

1. Einleitung

Das Wort Katalysator ist vielen Leuten noch aus der Schulzeit bekannt als ein Stoff, der eine chemische Reaktion durch seine bloße Anwesenheit erleichtert. Ob in Kraftfahrzeugen, der Plastikherstellung oder der Synthese lebenswichtiger Pharmazeutika; Katalysatoren sind aus unserer modernen Gesellschaft nicht wegzudenken. Es wird allgemein geschätzt, dass 30 % des Bruttoinlandprodukts der europäischen Länder auf den Einsatz katalytischer Prozesse zurückzuführen ist und Katalysatoren in Fertigungsschritten 80 % aller hergestellten Produktionsgüter involviert sind^[1]. In biologischen Systemen ermöglichen sie die Synthese wichtiger Stoffe oder den Abbau von schädlichen Substanzen^[2].

Viele industrielle Prozesse erfordern den Einsatz teurer Metalle wie Palladium, Platin oder Rhodium. Die wachsende Nachfrage hat hierbei die Preise solcher Elemente in die Höhe schnellen lassen. So hat sich beispielsweise der Preis von Rhodium in den letzten drei Jahren fast verzehnfacht^[3]. Im Gegensatz zur industriellen Chemie findet man in biologischen Systemen häufig unedlere Metalle vor, wie Eisen, Zink oder Mangan^[4]. Der Enzymkomplex Nitrogenase, welcher in der Natur die Fixierung von elementarem Stickstoff ermöglicht, enthält unter anderem die Elemente Molybdän und Eisen^[5]. Während die in der synthetischen Chemie eingesetzten homogenen Katalysatoren häufig nur ein Metallzentrum aufweisen, enthalten biologische Systeme häufig mehrere. Im Zuge von Reaktionen können sich diese Metallzentren gegenseitig beeinflussen, in dem sie z.B. die Bindung eines Substrats durch zusätzliche Koordination erleichtern oder Elektronen für Redoxprozesse zur Verfügung stellen. Findet eine solche Art der Kommunikation zwischen mehreren Metallen statt, spricht man von „Kooperativität“. Im Allgemeinen kann man hierbei zwischen zwei Arten der Kooperativität unterscheiden (s. Abb. 1)^[6]. Im ersten Fall findet die Aktivierung eines Substrats an einem Metall im Komplex statt, im Zuge der Reaktivität wechselwirken ein oder mehrere weitere Metalle mit diesem z.B. in dem sie Elektronendichte zur Verfügung stellen oder Veränderungen im Ligandengerüst stabilisieren, was wiederum die Umsetzung des Substrats erleichtert. Die andere Möglichkeit ist, dass ein oder mehrere Metalle gleichzeitig mit einem Substrat wechselwirken, wodurch dieses aktiviert und Folgereaktivität ermöglicht wird.



Abbildung 1. Kooperativ Aktivierung eines Substrats S an einem oder zwei Metallzentren [M].

Im Rahmen der Entwicklung neuartiger Katalysatoren richtet sich das Augenmerk zunehmend auf solche „mehrkernigen“ Komplexe, wofür neuartige Ligandensysteme benötigt werden und auch die Natur häufig als inspirierende Quelle dient (s. Abb. 2). Der zweikernige Mn-Komplex **E2** wurde beispielsweise in der katalytischen Transformation von Amiden zu Estern eingesetzt^[7]. Untersuchungen zeigten, dass die bimetallische Struktur im Zuge der Reaktion erhalten bleibt und für die katalytische Aktivität auch notwendig ist. Der aufgrund dieser Beobachtungen postulierte Mechanismus ist in Schema 1 dargestellt.

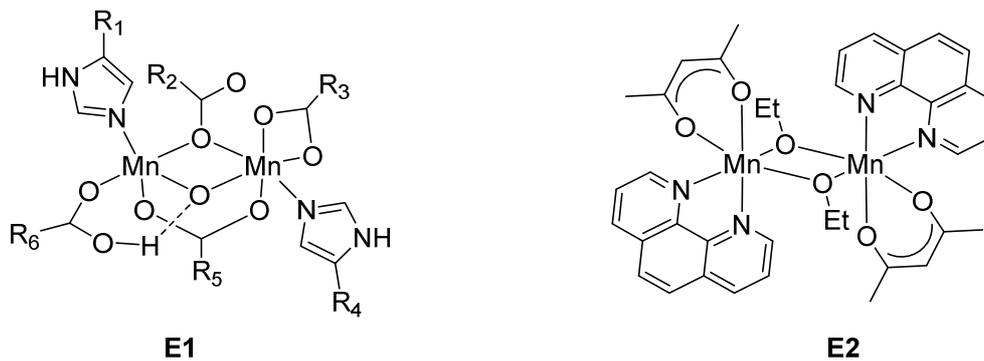
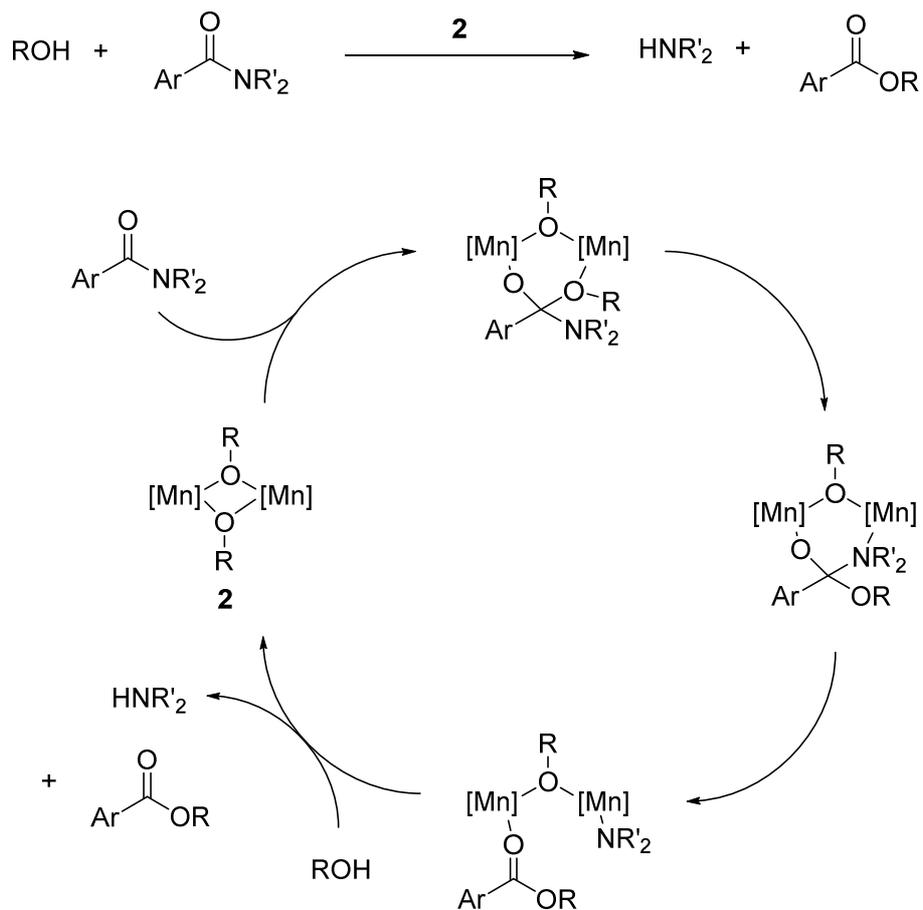


Abbildung 2. Links: Vereinfachte Darstellung des Kofaktors der Ratten-Arginase 1, R_{1-6} stellen unterschiedliche Aminosäurereste dar^[8]. Rechts: Zweikerniger Mangankomplex für katalytische Transamidierung.



Schema 1. Postulierter katalytischer Kreislauf für die Transformation von Amiden zu Estern^[7].

1.1. Metallocene und ihre Derivate

Komplexe, in denen ein Element zwischen den Flächen zweier Arenliganden gebunden ist, werden im Allgemeinen als „Sandwichkomplexe“ bezeichnet. Abgeleitet von diesen Verbindungen ergeben sich mehrere Struktur motive, wie z.B. die Metallocene^[9]. Unter diesen versteht man nach der IUPAC Definition im Allgemeinen die Verbindungen der Übergangsmetalle mit zwei Cyclopentadienylliganden (Cp), in denen das Metall ausschließlich η^5 an die beiden parallel liegenden Liganden bindet^[10]. Weitere wichtige Verbindungen, die von den Sandwichkomplexen abgeleitet werden können, sind die Halbsandwichverbindungen, in denen in der Ligandensphäre des Zentralatoms nur ein η^n -gebundener Arenligand vorliegt, oder die Metallocenophane, in denen die beiden Ringe über ein- oder mehrere Atome miteinander verbrückt sind (s. Abb. 3).

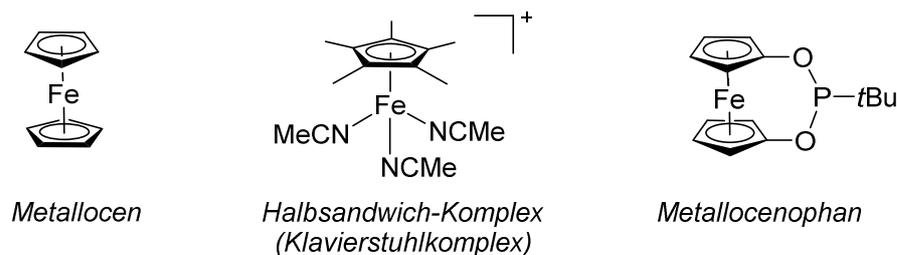


Abbildung 3. Beispielstrukturen aus der Verbindungsklasse der Sandwichkomplexe.

Der wohl bekannteste Vertreter der Metallocene ist das Ferrocen (Fc), in welchem ein Eisen(II)-Atom von zwei Cyclopentadienylresten koordiniert wird (Abb. 2 links)^[11]. Die 18-Elektronen Regel ist hier streng erfüllt und die Verbindung ist luft- und hydrolysestabil. Weiterhin kann das Ferrocen zu seinen kationischen Fe(III)-Verbindungen, den Ferrocenium-Kationen oxidiert werden, welche ebenfalls eine hohe Stabilität aufweisen^[12]. Ferrocen wird deshalb oft als Referenzsubstanz in Messungen der Redoxpotentiale von organometallischen Substanzen in nicht-wässrigen Medien verwendet (0,4 V vs. Wasserstoffelektrode)^[12], in der Literatur werden diese Potentiale deshalb auch häufig gegen Ferrocen angegeben. Substituiert man einen oder beide der Cyclopentadienylringe durch Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*), erhält man die entsprechenden Verbindungen Pentamethylferrocen und Decamethylferrocen. Beide Substanzen wirken stärker reduzierend als Ferrocen, da die Cp-Reste aufgrund der Methylgruppen über eine erhöhte Elektronendichte verfügen und dadurch ein Eisen(III)-Ion besser stabilisieren können^[12]. Koordinieren zwei Cp-Ringe ein Cobalt(II)- anstatt ein Eisen(II)-Atom, so erhält man das sogenannte Cobaltocen^[13]. In diesem Fall handelt es sich um einen 19-Elektronen-Komplex, der ein Elektron mehr enthält, als es die 18-Elektronen-Regel erfordert. Das Cobaltocen wirkt dementsprechend stark reduzierend, mit einem Redoxpotential von mehr als 1 Volt unter dem des Ferrocens (s. Tab. 1)^[12].

Tabelle 1. Redoxpotentiale^[12] einiger ausgewählter metallocenbasierter Verbindungen in CH₂Cl₂.

	Redoxpotential vs Fc/Fc ⁺ (mV)
Ferrocen	0
Pentamethylferrocen	-260
Decamethylferrocen	-530
Cobaltocen	-1330

Ferrocen ist in der Chemie allerdings nicht nur aufgrund seiner Stabilität und seiner Redox Eigenschaften eine beliebte Ausgangsverbindung. Es lässt sich weiterhin relativ einfach funktionalisieren und erlaubt damit bequemen Zugang zu verschiedensten

Ligandenplattformen. Die zweifache Funktionalisierung eines Cp-Rings ermöglicht aufgrund der planaren Chiralität des Ferrocens die Synthese chiraler Liganden^[14], während Funktionalisierung beider Cp-Ringe zu 1,1'-bidentaten Systemen führt (s. Abb. 4). Die Kombination aus der Rigidität des Ferrocen-Rückgrats und dem vorteilhaften Bisswinkel der Donor-Reste macht 1,1'-Ferrocenyl-basierte Verbindungen zu beliebten Liganden in katalytischen Systemen. Bidentate Phosphane, wie z.B. das 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) finden häufig Anwendung in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen und Komplexe wie [Pd(dppf)Cl₂] sind kommerziell erhältlich^[15].

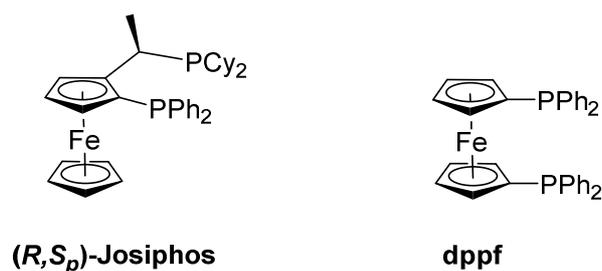
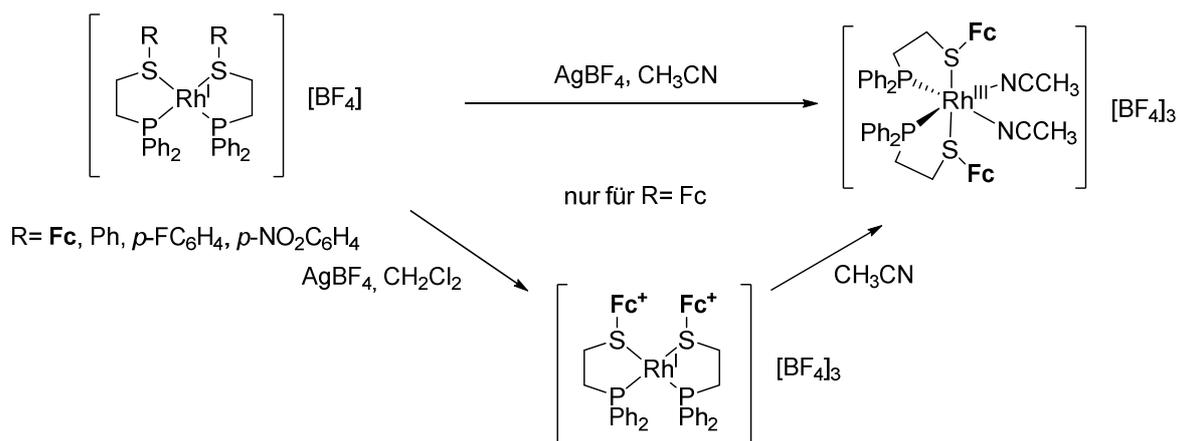


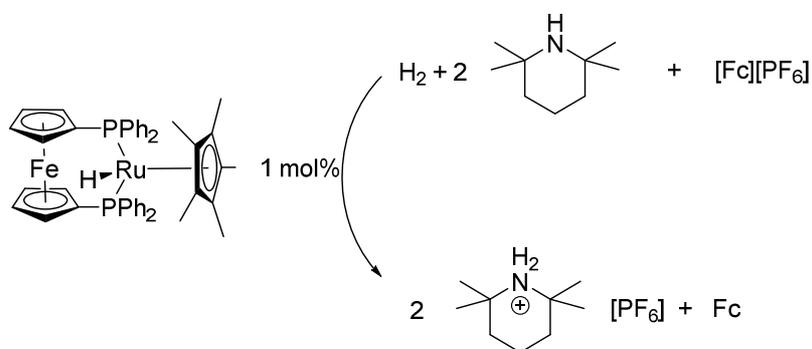
Abbildung 4. Links: Beispiel für einen planar chiralen Liganden auf Ferrocenbasis^[14]. Rechts: Schematische Darstellung des dppf-Ligandensystems.

Ferrocen ist allerdings nicht nur aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften als Baustein in Liganden interessant, sondern kann auch kooperativ mit anderen Metallen interagieren. *Rheingold* und Mitarbeiter demonstrierten beispielsweise eine lösemittelabhängige Ladungsumverteilung in einem Rh(I)-Komplex mit ferrocenylsubstituierten Liganden (s. Schema 2)^[16]. Oxidation des Rh(I)-Komplexes mit zwei Äquivalenten AgBF₄ in Dichlormethan führt zu der entsprechenden Ferroceniumverbindung. Durch Wechsel des Lösemittels zu Acetonitril erfolgt eine Umlagerung des Ligandengerüsts, wobei das Rhodiumatom von der Oxidationsstufe +I zu +III übergeht und dabei die Ferroceniumreste reduziert. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Ausbildung des Rh(III)-Komplexes nur mit ferrocenfunktionalisierten Liganden beobachtet wird. Werden andere Reste gewählt, verhalten sich die Systeme inert gegenüber Oxidationsmitteln. Das Ferrocen dient im Zuge der Reaktion also als „Elektronen-Loch“, welches für die Umlagerung unabdingbar ist.



Schema 2. Lösemittelabhängige Ladungsverteilung in einem Rh(I)-Komplex.

Ein weiteres Beispiel, welches die Notwendigkeit von elektronischer Kommunikation für die zugrunde liegende Reaktivität unterstreicht, ist der Komplex [Cp*(dppf)RuH]^[17,18] (s. Schema 3). In cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnten zwei reversible Oxidationen beobachtet werden, welche sich einem Ru(II/III)- und einem Ru(III/IV)-Redoxpaar zuordnen lassen. Wird der dppf-Ligand durch zwei andere Phosphane ersetzt, ist nur die reversible Oxidation des Ru(II/III) Redoxpaares zu beobachten^[18]. In Anwesenheit einer Base und eines Oxidationsmittels ist der Komplex in der Lage homogen Diwasserstoff katalytisch in zwei Elektronen und zwei Protonen zu spalten und stellt das erste Beispiel für eine Hydrogenase-artige Reaktivität dar (s. Schema 3).



Schema 3. Hydrogenase-artige Spaltung von Diwasserstoff an [Cp*(dppf)RuH].

1.2. Schaltbare Ligandensysteme und ihre Anwendung in der Katalyse

Zur Optimierung der Reaktivität von Metallkomplexen wird häufig eine Modulation des Ligandensystems vorgenommen. Hierfür werden üblicherweise die Reste in diesem verändert, um die Elektronendichte des Metallzentrums oder seine sterische Abschirmung zu beeinflussen. Ein anderer Ansatz besteht darin, Liganden zu synthetisieren, welche durch äußere Einflüsse *in situ* verändert werden können. Aktivierung

dieser „Schalter“ beeinflusst wiederum die Eigenschaften des koordinierten Metalls, wodurch sich eine Änderung der Reaktivität ergibt.

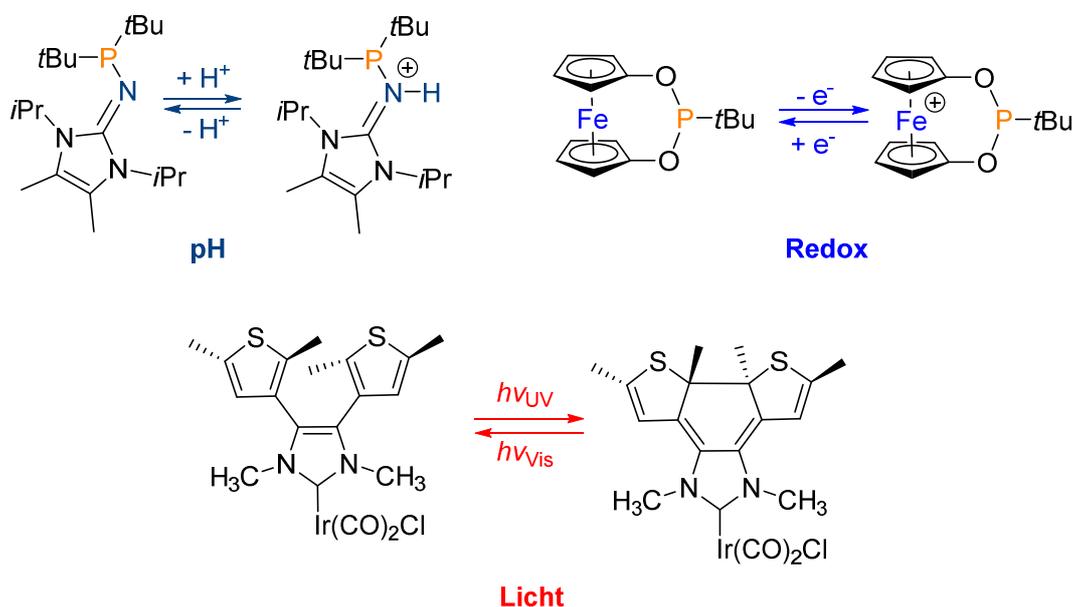
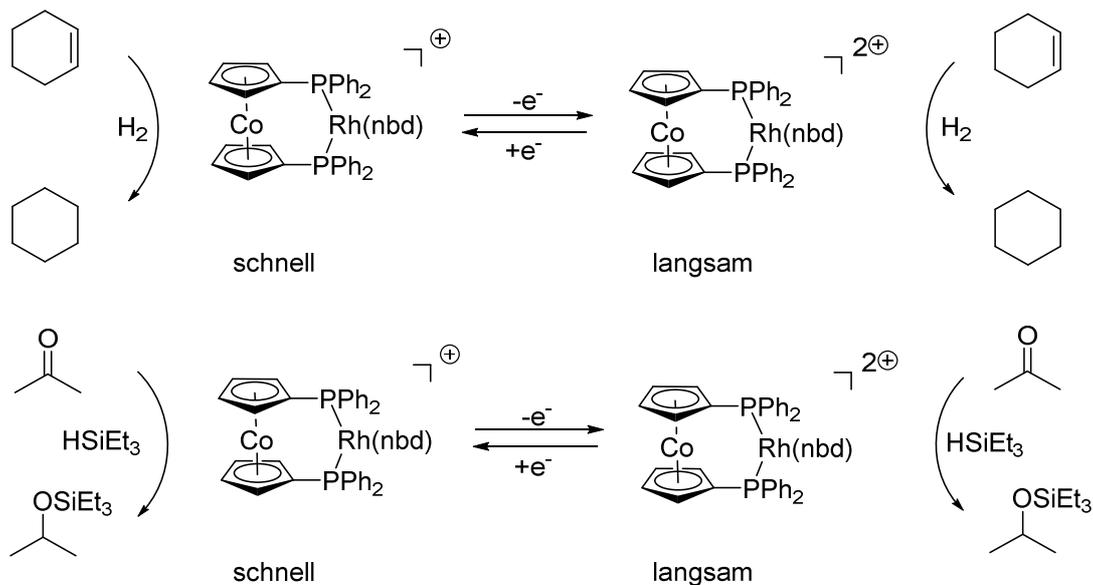


Abbildung 5. Unterschiedliche Arten von Schaltbarkeiten in Ligandsystemen und Komplexen.

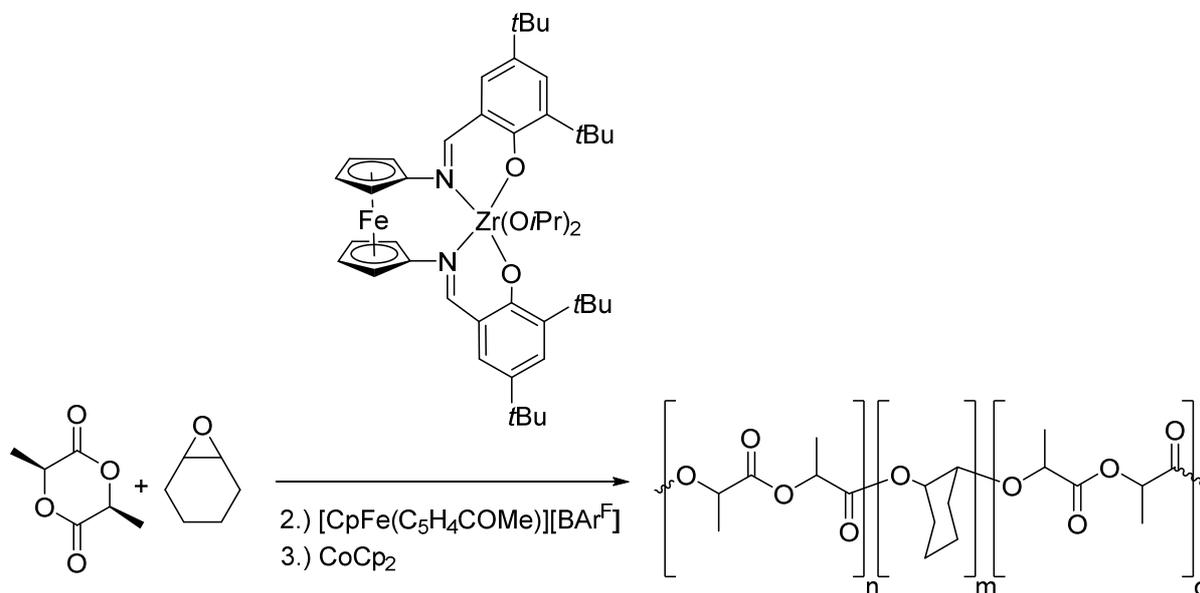
In der Literatur ist bereits eine Vielzahl verschiedener Schaltungsmöglichkeiten beschrieben, z.B durch redox-aktive Reste, Brønsted-Säure/-Basen, lichtinduzierte Umlagerungen oder Koordination eines zusätzlichen Metalls^[19]. In Abbildung 5 sind hierbei Beispiele für durch Redox-^[20], Protonen-^[21] und Licht^[22] schaltbare Verbindung zusammengefasst.

Zur Untersuchung des Einflusses, die das Aktivieren eines solchen Schalters auf einen Liganden **L** hat, wird häufig der sogenannte „Tolman-Electronic Parameter“ (TEP) verwendet^[23]. Hierfür bedient man sich der entsprechenden Nickel-Carbonyl Komplexe $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$, indem man mittels IR-Spektroskopie die Frequenz der A_1 -Streckschwingung der Carbonyl-Reste ermittelt. Die entsprechenden Verbindungen sind üblicherweise auf einfachem Weg zu synthetisieren, indem man den Liganden mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umsetzt. Durch die Koordination wird die Elektronendichte am Nickel-Atom beeinflusst, wodurch sich aufgrund von π -Rückbindungen vom Nickel-Atom in die antibindenden π^* -Orbitale der Carbonyl-Reste die energetische Lage der A_1 -Streckschwingung verschiebt. Der TEP ergibt sich aus der entsprechenden Wellenzahl dieser Resonanzfrequenz. Aufgrund der hohen Toxizität und Flüchtigkeit von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden zum Ermitteln des TEP heutzutage häufig Rhodium- oder Iridium basierte Systeme verwendet^[24]. Die Veränderung eines Systems in schaltbaren Komplexen kann somit durch Bestimmung des TEPs vor und nach dem Aktivieren der entsprechenden Schalter quantifiziert werden.



Schema 5. Unterschiedliche Aktivitäten eines Rh(I)-Komplexes in der oxidierten und der reduzierten Form.

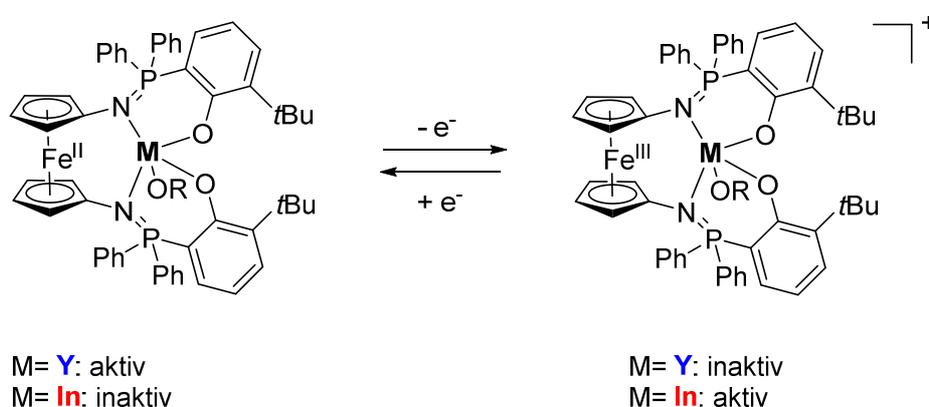
Im Bereich der redox-schaltbaren Katalyse stellen Polymerisationsreaktionen dabei vermutlich das am Besten untersuchte Gebiet dar^[29]. Eines der beeindruckendsten Ergebnisse ist die Synthese von Triblockpolymeren welche mittels mehrfacher Schaltung *in situ* dargestellt werden konnten (s. Schema 6)^[30]. Der reduzierte Komplex katalysiert hierbei die Polymerisation von Lactid, während der oxidierte Komplexe die Polymerisation von Cyclohexenoxid ermöglicht. Durch mehrfaches Oxidieren und Reduzieren in geeigneten zeitlichen Abständen können somit die Blocklängen moduliert werden.



Schema 6. Synthese von Blockpolymeren mittels redox-schaltbarer Katalyse.

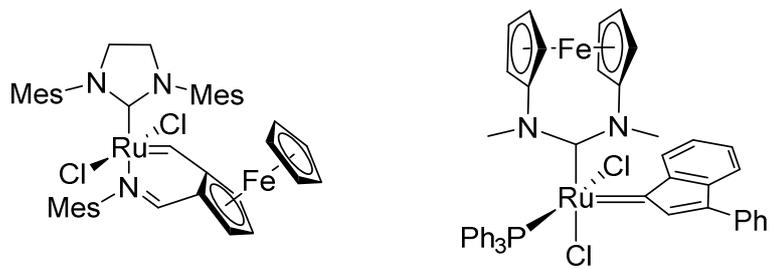
Während diese Ergebnisse das große Potential von redox-schaltbaren Systemen unterstreichen, muss doch festgehalten werden, dass es schwierig ist Vorhersagen über die Reaktivität eines Systems in seinem reduzierten und seinem oxidierten Zustand zu

machen; die Arbeitsgruppe um *Diaconescu* konnte 2011 zeigen, dass bei Verwendung desselben Ligandensystems Y(III) und In(III) inverse Reaktivität in der Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid aufweisen^[31]. Während für Yttrium nur der reduzierte Komplex katalytisch aktiv ist, ist im Falle von Indium nur der oxidierte Komplex aktiv. Untersuchungen deuten drauf hin, dass durch die Verringerung der Elektronendichte im Zuge der Oxidation die Nucleophilie der koordinierten Alkoxid-Gruppe am Yttrium-Atom sinkt und dadurch die Reaktivität abnimmt. Im Falle von Indium senkt die Oxidation zwar ebenfalls die Elektronendichte des Systems herab, allerdings führt dies zu einer Verlängerung der koordinativen In-N-Bindung. Die Koordinationssphäre des Zentralatoms wird hierdurch schlechter abgeschirmt und ermöglicht somit eine stärkere Bindung der Substrateinheit^[32].



Schema 7. Unterschiedliche Aktivität zweier Katalysatoren in der Polymerisation von L-Lactid.

Ein weiteres Beispiel für ein solches, gegenläufiges Verhalten wurde anhand von Ruthenium-basierten Komplexen in Olefinpolymerisationsreaktionen beobachtet. Im Jahr 2013 wurden von den Arbeitsgruppen um *Plenio* und *Bielawski* Hoveyda-artige Katalysatoren entwickelt (s. Abbildung 6). Im ersten Fall wurde hierbei die Olefineinheit, sowie der koordinierende N-Donorrest ferrocen-funktionalisiert^[33], im zweiten Fall die Carbeneinheit^[34]. Untersuchungen ergaben, dass der Komplex von *Plenio* in seiner oxidierten Form höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Cycloocten aufweist, während der Komplex von *Bielawski* in der Polymerisation von 1,4-Cyclooctadien in seiner reduzierten Form bessere Umsatzraten liefert. Im ersten Fall werden die Beobachtungen damit erklärt, dass die Oxidation des Eisenatoms die Elektronendichte des koordinierenden Stickstoffatoms herabsetzt und damit seine Donorstärke sinkt. Gleichzeitig wird ebenfalls die positive Partialladung am Rutheniumzentrum erhöht, was zu einer schnelleren Reaktivität führt^[33]. Im zweiten Fall wird angenommen, dass die niedrigere Aktivität des oxidierten Komplexes auf die gesenkten Donoreigenschaften der Carbeneinheit zurückzuführen sind, wodurch die Aktivierung in der *trans*-Position verschlechtert wird^[34].

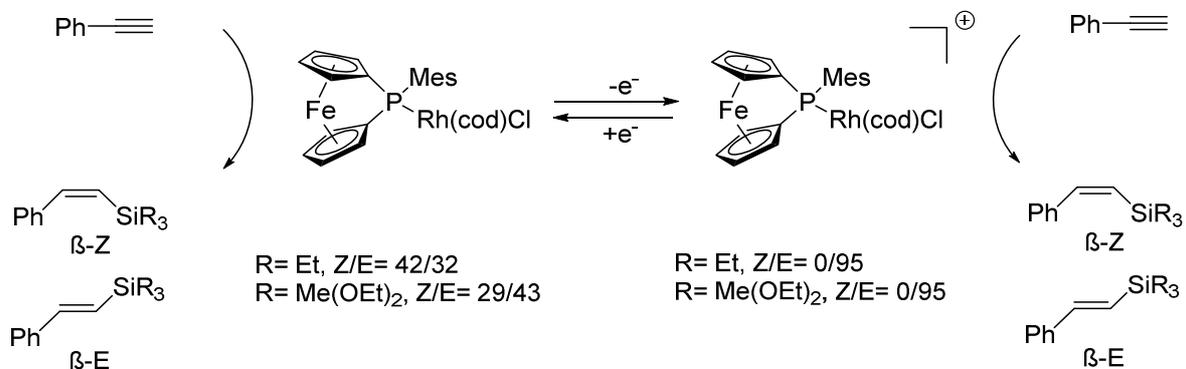


Plenio
oxidierte Form reaktiver

Bielawski
reduzierte Form reaktiver

Abbildung 6. Olefinpolymerisationskatalysatoren der Arbeitsgruppen Plenio und Bielawski.

Diese Beispiele zeigen deutlich, dass Vorhersagen über die Änderung von Reaktivitäten in der redox-schaltbaren Katalyse schwer zu treffen sind. Selbst in chemisch sehr ähnlichen Systemen können so gegenläufige Beobachtungen gemacht werden. Die gemessenen Effekte lediglich den schlechteren Donoreigenschaften des elektronenärmeren Ligandensystems zuzuschreiben, wird dem Einfluss der Schaltung nicht gerecht. Koooperative Wechselwirkungen in solchen Systemen können sich auf verschiedenste Arten auswirken. Wie schon in diesem Abschnitt beschrieben, kann auch eine Aufweichung der Ligandensphäre Auswirkungen auf die Reaktivität haben und des Weiteren kann auch eine Umverteilung der Ladung im Komplex in wichtigen Zwischenschritten des katalytischen Kreislaufs stattfinden.



Schema 8. Rh(I)-katalysierte Hydrosilylierung von Alkinen.

Ein Beispiel für eine derartige Ladungsumverteilung im Zuge der Reaktivität konnte in unserem Arbeitskreis gemacht werden. Hierbei wurde demonstriert, dass Rh(I)-Komplexe von [1]-Phosphaferrocenophanen in der redox-schaltbaren Katalyse angewendet werden können (s. Schema 8)^[26]. In der Hydrosilylierung von Alkinen sind sowohl die oxidierte, als auch die reduzierte Form aktiv, allerdings können deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit und der Produktverteilung beobachtet werden. Im Allgemeinen verläuft diese Reaktion mutmaßlich nach dem modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus, welcher im Falle von Rh(I)-Komplexen energetisch günstiger ist, als der klassische Chalk-Harrod-Mechanismus. Quantenmechanische Berechnungen konnten

jedoch zeigen, dass im Falle des oxidierten Systems eine partielle Ladungsumverteilung vom Eisenatom auf das Rhodiumatom stattfindet, wodurch die Reaktionsbarriere der reduktiven Eliminierung herabgesetzt wird. Im Gegensatz zur klassischen Rh(I)-katalysierten Hydrosilylierung ist der Komplex somit in der Lage, den klassischen Chalk-Harrod Mechanismus zu durchlaufen, was durch die entsprechende Änderung der Produktverteilung deutlich demonstriert wird^[26].

Die hier gezeigten Beispiele unterstreichen das Potential schaltbarer Komplexe in der Katalyse. Im Rahmen dieser Arbeit lag deshalb ein besonderes Interesse an der Synthese neuartiger Systeme und die Änderung ihrer Reaktivitäten im Zuge von Schaltungen.

2. Zielsetzung

Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Synthese neuartiger Systeme auf Basis von Ferrocen. Hierbei wurden drei Bereiche definiert, auf denen das Hauptaugenmerk liegen sollte:

1. Die Darstellung neuartiger Ligandensysteme mit mehreren, orthogonalen Schaltern, sowie ihre Anwendung in der schaltbaren Katalyse.
2. Die Darstellung neuartiger Ferrocenylborane und die Modulierung ihrer Lewisacidität durch Oxidation des Eisenzentrums.
3. Die Darstellung neuartiger meso-ionischer Carbene auf Basis von Azaferrocenen und die Untersuchung ihrer Koordinationschemie.

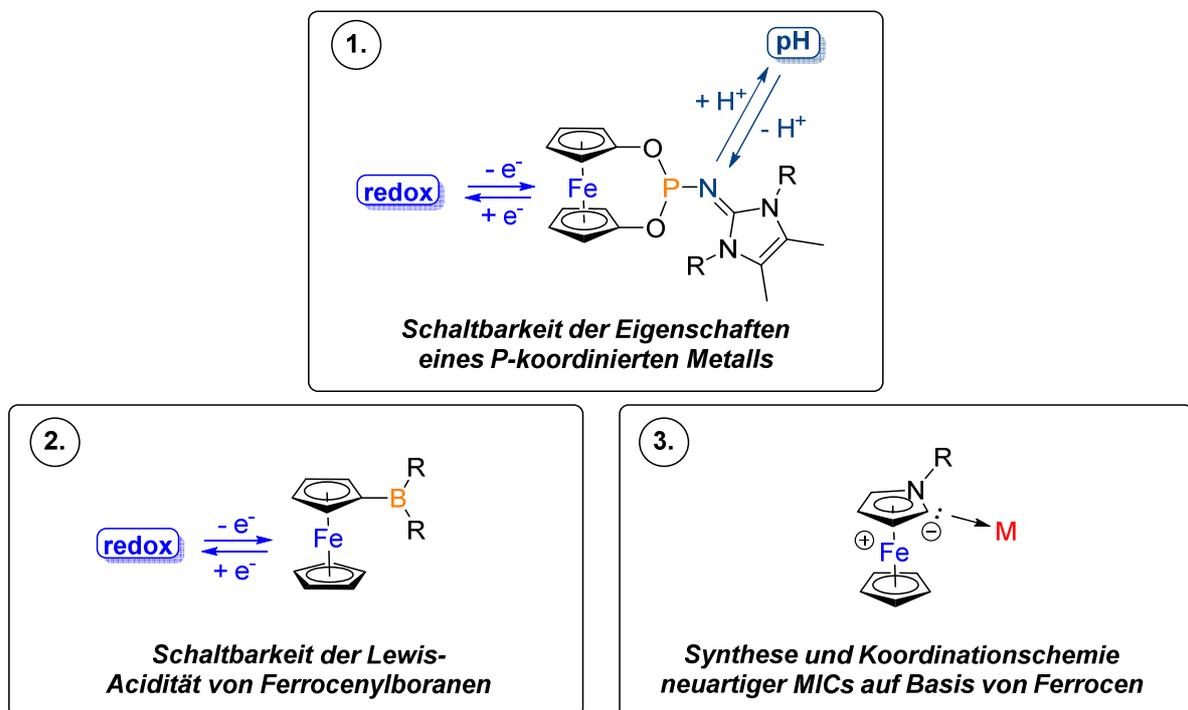


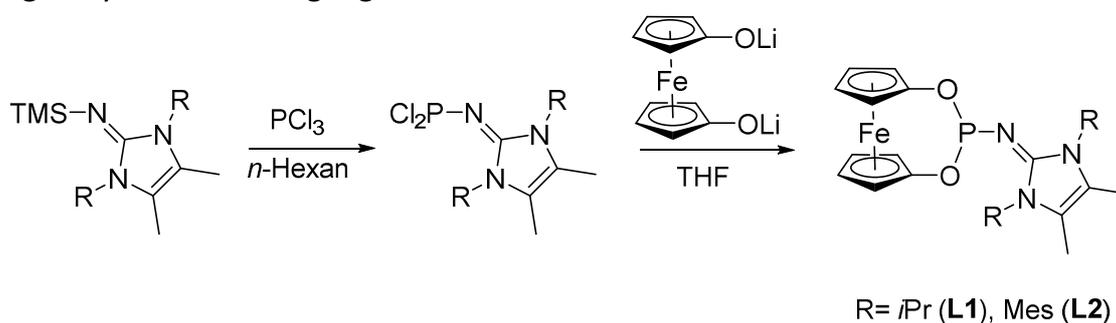
Abbildung 7. Zielverbindungen dieser Arbeit.

Für die Teilgebiete 1 und 2 war die Untersuchung der Veränderung dieser Verbindungen im Zuge der Schaltbarkeit von besonderem Interesse. Ziel war hierbei die Modulierung von Reaktivitäten und die Anwendung in homogenen katalytischen Reaktionen. Für das Teilgebiet 3 lag das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von möglichen Synthesewegen zu entsprechenden MICs sowie dem Einfluss des Eisenzentrums auf ein koordiniertes Metall.

3. Multi-stimuliresponsive Liganden und ihre Komplexe

3.1. Synthese und Struktur

Im Rahmen dieser Arbeit war eines der Ziele die Synthese von Ligandensystemen welche über mehrere Schalter verfügen, die orthogonal angesteuert werden können. Hierfür wurde eine Kombination der Phosphaferrocenophane dieser Arbeitsgruppe und den von *Dielmann* entwickelten Imidazolin-2-ylidenaminophosphanen^[21] gewählt. Erste Untersuchungen zur Synthese von multi-stimuliresponsiven Liganden wurden vom Autor bereits im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt. Hierbei lag der Fokus vor allem auf der Synthese von [1]-Phosphaferrocenophanen und ihrer Komplexe. Weiterführende Untersuchungen zeigten aber, dass die entsprechenden Systeme nicht nur synthetisch schlecht zugänglich sind, sondern auch zu Zersetzung, z.B. durch Dimerisierung, neigen^[35]. Aufgrund dieser Beobachtungen rückten [3]-Dioxaphosphaferrocenophane als Ligandensysteme in den Vordergrund, welche durch die geringere Ringspannung des Systems über höhere Stabilität verfügen. Des Weiteren konnte in der Literatur bereits gezeigt werden, dass Phosphoramidite mit einem Dioxaferrocenrückgrat synthetisch zugänglich sind^[36].



Schema 9. Synthese der Liganden **L1** und **L2**.

Die neuartigen Ligandensysteme ließen sich auf relativ direktem Weg darstellen. Zunächst wurden hierfür die literaturbekannten Imidazolin-2-ylidenaminotrimethylsilane^[37] mit Phosphortrichlorid in *n*-Hexan umgesetzt, wodurch die entsprechenden Dichlorophosphate direkt aus der Reaktionslösung ausfielen. Ein Vorteil dieser Reaktionsführung ist, dass die Silane direkt ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt werden können und die entstandenen Dichlorophosphate nach Filtration und Waschen mit Hexan in zufriedenstellender Reinheit erhalten werden. Weiterführende Umsetzung mit lithiertem 1,1'-Ferrocendio^[38,39] lieferte anschließend die entsprechenden Liganden in etwa 50% Ausbeute (s. Schema 9). Die Resonanzen der Phosphoratome im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum können im Fall von **L1** bei 142 ppm und für **L2** bei 156 ppm

beobachtet werden. Diese chemischen Verschiebungen sind mit denen anderer bekannter [3]-Dioxaphosphaferrocenophane^[20,36] vergleichbar.

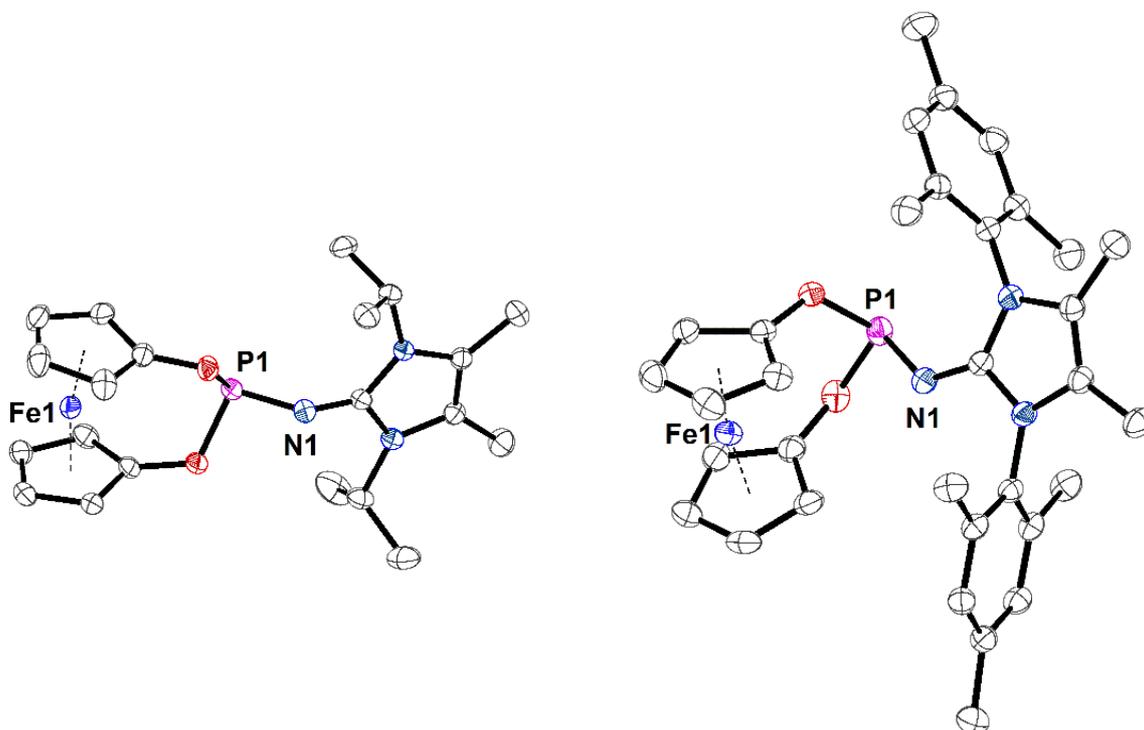


Abbildung 8. Molekülstrukturen von **L1**^a (links) und **L2** (rechts). Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (pm): **L1**: Fe1...P1 343,7, P1-N1 159,7; **L2**: Fe1...P1 358,7, P1-N1 163,9 ^a**L1** kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, Abstände sind als Durchschnitt beider Moleküle angegeben.

In den mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen sind im Gegensatz zu den ³¹P-NMR-Spektren deutliche Unterschiede zwischen den bereits bekannten Phosphaferrocenophanen und den neuartigen Liganden **L1** und **L2** zu erkennen. Im Fall des literaturbekannten *tert*-Butyl funktionalisierten Phosphans ergibt sich zwischen Eisen- und Phosphoratom ein Abstand von 330,8 pm, für das ebenfalls literaturbekannte Terphenyl (2,6-dimesitylphenyl) funktionalisierte Phosphan ein Abstand von 337,6 pm. Die Liganden **L1** und **L2** weisen hingegen deutlich größere interatomare Abstände auf, mit jeweils 343,7 pm und 358,7 pm. Durch die zusätzliche Stickstoffbrücke ist der sterische Anspruch jedoch prinzipiell geringer weshalb kürzere Fe...P-Abstände zu erwarten wären. Es wird vermutet, dass aufgrund des stark elektronenschiebenden Charakters des Imidazolin-2-ylidenrests die P-O-Bindungen geschwächt werden, was dann zu einer Vergrößerung der Distanz zwischen Eisen- und Phosphoratom führen sollte.

Zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens wurden die Liganden mit verschiedenen Metallvorstufen umgesetzt, welche in unserem Arbeitskreis bereits in vergleichbaren Komplexen erfolgreich eingesetzt werden konnten^[20,26]. Um Einblicke in den Einfluss der Schaltbarkeit auf den TEP zu erhalten, wurden hierfür zunächst die

Rhodium(I)-Komplexe [**L1**Rh(cod)Cl] (**1**), sowie [**L2**Rh(cod)Cl] (**2**) synthetisiert, mit dem Ziel, diese zu den entsprechenden Carbonylverbindungen umzusetzen. Während die Begasung mit Kohlestoffmonoxid in NMR-Versuchen einen sauberen Umsatz bestätigten, gelang keine Isolation bei Reaktionen in größeren Ansätzen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten hierbei mehrere Signale, was auf Zersetzungsreaktionen zurückgeführt wurde. Da diese jeweils in Dubletts mit für $^1\text{J}(\text{P-Rh})$ charakteristischen Kopplungskonstanten aufspalten, muss die Koordination des Phosphoratoms an das Rhodiumatom jedoch dabei intakt geblieben sein. In Versuchen, die verschiedenen Produkte der Reaktion von **2** mit Kohlenstoffmonoxid voneinander zu trennen, konnten durch Überschichten einer Toluollösung mit *n*-Hexan eine geringe Menge Kristalle erhalten werden (s. Abbildung 9). Die Kristallstruktur zeigt einen dimeren Rhodiumkomplex mit der Struktur $[(\text{cis-}\mathbf{L2})\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**3**). Bemerkenswert an dieser Verbindung ist der Winkel des $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2\}$ -Fragments mit 132° , der stark von der Planarität ähnlicher Moleküle wie $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ abweicht^[40]. Diese Struktur erklärt auch das Verhalten der beobachteten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum; während die monomeren Komplexe unter CO-Atmosphäre stabil zu sein scheinen, führte das Entgasen im Zuge der Aufarbeitung zu Dimerisierungsprozessen, wodurch mehrere Phosphorresonanzen beobachtet werden konnten.

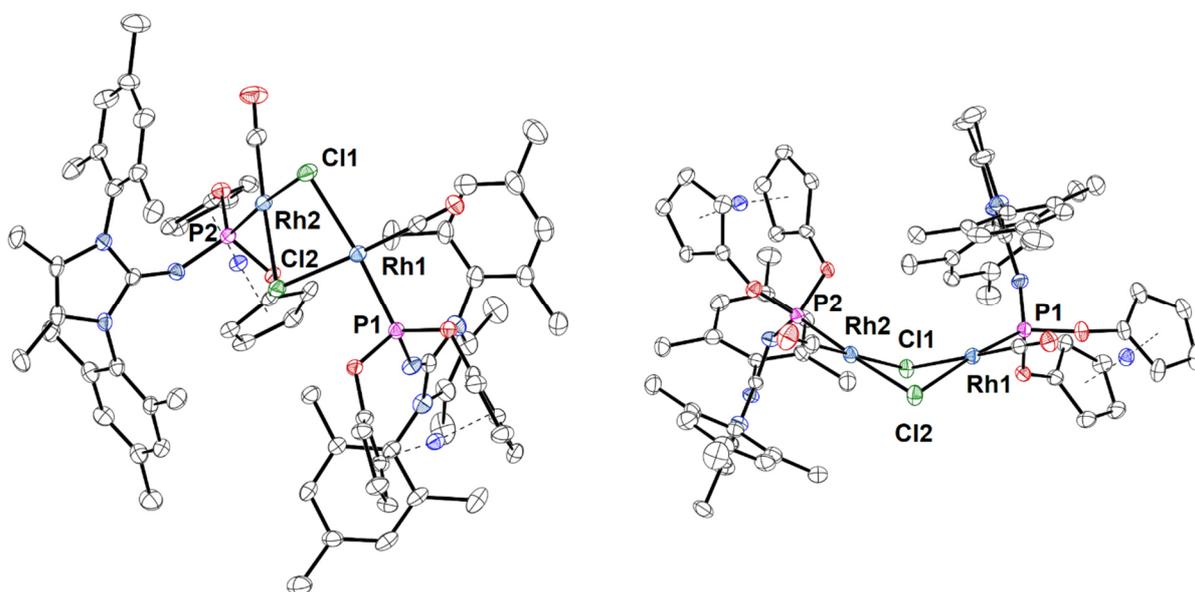


Abbildung 9. Molekülstruktur von **3**. Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (pm), Bindungslängen und Winkel ($^\circ$): **L1**: Rh1–P1 220.1, Rh2–P2 218.9, Rh1··Rh2 328.2, Rh1–Cl1 239.9, Rh1–Cl2, 243.7, Rh2–Cl1 239.7, Rh2–Cl2 242.7, Torsionswinkel Rh1–Cl1–Cl2–Rh2 132° .

Aufgrund dieser Dimerisierungsprozesse wurde die Ermittlung des TEP über die Rh(I)-Carbonylverbindungen als nicht zielführend eingeschätzt und der Fokus auf die traditionelle Route mittels der $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ -Komplexe gelegt. **L1** und **L2** reagieren quantitativ