26A)	2217(3)	4317(2)	6291(2)	19(1)
C(27A)	811(3)	4129(3)	5609(4)	20(1)
C(28A)	-122(3)	3298(2)	5501(3)	23(1)
C(29A)	538(3)	2512(2)	5284(2)	21(1)
C(30A)	1931(3)	2716(3)	5985(2)	17(1)
C(31)	5989(2)	2976(1)	11421(1)	15(1)
C(32)	5766(2)	2483(1)	11990(1)	19(1)

C(33)	6860(2)	2889(1)	12899(1)	22(1)
C(34)	8272(2)	2905(1)	12845(1)	25(1)
C(35)	8515(2)	3397(1)	12287(1)	23(1)
C(36)	7425(2)	3011(1)	11378(1)	19(1)
C(37)	3074(2)	2278(1)	10393(1)	16(1)
C(38)	2708(2)	3111(1)	10931(1)	21(1)
C(39)	1313(2)	2883(2)	10998(1)	26(1)
C(40)	221(2)	2382(1)	10097(1)	24(1)
C(41)	604(2)	1563(1)	9569(1)	26(1)
C(42)	1973(2)	1801(1)	9481(1)	21(1)
C(43)	3219(3)	-166(2)	10047(2)	45(1)
Cl(2)	1628(1)	-665(1)	9182(1)	53(1)
Cl(3)	2963(1)	295(1)	11065(1)	45(1)
C(44)	3244(6)	2123(3)	3483(3)	35(1)
Cl(4)	4264(1)	3195(1)	3886(1)	39(1)
Cl(5)	1530(2)	2091(2)	3025(1)	67(1)
C(45)	2319(5)	2182(3)	3568(3)	29(1)
Cl(6)	3758(1)	2237(1)	3268(1)	38(1)
Cl(7)	848(1)	1657(1)	2645(1)	60(1)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**35**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3305(1)	7554(1)	1328(1)	12(1)
P(1)	3128(1)	9216(1)	1391(1)	15(1)
P(2)	4185(1)	6911(1)	1435(1)	14(1)
P(3)	2565(1)	6494(1)	1342(1)	13(1)
P(4)	3617(1)	3672(1)	2449(1)	25(1)
N(1)	3332(1)	7535(2)	2138(1)	14(1)
F(1)	3490(1)	3420(1)	3005(1)	34(1)
F(2)	3252(1)	2756(1)	2253(1)	38(1)
F(3)	3074(1)	4341(1)	2392(1)	35(1)
F(4)	3969(1)	4595(2)	2647(1)	40(1)
F(5)	3729(1)	3934(2)	1894(1)	44(1)
F(6)	4148(1)	3004(2)	2509(1)	49(1)

C(1)	3079(1)	8440(2)	2324(1)	19(1)
C(2)	3261(1)	9350(2)	2066(1)	19(1)
C(3)	3911(1)	7463(2)	2365(1)	18(1)
C(4)	4240(1)	6716(2)	2107(1)	18(1)
C(5)	3027(1)	6668(2)	2313(1)	17(1)
C(6)	2482(1)	6505(2)	2010(1)	17(1)
C(7)	2411(1)	9656(2)	1269(1)	16(1)
C(8)	2290(1)	10694(2)	1432(1)	21(1)
C(9)	1672(1)	10895(2)	1385(1)	21(1)
C(10)	1438(1)	10756(2)	851(1)	21(1)
C(11)	1561(1)	9732(2)	673(1)	21(1)
C(12)	2176(1)	9507(2)	731(1)	18(1)
C(13)	3601(1)	10102(2)	1142(1)	20(1)
C(14)	3518(1)	10159(2)	576(1)	23(1)
C(15)	3982(1)	10729(2)	366(1)	31(1)
C(16)	4049(2)	11731(2)	598(2)	38(1)
C(17)	4122(2)	11673(2)	1155(2)	40(1)
C(18)	3652(2)	11120(2)	1370(1)	33(1)
C(19)	4801(1)	7631(2)	1308(1)	18(1)
C(20)	4983(1)	8389(2)	1695(1)	25(1)
C(21)	5509(1)	8900(2)	1564(1)	30(1)
C(22)	5430(1)	9345(3)	1045(1)	32(1)
C(23)	5228(1)	8612(2)	658(1)	27(1)
C(24)	4709(1)	8106(2)	796(1)	19(1)
C(25)	4359(1)	5679(2)	1213(1)	16(1)
C(26)	4860(1)	5203(2)	1506(1)	19(1)
C(27)	4945(1)	4164(2)	1323(1)	25(1)
C(28)	4994(1)	4132(2)	768(1)	26(1)
C(29)	4502(1)	4610(2)	479(1)	23(1)
C(30)	4426(1)	5655(2)	656(1)	19(1)
C(31)	2665(1)	5190(2)	1195(1)	15(1)
C(32)	2885(1)	5036(2)	691(1)	18(1)
C(33)	3030(1)	3968(2)	609(1)	21(1)
C(34)	2538(1)	3309(2)	665(1)	25(1)
C(35)	2325(1)	3443(2)	1170(1)	25(1)
C(36)	2173(1)	4513(2)	1248(1)	19(1)
C(37)	1881(1)	6888(2)	1068(1)	14(1)
C(38)	1819(1)	6737(2)	504(1)	17(1)
C(39)	1290(1)	7182(2)	266(1)	19(1)

C(40)	795(1)	6785(2)	502(1)	20(1)
C(41)	849(1)	6950(2)	1059(1)	20(1)
C(42)	1377(1)	6495(2)	1304(1)	17(1)
O(1)	5571(1)	10923(5)	2441(3)	80(2)
C(43)	5000	11035(6)	2500	78(2)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(CyNP₂P(=O))PtH]PF₆ (**36**)

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3542(1)	5411(1)	3189(1)	13(1)
P(1)	4238(1)	5321(1)	1978(1)	15(1)
P(2)	2469(1)	5364(1)	4196(1)	14(1)
P(3)	1791(1)	8971(1)	2546(1)	16(1)
P(4)	969(1)	6653(1)	-943(1)	24(1)
N(1)	2023(2)	6069(2)	2456(2)	14(1)
F(1)	2358(2)	6700(2)	-524(2)	53(1)
F(2)	1090(2)	7641(2)	-1240(2)	54(1)
F(3)	861(2)	5645(2)	-642(2)	48(1)
F(4)	-428(2)	6587(2)	-1354(1)	43(1)
F(5)	779(2)	7157(2)	-26(1)	48(1)
F(6)	1157(2)	6126(2)	-1847(1)	42(1)
O(1)	2140(2)	9245(2)	3522(1)	22(1)
C(1)	1874(3)	5734(2)	1494(2)	16(1)
C(2)	3037(3)	5822(2)	1223(2)	18(1)
C(3)	927(3)	5771(2)	2695(2)	17(1)
C(4)	1085(3)	5882(2)	3682(2)	16(1)
C(5)	2287(3)	7116(2)	2684(2)	16(1)
C(6)	1338(3)	7726(2)	2228(2)	16(1)
C(7)	5613(3)	5975(2)	1991(2)	17(1)
C(8)	5643(3)	7002(2)	2436(2)	27(1)
C(9)	6799(3)	7538(3)	2461(3)	39(1)
C(10)	7887(3)	7036(3)	2898(3)	46(1)
C(11)	7852(3)	6020(3)	2460(3)	37(1)
C(12)	6700(3)	5478(3)	2435(2)	29(1)
C(13)	4353(3)	4098(2)	1472(2)	19(1)
C(14)	4713(3)	4003(2)	601(2)	23(1)

C(15)	4805(3)	2968(2)	245(2)	26(1)
C(16)	3648(3)	2394(2)	143(2)	31(1)
C(17)	3291(4)	2484(2)	1000(3)	36(1)
C(18)	3178(3)	3522(2)	1356(2)	29(1)
C(19)	2064(3)	4157(2)	4323(2)	16(1)
C(20)	1334(3)	3617(2)	3449(2)	22(1)
C(21)	1078(3)	2580(2)	3490(2)	32(1)
C(22)	2207(4)	2093(2)	3821(2)	33(1)
C(23)	2904(3)	2610(2)	4706(2)	27(1)
C(24)	3190(3)	3647(2)	4670(2)	23(1)
C(25)	2975(3)	6047(2)	5300(2)	17(1)
C(26)	1983(3)	6203(2)	5779(2)	21(1)
C(27)	2441(3)	6797(2)	6685(2)	26(1)
C(28)	3032(3)	7720(2)	6627(2)	27(1)
C(29)	4044(3)	7563(3)	6182(2)	29(1)
C(30)	3577(3)	6993(2)	5264(2)	22(1)
C(31)	533(3)	9609(2)	2046(2)	19(1)
C(32)	-307(3)	9797(2)	2662(2)	25(1)
C(33)	-1319(3)	10402(3)	2290(2)	31(1)
C(34)	-2000(3)	9974(3)	1368(3)	33(1)
C(35)	-1175(3)	9774(3)	774(2)	30(1)
C(36)	-185(3)	9143(2)	1135(2)	24(1)
C(37)	3057(3)	9176(2)	2103(2)	17(1)
C(38)	3518(3)	10214(2)	2355(2)	24(1)
C(39)	4660(3)	10365(2)	2068(2)	28(1)
C(40)	4473(3)	10030(2)	1088(2)	27(1)
C(41)	4027(3)	9006(2)	844(2)	26(1)
C(42)	2879(3)	8841(2)	1124(2)	21(1)
C(43)	202(4)	8671(3)	4798(3)	42(1)
O(2)	909(3)	8173(2)	4306(2)	38(1)
O(3)	1127(10)	3701(8)	-611(6)	61(3)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{NP}_2 \cdot \text{HCl}$ (37)

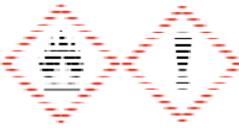
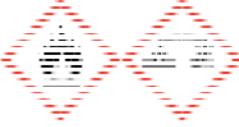
	x	y	z	U(eq)
P(1)	4577(1)	9536(2)	7816(1)	25(1)
P(2)	1762(1)	9317(2)	3001(1)	24(1)
N(1)	3742(2)	8547(5)	5268(2)	24(1)
Cl(1)	3959(1)	3917(1)	5172(1)	34(1)
C(1)	3668(3)	9247(7)	6145(2)	24(1)
C(2)	4525(3)	8220(6)	6785(2)	26(1)
C(3)	2812(3)	9195(6)	4633(2)	24(1)
C(4)	2847(3)	8185(6)	3777(2)	25(1)
C(5)	3213(3)	9035(6)	8021(2)	26(1)
C(6)	2875(3)	7127(7)	8268(2)	31(1)
C(7)	1818(3)	6850(8)	8408(3)	40(1)
C(8)	1103(3)	8462(9)	8304(3)	46(1)
C(9)	1427(3)	10390(8)	8049(3)	44(1)
C(10)	2486(3)	10666(7)	7914(2)	33(1)
C(11)	5377(3)	7775(6)	8554(2)	22(1)
C(12)	5711(3)	8561(6)	9366(2)	26(1)
C(13)	6331(3)	7352(7)	9970(2)	30(1)
C(14)	6634(3)	5385(6)	9773(2)	28(1)
C(15)	6302(3)	4595(6)	8975(2)	26(1)
C(16)	5667(3)	5773(6)	8372(2)	26(1)
C(17)	577(3)	8658(6)	3483(2)	24(1)
C(18)	421(3)	6752(6)	3844(2)	28(1)
C(19)	-491(3)	6386(7)	4203(2)	33(1)
C(20)	-1259(3)	7890(7)	4194(3)	36(1)
C(21)	-1116(3)	9759(8)	3833(3)	39(1)
C(22)	-197(3)	10171(7)	3483(2)	32(1)
C(23)	1636(3)	7499(6)	2114(2)	25(1)
C(24)	2027(3)	5482(6)	2140(2)	28(1)
C(25)	1914(3)	4310(7)	1419(2)	31(1)
C(26)	1390(3)	5044(7)	664(2)	33(1)
C(27)	976(3)	7039(7)	628(2)	35(1)
C(28)	1102(3)	8249(7)	1342(2)	30(1)

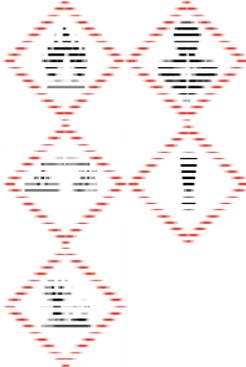
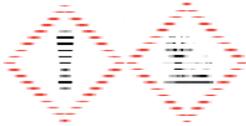
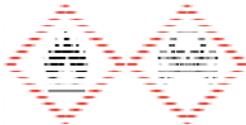
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$ (**39**)

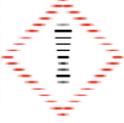
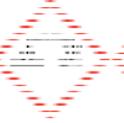
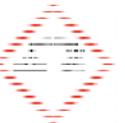
	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3112(1)	3914(1)	2508(1)	11(1)
P(1)	2433(1)	5508(1)	1886(1)	12(1)
P(2)	4059(1)	2340(1)	2860(1)	12(1)
P(3)	1454(1)	8723(1)	-710(1)	17(1)
N(1)	3047(2)	3295(2)	999(1)	13(1)
F(1)	1085(2)	8425(2)	-1889(1)	47(1)
F(2)	1051(2)	7289(1)	-648(1)	36(1)
F(3)	3174(2)	8747(2)	-621(1)	39(1)
F(4)	1852(2)	10146(1)	-759(1)	33(1)
F(5)	1829(2)	9005(1)	465(1)	32(1)
F(6)	-271(2)	8675(1)	-812(1)	32(1)
C(1)	3202(2)	4314(2)	415(2)	17(1)
C(2)	2075(2)	5008(2)	546(2)	16(1)
C(3)	4142(2)	2582(2)	949(2)	17(1)
C(4)	3945(2)	1610(2)	1615(2)	16(1)
C(5)	4003(2)	6897(2)	2218(2)	14(1)
C(6)	4923(2)	7188(2)	3194(2)	18(1)
C(7)	6132(3)	8246(2)	3490(2)	24(1)
C(8)	6432(3)	8996(2)	2797(2)	25(1)
C(9)	5530(3)	8717(2)	1829(2)	23(1)
C(10)	4305(2)	7671(2)	1535(2)	19(1)
C(11)	788(2)	5937(2)	2048(1)	13(1)
C(12)	596(2)	7070(2)	1878(2)	18(1)
C(13)	-682(3)	7364(2)	2002(2)	21(1)
C(14)	-1765(2)	6532(2)	2304(2)	20(1)
C(15)	-1580(2)	5405(2)	2472(2)	19(1)
C(16)	-307(2)	5099(2)	2341(2)	17(1)
C(17)	3092(2)	1159(2)	3441(2)	15(1)
C(18)	1671(3)	1161(2)	3526(2)	24(1)
C(19)	862(3)	240(2)	3926(2)	30(1)
C(20)	1461(3)	-677(2)	4239(2)	25(1)
C(21)	2878(3)	-678(2)	4163(2)	27(1)
C(22)	3700(3)	240(2)	3766(2)	23(1)
C(23)	6019(2)	2799(2)	3590(2)	14(1)

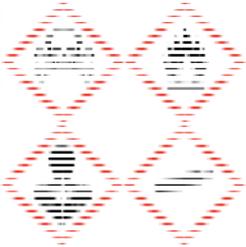
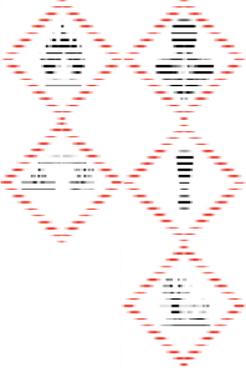
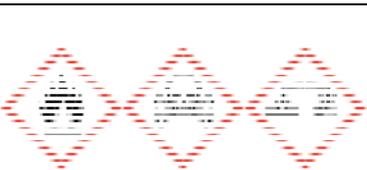
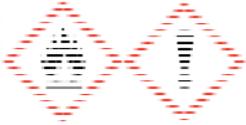
C(24)	7139(2)	2411(2)	3296(2)	17(1)
C(25)	8613(2)	2775(2)	3903(2)	19(1)
C(26)	8977(2)	3519(2)	4808(2)	19(1)
C(27)	7868(3)	3928(2)	5104(2)	20(1)
C(28)	6402(2)	3583(2)	4494(2)	18(1)

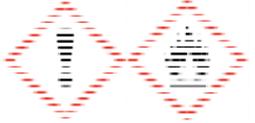
8.5 Gefahrstoffverzeichnis

Verwendete Gefahrstoffe		
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
Ammoniumhexafluorophosphat		H: 314-318 P: 301+330+331-280-305+351+338-310
Benzol		H: 225-350-340-372-304-319-315 P: 201-210-308+313-301+310-331-305+351+338-302+352
Bis(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid		H: 315-319-335 P: 261-305+351+338
Borsäureanhydrid		H: 360FD P: 201-308+313
<i>tert</i> -Butylisonitril		H: 225-330 P: 210-260-284-310

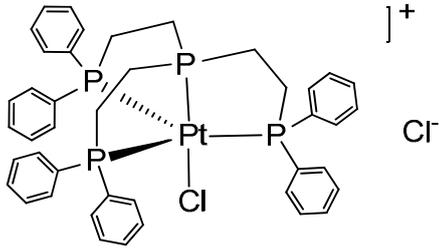
<i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)		H: 225-250-304-314-336-361- 373-411 P: 210-222-231-261-273-422
Chloroform		H: 351-302-373-315 P: 302+352-314
1,2-Dichlorbenzol		H: 302-315-319-335-410 P: 261-273-305+351+338-501
Dichlormethan		H: 351 P: 281-308+313
Dicyclohexyl- phosphan		H: 250-301-311-330 P: 210-222-260-264-280-284- 301+310-302+334-302+352- 304+340-320-330-361-370+378- 403+233-405-422-501
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
Ethanol		H: 225 P: 210

Ethylen-bis(triphenyl- phosphan)-platin		H: 315-335-319 P: 261-302+352-280-305+351+ 338
Hexafluoro- phosphorsäure (60%)	 	H: 300-310-314-330 P: 260-262-264-280-284-301+ 310-301+330+331-302+350- 303+361+353-304+340-305+ 351+338-320-403+233-405-501
<i>n</i> -Hexan	   	H: 225-304-361-373-315-336- 411 P: 210-240-273-301+310-331- 302+352-403+235
Iodmethan	 	H: 351-312-331-301-335-315 P: 281-302+352-304+340
Kalium- <i>tert</i> - butoxid	  	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
Kaliumtetrachlorido- platinat	  	H: 301-315-317-318-334 P: 260-280-302+352-304+341- 305+351+338
Kohlenstoffdioxid		H: 280 P: 403

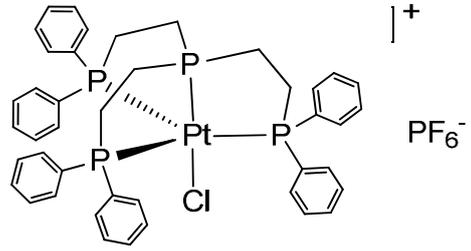
Kohlenstoff- disulfid		H: 225-315-319-361fd-372 P: 210-233-280-302+352-305+ 351+338-403+235
Kohlenstoff- monoxid		H: 331-220-360D-372-280 P: 260-210-202-304+340-308+ 313-377-381-405-403
Lithiumdiisopropyl- amid (1.8 M in THF/ <i>n</i> -Heptan/Ethyl- benzol)		H: 225-250-261-304-314-335- 336-361-400-411 EUH019 P: 210-222-231+232-261-273- 422
Magensium- nitrat		H: 272-315-319-335 P: 210-221-302+352-305+351+ 338-405-501
Methanol		H: 225-331-311-301-370 P: 210-233-280-302+352-309+ 310
Natrium- borhydrid		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
Nitromethan		H: 226-302 P: 210
Platin(II)-acetyl- acetonat		H: 302-312-315-319-332-335- 361 P: 261-280-305+351+338

Platin(II)-bromid		Keine Sicherheitsdaten verfügbar
Platin(II)-iodid		Keine Sicherheitsdaten verfügbar
Salzsäure (2 M)		H: 290
Tetra- <i>n</i> -butyl- ammoniumborhydrid		H: 319-335-315-261 P: 261-302+P352-280-305+ 351+338-223-402
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
Trimethyl- phosphit		H: 226-302-315-318-335 P: 261-280-305+351+338
Tris(2-chlorethyl)amin		Keine Sicherheitsdaten verfügbar
Tris(2-(diphenylphosphano)ethyl)amin (NP ₃)		Keine Sicherheitsdaten verfügbar
Tris(2-(diphenylphosphano)- ethyl)phosphan (PP ₃)		H: 312-332-302-319-335-315 P: 280-302+352-261-301+312- 304+340-280-305+351+338
Trivinylphosphan		Keine Sicherheitsdaten verfügbar
Wasserstoff		H: 220-280 P: 210-377-381-403
Wasserstoff- peroxid (30%)		H: 302-318 P: 280-305+351+338

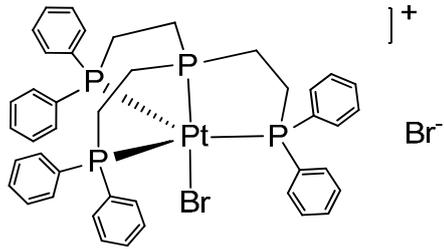
VERBINDUNGSVERZEICHNIS



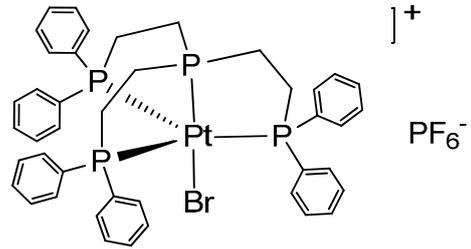
[(PP₃)PtCl]Cl, (1)



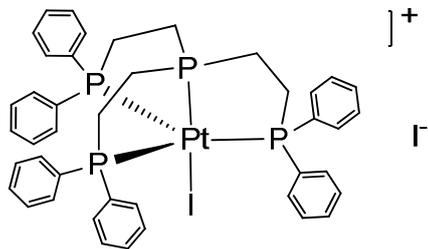
[(PP₃)PtCl]PF₆, (2)



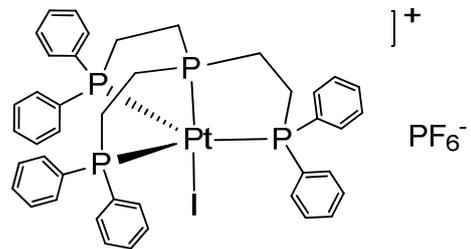
[(PP₃)PtBr]Br, (3)



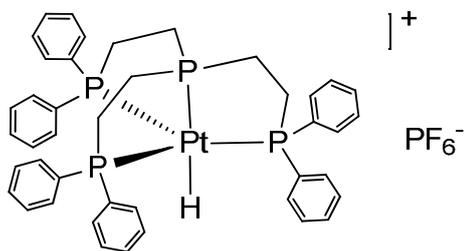
[(PP₃)PtBr]PF₆, (4)



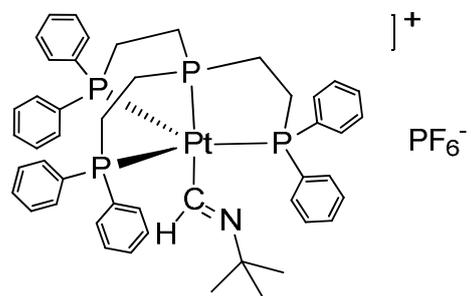
[(PP₃)PtI]I, (5)



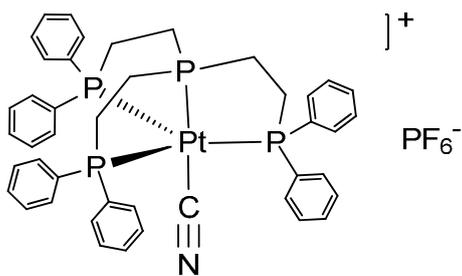
[(PP₃)PtI]PF₆, (6)



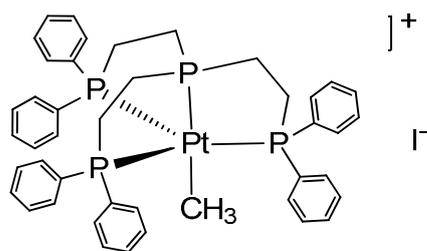
[(PP₃)PtH]PF₆, (7)



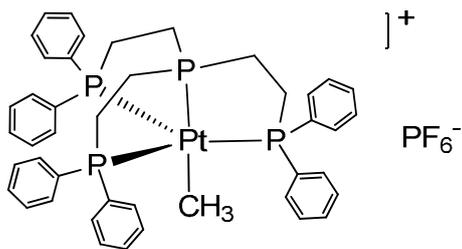
[(PP₃)Pt(HCN^tBu)]PF₆, (8)



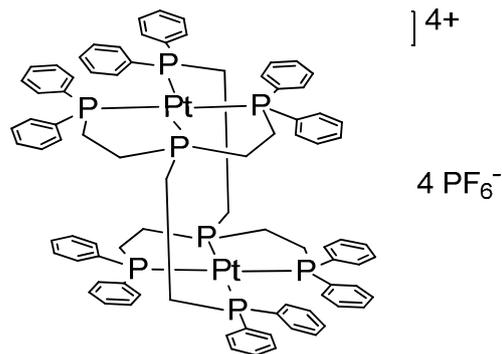
$[(PP_3)Pt(CN)]PF_6$, (9)



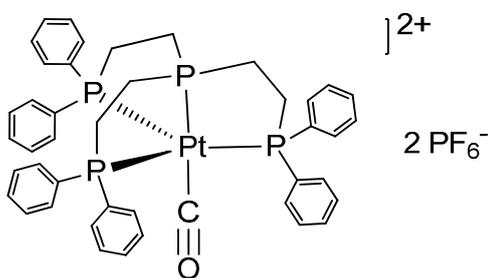
$[(PP_3)Pt(CH_3)]I$, (10)



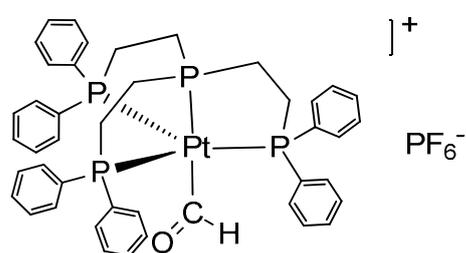
$[(PP_3)Pt(CH_3)]PF_6$, (11)



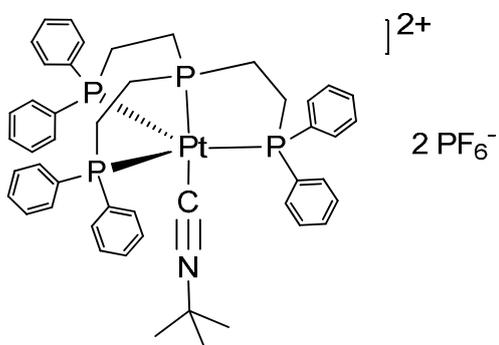
$[(PP_3)Pt](PF_6)_2$, (12)



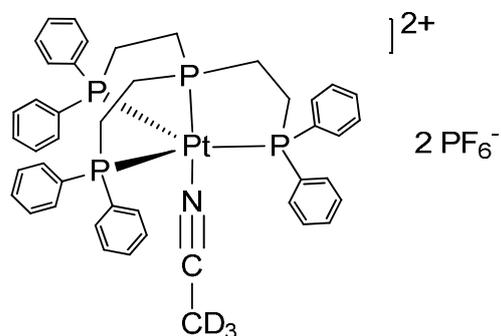
$[(PP_3)Pt(CO)](PF_6)_2$, (13)



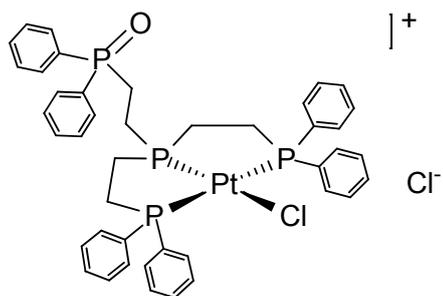
$[(PP_3)Pt(C(O)H)]PF_6$, (14)



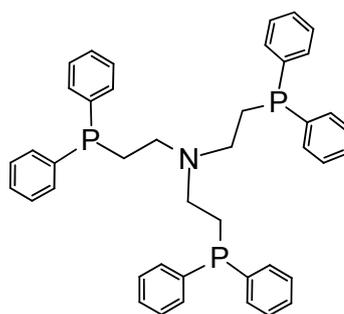
$[(PP_3)Pt(CN^tBu)](PF_6)_2$, (15)



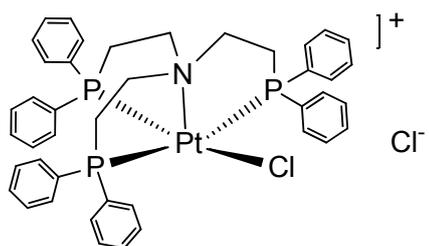
$[(PP_3)Pt(CD_3CN)](PF_6)_2$, (16)



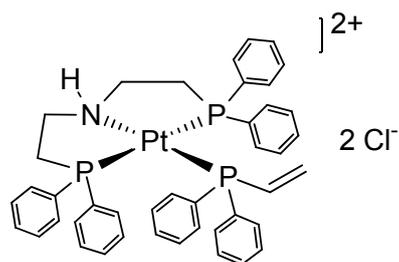
$[(PP_2P(=O))PtCl]Cl$, (17)



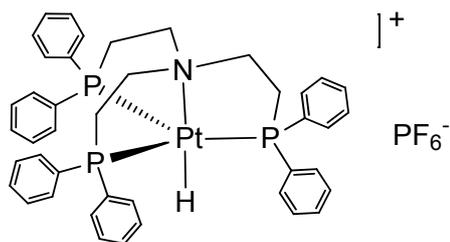
NP_3 , (18)



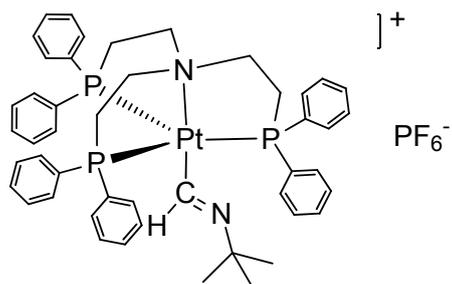
$[(NP_3)PtCl]Cl$, (19)



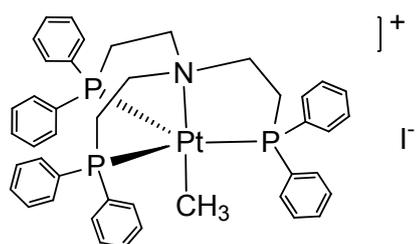
$[(NP_2)Pt(ViPPH_2)](Cl)_2$, (20)



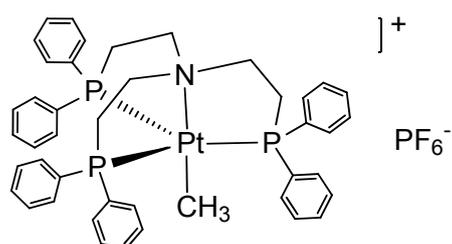
$[(NP_3)PtH]PF_6$, (21)



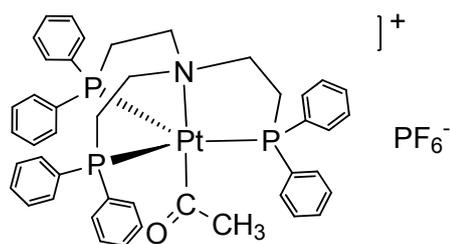
$[(NP_3)Pt(HCN^tBu)]PF_6$, (22)



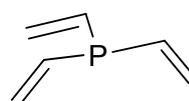
$[(NP_3)Pt(CH_3)]I$, (23)



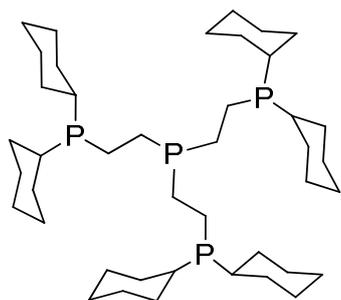
$[(NP_3)Pt(CH_3)]PF_6$, (24)



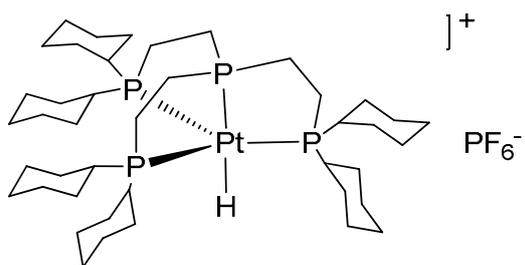
$[(NP_3)Pt(C(O)CH_3)]PF_6$, (25)



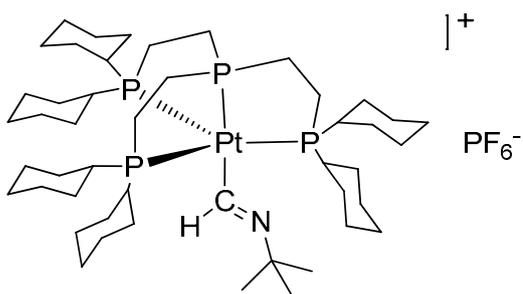
PVi_3 , (26)



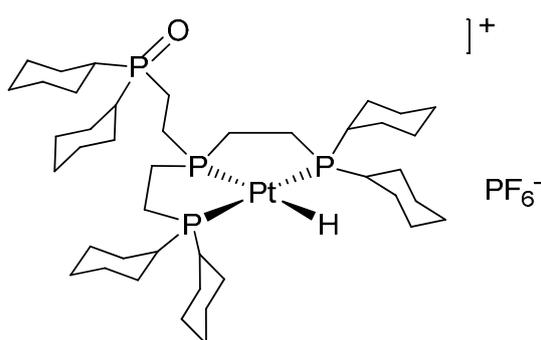
(CyPP₃), (27)



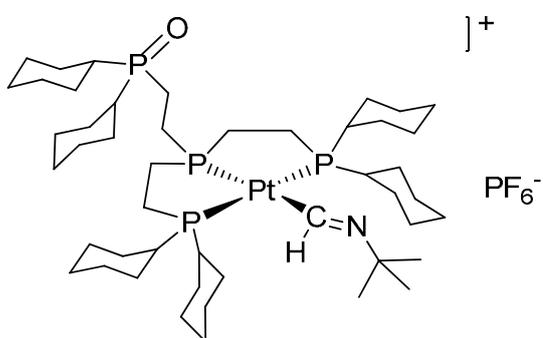
[(CyPP₃)PtH]PF₆, (28)



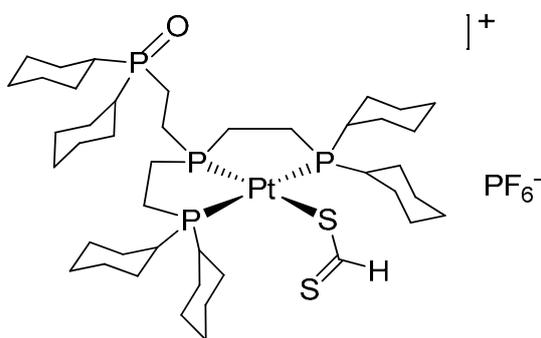
[(CyPP₃)Pt(HCN^tBu)]PF₆, (29)



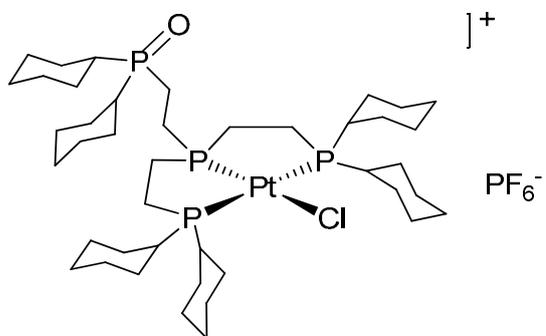
[(CyPP₂P(=O))PtH]PF₆, (30)



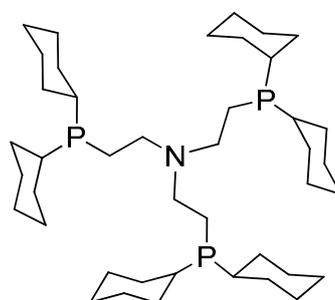
[(CyPP₂P(=O))Pt(HCN^tBu)]PF₆, (31)



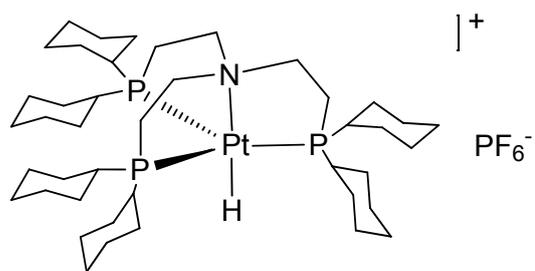
[(CyPP₂P(=O))Pt(SC(S)H)]PF₆, (32)



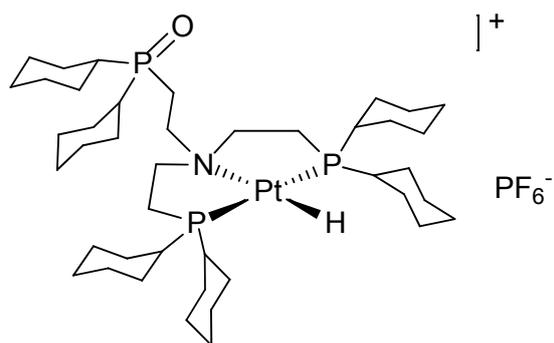
[(CyPP₂P(=O))PtCl]PF₆, (33)



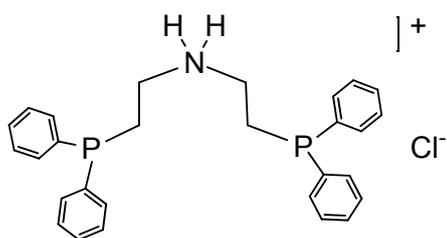
CyNP₃, (34)



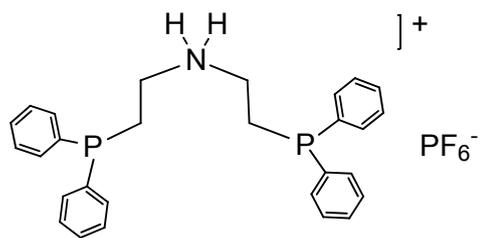
$[(\text{CyNP}_3)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (35)



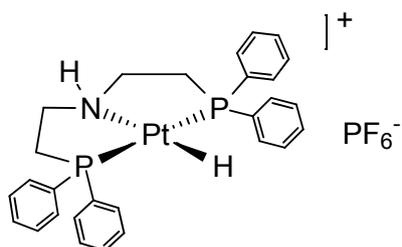
$[(\text{CyNP}_2\text{P}(=\text{O}))\text{PtH}]\text{PF}_6$, (36)



NP_2^*HCl , (37)



$\text{NP}_2^*\text{HPF}_6$, (38)



$[(\text{NP}_2)\text{PtH}]\text{PF}_6$, (39)

PUBLIKATIONEN

Artikel

T. P. Rieckborn, E. Karakoc, M. H. Prosenc, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m898-m899.

T. P. Rieckborn, E. Karakoc, J. He, M. H. Prosenc, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m57-m58.

T. P. Rieckborn, E. Huber, E. Karakoc, M. H. Prosenc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4757-4761.

Tagungsbeiträge

Vorträge:

T. Werner, J. He, T. P. Rieckborn, M. H. Prosenc: Hydrido-Nickel-Komplexe mit einem vierfach-koordinierenden Phosphinliganden, 10. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie (Jacobs University, Bremen), 26. - 28. September 2007.

T. P. Rieckborn, M. H. Prosenc: Hydrido-Platin-Komplexe und ihre Reaktivität gegenüber CO_x , 11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie (Burg Warberg, Universität Braunschweig), 25. - 26. September 2008.

Posterbeiträge:

T. P. Rieckborn, M. H. Prosenc: Synthese und Anwendung von Pt-H-Komplexen in der C_1 -Chemie, 12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie (Akademiefest Rastede, Universität Oldenburg), 08. - 09. Oktober 2009.

Weitere Tagungsteilnahmen

59th Meeting of Nobel Laureates (19th Forum dedicated to chemistry)
(Lindau), 28. Juni - 03. Juli 2009.

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (Weimar), 10. - 12. März 2010.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Ich erkläre darüber hinaus, dass diese Dissertationsschrift keiner Prüfungsbehörde zuvor in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt wurde.

Hamburg, September 2011

.....

Timo Paul Rieckborn

