

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

**„Mehrkernige Hydrid-Komplexe des Rhodiums
mit Bisphosphan-Liganden:
Charakterisierung, Bildung und Anwendung“**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

von

Christina Kohrt

geboren am 14. Januar 1985 in Rostock

Rostock, April 2013

urn:nbn:de:gbv:28-diss2013-0143-6

Die vorliegende Dissertation wurde vom 15.08.2010 bis 24.04.2013 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von Prof. Dr. Detlef Heller erstellt.

Gutachter:

- Prof. Dr. Detlef Heller, Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
- Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock, Institut für Chemie

Die vorliegende Dissertation wurde am 25.07.2013 verteidigt.

Dank

Ich möchte mich bei meinem geschätzten Betreuer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Detlef Heller, für die hervorragende Unterstützung bei der Bearbeitung meiner Dissertation bedanken. Ganz besonders für seine kritischen Hinweise und seiner methodischen Herangehensweise. Er hat mir nicht nur ein interessantes Thema überlassen, sondern auch Raum gegeben mich zu entfalten.

Ich hatte das Glück während meiner Promotionsphase an einer Vielzahl an Kooperationen beteiligt zu sein.

Besonders inspirierend und lehrreich war meine Zusammenarbeit mit Prof. Ilya Gridnev. Mein Aufenthalt bei ihm in Tokyo und die zahlreichen Diskussionen über die gesamte Promotionszeit haben meinen wissenschaftlichen Horizont stetig erweitert und daher gebührt ihm ein ganz besonderer Dank.

Eine große Hilfe war Prof. Axel Schulz aus dem Fachbereich Chemie. Seine Unterstützung und Diskussionen im Bereich der IR-und Raman-Spektroskopie waren eine große Bereicherung für diese Arbeit. Des Weiteren möchte ich mich bei zwei Arbeitsgruppen am Likat bedanken, genauer bei Herrn Prof. Uwe Rosenthal, Dr. Sven Hansen und Prof. Matthias Beller, Gerrit Wienhöfer für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein herzlicher Dank geht an „meine“ drei Frauen Liz, Angie und Antje. Ich konnte immer auf euch zählen und erfreulicherweise auch über die Wissenschaft hinaus.

Ich danke der Arbeitsgruppe Heller für die sehr angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Großer Dank gebührt auch Herrn Dr. Hans-Joachim Drexler für die Durchführung sämtlicher Röntgenkristallstrukturanalysen und deren Berechnungen, die oftmals nicht einfach waren. Bei unserer „Laborfee“ Conny, aber auch bei Carmen, Christian, und Anja möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein Dank gilt auch Prof. Andreas Pfaltz aus Basel, der mir einen Gastaufenthalt für 2 Monate in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat.

Weiterhin danke ich besonders Herrn PD Dr. Wolfgang Baumann für die zahlreichen Sondermessungen, sowie die z. T. daraus resultierenden, neuen Fragestellungen die das Thema immer noch etwas interessanter gemacht haben.

Der analytischen Abteilung des LIKAT danke ich, besonders Dipl.-Ing. Andreas Koch.

Bei meinen Freunden Vlachi, Anni, Diana, Enno, Peter, Karo, Franziska und Elisa möchte ich mich für die ausgesprochen schöne Studienzeit, aber vor allem für die Zeit nach Vorlesungsende bedanken.

Ein sehr herzlicher Dank gilt Thomas, der mich in der Endphase sehr bestärkt hat sowie meiner Familie für ihre unendliche Geduld und den Rückhalt, was für mich nie selbstverständlich war. Es ist schön, dass es Euch gibt!

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die Darstellung und Charakterisierung neuer Rhodium-Hydrid-Spezies. Speziell die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit den Bisphosphan-Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP* und Me-BPE, die μ_2 - und μ_3 -verbrückende sowie terminale Hydride enthalten, wurden erstmals IR-/Raman-spektroskopisch charakterisiert. Zudem wurden diese Komplexe auf ihre Bildung und ihre Rolle im Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung untersucht. Darüber hinaus wurden weitere Hydridspezies, die sowohl mononuklear $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{MeOH})_2\text{H}_2]\text{BF}_4$ als auch dinuklear $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ sind, charakterisiert. Mit dem Ziel der Anwendung als Katalysatoren konnten die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe erfolgreich in der selektiven Hydrierung von Diphenylacetylen und Derivaten eingesetzt werden. Anders als mit einkernigen Solvenskomplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ findet im Falle des Diphenylacetylens *keine* Alkanbildung statt, sondern die selektive Hydrierung zum Alken.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of novel rhodium hydride species. Especially the trinuclear 7-hydride-complexes of the type $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ with the bisphosphine ligands Tangphos, *t*-Bu-BisP* and Me-BPE which contain bridging μ_2 - und μ_3 -hydrides as well as terminal hydrides are characterized for the first time by IR-/Raman spectroscopy. Moreover, their formation and role under the conditions of asymmetric hydrogenation have been investigated. Additionally other hydride species, mononuclear $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{MeOH})_2\text{H}_2]\text{BF}_4$ as well as dinuclear $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ could be characterized. The trinuclear 7-hydride complexes are suitable catalysts for the selective hydrogenation of diphenylacetylene and derivatives. In contrast to the mono nuclear rhodium solvent complex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ the formation of alkanes is not observed. Instead the corresponding alkene is formed selectively.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
1.1 Mehrkernige Hydridkomplexe des Rhodiums	1
1.2 Zielstellung	7
2. Überführung kationischer Diolefin-Präkatalysatoren in aktive Spezies für die Olefinhydrierung	8
2.1 Diolefin- bzw. Olefin-Hydrierungen in koordinierenden Lösungsmitteln	9
2.2 Diolefin- bzw. Olefin-Hydrierungen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln	16
3. 7-Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs $\{\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$	29
3.1 Darstellung, Charakterisierung und Anionenaustauschreaktion	29
3.1.1 Charakterisierung der Komplexe mit den Liganden Me-BPE und Et-BPE sowie der deuterierten Tangphos-Spezies	29
3.1.2 Schwingungsspektroskopie	37
3.1.3 Umwandlung der 7-Hydrid-Dreikernspezies in die Chlor-6-Hydrid-Spezies	47
3.2 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung	49
3.2.1 Charakterisierung weiterer Solvens-Dihydrid Spezies $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	50
3.2.2 Charakterisierung von 5-Hydrid-Zweikernkomplexen $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$	54
3.2.3 Reversible Bildungssequenz der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe	62
3.2.4 Bedeutung der Mehrkern-Hydride in komplexkatalysierten Reaktionen	64
4. Systematische Untersuchungen nach der Zugabe von Triethylamin zu Solvenskomplexen unter Wasserstoff-Atmosphäre	67
4.1 6-Hydrid-Dreikernkomplex	67
4.2 Verschiedene Hydrid-Zweikernkomplexe	71
4.3 Hydrid-CO-Zweikernkomplex	74

5. Anwendung hydridischer Mehrkernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysatoren	78
5.1 Reduktion verschiedenster funktioneller Gruppen	78
5.2 Semihydrierung von Alkinen	82
5.2.1 Endständige und interne Alkine	83
5.2.2 Diphenylacetylen	84
5.3 Transferhydrierungen	91
6. Zusammenfassung	93
7. Experimenteller Teil	96
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Chemikalien	96
7.2 Durchführung der Hydrierversuche (Diolefine, Olefine, Alkine)	97
7.3 Analysenmethoden	98
7.3.1 Gaschromatographie	98
7.3.2 Massenspektrometrie	98
7.3.3 Elementaranalyse	98
7.3.4 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	99
7.3.5 Röntgenkristallstrukturanalyse	99
7.3.6 IR-Spektroskopie	100
7.3.7 Raman-Spektroskopie	100
7.3.8 Schmelzpunktbestimmung	100
7.4 Synthese und Charakterisierung der verwendeten Rhodium-Komplexe und Substrate	101
7.5 Ergänzende Abbildungen und Tabellen	115
7.6 Kristallographische Daten	130
8. Literaturverzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

AMe	Z-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester
BF ₄ ⁻	Tetrafluoridoborat
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
BenzP*	1,2-Bis(<i>t</i> -butyl(methyl)phosphino)benzene
COD	(Z,Z)-1,5-Cyclooctadien
COSY	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Doppeldublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCPB	Bis(dicyclohexylphosphino)butan
DCPE	Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIOP	4,5-Bis(diphenylphosphino-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
DIPAMP	1,2-Bis(o-methoxy-phenyl-phenylphosphino)ethan
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DuanPHOS	2,2'-Di- <i>t</i> -butyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1H'-1,1'-biisophosphindol
DuPHOS	1,2-Bis-(phospholano)benzol
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
ΔG°	freie Standardreaktionsenthalpie
GC	Gaschromatographie
HMQC	Heteronukleare Korrelationsspektroskopie
HMBC	Heteronukleare Korrelationsspektroskopie über mehrere Bindungen
HRMS	hochauflösende Masse
I	Intensität
IR	infrarot
ItMe ₂	Itakonsäuredimethylester
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
m	Multiplett
[M] ⁺	Molekülpeak

MTBE	Methyl- <i>t</i> -Butylether
NBD	2,5-Norbornadien
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOESY	Nuclear-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
Ph	Phenyl
PHANEPHOS	4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2,2']-paracyclophan
PHIP	Para Hydrogen Induced Polarization
PP*	chelatisierendes Bisphosphan
S	Solvens
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
Tangphos	1,1'-Di- <i>t</i> -butyl-[2,2']-diphospholan
<i>t</i> -Bu-BisP*	1,2-Bis(<i>t</i> -butyl(methyl)phosphino)ethan
THF	Tetrahydrofuran
TON	Umsatzzahl
UV	Ultra-Violett
vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
ZhangPhos	2,2'-Di- <i>t</i> -butylhexadecahydro-1H,1H'-1,1'-biisosphosphindol

1. Einleitung

1.1 Mehrkernige Hydridkomplexe des Rhodiums

Mit der Einführung des Wilkinson-Katalysators^[1] wurden auch Hydride des Rhodiums intensiver untersucht. Sie spielen eine zentrale Rolle in vielen, auch im großen Maßstab industriell genutzten katalytischen Reaktionen wie beispielsweise der Hydrierung bzw. der Hydroformylierung.

Am bekanntesten, und als einkernige, monomolekulare Rhodium-Spezies am häufigsten eingesetzt, sind kationische Komplexe mit ein- bzw. zweizähligen Phosphanen.

Die ersten Arbeiten zur Rhodium-komplekkatalysierten *enantioselektiven Hydrierung* mit einzähligen Phosphanliganden wurden bereits 1968 durch Knowles^[2] sowie Horner^[3] veröffentlicht. Der eigentlichen Durchbruch gelang 1971 Kagan^[4] mit der Einführung des *cis*-chelatisierenden Bisphosphanliganden 4,5-Bis(diphenylphosphino-methyl)-2,2'-dimethyl-1,3-dioxalan (DIOP). Inzwischen gibt es tausende dieser Liganden.^[5] Einige der z. T. modularen Liganden zeigen in verschiedensten Übergangsmetall-Komplexen herausragende Eigenschaften und werden auch als „privileged ligands“ bezeichnet.^[6] Dazu zählen beispielsweise 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP),^[7] 1,2-Bis-(phospholano)benzol (DuPHOS)^[8] und deren Derivate. Durch Variation der jeweiligen modularen Struktur können verschiedenste Substrate wie beispielsweise Dehydroaminosäuren, Enamide, ungesättigte Carbonsäuren etc. mit hohen *ee*-Werten, hoher Aktivität und Produktivität hydriert werden. Der Ligand BINAP ist zwar erst in der Hydrierung von C-C-Doppelbindungen eingesetzt worden,^[7] entwickelte sich jedoch in Ruthenium-Komplexen sehr erfolgreich als Ligandengrundkörper zu einem der wichtigsten Vertreter der Ruthenium-komplekkatalysierten enantioselektiven Hydrierung von C-O-Doppelbindungen.^[9] Die Würdigung dieser Arbeiten mit den Nobelpreis im Jahr 2001 unterstreicht die Bedeutung.^[10]

Für die industrielle Anwendung genannter Bisphosphane hat der P-chirale Ligand 1,2-Bis(*o*-methoxy-phenyl-phenylphosphino)ethan (DIPAMP) eine entscheidende Rolle gespielt.^[11]

Für die Überführung einer chiral katalysierten Hydrierungsreaktion erhielt Knowles 2001 ebenfalls dem Nobelpreis für Chemie.^[12]

Als Weiterentwicklung dieser P-chiralen Liganden veröffentlichten, neben dem 1,2-Bis(*t*-butyl(methyl)phosphino)benzene (BenzP*)^[13] und dem 1,2-Bis(*t*-butyl(methyl)phosphino)ethan (*t*-Bu-BisP*)^[14] von Gridnev und Imamoto, Zhang et al. hervorragende Arbeiten zur enantioselektiven Hydrierung von vielen Substraten, wie Dehydroaminosäurederivate, Itaconsäurederivate oder auch Enolacetate, mit dem Liganden 1,1'-Di-*t*-butyl-[2,2']-diphospholan (Tangphos).^[15]

Die Weiterentwicklung dieses Liganden führte dann über das 2,2'-Di-*t*-butyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1H'-1,1'-biisophosphindol (DuanPHOS)^[16] zum 2,2'-Di-*t*-butylhexadecahydro-1H,1'H-1,1'-biisophosphindol (ZhangPhos).^[17] Entsprechende Rhodium-Komplexe sind extrem effektive Katalysatoren.

So zeigt z. B. das DuanPHOS mit einer TON bis 10 000 für die Hydrierung von verschiedensten funktionalisierten Alkenen (Itakonsäuren, α,β -ungesättigten Estern) und im direkten Vergleich zum Tangphos noch höhere Enantioselektivitäten.^[16]

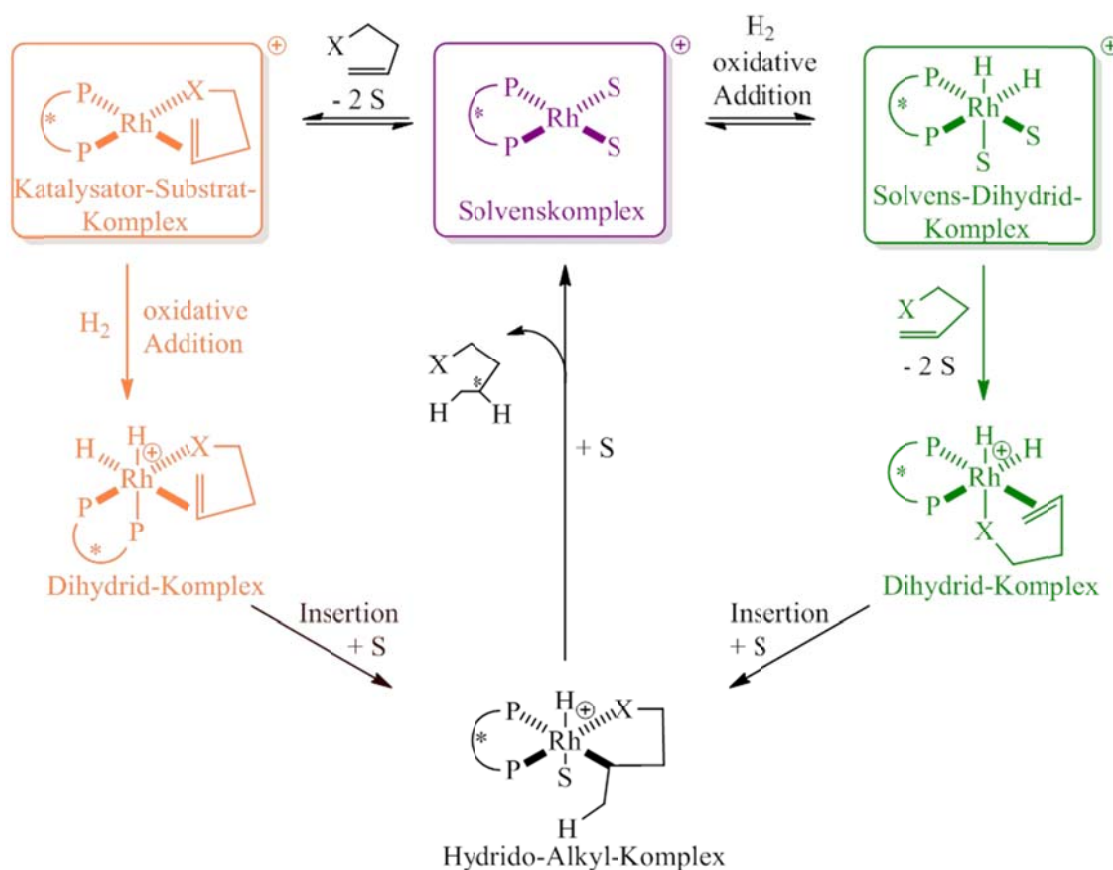
Die enantioselektive Hydrierung mit monodentaten Liganden hat vor einiger Zeit eine Renaissance mit Binol (Binaphtyl) basierten chiralen Phosphiten,^[18] Phosphoniten,^[19] Phosphoramiditen^[20] bzw. monodentaten Ferrocenylliganden^[21] erfahren. Ein großer Vorteil dieser modernen chiralen einzähnigen Liganden ist die Tatsache, dass sie relativ einfach darzustellen und damit aus industrieller Sicht ökonomischer als Bisphosphan-Liganden sind. Nachteilig für wissenschaftliche Untersuchungen ist jedoch, dass bei den monodentaten Liganden im Vergleich zu den Bisphosphan-Liganden wesentlich mehr Spezies / Intermediate gebildet werden können (*cis*-, *trans*-Konfigurationen oder axiale / äquatoriale Konformere), was systematische Studien sehr erschwert.^[22]

Während kationische Komplexe mit *einzähnigen* Phosphanen des Typs $[\text{Rh}(\text{Diolen})(\text{PR}_3)_2]^+$ in Gegenwart von Wasserstoff zu den entsprechenden einkernigen Dihydriden führen,^[22,23] resultieren mit chelatisierend koordinierenden Bisphosphanen in der Regel Solvenskomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2]^+$.

Die Arbeitsgruppen um Brown und Bargon aber besonders Gridnev und Imamoto haben für die Bisphosphan-Liganden 4,12-Bis(diphenylphosphino)-[2,2']-paracyclophan (PHANEPHOS) und BisP* sowie Analoga jedoch auch verschiedenste monomolekulare Hydrid-Komplexe beschrieben, meist Dihydrid-Solvenskomplexe.^[13,14]

Diese Hydride liegen in der Regel jedoch nur bei tieferen Temperaturen in geringer Konzentration vor und lassen sich deshalb nur durch Tieftemperatur NMR-Spektroskopie oder mit speziellen Methoden wie der PHIP-NMR-Spektroskopie detektieren.^[24] Die Gesamtkonzentration der stereoisomeren Solvens-Dihydride, die mit steigender Temperatur abnimmt, beträgt beispielsweise im Falle des Liganden *t*-Bu-BisP* bei ca. -90 °C nur 20 mol%, neben 80 mol% Solvenskomplex.^[14h]

Eine der wichtigsten Anwendungen von Rhodium-Bisphosphan-Komplexen ist, wie bereits erwähnt, die Hydrierung. Es werden prinzipiell zwei mögliche Routen in der asymmetrischen Hydrierung mit kationischen Rh-Komplexen diskutiert: die „unsaturated route“^[25] bzw. die sogenannte „dihydride route“,^[14] beide sind in Schema 1 gegenübergestellt.



Schema 1: Diskutierte Katalysezyklen der asymmetrischen Hydrierung mit kationischen Rh-Bisphosphan-Komplexen.

In beiden Mechanismen spielt der Solvenskomplex die zentrale Rolle. Im Falle des BINAP konnten kürzlich erstmals Solvenskomplexe mit CH_3OH -Lösungsmittelmolekülen durch Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden.^[26]

Während im Falle der „unsaturated route“ zuerst das Substrat am Solvenskomplex chelatisierend koordiniert, reagiert im Falle der „dihydride route“ der Solvenskomplex zuerst mit dem Wasserstoff. Es bilden sich also zunächst entweder diastereomere Katalysator-Substratkomplexe^[i] oder stereoisomere Solvens-Dihydride.

Sowohl Substratkomplexe^[27,25a] als auch Solvens-Dihydride sind gut charakterisiert, letztere durch umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen besonders für BisP*-Liganden.
[13,14a-e,h]

In diesem Zusammenhang sei auf aktuelle Arbeiten von Zhou und Mitarbeitern hingewiesen.^[28] Dort wird die asymmetrische Hydrierung von üblicherweise schwer hydrierbaren Substraten, den Arylketonen und auch β -Aryl- β -Ketoestern mit extrem hoher TON von beispielsweise einer Million nach 30 h für das Acetophenon mit Iridium-Katalysatoren beschrieben. Schlüssel-Intermediate sind dabei monomere Iridium-(III)-Dihydrid-Komplexe, wie sie oben fürs Rhodium beschrieben wurden.

Der bisherige Stand der Forschung zu *mehrkernigen* Rhodium-Komplexen mit Bisphosphan-Liganden sowie deren hydridische Analoga lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen.^[ii]

Die neutralen, μ_2 -verbrückten Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ (X = Cl aber auch OH etc.) stellen die klassischen *Zweikernkomplexe* des Rhodiums dar. Sie sind Katalysatoren für viele (stereoselektive) Reaktionen wie der Hydrierung von prochiralen Olefinen,^[4,29] Ketonen,^[30] CO_2 ,^[31] der ringöffnenden Reaktion von oxa- und azabizyklischen Alkenen,^[32] der wasserstoffvermittelten C-C Bindungsknüpfung^[33] sowie der Addition von Carbonsäuren an Alkine,^[34] um nur einige zu nennen. Eine ausführlichere Darstellung der Anwendung ist in Referenz [35] zu finden.

Dabei werden Hydride in vielen Fällen als Schlüsselintermediate diskutiert, siehe z. B. die Referenzen [33-34], meistens jedoch als einkernige Spezies, sofern überhaupt nähere Spekulationen angestellt werden.

Aber auch echte zweikernige Hydridspezies des Rhodiums mit chelatisierenden Bisphosphanen^[ii] sind seit längerem bekannt und z. T. durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse belegt.^[36]

^[i] Im Falle chiraler *cis*-chelatisierender C_2 -symmetrischer Bisphosphan-Liganden werden genau zwei distereomere Katalysator-Substrat-Komplexe gebildet.

^[ii] Im Rahmen dieser Arbeit werden ausdrücklich nur CO-freie Komplexe untersucht und beschrieben.

Besonders die Gruppe um Fryzuk et al. hat sich mit der Anwendung mehrkerniger Rh-Hydride, die nebenbei bemerkt aufwendig herzustellen sind, als Katalysatoren für die Olefinhydrierung, die Isomerisierung sowie die Reaktion mit Butadien beschäftigt.^[37]

Dreikernkomplexe des Rh(I) mit Bisphosphanen sind deutlich weniger häufig beschrieben. Halpern et al. gelang erstmals die Charakterisierung eines Dreikernkomplexes, welcher durch Umsetzung eines kationischen Rhodium-Solvenskomplexes mit einer Base entsteht.

Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ mit NEt_3 führt zum trigonal-bipyramidalen $[\text{Rh}_3(\text{DPPE})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$.^[38] Analoge Komplexe mit anderen Bisphosphanliganden sind in Referenz [39] beschrieben. Auch Halogenide sind als μ_3 -verbrückende Anionen bekannt.^[39d] Strukturähnliche Rhodium-Dreikernkomplexe sind in Referenz [40] beschrieben.

An *dreikernigen Hydrid-Komplexen* des Rhodiums ist zu Beginn dieser Arbeiten nur der Komplex $\{\text{HRh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\}_3$ mit dem *einzhnigen* Trimethylphosphit von Muetterties et al. bekannt gewesen.^[41]

Darüber hinaus haben unlängst Weller et al.^[42] durch *einzhnige* Phosphane stabilisierte 6-, 7- und 8- kernige Rh-Hydrid-Komplexe - ohne CO-Liganden - beschrieben. Sie werden trotz geringer Kapazität als Hydridspeicher sowie „lösliche Modelle für molekulare Metallpartikel“, sprich heterogene Katalysatoren zur Aktivierung von Alkenen diskutiert. Über die Bildungssequenz dieser mehrkernigen Hydride wird jedoch nur spekuliert.

Die Darstellung und Charakterisierung neuartiger Rh(III)-*Hydrid*-Dreikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit *chelatisierenden Bisphosphanen* ist kürzlich erstmals durch Heller et al. beschrieben.^[43] Nach einiger Zeit unter Wasserstoff lassen sich neben den CH_3OH -Solvenskomplexen für die Liganden Tangphos^[43], *t*-Bu-BisP*^[44] und Me-DuPhos^[43] schließlich die 7-Hydrid-Dreikernspezies $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ nachweisen. Löst man andererseits Kristalle derselben in CH_3OH unter Argon, bilden sich die entsprechenden Solvenskomplexe zurück.

Röntgenkristallstrukturanalysen ergeben als Molekülstruktur für das Kation des Rhodium-(III)-Komplexes, dass es neben einem μ_3 -verbrückenden Hydrid zusätzlich drei über die Kanten μ_2 -verbrückte sowie je ein terminales Hydrid pro Rhodium enthält, analog zu einem Iridium-Komplex mit 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (DPPP) als Chelatligand, der bereits von Pignolet et al. beschrieben wurde.^[45]

Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse für den Tangphos-Komplex, in der alle Hydride anhand der Elektronendichte lokalisiert werden konnten, ist in Abbildung 1 (links), dargestellt.^[43] Analoge Molekülstrukturen für die Komplexe mit den Liganden *t*-Bu-BisP* (Abbildung 1, rechts), Me-DuPHOS sind ebenfalls durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.^[43] Die Darstellung des $\{[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ war unter anderem eine Zielstellung meiner Diplomarbeit.^[44]

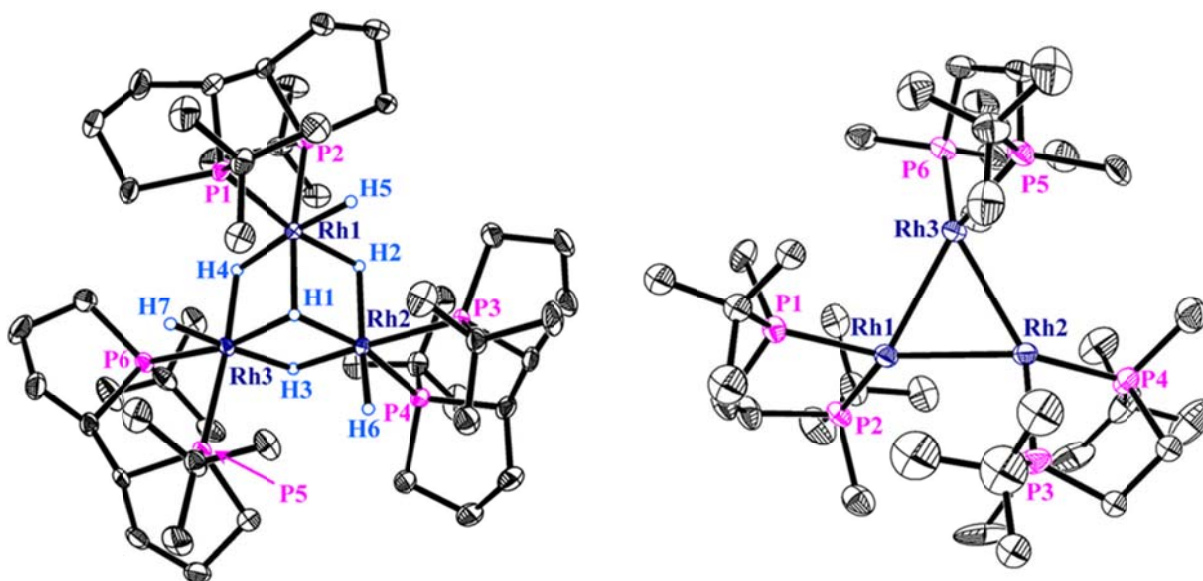


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung der Kationen $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$ und $\{[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$ in $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (links) und $\{[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.^[43]

Weitere Informationen zur Struktur der neuen 7-Hydrid-Dreikernkomplexe enthalten die ^1H -NMR-Spektren mit jeweils typischen tieffeldverschobenen Hydridsignalen. Die Integration charakteristischer Ligandensignale (z. B. zwei *t*-Bu-Gruppen pro Ligand im Falle des Tangphos-Liganden) bestätigt, dass pro Molekül jeweils drei Bisphosphan-Liganden sowie sieben Hydride, die jeweils im Verhältnis 3 : 1 : 3 zueinander stehen, enthalten sind (Abbildung 2). Die weitere Charakterisierung dieser Komplexe erfolgte bis dato neben der NMR-Spektroskopie über ESI/MS.^[43]

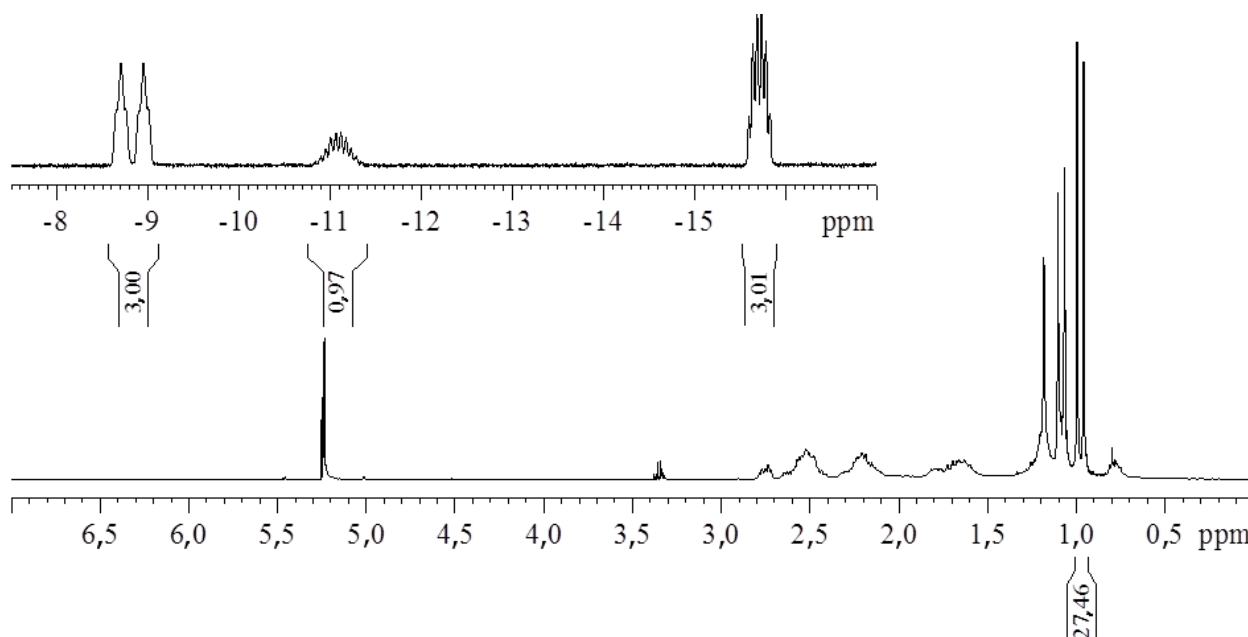


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum der in CD_2Cl_2 gelösten Kristalle des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (oben links: Hydridbereich, rechts unten: Bereich des Liganden).^[43]

1.2 Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die bisherige Charakterisierung zu den bereits bekannten $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexen zu vertiefen, neue Hydrid-Komplexe dieser Art herzustellen und insgesamt deren Bildung in *koordinierenden* Lösungsmitteln genauer zu untersuchen. Dabei spielen, wie auch in der asymmetrischen Hydrierung, die jeweiligen Solvenskomplexe wie z.B. $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ die zentrale Rolle.

Nach ausführlicher Charakterisierung und dem Verständnis zur Bildung dieser Komplexe sollen die Hydrid-Dreikernkomplexe als Katalysatoren getestet werden. Dazu zählt sowohl die Anwendung in der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, als auch die Hydrierung unter den Bedingungen der Transferhydrierung.

Bisher nicht untersucht war, was nach dem Abhydrieren des Diolefins in *schwach koordinierenden* Lösungsmitteln entsteht bzw. bei Zugabe einer Base unter Wasserstoff-Atmosphäre generiert wird. Diese Fragestellungen sollten ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

2. Überführung kationischer Diolefin-Präkatalysatoren in aktive Spezies für die Olefinhydrierung

In der asymmetrischen Katalyse werden häufig kationische Diolefin Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ als Präkatalysatoren verwendet und beispielsweise in der asymmetrischen Hydrierung,^[46] aber auch in der Hydroformylierung,^[47] der Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen^[32a,b] oder der Olefinisomerisierung^[48] eingesetzt.

In Gegenwart von Wasserstoff kann durch die Hydrierung des Diolefins im Komplex dieses nicht mehr über die Doppelbindungen koordinieren und es wird formal der Rumpfkomples „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^+$ “ ausgebildet. In koordinierenden Lösungsmitteln wird dieser durch die Anlagerung zweier Lösungsmittelmoleküle stabilisiert und es bildet sich der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ aus.

Seit Jahren wird in der Gruppe Heller die Diolefinhydrierung quantitativ untersucht und es wurden verschiedene Methoden entwickelt um die Pseudogeschwindigkeitskonstante $k'^{[i]}$ der Diolefinhydrierung zu ermitteln.

Methodisch wird die stöchiometrische von der katalytischen Reaktionsführung unterschieden. Die stöchiometrische Hydrierung unter Normaldruck^[49] hat den Vorteil der kurzen Reaktionszeit. Nachteilig ist jedoch die große Katalysatormenge, die hierzu benötigt wird.

Bei der katalytischen Hydrierung wird hingegen das Diolefin im Überschuss eingesetzt. Die Verfolgung des Wasserstoffverbrauches erfolgt jeweils mit einer Gasmessapparatur unter isobaren Bedingungen, die in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde.^[50] Die resultierende Wasserstoffaufnahmekurve ist durch einen linearen Verlauf für die Hydrierung der ersten Doppelbindung gekennzeichnet und entspricht so einer Reaktion 0-ter Ordnung. Es handelt sich dabei um Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich.^[50,51] Die Division des Anstiegs der linearen Wasserstoffaufnahmekurven durch die eingesetzte Konzentration des Katalysators ergibt die gesuchte Pseudogeschwindigkeitskonstante. Über die für eine Reaktion erster Ordnung charakteristische Beziehung $\ln 2/k'$ erhält man die Halbwertszeit τ , wobei die 7-fache Halbwertszeit einem Diolefinumsatz von 99,2 % entspricht. Wegen der langen Reaktionszeiten, die es erschweren, streng anaerobe Bedingungen einzuhalten, ist jedoch die Bestimmung von sehr kleinen Pseudogeschwindigkeitskonstanten unter katalytischen Bedingungen nachteilig.

^[i] Durch die isobare Arbeitsweise enthält die ermittelte Konstante noch die Wasserstoffkonzentration, sprich Gaslöslichkeit.

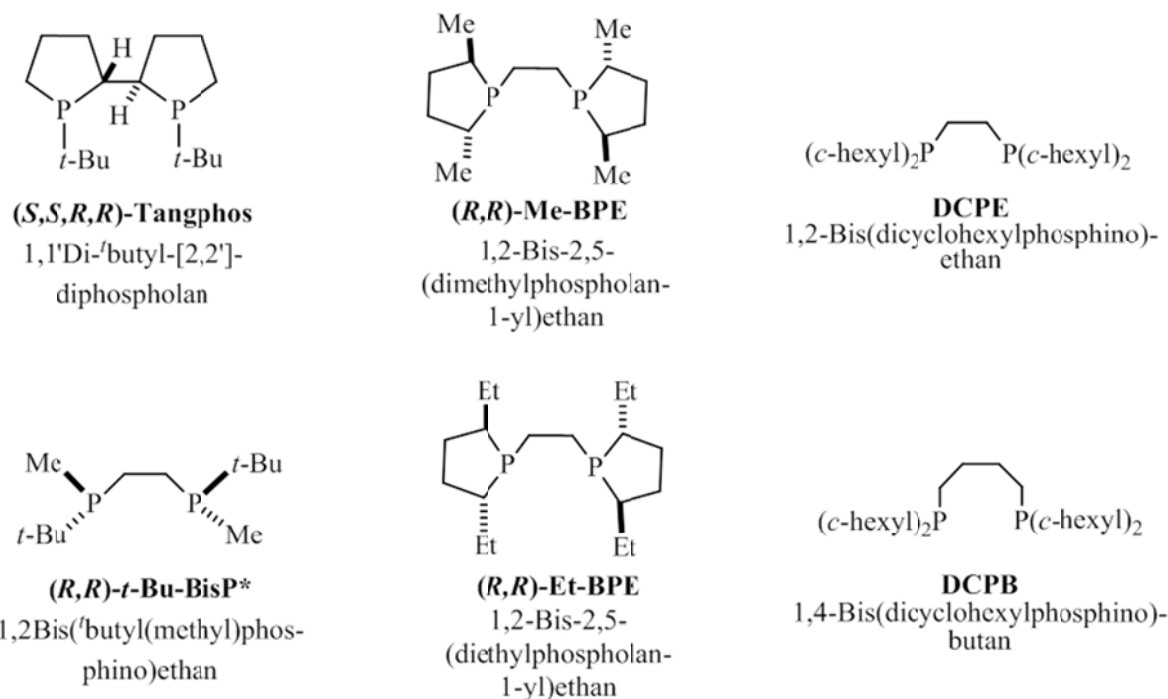
Eine Alternative ist, die stöchiometrische Umsetzung des Diolefinkomplexes mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu verfolgen.^[52]

Man kann so den umzusetzenden Diolefinkomplex neben dem sich bildenden Solvenskomplex detektieren und so mit mehreren Messungen eine zeitliche Abhängigkeit erstellen. Methodisch können so aber nur sehr langsame Hydrierungen verfolgt werden, weil die Aufnahme eines quantitativen ^{31}P -NMR-Spektrums bereits ca. 20 min dauert.

Eine weitere und elegante Methode zur Ermittlung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die stöchiometrische Diolefinhydrierung ist die UV-vis-Spektroskopie.^[26,51b,53]

2.1 Diolefin- bzw. Olefin-Hydrierungen in koordinierenden Lösungsmitteln

Für alle folgenden Untersuchungen in dieser Arbeit werden die in Schema 2 abgebildeten Bisphosphan-Liganden verwendet. Bisher noch nicht erwähnt sind die BPE-Liganden 1,2-Bis-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)ethan (Me-BPE) und 1,2-Bis-2,5-(diethylphospholan-1-yl)ethan (Et-BPE) von Burk et al.^[54] sowie das 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE) und das 1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butan (DCPB).



Schema 2: In dieser Arbeit verwendete chirale und achirale Bisphosphan-Liganden.

Zunächst wurden die entsprechenden Diolefinkomplexe des allgemeinen Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ zu diesen Liganden synthetisiert und wenn noch nicht in der Literatur beschrieben, entsprechend charakterisiert.

In Abbildung 3 sind die bisher unveröffentlichten Molekülstrukturen des $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4^-$ und des $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4^-$ -Komplexes dargestellt. Die Strukturen der entsprechenden COD-Komplexe sind in Referenz [8b,55] zu finden.

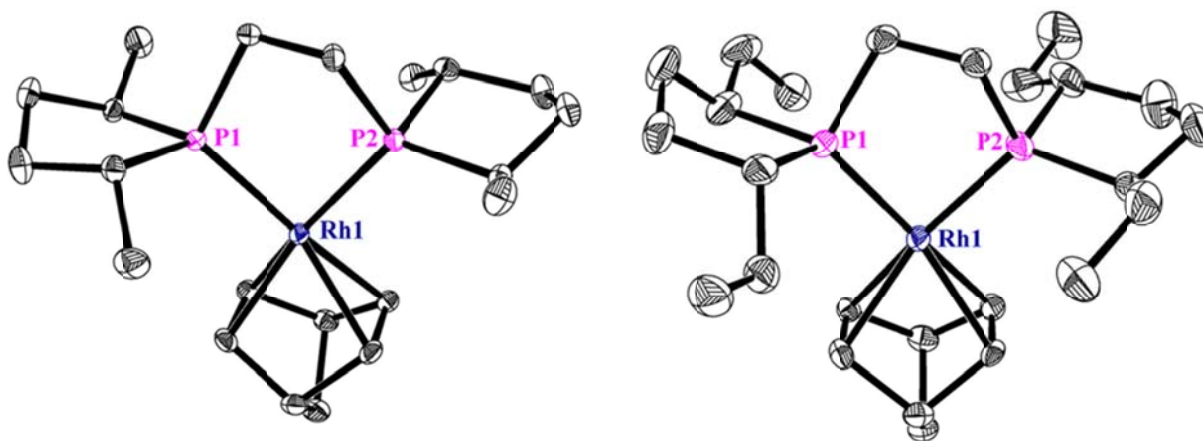


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Kationen $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]^+$ und $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]^+$ in den Präkatalysatoren $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (links) und $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$: Rh-P 2,2619(5) - 2,2786(5); Rh-C 2,1957(14) - 2,2193(15); P-Rh-P 83,98(2) und für $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$: Rh-P 2,2484(19) - 2,2849(17)^[i]; Rh-C 2,167(7) - 2,239(7); P-Rh-P 84,11(7).

In Vorbereitung später auszuführender systematischer Untersuchungen, ausgehend von den jeweiligen Solvenskomplexen, sind die bisher unbekannten Vorhydrierzeiten für die Komplexe $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ bestimmt worden. Als Methode zur Bestimmung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten ist die katalytische Hydrierung eines etwa hundertfachen Diolefin-Überschusses gewählt worden. Beispielhaft sind für die Systeme $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Abbildung S1 jeweils eine Hydrierkurve dargestellt. Aus dem Geradenanstieg, siehe oben, lassen sich die jeweiligen Pseudogeschwindigkeitskonstanten k' ermitteln.

In Tabelle 1 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ für alle in dieser Arbeit verwendeten Liganden zusammengefasst.

^[i] Standardabweichungen von 2-19 wurden gewählt nach den Empfehlungen von Kristallographen siehe z.B. Autorenhinweise Acta Crystallographica.

In Tabelle 2 sind alle Vorhydrierzeiten der Diolefinhydrierungen mit den für diese Arbeit relevanten Liganden im Überblick zusammengefasst.

Tabelle 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der Solvenskomplexe mit den Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP*, Me-BPE, DCPE und DCPB.

Solvenskomplex	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}}$ [Hz]
$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	123,9 ^[43]	203,4 ^[43]
$[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	89,7 (89,9 ^[14])	205,5 (204,0 ^[14a-e,h])
$[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	107,8	204,6
$[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	101,6	205,6
$[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	99,6	206,8
$[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	56,5	205,4

Tabelle 2: Ermittelte Pseudogeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k'_2 unter Normaldruck in CH_3OH und die daraus berechneten Halbwertszeiten bzw. Vorhydrierzeiten, die praktisch einem vollständigen Umsatz (99,2 %) der Diolefinhydrierungen entsprechen.

Diolefinkomplex	k'_2 Diolefin [min^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [min]	Vorhydrierzeit [min] $7 \cdot \tau_{1/2} = 99,2\% \text{ Umsatz}$	Referenz
$[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$8,9 \cdot 10^{+1}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	[43]
$[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{COD})]\text{BF}_4$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	3,2	$2,3 \cdot 10^{+1}$	[43]
$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$1,9 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	[43]
$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})]\text{BF}_4$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	1,9	$1,3 \cdot 10^{+1}$	[43]
$[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$5,8 \cdot 10^{+1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	a
$[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{+1}$	$2,4 \cdot 10^{+2}$	a
$[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$2,2 \cdot 10^{+1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	a
$[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{+2}$	$8,7 \cdot 10^{+2}$	a
$[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$4,9 \cdot 10^{+1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	[56]
$[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	9,2	$6,5 \cdot 10^{+1}$	[56]
$[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	$2,3 \cdot 10^{+2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	[56]
$[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{COD})]\text{BF}_4$	7,2	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	[56]

^a im Rahmen dieser Arbeit bestimmt, beispielhaft für die NBD-Komplexe in Abbildung S1 dargestellt

Neue Katalysator-Substrat-Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$

Wie bereits erwähnt, liegt nach dem Abhydrieren des jeweiligen Diolefins im Präkatalysator in CH_3OH der aktive Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ vor. Die Zugabe eines prochiralen Olefins zum Solvenskomplex führt zu einfach in ^{31}P -NMR-Spektren detektierbaren Katalysator-Substrat-Komplexen. Dies gilt besonders bei 5-Ringchelat-Liganden aufgrund der in aller Regel großen Stabilitätskonstanten. Schwierig ist dagegen die Charakterisierung der Katalysator-Substrat-Komplexe durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse. Ich konnte im Rahmen meiner Diplomarbeit^[44] Einkristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes mit dem Liganden *t*-Bu-BisP* (Schema 2) isolieren und diese durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisieren.

Für die Liganden Tangphos, Me-BPE, DCPE und DCPB konnten erstmalig weitere Katalysator-Substrat-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ mit dem Standardsubstrat *Z*-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) dargestellt und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[57] Die jeweiligen Molekülstrukturen der Kationen sind in Abbildung 4 dargestellt.

Ausgewählte Atomabstände [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] finden sich in Tabelle S1. Die Winkel und Abstände stimmen weitgehend mit denen von bereits publizierten Katalysator-Substrat-Komplexen von Acetaminozimtsäure-Derivaten überein.^[26,27b,c,58] Es sei darauf hingewiesen, dass es sich beim $[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{AMe}]\text{BF}_4$ um den ersten isolierten und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten Katalysator-Substrat-Komplex mit einem 7-Ringchelat handelt. Allgemein ist es schwierig aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität geeignete Einkristalle zur Röntgenkristallstrukturanalyse zu züchten.^[59] Während mit achiralen Liganden (DCPE, DCPB) nur ein Katalysator-Substrat-Komplex entsteht, resultieren bei chiralen C_2 -symmetrischen Liganden zwei diastereomere Katalysator-Substrat-Komplexe.^[60]

Im Falle des Tangphos sowie Me-BPE ließ sich bei Raumtemperatur, wie bei anderen Bisphosphanen auch,^[60] jedoch nur einer der zu erwartenden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie detektieren (Abbildungen S2-S4). Ein analoges Ergebnis konnte ich im Rahmen meiner Diplomarbeit^[44] für den Katalysator-Substrat-Komplex mit dem *t*-Bu-BisP* Liganden $[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ beschreiben.

Wie schwierig es sein kann, trotz vorliegender Röntgenkristallstrukturanalyse einen diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplex eindeutig NMR-spektroskopisch zuzuordnen, beschreiben z. B. Evans et al. ausführlich.^[61]

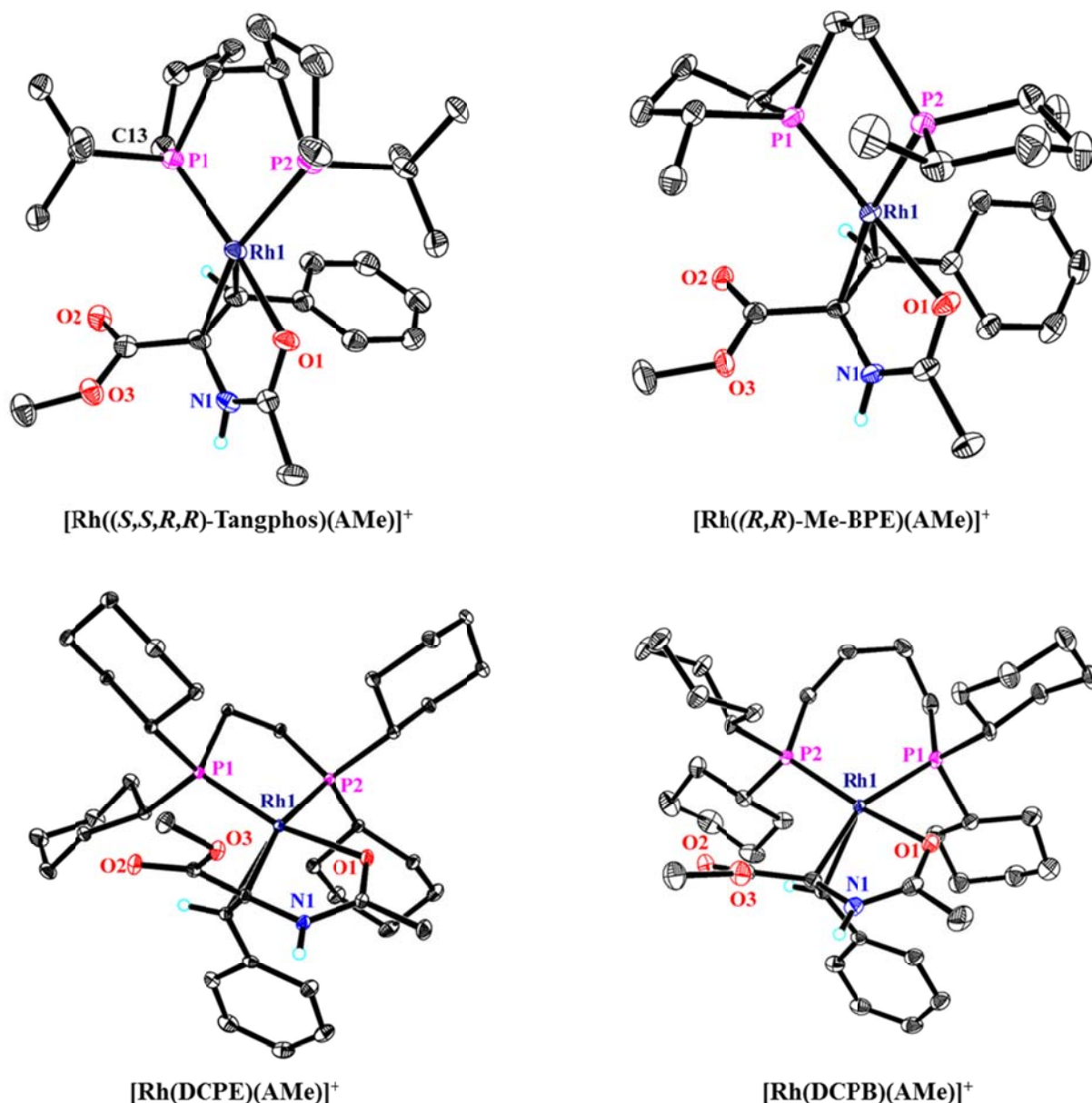


Abbildung 4: Die jeweiligen ORTEP-Darstellungen der Kationen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AME})]^+$ der Katalysator-Substrat-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AME})]\text{BF}_4$ mit den Liganden Tangphos, Me-BPE, DCPE und DCPB. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Das prochirale Olefin ist in allen Komplexen Z-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester (AME). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome (Ausnahme des NH und CH der Doppelbindung) nicht abgebildet.

Um zu zeigen, dass die Molekülstruktur des isolierten Katalysator-Substrat-Komplexes das Diastereomer ist, welches auch in Lösung vorliegt, ist am Beispiel des $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{AME})]\text{BF}_4$ ein NOESY-NMR-Spektrum gemessen worden (Abbildung 5).

Im Ergebnis erhält man ein NOESY-Signal in Korrelation der CH₂-Gruppe aus dem Liganden (C13 in Abbildung 4) und dem olefinischen Proton aus der Doppelbindung des Substrates, welches nur einer der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe aufweist.^[i] Somit liegt auch in Lösung das Diastereomer des Katalysator-Substrat-Komplexes vor, welches in Abbildung 4 als Molekülstruktur abgebildet ist.

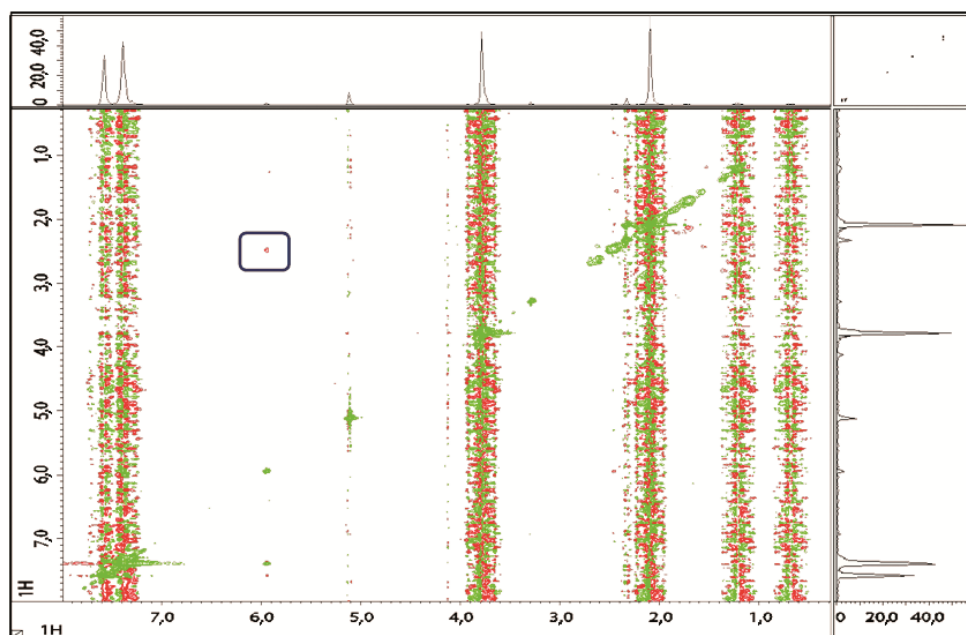


Abbildung 5: ¹H-NOESY-NMR-Spektrum der in CD₂Cl₂ gelösten Kristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(Tangphos)(AMe)]BF₄ bei Raumtemperatur.

Die Hydrierungen des Substrates AMe sind für die verwendeten Liganden in der Literatur teilweise beschrieben, u. a. mit dem *t*-Bu-BisP*,^[14h] dem Me-BPE-^[54] und mit dem Tangphos-Komplex als Katalysator.^[15c] Es existieren zu diesen Systemen jedoch keine brauchbaren Aktivitätsangaben, daher wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

Unter Standardbedingungen sind die Hydrierungen des Substrates AMe bei 25 °C mit den Solvenskomplexen der Liganden *t*-Bu-BisP* und Tangphos viel zu schnell und mit der zur Verfügung stehenden Hydrierapparatur durch Diffusionseinfluss kinetisch nicht auswertbar.^[50b] Im Falle des *t*-Bu-BisP* werden pro Minute 36 mL Wasserstoff als Anfangsgeschwindigkeit aufgenommen.

^[i] Für das andere Diastereomer wäre ein NOESY-Signal vom olefinischen Proton zur *t*-Bu-Gruppe im NMR-Spektrum zu beobachten.

Durch die Reduzierung der Katalysatorkonzentration (0,005 mmol) sowie der Temperatur auf 0 °C konnte die Pseudogeschwindigkeitskonstante jedoch ohne störende Diffusion bei dieser Temperatur bestimmt werden^[44] (Tabelle 3). Beim Tangphos-Komplex hingegen, ließ sich durch Temperaturerniedrigung auf 0 °C der Diffusionseinfluss immer noch nicht ausschließen.

Die Hydrierungen von AMe mit den Solvenskomplexen der Liganden Me-BPE, Et-BPE, DCPE und DCPB sind im Vergleich zu den Liganden *t*-Bu-BisP* und Tangphos langsamer und damit problemlos auswertbar (Abbildung S5).

Die Auswertung der Wasserstoffaufnahmekurven erfolgte nach Michaelis-Menten.^[50,62] Unter Berücksichtigung der eingesetzten Katalysatorkonzentration erhält man dann für die Hydrierung von AMe mit den jeweiligen Solvenskomplexen die in Tabelle 3 zusammengefassten Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k'_{2\text{AMe}}$ bei 25,0 °C bzw. 0 °C.

Tabelle 3: Pseudogeschwindigkeitskonsten $k'_{2\text{AMe}}$ für die Hydrierung von AMe mit den jeweiligen Solvenskomplexen unter Standardbedingungen.^[i]

Solvenskomplex	$k'_{2\text{AMe}}$ [min ⁻¹]	<i>ee</i> -Wert [%]
[Rh(<i>t</i> -Bu-BisP*)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	89,9 (0 °C) ^[44]	99,3 ^[44]
[Rh(Me-BPE)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	28,0	92,3
[Rh(Et-BPE)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	11,0	95,3
[Rh(DCPE)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	5,3	-
[Rh(DCPB)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	45,5	-
[Rh(Tangphos)(CH ₃ OH) ₂] ₂ BF ₄	> 100 (0 °C)	99,5

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Hydrierung von Diolefin-Präkatalysatoren in koordinierenden Lösungsmitteln am Beispiel von CH₃OH, wie erwartet zu den entsprechenden Solvenskomplexen [Rh(PP*)(CH₃OH)₂]₂BF₄ für die Liganden *t*-Bu-BisP*, Me-BPE, Et-BPE, DCPE und DCPB führt.

Diese wurden dann als aktive Spezies in der asymmetrischen Hydrierung von AMe eingesetzt und im Hinblick auf kinetische Daten zur Hydrierung untersucht. Zudem gelang es für die Liganden Tangphos, Me-BPE, DCPE und DCPB erstmals Kristalle der Katalysator-Substrat-Komplexe [Rh(PP*)(AMe)]BF₄ zu isolieren und durch Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

^[i] Standardbedingungen: 0,01 mmol Rhodium, 1,0 mmol Substrat, 25,0 °C, 15,0 mL Lösungsmittel, 1,01 bar Gesamtdruck.

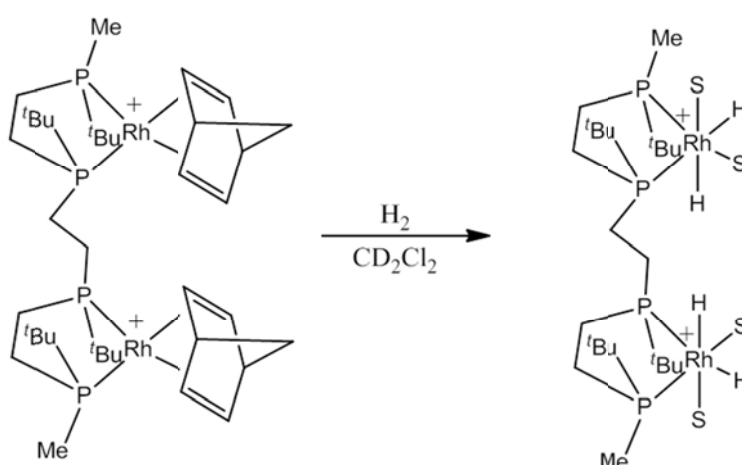
2.2 Diolefin- bzw. Olefin-Hydrierungen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele in Übersichtsarbeiten,^[63] aber auch in Originalarbeiten^[64] für die Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Präkatalysatoren in *schwach koordinierenden* Lösungsmitteln wie Dichlormethan. Auch industriell gibt es entsprechende Anwendungen zur Hydrierung in diesen Lösungsmitteln.^[65]

Formal kann der bereits diskutierte Solvenskomplex in schwach koordinierenden Lösungsmitteln nicht entstehen, da in der Regel keine Koordination von Lösungsmittelmolekülen erfolgt. Wobei es auch Ausnahmen gibt, beispielsweise beschreiben Weller et al. den Komplex $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]\text{BAR}^{\text{F}}_4$, in dem eine Koordination von einem Molekül eines schwach koordinierenden Lösungsmittels über das Chlor am Rhodium erfolgt.^[66]

Die Stabilisierung des Rumpfkompleses „ $[\text{Rh}(\text{PP}^*)]^{+}$ “ über Phenylringe des Liganden, sprich die Bildung aromatenverbrückter Dimere,^[14c,26,27a,38,67] ist für die in Schema 2 dargestellten Liganden auszuschließen, da sie keine Phenylringe enthalten.

Die Frage, die sich nun stellt, ist was für Spezies nach dem Abhydrieren des Diolefins der kationischen Präkatalysatoren mit Liganden, die keine Phenyl-Gruppe besitzen, in *schwach koordinierenden Lösungsmitteln* entstehen. Dazu gibt es fast keine systematischen Untersuchungen. Gridnev et al. konnten erstmal überhaupt eine Spezies, die nach dem Abhydrieren des Diolefins in CD_2Cl_2 ^[i] entsteht, beschreiben - ein dinuklearer Rhodium-Tetrahydrid Komplex (Schema 3), allerdings mit einem 4-zähligen Phosphanliganden.^[14b]



Schema 3: Dinuklearer Rhodium-Tetrahydrid Komplex.

^[i] Wenn S dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 im Schema entspricht, dann ist die Struktur so wie sie abgebildet ist, nicht sehr wahrscheinlich.

Für die Liganden *t*-Bu-BisP*, Me-BPE und Tangphos ist die Hydrierung der jeweiligen kationischen Präkatalysatoren in schwach koordinierenden Lösungsmitteln am Beispiel von CH₂Cl₂ bzw. C₂H₄Cl₂ im Rahmen dieser Arbeit deshalb näher untersucht worden.

Vergleicht man die „in situ“-Hydrierung^[i] des Substrates AMe mit dem [Rh(Me-BPE)(COD)]BF₄-Präkatalysator in C₂H₄Cl₂^[iii] mit der Hydrierung in CH₃OH (Kapitel 2.1) unter Standardbedingungen (Abbildung 6), so ist die Hydrierung in CH₃OH zwar etwas schneller und führt zu einem besseren *ee*-Wert (91,5 % versus 68,9 %, Abbildung 6), jedoch ist die „in situ“-generierte Lösung prinzipiell auch in C₂H₄Cl₂ sofort hydrieraktiv! Charakteristisch sind die Induktionsperioden, die nur beim Einsatz des Solvenskomplexes nicht resultieren.

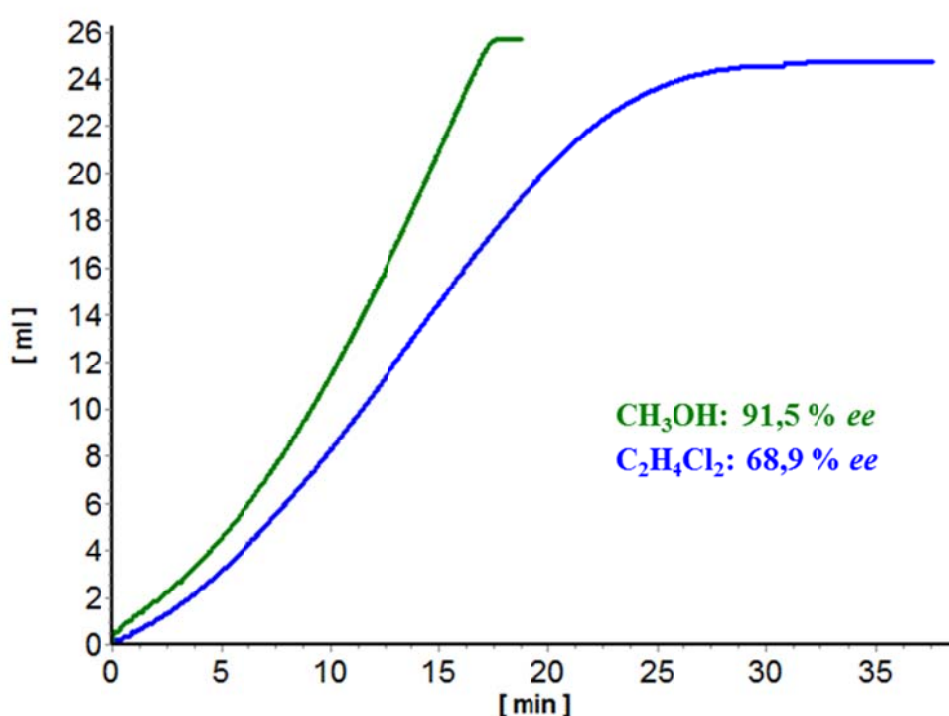


Abbildung 6: Wasserstoffaufnahmekurven für die „in-situ“ Hydrierung von AMe unter Standardbedingungen mit dem Katalysator [Rh(Me-BPE)(COD)]BF₄ in CH₃OH (grün) und in C₂H₄Cl₂ (blau).

Nach dem Abhydrieren des Diolefins im analogen [Rh(*t*-Bu-BisP*)(NBD)]BF₄-Präkatalysator in CD₂Cl₂ ergeben entsprechende NMR-Experimente das in Abbildung 7 dargestellte Korrelationsspektrum. Offensichtlich entstehen vier Rhodium-Phosphor-Spezies.

^[i] „In situ“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Olefin und das Diolefin gemeinsam vorgelegt und daher parallel hydriert werden.

^[iii] Die Aufnahme der Hydrierkurven in C₂H₄Cl₂ ist aufgrund des geringeren Dampfdrucks im Vergleich zum CH₂Cl₂ durchgeführt worden. Es wurde aber zuvor NMR-spektroskopisch sichergestellt, dass analoge Spezies in C₂D₄Cl₂ nach dem Abhydrieren des Diolefins im Präkatalysator entstehen (Abbildung S6).

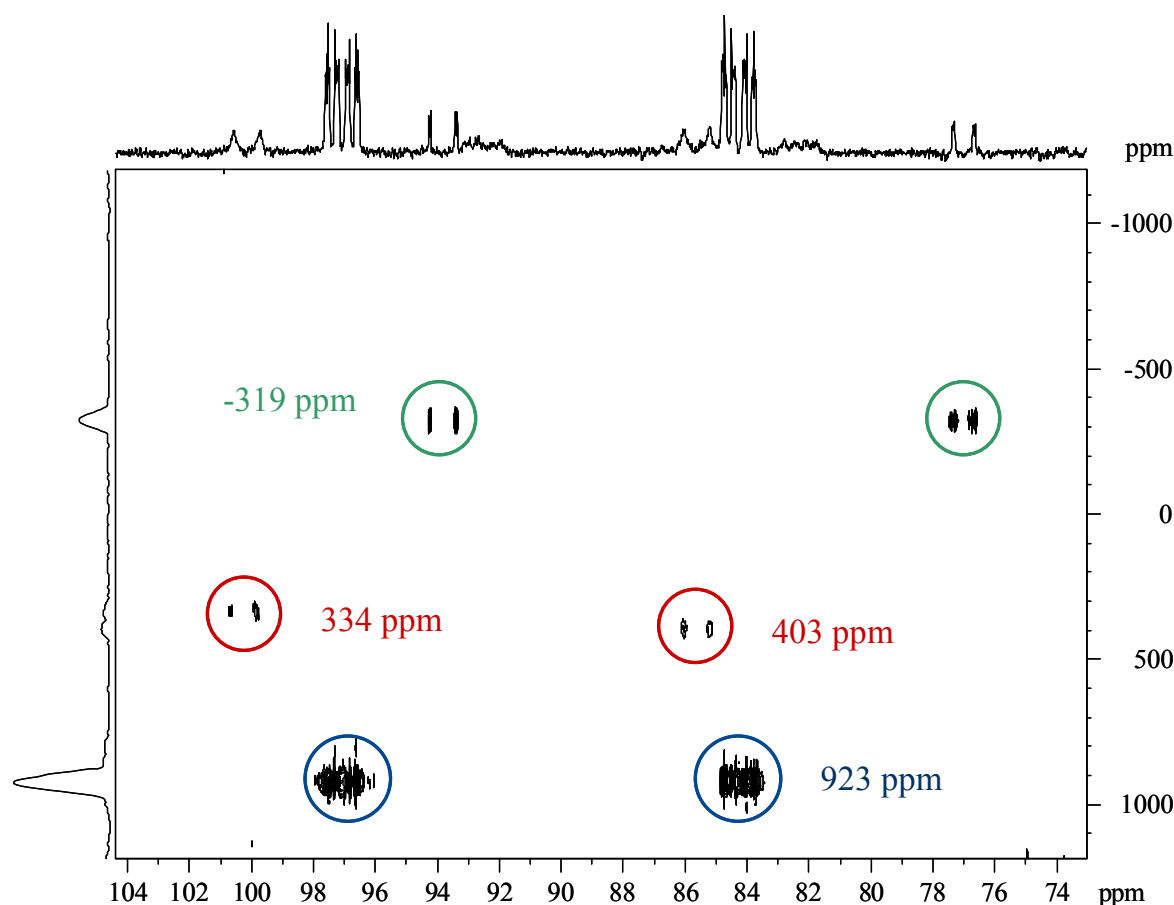


Abbildung 7: ^{103}Rh - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Korrelationsspektrum direkt nach der Hydrierung des $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur.

Werden die Phosphor-Spezies in Korrelation zu den im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Hydriden gemessen (Abbildung 8), so zeigt sich, dass jede dieser Spezies eine Rhodium-*Hydrid*-Phosphor-Spezies ist. Davon liegt eine Spezies mit 78 % als Hauptkomponente bei einer chemischen Verschiebung im ^{103}Rh -NMR- bzw. im Korrelationsspektrum von 923 ppm (blau) mit sehr kompliziertem Kopplungsmuster vor, sowie eine weitere Spezies mit 11 % bei -319 ppm (grün). Schwierig ist die Zuordnung der rot markierten Signale, die ebenfalls zu 11 % in der Reaktionslösung enthalten sind. Aus der ^{103}Rh - ^{31}P -Korrelation könnte es sich um zwei, aber auch nur um eine Rhodium-Phosphor-Spezies handeln. Erst aus der ^1H - ^{103}Rh -Korrelation (Abbildung 8) wird ersichtlich, dass die Phosphor-Signale bei 334 ppm und 403 ppm dasselbe Hydridsignal haben und daher die Signalsätze nur *einer* Rh-Hydrid-Phosphor-Spezies zuzuordnen sind. Somit werden nach dem Abhydrieren des Diolefins im $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in dem schwach koordinierenden Lösungsmittel CD_2Cl_2 drei Rhodium-Hydrid-Phosphor-Spezies im Verhältnis 78:11:11^[i] gebildet.

^[i] Die Prozentangaben entstandener Spezies beinhalten nur Phosphorspezies, weil die Integration aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum stammt.

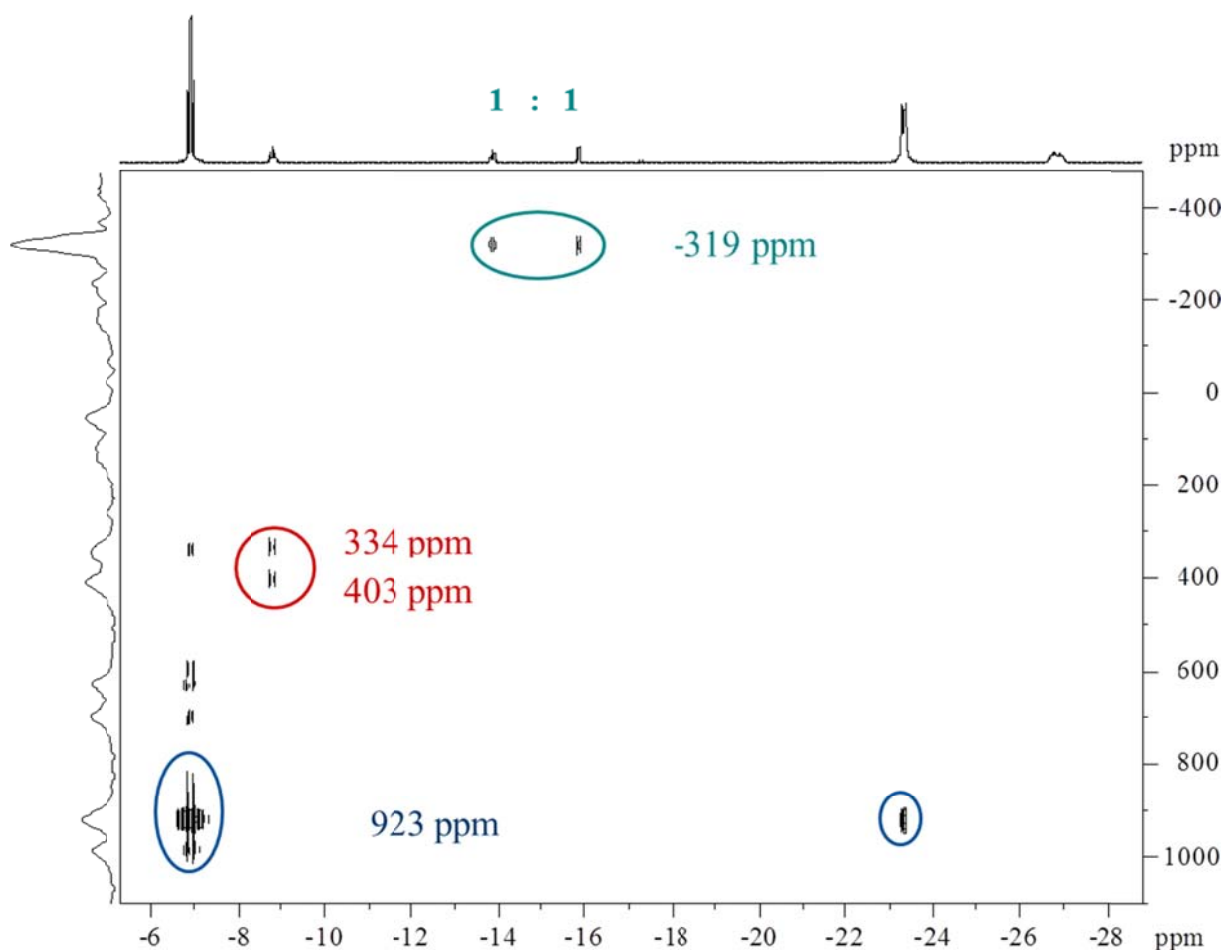


Abbildung 8: ^{103}Rh - ^1H -Korrelationsspektrum direkt nach der Hydrierung des $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur.

Eine etwa zwei Tage später durchgeführte nochmalige Messung der NMR-Spektren zeigt keine Veränderungen, die gebildeten Hydride sind also offenbar bei Raumtemperatur stabil.

Mindestens eine dieser Hydrid-Spezies sollte in Analogie zum Solvenskomplex, der nach dem Abhydrieren des Diolefins in koordinierenden Lösungsmitteln als aktive Spezies vorliegt, ein aktiver Komplex in der asymmetrischen Hydrierung sein.

Zur weiteren Charakterisierung der drei verschiedenen Rhodium-Hydrid-Spezies wurde die Reaktionslösung unter Wasserstoff-Atmosphäre mit Diethylether überschichtet. Am nächsten Tag konnten farblose Einkristalle aus einem Kristallgemisch isoliert und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. In Abbildung 9 ist die Molekülstruktur dargestellt. Es handelt sich dabei um einen $\text{Rh(III)-Hydrid-Chlor}$ -Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$, der nach Integration des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums aus dem Korrelationsspektrum, zu 11 % (grün) in situ generiert wurde.

Die aus dem ^{103}Rh - ^1H -Korrelationsspektrum in Abbildung 8 zugehörigen Hydride stehen im Verhältnis 1:1. Die Hydride im Kristall konnten leider nicht aus der Elektronendichte verfeinert werden. Das Chlor ist μ_3 -verbrückt zu den drei Rhodium Atomen angeordnet. Neben den drei Liganden liegen zwei BF_4 -Anionen vor (Abbildung 9).

Die Anzahl und Art der Hydride wurde durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie bestätigt. Da die reagierenden Komponenten $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ und H_2 kein Chlor enthalten, muss selbiges aus dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 stammen. Als sehr problematisch erwies sich die Isolation dieser Chlor-Hydrid-Spezies aus dem Gemisch für weitere Charakterisierungen ohne störende Nebenkompenten.^[i]

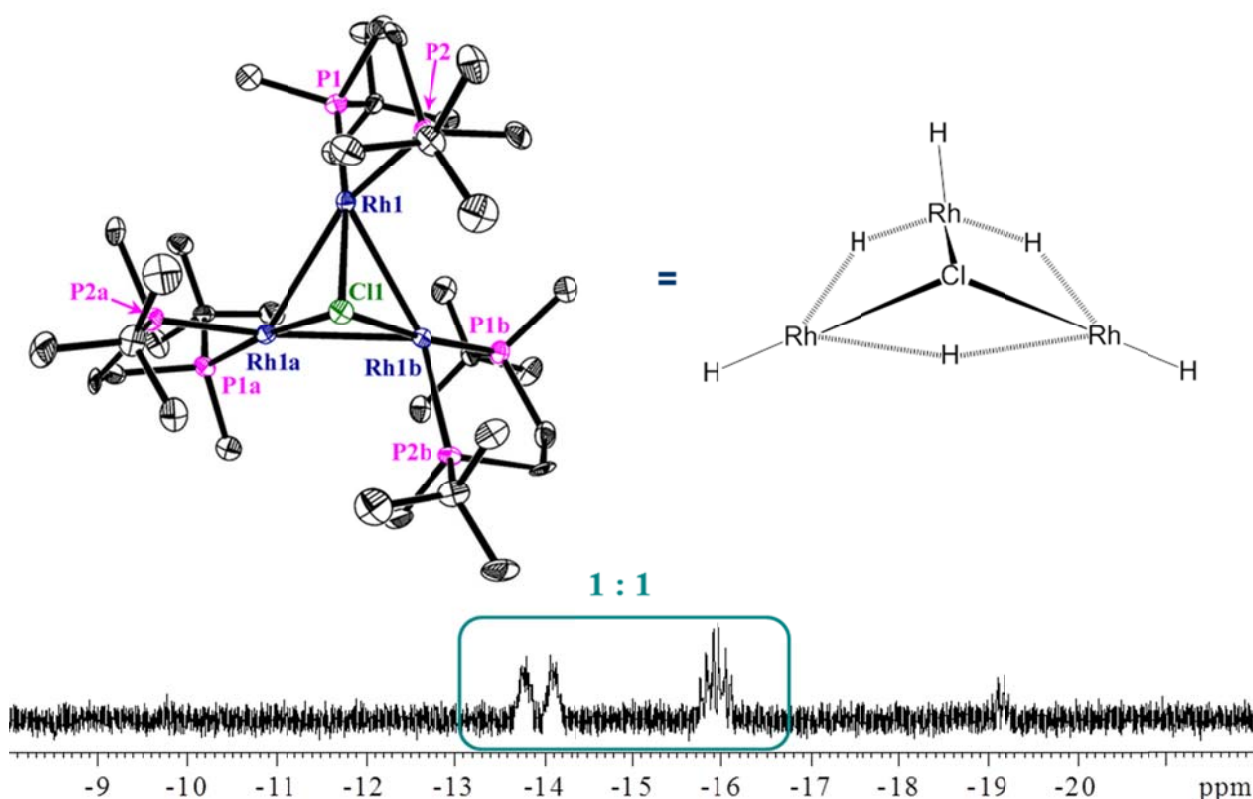


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung des Kations $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}^{2+}$ in $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ im Kristall neben dem entsprechende ^1H -NMR-Spektrum (Hydridbereich). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

^[i] Alle Versuche, die anderen Spezies aus dem Produktgemisch durch Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Ether zu entfernen, scheiterten. Für die Charakterisierung des $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexes wurden dann aus insgesamt acht Kristallisationsansätzen die farblosen Kristalle entnommen und separat gesammelt. Dadurch konnte der 6-Hydrid-Chlor-Dreikernkomplex angereichert (83 %) und schließlich ^1H -, ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 9, S7).

Das ^1H -NMR-Spektrum im Hydrid-Bereich in Abbildung 9 weist zwei Hydridsignale im Verhältnis 1:1 zueinander auf. Da es sich um einen Dreikernkomplex handelt, liegen somit drei μ_2 -verbrückende Hydride bei einer chemischen Verschiebung von -13,9 ppm und drei terminale Hydride bei -15,9 ppm. Im strukturell charakterisierten Rh(III)-Dreikernkomplex liegen also insgesamt sechs Hydride, drei *t*-Bu-BisP*-Liganden, ein Chlorid und zwei BF_4 -Anionen vor.

Die Charakterisierung der anderen beiden Hydrid-Spezies, die nach dem Abhydrieren des NBD im $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 entstehen, gelang im Rahmen dieser Arbeit leider nicht. Trotz vieler Kristallisationsversuche konnten bisher keine geeigneten Einkristalle isoliert werden. Auch die vertiefende Kern-Resonanz-Spektroskopie (HMBC-, HMQC-, COSY- und NOESY-Messungen), sowie Massenspektrometrie erbrachten keine weitere Aufklärung über die Struktur der gebildeten zwei weiteren Hydrid-Komplexe.

Ein Nebenprodukt, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung S7) detektiert werden konnte, ist der μ_3 -Chlor-verbrückte Rh(I)-Dreikernkomplex des Liganden *t*-Bu-BisP* ohne Hydride $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$, der in Referenz [39d] bereits von uns publiziert ist. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt.

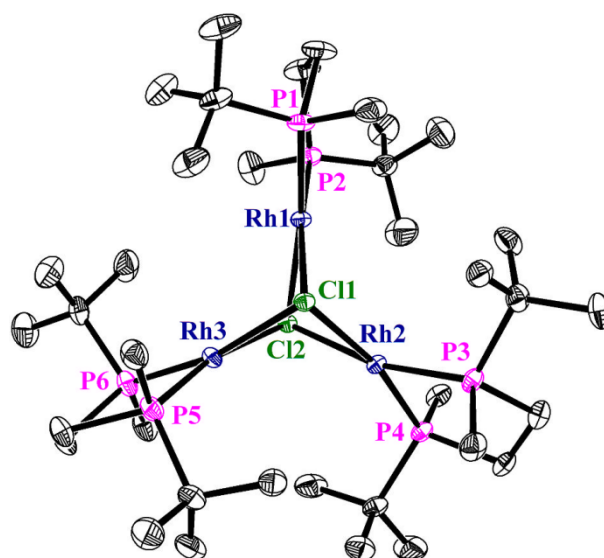


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung des Kations $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]^+$ in $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie das Anion nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

In Tabelle 4 sind die kristallographischen Daten des Rh(I)-Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ und der Rh(III)-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ und $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ zusammengefasst.

Typisch für Rh(I)-Komplexe ist die quadratisch planare Anordnung mit einer Abweichung der Ligand-Rhodium-Ligand zur P-Rh-P-Ebene bis zu 22° .^[58] In diesem Bereich liegen auch mit 9,92(5)-18,21(7) die Werte des Rh(I)-Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$. Daraus ergibt sich für die Verdrehung der Liganden der Rh-Rh-Rh-Ebene für den Rh(I)-Komplex ein Winkel von etwa 90° . Wie in Tabelle 4 dargestellt, ist im Gegensatz dazu die Verdrehung der Rh(III)-Hydrid-Dreikernkomplexe etwa 50° .

Ein weiterer wesentlicher Unterschied von Rh(I)- zu Rh(III)-Mehrkernkomplexen ist der Rh-Rh-Abstand. Der Rh(I)-Rh(I)-Abstand beträgt im $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ -Komplex 3,23-3,26 Å, während bei den Hydrid-Dreikernkomplexen der Rh(III)-Rh(III)-Abstand deutlich kleiner als 3,00 Å ist. Beide Werte stellen eine Aufweitung um ca. 0,3 Å im Vergleich zu Dreikernkomplexen mit kleineren μ_3 -verbrückenden Liganden dar. So hat z. B. der 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ einen Rh-Rh-Abstand von 2,77-2,79 Å. Für Rh(I)-Dreikernkomplexe mit $\mu_3\text{-OH}$ - oder $\mu_3\text{-OMe}$ -Verbrückung findet man einen Abstand von etwa 3,00 Å.^[39a]

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände und Winkel vom Rh(I)-Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ und den Rh(III)-Dreikernkomplexen $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ bzw. $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Komplex	Rh...Rh [Å]	P-Rh-P / Rh-Rh-Rh [°]
$[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ ^[39d]	3,2305(7)	80,65(4)
	3,2673(14)	73,10(4)
	3,2330(8)	73,10(4)
$\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ ^a	2,9560(16)	58,47(8)
	2,9421(17)	57,39(9)
	2,9474(19)	55,91(11)
$\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ ^[43]	2,7704(10)	53,67(6)
	2,7922(9)	48,33(9)
	2,7902(10)	48,54(7)

^a 3 1/3 Moleküle je asymmetrische Einheit

Es sind auch die Reaktionsprodukte nach dem Abhydrieren des Diolefins in schwach koordinierenden Lösungsmitteln für die elektronenreichen Liganden Tangphos und Me-BPE untersucht worden, die wie im Falle des *t*-Bu-BisP* keine Phenylgruppen aufweisen.

Im Falle des Liganden Tangphos zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich, dass das Abhydrieren des Diolefins im Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ im schwach koordinierenden Lösungsmittel CH_2Cl_2 zu ähnlichen Spezies wie im Falle des *t*-Bu-BisP* als Ligand führt. Die Hauptkomponente, die im Falle des Tangphos zu 94 % vorliegt (im Vergleich 78 % beim *t*-Bu-BisP*), besitzt das analoge, komplizierte Kopplungsmuster wie es bereits oben diskutiert wurde (Abbildung S8). Aufgrund der jedoch noch geringeren Konzentration der anderen beiden Spezies kann im Falle des Tangphos der ebenfalls vermutete Hydrid-Chlor-Dreikernkomplex nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Hydriert man den Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 , so können im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, ebenfalls wie beim *t*-Bu-BisP*, drei Spezies („Rh-Hydrid-Spezies“) detektiert werden (Abbildung S9). Im Vergleich zu den bisherigen NMR-spektroskopischen Ergebnissen mit den Liganden *t*-Bu-BisP* und Tangphos, entstehen zwar identische Spezies, diese liegen aber in deutlich anderen Verhältnissen vor.

So ist zum Beispiel die bisher immer generierte Hauptkomponente mit dem komplizierten Kopplungsmuster hier nur mit 44 % zu finden, neben den beiden anderen.

Zusammenfassend lässt sich nach dem Abhydrieren des Diolefins in schwach koordinierenden Lösungsmitteln neben zwei weiteren, bisher nicht näher charakterisierbaren Rhodium-Phosphor-Hydrid-Spezies, eine neuartige Rh(III)-Chlor-Hydrid-Dreikernspezies^[i] für den Liganden *t*-Bu-BisP* $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisieren. Untersuchungen der Komplexe mit den Liganden Tangphos und Me-BPE zeigen die Bildung gleicher Spezies.

Hydrierung prochiraler Olefine mit $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$

Wie bereits oben beschrieben, sind die zuvor isolierten „Hydrid-Spezies“ als Katalysator in der asymmetrischen Hydrierung des prochiralen Olefins AMe in einem schwach koordinierenden Lösungsmittel aktiv (Abbildung 6). Um die „Rh-Hydrid-Spezies“ zu isolieren, musste erst der Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 für 20 min vorhydriert und dann unter H_2 -Atmosphäre mit Et_2O überschichtet werden.

^[i] Das eingebaute Chlorid im Rh(III)-Hydrid-Chlor- bzw. im Rh(I)-Chlor-Dreikernkomplex muss aus dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 stammen.

Am nächsten Tag war das amorph/kristalline Gemisch ausgefallen und konnte nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet werden. Der Versuch, die „Rh-Hydrid-Spezies“ durch das Entfernen des Lösungsmittels zu isolieren, resultiert in einem öligen Endprodukt, das deutlich schwerer zu handhaben war. Vergleicht man die ^{31}P -NMR-Spektren der durch die in-situ Technik generierten, gemessenen Hydride mit den entsprechenden Spektren des isolierten Feststoffs, sind keine Unterschiede feststellbar.

Zum Vergleich sind in Abbildung 11 die nicht vorhydrierten kationischen Rhodium-Präkatalysatoren $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (grün)^[i] und $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (blau, entspricht der grünen Hydrierkurve in Abbildung 6) ebenfalls als Katalysatoren eingesetzt worden. Bei Standardbedingungen^[i] wird das AMe im schwach koordinierenden Lösungsmittel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ hydriert. Zusätzlich ist die Hydrierung von AMe mit der isolierten „in situ“ Rh-Hydrid-Spezies in Abbildung 11 dargestellt.

Im Vergleich unterscheidet sich der *ee*-Wert von der Hydrierung mit dem NBD-Komplex mit 73 % vom COD-Komplex (69 %) und den „Rh-Hydrid-Komplexen“ (67 %) kaum.

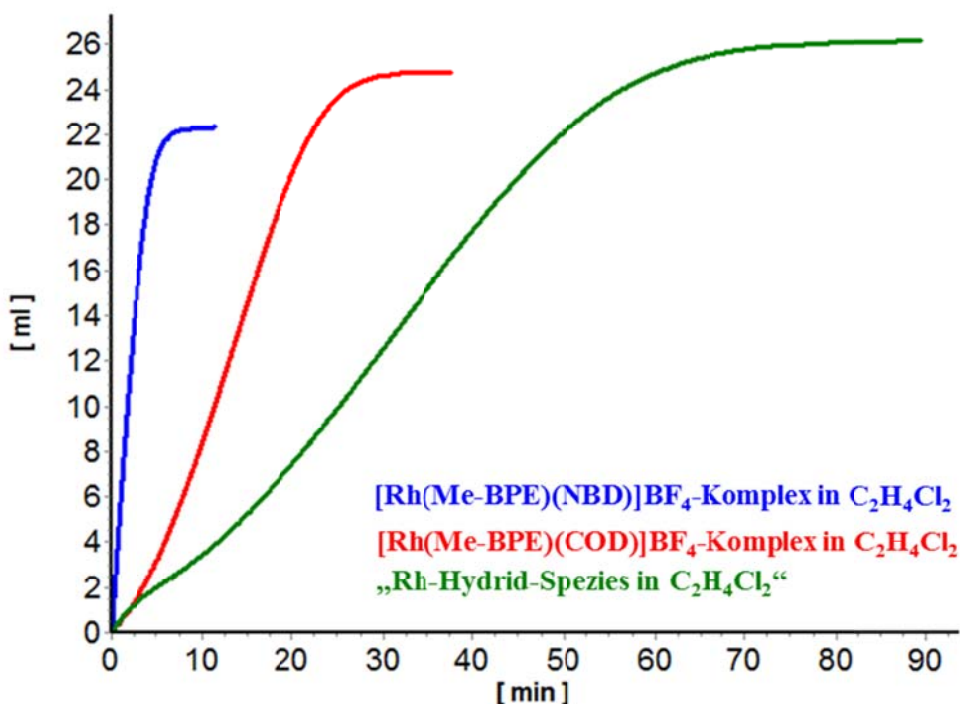


Abbildung 11: Wasserstoffaufnahmekurven der Hydrierung von AMe in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ mit verschiedenen Präkatalysatoren des Me-BPE: NBD-Diolefinkomplex (blau), COD-Diolefinkomplex (rot) und „Rh-Hydrid-Spezies“ (grün).

^[i] Bei der NBD-Hydrierung fehlt in der Bilanz Wasserstoff, weil die Diolefinhydrierung zu schnell ist und durch den Gasaustausch von Argon gegen Wasserstoff bei so schnellen Systemen bereits eine Hydrierung des AMe stattfindet, die zu diesem Zeitpunkt nicht registriert wird.

Wie erwartet ist die Hydrierung mit dem NBD-Komplex schneller als die mit dem COD-Präkatalysator. Setzt man die zuvor isolierten Rh-Hydrid-Komplexe ein, die den Hydrid-Chlor-Dreikernkomplex und zwei unbekannte Hydrid-Spezies enthalten, so wird das prochirale Olefin ebenfalls vollständig hydriert, braucht jedoch bei gleichen Bedingungen deutlich länger.

Es ist zudem eine Induktionsperiode zu beobachten, die stark vermuten lässt, dass zunächst eine Umwandlung in die aktive Spezies erfolgt. Um weitere Informationen sammeln zu können, ist diese Hydrierung NMR-spektroskopisch verfolgt worden (Abbildung 12).

Für diese Untersuchungen musste zuvor die Mischung der verschiedenen „Rh-Hydrid-Spezies“ isoliert werden (analoge Durchführung wie zur Wasserstoffaufnahme, Abbildung 11). Davon wurden 20 mg sowie 10 mg AMe in CD_2Cl_2 unter Wasserstoff-Atmosphäre in einem Young-NMR-Röhrchen gelöst.

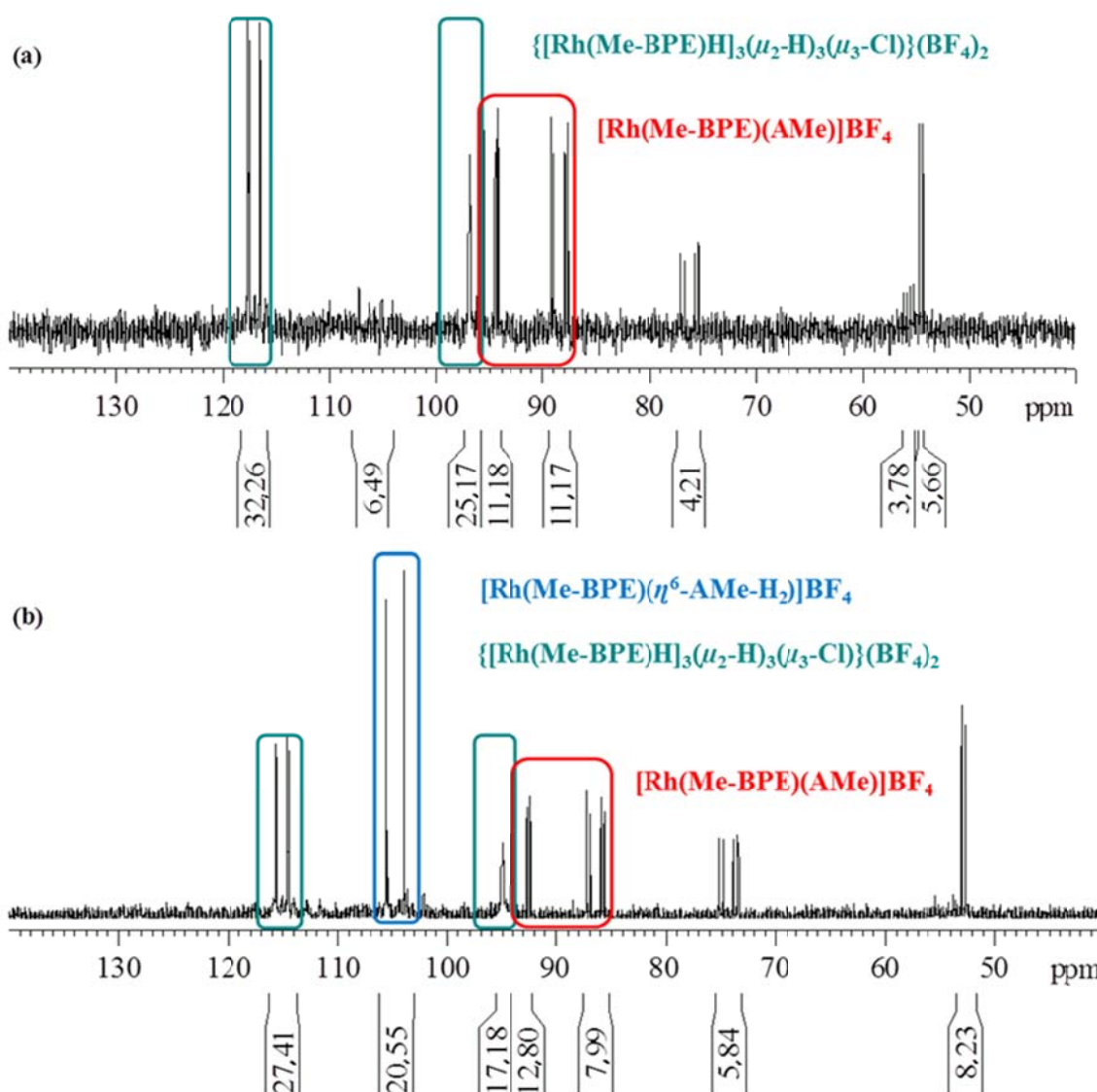
Das NMR-Spektrum (a) in Abbildung 12 wurde direkt nach Zugabe aller Komponenten aufgenommen und zeigt, dass sich sofort der bekannte Katalysator-Substrat-Komplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ (rot eingerahmt) ausbildet. Bezüglich der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten „Rh-Hydrid-Spezies“ werden zwei dieser Komplexe nicht mehr beobachtet, nur der Hydrid-Chlor-Dreikernkomplex (Abbildung 8, grün eingerahmt). Diese Spezies konnte im Falle des Liganden *t*-Bu-BisP* durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse, Kernresonanzspektroskopie und ESI-MS charakterisiert werden. Neben dem Katalysator-Substrat-Komplex (rot umrahmt) und dem Hydrid-Chlor-Dreikernkomplex werden auch völlig neue Signale beobachtet.

Misst man nach 20 h^[i] erneut ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (b) derselben Lösung, so wird neben den bisher diskutierten Komplexen ($[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$, $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$, sowie den unbekannten Spezies (im Bereich unter 80 ppm) bereits der Produktkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\eta^6\text{-AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ (blau umrahmt) detektiert. In diesem Komplex ist das bereits hydrierte Substrat über den Phenylring an das Rhodium koordiniert. Um zu belegen, dass es sich tatsächlich um den Produktkomplex handelt, ist dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezielt aus dem Me-BPE-Solvenskomplex und dem hydrierten Produkt hergestellt und anschließend charakterisiert worden (experimenteller Teil). Nach drei Tagen ist das Substrat AMe vollständig hydriert, belegt dadurch, dass zum einen kein Katalysator-Substrat-Komplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ und zum anderen kein freies AMe mehr im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte.

^[i] Die Hydrierung im Young-NMR-Röhrchen ist wesentlich langsamer, weil der H_2 nur durch Diffusionsvorgänge in Lösung gebracht wird, anders als bei der normalen Hydrierung, wo Diffusionsphänomene auszuschließen sind.

Im dazugehörigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (c)^[i] werden nach der Hydrierung nur noch zwei Phosphorspezies detektiert, der bereits beschriebene Produktkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\eta^6\text{-AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ (blau umrahmt) neben dem Chlor-Hydrid-Rh(III)-Dreikernkomplex (grün umrahmt).

Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass die bisher leider noch nicht charakterisierten Hydrid-Rhodium-Phosphor-Spezies die eigentlich katalytisch aktiven sind und sich mit dem Substrat irreversibel umsetzen. Wenn sie die eigentlich aktiven Spezies darstellen, sollten sie aber nach dem Verbrauch des Substrates wieder detektierbar sein. Sie sind nach der Hydrierung jedoch nicht nachzuweisen. Die Ursache könnte sein, dass sie einfach weniger stabil sind als der sich bildende Katalysator-Produkt-Komplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\eta^6\text{-AMe-H}_2)]\text{BF}_4$.



^[i] NMR-Spektrum (a) wurde auf dem ARX-400-Spektrometer und (b), (c) auf dem ARX-300-Spektrometer aufgenommen. Daher kommt es zu einer kleinen Verschiebung der Phosphor-Signale in den in Abbildung 12 dargestellten Spektren.

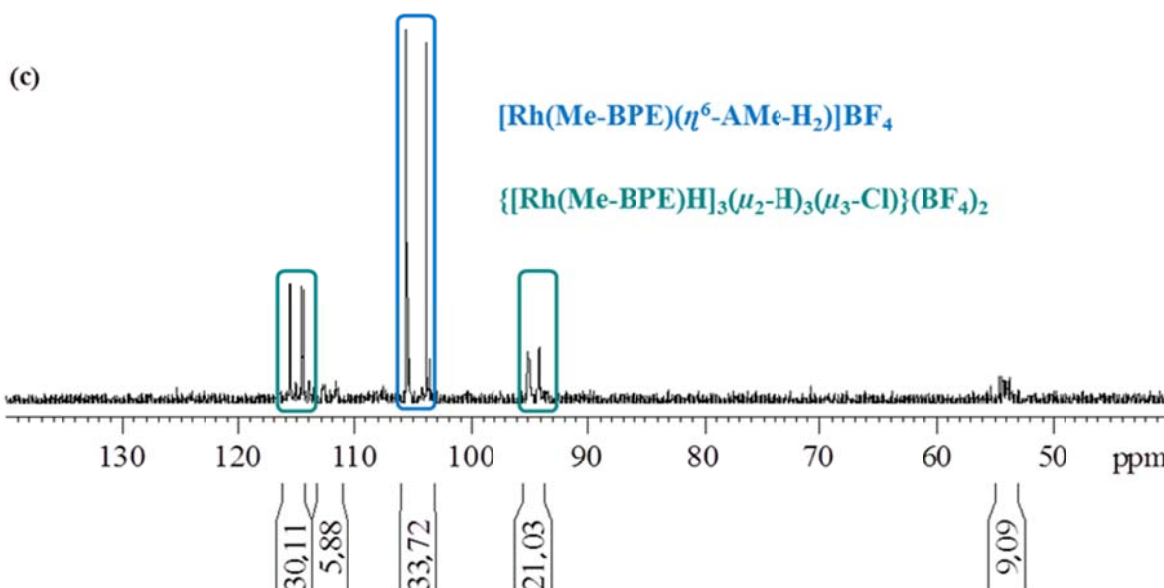


Abbildung 12: Zeitliche Abfolge von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Hydrierung von AMe mit isolierten Hydrid-Spezies in CD_2Cl_2 unter Wasserstoff-Atmosphäre. (a) direkt nach der Zugabe des gelösten Substrates AMe, (b) nach 20 h und (c) nach drei Tagen.

Die einzige sicher charakterisierte Rh(III)-Chlor-Hydrid-Dreikernspezies ist offensichtlich *nicht* an der Hydrierung beteiligt, da sie während und am Ende der Hydrierung vorliegt, auch bezüglich der Konzentration unverändert.

Die bisher nicht mögliche Charakterisierung des Chlor-verbrückten-Hydrid-Dreikernkomplexes mit dem Liganden Me-BPE $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ konnte durch das beschriebene Experiment erfolgen, da er nun alleine neben dem bekannten Produktkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\eta^6\text{-AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ vorliegt.

Den beiden Phosphorsignalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 12c, grün) sind im ^1H -NMR-Spektrum zwei Hydridsignale im Verhältnis 1:1 bei einer chemischen Verschiebung von -11,1 ppm und -12,2 ppm zuzuordnen (Abbildung 13).

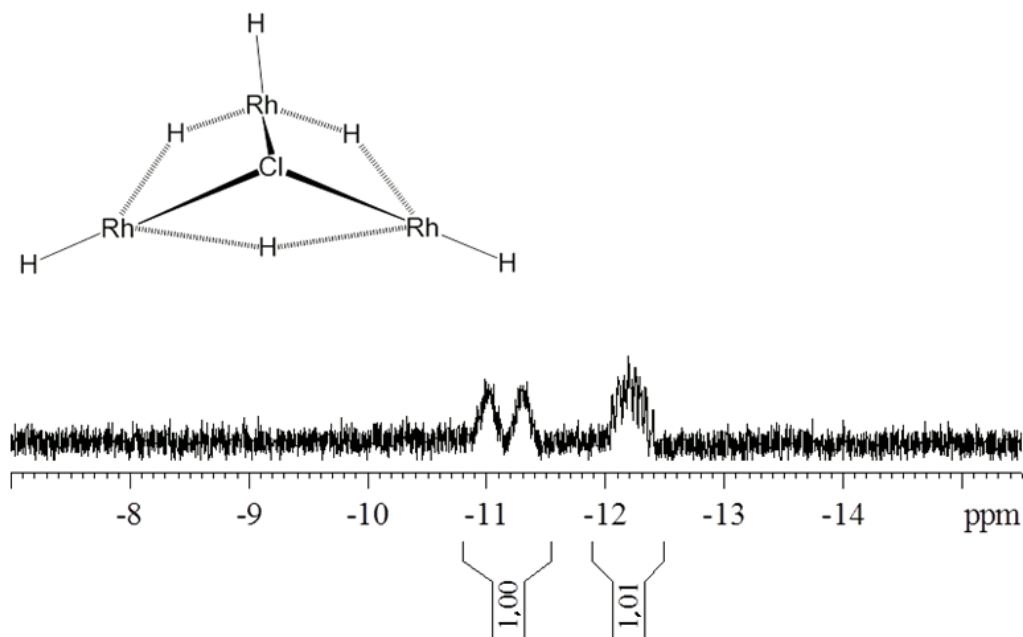


Abbildung 13: ¹H-NMR-Spektrum im Hydridbereich eines Gemisches aus dem Produktkomplex, der keine Hydride enthält und der Hydrid-Chlor-Dreikernspezies $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ (Abbildung 12c).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Hydrierung von Diolefin-Präkatalysatoren in koordinierenden Lösungsmitteln am Beispiel von CH_3OH , wie erwartet zu *einer* Spezies, dem jeweiligen Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ führt.

In schwach koordinierenden Lösungsmitteln hingegen werden drei verschiedene Rh-Hydrid-Spezies nach der Diolefinhydrierung generiert, von der eine, das $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ im Rahmen dieser Arbeit für die Liganden *t*-Bu-BisP* und Me-BPE charakterisiert werden konnte.

Alle Versuche, die anderen zwei Hydrid-Spezies zu charakterisieren, scheiterten bisher.

Die ursprüngliche Fragestellung bezüglich der Spezies die nach dem Abhydrieren des Diolefins in Präkatalysatoren, deren Liganden keine Phenylringe enthalten, in schwach koordinierenden Lösungsmitteln entstehen, konnte so nur teilweise geklärt werden. Mechanistische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie zeigen, dass die charakterisierte Spezies $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ in der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine offensichtlich inaktiv ist. Dagegen stellen die zwei unbekannten Hydrid-Spezies offenbar aktive Katalysatoren dar.

3. 7-Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, konnte der Arbeitskreis Heller erstmalig über neuartige Rh(III)-Hydrid-Dreikernkomplexe mit Bisphosphan-Liganden berichten.^[43] Die Darstellung dieser Hydrid-Spezies aus dem jeweiligen Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoffatmosphäre, ist für die elektronenreichen Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP* und Me-DuPHOS beschrieben und die Komplexe sind bisher durch Röntgenkristallstrukturanalyse und ^{31}P -, ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. Weiterführende systematische Untersuchungen zu analogen Systemen mit anderen Liganden, zur Charakterisierung und besonders zur *Bildung* dieser Komplexe waren eine wesentliche Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

3.1 Darstellung, Charakterisierung und Anionenaustauschreaktion

3.1.1 Charakterisierung der Komplexe mit den Liganden Me-BPE und Et-BPE sowie der deuterierten Tangphos-Spezies

Um herauszufinden, ob die Bildung der bereits beschriebenen Tangphos-, *t*-Bu-BisP*- und Me-DuPHOS-Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe auch für weitere Bisphosphan-Liganden möglich ist, wurden die Untersuchungen auf elektronenreiche Liganden vom Typ BPE,^[54] der ebenfalls keine Phenylringe besitzt, ausgedehnt.

$\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$

Im Falle des Me-BPE wurde ausgehend vom entsprechenden Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (die entsprechende Vorhydrierzeit findet sich in Tabelle 2) zunächst NMR-spektroskopisch untersucht, ob sich unter Wasserstoffatmosphäre im Young-NMR-Röhrchen eine weitere Spezies ausbildet. In Abbildung 14 sind zwei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren über einen Zeitraum von 6 h dargestellt. Wird direkt nach der Generierung des Solvenskomplexes aus der NBD-Vorstufe und dem Atmosphären austausch von Argon gegen Wasserstoff ein ^{31}P -NMR-Spektrum gemessen, so kann nur der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ detektiert werden (Abbildung 14a). Drei Stunden später deutet sich ein charakteristisches Doppeldublett mit ca. 11 % an (nicht dargestellt), offensichtlich der erwartete 7-Hydrid-Dreikernkomplex.

Nach weiteren drei Stunden zeigt sich noch deutlicher mit insgesamt 22,5 % neben dem bereits in Kapitel 2 charakterisierten Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ eine neue Phosphorspezies (Abbildung 14b).

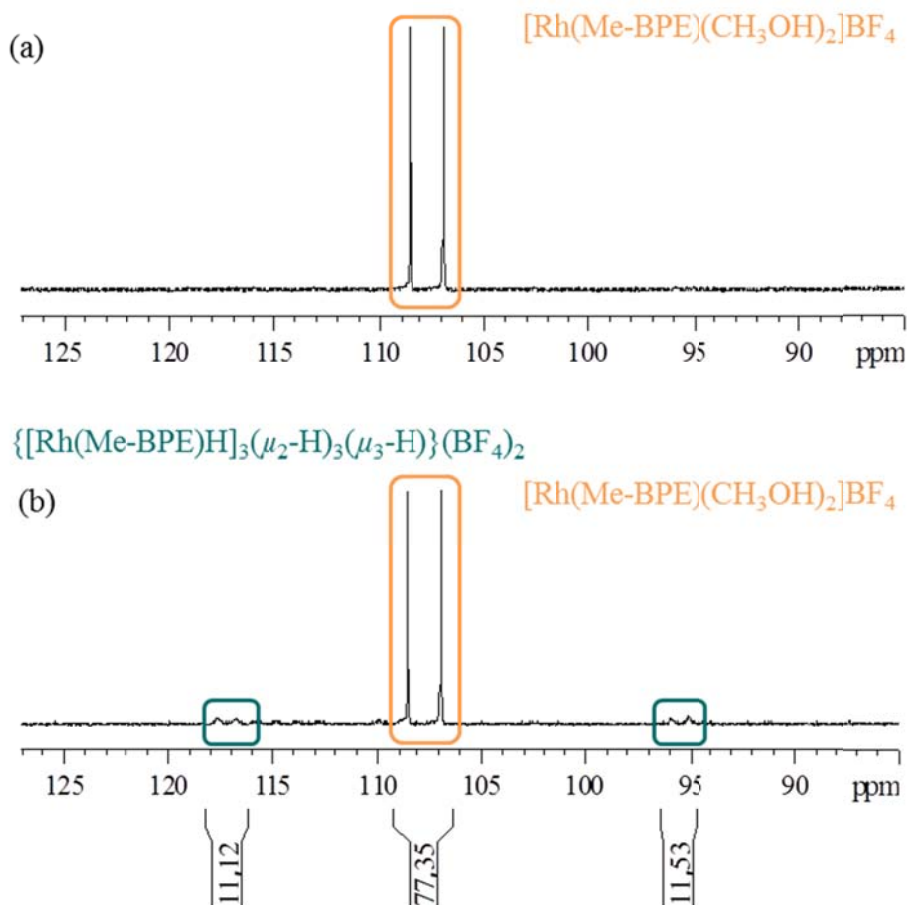


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_3OD (0,7 mL) einer Lösung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})]\text{BF}_4$ (0,0309 mmol) unter Wasserstoff zu verschiedenen Zeitpunkten: (a) direkt nach der Zugabe von H_2 und (b) nach 6 h.

Analog zur Darstellung der bisher beschriebenen 7-Hydrid-Dreikernkomplexe^[43] ist der NBD-Me-BPE-Präkatalysator 5 h in CH_3OH hydriert und anschließend mit Diethylether überschichtet worden.^[i] Es konnten so Kristalle isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. In Abbildung 15 ist das Ergebnis dargestellt.

^[i] Die eigentlich notwendige Zeit zur quantitativen Hydrierung des NBD beträgt nur ca. 5 s (Tabelle 2).

Es handelt sich, wie vermutet, um den 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$. Dieser Komplex ist kürzlich von uns in Referenz [68] publiziert worden.

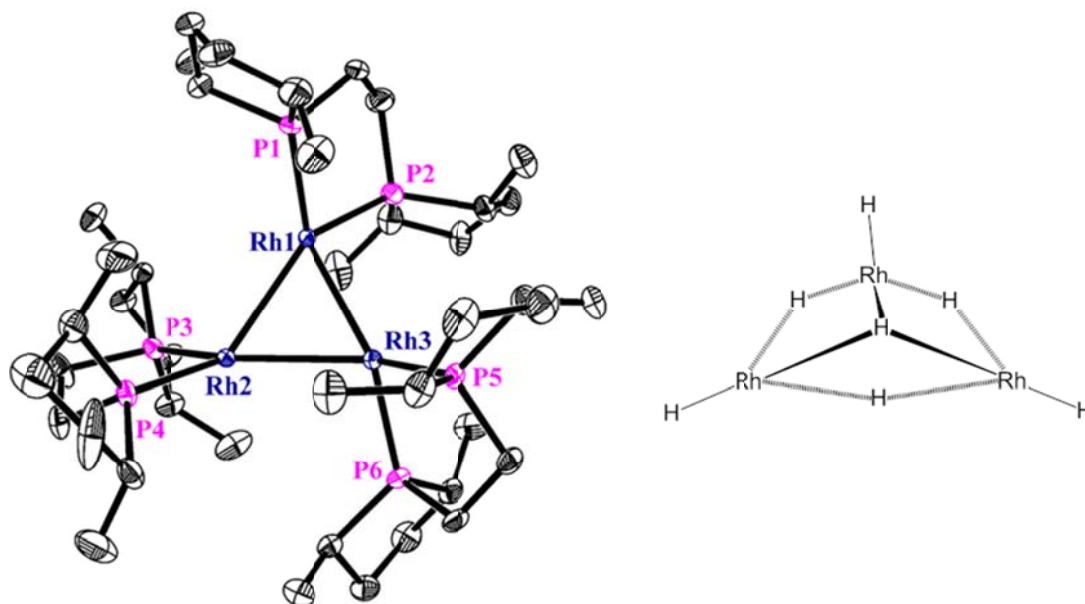


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung des Kations $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$ im 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ im Kristall.^[i] Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die drei Rhodiumatome sind über zwei Positionen fehlgeordnet mit Besetzungen von 0,92 und 0,08. Die Rhodiumatome mit der Hauptbesetzung (92 %) sind abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-Rh 2,7445(6)-2,7678(12); Rh-P 2,2141(12)-2,2985(15); P-Rh-P 84,66(6)-85,63(5); Rh-Rh-Rh / P-Rh-P 53,13(4)-59,09(4).^[ii]

Im Hydridbereich des ^1H -NMR-Spektrums ist das für diese Art von Komplexen typische Kopplungsmuster der sieben Hydride im Verhältnis 3 : 1 : 3 zu beobachten (Abbildung 16). Die charakteristischen zwei Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 17) mit der chemischen Verschiebung von 117 ppm und 95,5 ppm stimmen ebenfalls mit der sich neu aus dem Solvenskomplex bildenden Phosphor-Spezies überein (Abbildung 14).

^[i] Die Linien zwischen den Rhodiumatomen stellen keine Rh-Rh Bindung dar. Die μ_2 -verbrückenden Hydride fehlen, weil sie nicht aus der Elektronendichte verfeinert werden konnten. Sie konnten aber mit Hilfe andere Analysenmethoden bestimmt werden (ESI-MS, Elementaranalyse, IR, und Kernresonanzspektroskopie).

^[ii] Im Vergleich zu bereits bekannten Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexen mit den Liganden Tangphos und *t*-Bu-BisP* stimmen die wesentlichen Parameter des jeweiligen Rh-Rh-Grundgerüsts überein.

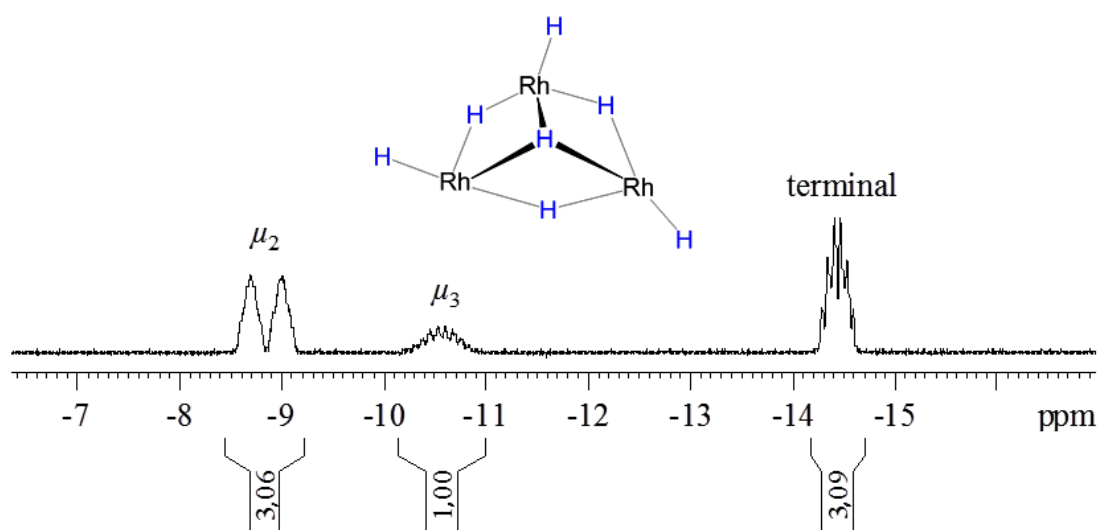


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum des Hydridbereiches der in CD_2Cl_2 gelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}](\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

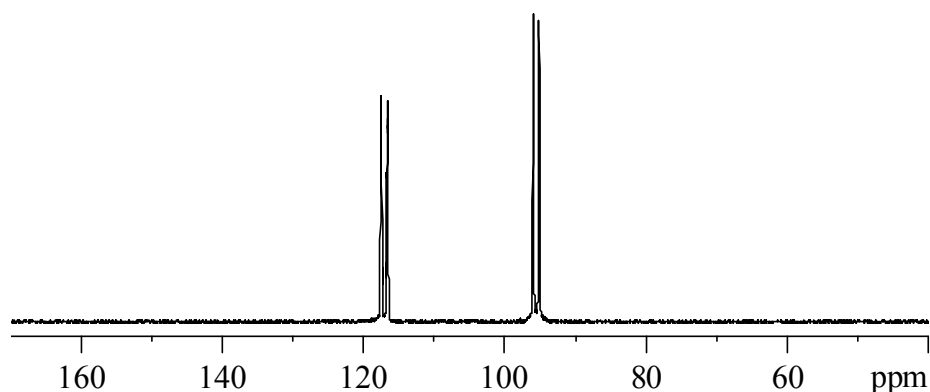


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in CD_2Cl_2 gelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}](\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Hydriert man hingegen den COD-Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD so konkurriert die Bildung des Hydrid-Dreikernkomplexes mit dem nun sehr langsamen Abhydrieren des COD's. Zeitgleich kann man den $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplex mit bereits 10 % neben dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und dem noch nicht abhydriertem COD-Komplex detektieren (Abbildung 18). Das bedeutet, dass es nicht möglich ist aus dem COD-Präkatalysator mit dem Liganden Me-BPE, bei Raumtemperatur sauber den Solvenskomplex zu generieren, was bisher offensichtlich noch unbekannt war.

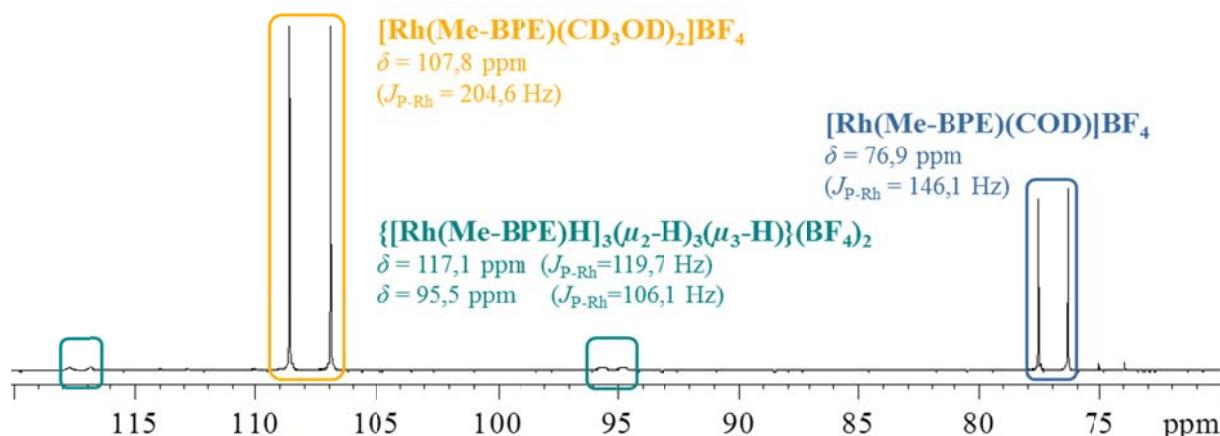


Abbildung 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer abgebrochenen Diolefinhydrierung des $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Komplexes in CD_3OD .

{[Rh(Et-BPE)H]₃(μ_2 -H)₃(μ_3 -H)}(BF₄)₂

Auch im Falle des Liganden Et-BPE zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit dem entsprechenden Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff-atmosphäre die Ausbildung einer neuen, bisher nicht beschriebenen Phosphorspezies (Abbildung S10). Versuche, den 7-Hydrid-Dreikernkomplex kristallin zu isolieren, waren zwar erfolgreich, aber die Charakterisierung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte eine hohe Verzwilligung, so dass trotz durchgeführter Zwillingsverfeinerung nur ein R1-Wert von 5,7 resultiert. In Abbildung S11 ist deshalb nur das Strukturprinzip dargestellt.

Die weitere Charakterisierung dieser Hydrid-Spezies erfolgt über Massenspektrometrie, IR, und Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR: Abbildung 19, ^{31}P -NMR: Abbildung S12). Im Hydridbereich zeigt sich das erwartete Kopplungsmuster mit einem Verhältnis der Hydride zueinander von 3 : 1 : 3. Setzt man das kleinste Hydridsignal eins, so zeigt sich durch die Integration der für den Liganden Et-BPE charakteristischen Methyl-Gruppen (die eigentlich 36 Protonen sind zu 2 mal 18 aufgespalten), dass sich, wie erwartet, drei Ligand-Einheiten im Molekül befinden.

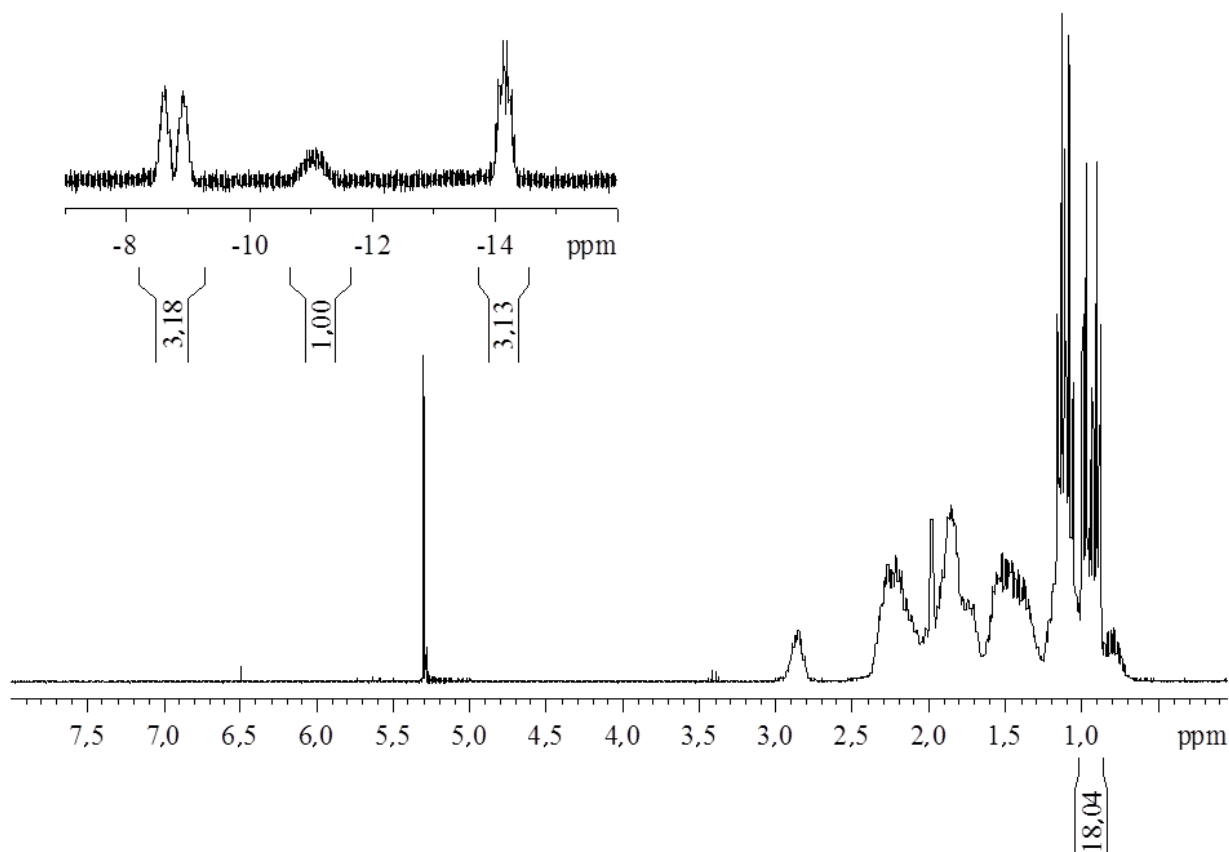


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum des Ligandenbereiches (unten) und der Hydride (oben) der in CD_2Cl_2 gelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Et-BPE})\text{H}](\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Es konnten also, neben den bereits charakterisierten Dreikernkomplexen $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit den Liganden Tangphos, Me-DuPHOS und *t*-Bu-BisP*, auch für die elektronenreichen Liganden Me-BPE und Et-BPE Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe charakterisiert werden.

$\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$

Am Beispiel des Liganden Tangphos sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die 7-Deuterid-Spezies zu synthetisieren. Die Darstellung des vollständig deuterierten Komplexes $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ erfolgt analog zur Synthesedurchführung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe nur mit dem Unterschied, dass anstelle des Wasserstoffs Deuterium eingesetzt wird. Nach dieser Durchführung konnten orange Kristalle isoliert werden und die durchgeführte Analytik (NMR, ESI-MS, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie) zeigt, dass es möglich ist diesen $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplex zu isolieren.

Dieser experimentelle Befund deckt sich auch mit dem ersten und dritten Versuch. Im zweiten hingegen, entsteht der Hydridkomplex, der offensichtlich eine größere Stabilität als der deuterierte aufweist, aufgrund eines H/D-Austausches des vollständig deuterierten CD_3OD . Es wird in kleinen Mengen das unvollständig deuterierte CD_3OH in Lösung generiert, welches dann über die Hydroxy-Gruppe den 7-Hydrid-Dreikernkomplex bildet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass neben den bisher von uns publizierten Strukturen des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit den Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP* und Me-DuPhos zwei weitere mit den Liganden Me-BPE und Et-BPE charakterisiert werden konnten. Zudem konnte die zum Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex analoge, vollständig deuterierte Verbindung dargestellt und charakterisiert werden.

3.1.2 Schwingungsspektroskopie

Wie bereits in der Einleitung ausführlich dargelegt, spielen Rhodium-Hydride eine zentrale Rolle in vielen katalytischen Reaktionen wie beispielsweise der Hydrierung bzw. der Hydroformylierung.^[14,25,47,69] Die Charakterisierung von Hydriden erfolgt hauptsächlich über die Kernresonanz-Spektroskopie, Röntgenkristallstrukturanalyse oder besser Neutronenbeugung.^[i] Alternativ lassen sich Rhodium-Hydrid-Bindungen auch durch IR-Spektroskopie charakterisieren.

Da die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ sowohl μ_2 - als auch μ_3 -verbrückende und *terminale* Hydride in *einem* Molekül enthalten, bieten sie sich für systematische schwingungsspektroskopische Untersuchungen an.

Dieser Teil der Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Schulz (Universität Rostock) und Rosenthal (LIKAT),^[70] die Ergebnisse konnten bereits publiziert werden.^[68]

Bereits 1965 beschreiben Wilkinson *et al.* für einen Rhodium-Phosphan-Hydridokomplex eine Rh-H Schwingung um 2000 cm^{-1} .^[1] In einer Übersichtsarbeit von 1972 wurden alle bis dato bekannten IR-Daten zu terminalen Rh-Hydriden ($\nu(\text{Rh-H})$) mit *einzähligen* Phosphan-Liganden zusammengestellt und diskutiert.^[71] Neuere Arbeiten zur IR-spektroskopischen Charakterisierung von Rhodium-Phosphankomplexen (inklusive chelatisierender Bisphosphane) mit terminalen Hydriden finden sich in Referenz [72].

Die Länge der Rh-H-Bindung, die selbst durch sterische und elektronische Faktoren sowohl der Liganden als auch des Zentralatoms beeinflusst wird, bestimmt die IR-Schwingungs-Frequenz. Dadurch ergeben sich für terminale Hydride $\nu(\text{Rh-H})$ -Werte die zwischen 1930 cm^{-1} und 2260 cm^{-1} liegen.

Für Rh-Komplexe die μ_2 - bzw. μ_3 -verbrückende Hydride enthalten finden sich deutlich weniger Literaturangaben zur IR-spektroskopischen Charakterisierung der Rh-Hydrid-Schwingungen.^[72f,73] Charakteristisch ist offenbar eine Verbreiterung der Banden. Für μ_2 -verbrückende Hydride $\nu(\text{Rh-H-Rh})$ sind IR-Frequenzen um 1650 cm^{-1} beschrieben.^[72f,73a]

^[i]Die Kristallstrukturanalyse mit Hilfe der Neutronenbeugung ist zwar für Hydride besser geeignet, hat aber den Nachteil, dass die Methode schwerer zugänglich ist und die Kristalle deutlich größer sein müssen als bei einer üblichen X-Ray Analyse.

Zur Raman-Spektroskopie von Rhodium-Hydriden gibt es nach meinem Kenntnisstand praktisch keine Literatur, obwohl bereits in Referenz [71] die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für die Charakterisierung besonders von verbrückenden Metall-Hydrid-Bindungen hervorgehoben wird: “Raman spectroscopy will prove to be of great help in discerning bridging metal-hydrogen modes too weak and broad to be seen in the infrared.”

Für die Berechnungen, aber auch den experimentellen Teil dieser Untersuchungen ist stellvertretend der Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ ausgewählt worden, weil in der Röntgenkristallstrukturanalyse alle Hydride aus der Elektronendichte verfeinert werden konnten.

Für die Zuordnung der Schwingungen in den gemessenen IR- und Raman-Spektren sind zum Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex zunächst DFT-Rechnungen durchgeführt worden.

Um Rechenressourcen einzusparen ist die *t*-Bu-Gruppe am Bisphosphan-Liganden Tangphos auf eine Me-Gruppe reduziert worden, der Komplex wird im Folgenden durchgängig als $\{[\text{Rh}(\text{„Me-Tangphos“})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ bezeichnet. Die DFT-Untersuchungen sind auf Basis des Hybridfunktionals B3LYP^[74] zusammen mit dem dreifach- ζ Basissatz SVP^[75] durchgeführt worden, um die Geometrie zu optimieren und um die Hess'sche Matrix zu berechnen, aus der dann die Schwingungsfrequenzen erhalten werden. Hierzu ist das Programmpaket Gaussian09 Rev. A.02^[76] zur Anwendung gekommen und die Optimierung in C_3 -Symmetrie durchgeführt worden.^[i] Die optimierte Struktur des $\text{P}_6\text{Rh}_3\text{H}_7$ -Grundgerüsts ist in Abbildung 20 dargestellt.

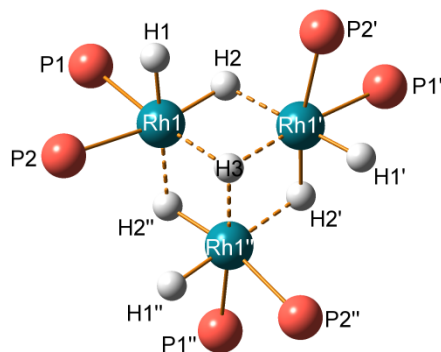


Abbildung 20: Berechnetes C_3 -symmetrisches $\text{P}_6\text{Rh}_3\text{H}_7$ -Grundgerüst im $\{[\text{Rh}(\text{„Me-Tangphos“})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-H1 1,557; Rh1-H2 1,703; Rh1-H3 1,939; Rh1-H2“ 1,919; H1-Rh1-H2 85,4; H1-Rh1-H3 99,5; H1-Rh1-H2“ 178,2; H1-Rh1-P1 80,0; H1-Rh1-P2 85,1; H2-Rh1-H3 85,5; H2-Rh1-H2“ 95,7; H3-Rh1-H2“ 79,9; Rh1-H2-Rh1'-H2' 82,4; H2-Rh1'-H2'-Rh1“ -77,5.

^[i] Beide irreduzible Darstellungen (nicht-entartete A und die zweifach entartete E) sind sowohl IR-als auch Raman-aktiv, da sich die Symmetrierassen linear und quadratisch transformieren.

Die optimierte Struktur des $\text{P}_6\text{Rh}_3\text{H}_7$ -Grundgerüsts (Abbildung 20) zeigt eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung für jedes Rhodiumatom mit vier signifikant unterschiedlichen Rh-H-Bindungslängen (Rh1-H1 1,557; Rh1-H2 1,703; Rh1-H3 1,939; Rh1-H2'' 1,919 Å, siehe auch $\sum r_{\text{cov}}(\text{Rh-H})$ 1,57 und $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Rh-H}) = 3,0$ Å).^[77]

Wie erwartet ist die kürzeste zu beobachtende Bindung, die der terminalen Hydride (H1). Für die verbrückenden H2 Atome sind zwei deutlich unterscheidbare Abstände errechnet worden (Rh1-H2 1,703 vs. Rh1-H2'' 1,919 Å), die die Existenz von drei stark asymmetrischen Rh-H...Rh Wasserstoffbindungen belegen.

Der verzerrte, sechsgliedrige Rh_3H_3 -Ring (Rh1-H2-Rh1'-H2' 82,4°) nimmt eine Sessel-Konformation an und ist durch ein μ_3 -koordinierendes Wasserstoffatom überdacht. Das Hauptmerkmal dieser 7-Hydrid-Dreikernspezies ist die C_3 -Symmetrie. Im Einklang mit dieser Symmetrie sind alle drei μ_3 -H3-Rh-Abstände mit 1,939 Å gleich lang.

Der Vergleich der für die Gasphase berechneten Daten mit den experimentellen Daten aus der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt keine größeren Unterschiede in den Bindungslängen als 0,05 Å und Abweichungen kleiner als 0,6 ° in den Bindungswinkeln.

So ist beispielsweise der berechnete Rh...Rh-Abstand von 2,811 Å gut mit dem Abstand aus der Röntgenkristallstrukturanalyse von 2,771 - 2,789(1) Å vergleichbar.

Es war nun von Interesse herauszufinden in welchem Zusammenhang die verschiedenen Rh-H-Normalschwingungen mit den Rh-H-Bindungen stehen. Zudem sollten Isotopenverschiebungen bei den Zuordnungen der Rh-H-Bindungen unterstützend herangezogen werden. Dazu ist auch eine Frequenzanalyse für die vollständig deuterierte Verbindung $\{[\text{Rh}(\text{„Me-Tangphos“})]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ durchgeführt worden. Die komplette Aufstellung aller von uns berechneten Hydrid-Schwingungen, sowie die Zuordnung aus den experimentellen IR-sowie Raman-Spektren befinden sich in den Supporting Information von Referenz [68].

Die berechneten Wellenzahlen der Normalschwingungen der Rh-X-Streckschwingungen im Rh-X-Grundgerüst (X = H, D) der Modellverbindung $\{[\text{Rh}(\text{„Me-Tangphos“})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ sind, wie auch die orientierenden Zuordnungen aus den IR-/Raman-Spektren, in Tabelle 5 und 6 zusammengefasst. Die berechneten Spektren der $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexe sind in Abbildung 21 dargestellt.

Die experimentellen Daten des $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ stimmen gut mit den theoretischen Daten der Modellverbindung $\{[\text{Rh}(\text{“Me-Tangphos”})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ überein. Die Maximalabweichung ist kleiner als 40 cm^{-1} und die durchschnittliche Abweichung beträgt 17 cm^{-1} . Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die leichten Wasserstoffatome sich zum Schweratom, sprich in das Rh-Dreieck bewegen (starrer Rotor). Bei der Interpretation ist zu beachten, dass in den Berechnungen die harmonische Näherung genutzt wurde und die *t*-Bu-Gruppe durch eine Methyl-Gruppe ersetzt wurde.

Das Ligandenrückgrat mit der substituierten Methyl-Gruppe hat offenbar keinen großen Einfluss auf die Wasserstoff-/Deuterium-Normalschwingungen im Rh_3X_7 -Grundgerüst. Es konnten zehn charakteristische Normalschwingungen für die dominanten Rh-H-Streckschwingungen berechnet werden (Abbildung 22, Tabelle 5).

Tabelle 5: Berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] für die drei verschiedenen Rhodium-Hydrid-Bindungen im $\{[\text{Rh}(\text{“Me-Tangphos”})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ im direkten Vergleich mit den experimentellen Daten des $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Zuordnung der H-Bindung ^a	Γ	$\tilde{\nu}_{calc}$ (I_{IR} / I_{Raman}) ^b	$\tilde{\nu}_{exp, Raman}$ (I_{Raman}) ^c	$\tilde{\nu}_{exp, IR}$ (I_{IR})
terminal-H	$\nu_{1,2}$ E	2062 (166/89)	- ^d	2061 (vw, br)
	ν_3 A	2060 (24/899)	2061 (10, br)	- ^d
μ_2 -H	$\nu_{4,5}$ E	1502 (747/14)	1523 (0,02)	1518 (w, br)
	ν_6 A	1490 (47/148)	1463 (9, br)	- ^e
	$\nu_{7,8}$ E	1102 (286/115)	1115 (2, br)	1110 (m, sh) ^{e,f}
	ν_9 A	1066 (10/237)	1078 (2, br) ^f	- ^e
μ_3 -H	ν_{10} A	1150 (2/296)	1120 (2, br)	1110 (m,sh) ^{e,f}

^a Die Zuordnung der jeweiligen Normalschwingungen entspricht der Darstellung in Abbildung 22.

^b IR-Intensitäten in $\text{km}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und Raman-Aktivitäten in $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$ in Klammern (I_{IR} / I_{Raman})

^c skalierte Intensitäten (0-10)

^d verdeckt vom unaufgelösten Peak durch $\nu_{1/2}$ oder ν_3

^e überlagert durch Schwingungen vom Ligandenrückgrat

^f vorläufige Zuordnung

Drei Schwingungen (ν_1 - ν_3) konnten für die *terminalen* Wasserstoffatome (H1) zugeordnet werden. Obwohl alle H1-Atome in Phase schwingen (ν_3 bei 2060 cm^{-1}) und diese Schwingung somit stark im Raman-Spektrum ist, beschreibt die doppelt entartete Schwingung $\nu_{1,2}$ bei 2062 cm^{-1} eine 180° -*out-of-phase*-Schwingung und ist daher sehr schwach im IR-Spektrum. Für die drei μ_2 -*verbrückten*-H-Rhodium-Bindungen können sechs verschiedene Streckschwingungen (ν_4 - ν_9) beobachtet werden. Aufgrund der starken Asymmetrie entlang der Rh-H $\cdots$ Rh-Bindung (Rh1-H2 $1,703$ vs. Rh1 $\cdots$ H2'' $1,919\text{ \AA}$, Abbildung 20) sind diese zwei Signalsätze der drei Schwingungen bei signifikant unterschiedlichen Wellenzahlen ($1502/1490$ vs. $1102/1066\text{ cm}^{-1}$) zu finden.

Tabelle 6: Berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] für die drei verschiedenen Rhodium-*Deuterid*-Bindungen im $\{[\text{Rh}(\text{“Me-Tangphos”})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ im direkten Vergleich mit den experimentellen Daten vom $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$.

Zuordnung der D-Bindung ^a	Γ	$\tilde{\nu}_{calc}$ (I_{IR} / I_{Raman}) ^b	$\tilde{\nu}_{exp, Raman}$ (I_{Raman}) ^c	$\tilde{\nu}_{exp, IR}$ (I_{IR})
terminal-D	$\nu_{1,2}$ E	1466 (63 / 32)	- ^d	1460 (m, sh)
	ν_3 A	1465 (1/174)	1474 (10, br)	- ^d
μ_2 -D	$\nu_{4,5}$ E	1067 (298,7)	- ^e	1025 (s, sh)
	ν_6 A	1057 (23,72)	1068 (1, br)	- ^e
	$\nu_{7,8}$ E	779 (273 / 72)	n.d.	788 (m, sh) ^f
	ν_9 A	757 (12 / 134)	718 (2, sh)	712 (w, sh)
μ_3 -D	ν_{10} A	815 (1,138)	805 (5, br) ^{f,g}	788 (w, sh) ^{f,g}

^a Die Zuordnung der jeweiligen Normalschwingung entspricht der Darstellung in Abbildung 22.

^b IR-Intensitäten in $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Raman-Aktivitäten in $\text{\AA}^4 \cdot \text{u}^{-1}$ in Klammern (I_{IR} / I_{Raman})

^c skalierte Intensitäten (0-10)

^d verdeckt vom unaufgelösten Peak durch $\nu_{1/2}$ oder ν_3

^e verdeckt vom unaufgelösten Peak durch $\nu_{4/5}$ oder ν_6

^f überlagert durch Schwingungen vom Ligandenrückgrat

^g Dieser Peak ist im Vergleich für die Hydrid-Spezies viel breiter und asymmetrisch im Spektrum.

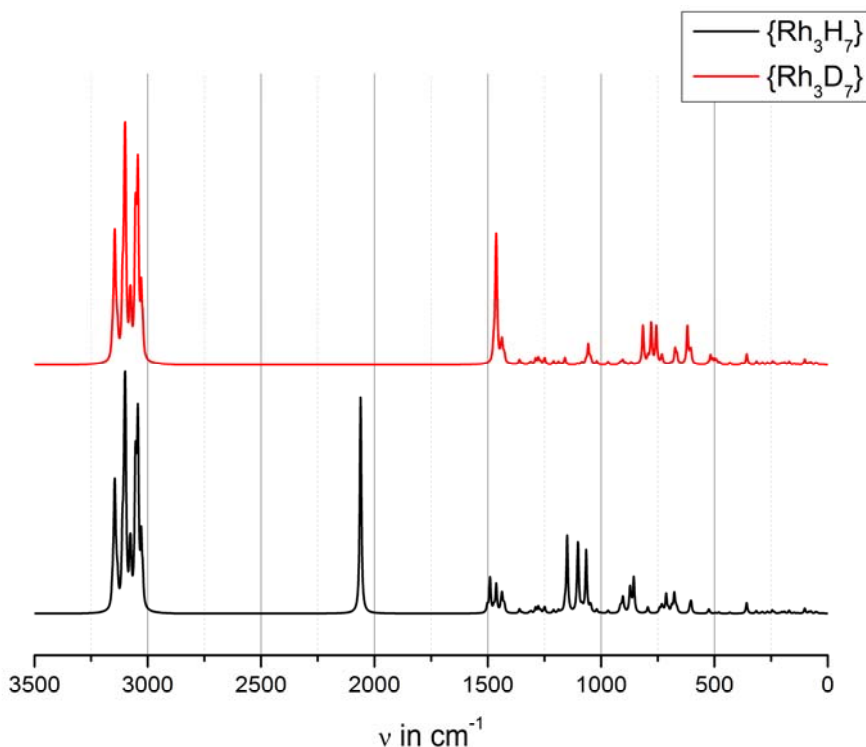


Abbildung 21: Berechnete Raman-Spektren des “Me-Tangphos”-7-Hydrid- (schwarz) und des “Me-Tangphos”-7-Deuterid-Dreikernkomplex (rot).

Die IR-Signale zeigen eine *in-phase*-Schwingung, die stark im Raman- aber schwach im IR-Spektrum ist und zwei *out-of-phase*-Schwingungen, die wiederum schwach oder abwesend im Raman- aber stark im IR-Spektrum sind.

Die Streckschwingung ν_7 bei 1150 cm^{-1} beschreibt die $\mu_3\text{-H-Rh}$ -Bindung, die stark Raman-aktiv, aber schwach IR-aktiv ist und leicht mit ν_3 koppelt.

Um die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der Rh-Hydrid-Streckschwingungen zu bestätigen, ist die vollständig deuterierte Verbindung $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ synthetisiert (Kapitel 3.1.1) und charakterisiert worden. Für $X = \text{D}$ konnten gleichartige Normalschwingungen wie für $X = \text{H}$ berechnet werden (Tabelle 6).

Experimentell und theoretisch konnte durch die H/D-Substitution gezeigt werden, dass eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen erfolgt. Der größte H/D-Shift ist für $\nu_1\text{-}\nu_3$ von ungefähr 600 cm^{-1} zu finden, gefolgt von $\nu_4\text{-}\nu_7$ mit ca. 435 cm^{-1} und ν_{10} mit ca. 335 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit dem Experiment.

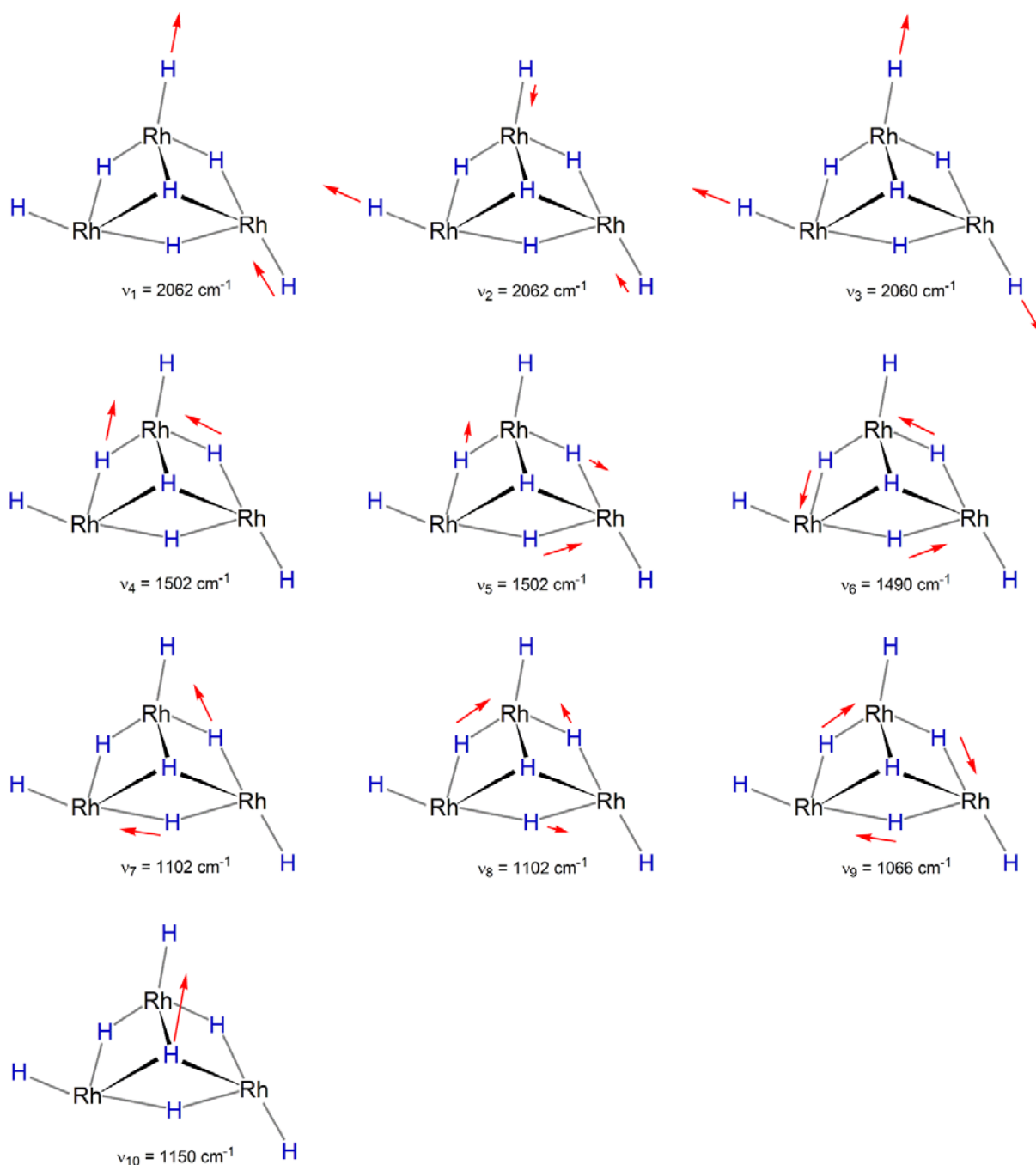


Abbildung 22: Darstellung der ausgewählten Normalschwingungen der Modellverbindung $\{[\text{Rh}(\text{“Me-Tangphos”})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, die nur die Rh-H-Streckschwingungen beschreiben, wegen der besseren Übersichtlichkeit ist jeweils nur die Rh_3H_7 -Einheit dargestellt.

In Korrespondenz mit der Theorie werden für die terminalen Rh-H-Schwingungen schwache Banden bei 2061 cm^{-1} in den *experimentellen* IR-Spektren (Abbildung S13) des $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexes beobachtet (vgl. $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$: 2058 cm^{-1} ,^[43] $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$: 2043 cm^{-1} , Abbildung S14), welche die intensivste Bande im Raman-Spektrum hat (Tabelle 5).

Um zu zeigen, dass diese Bande tatsächlich die der terminalen Hydride ist, sind die bereits beschriebenen Komplexe $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$, sowie der Rh(I)-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$, der überhaupt keine Hydride enthält, synthetisiert und schwingungsspektroskopisch untersucht worden. Tatsächlich enthalten die IR-Spektren der Hydrid-freien-Komplexe nicht die Bande im Bereich der charakteristischen Gruppenfrequenz um 2060 cm^{-1} (Abbildungen S13 b+c). Für die deuterierte Verbindung $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ hingegen erscheint eine neue Bande bei 1460 cm^{-1} (IR) und noch sichtbarer bei 1474 cm^{-1} (Raman), welche den terminalen Rh-D-Schwingungen, (ν_{1-3}) auch basierend auf den DFT-Berechnungen, zugeordnet werden kann (Tabellen 5-6). Die Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Wellenzahlen ist kleiner als 10 cm^{-1} .

In Übereinstimmung mit bereits beschriebenen Ergebnissen^[73] können die Schwingungen der μ_2 -verbrückten Wasserstoffatome des $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexes (ν_{4-6} Abbildung 22, Tabelle 5) eindeutig einer Bande bei 1463 cm^{-1} im Raman-Spektrum zugeordnet werden, die auch für die berechneten Banden bei 1490 cm^{-1} und 1502 cm^{-1} zutrifft (vgl. $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$: 1448 cm^{-1} ; Abbildung S15), $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$: 1460 cm^{-1} (Abbildung S16).

Im entsprechenden IR-Spektrum können die μ_2 -verbrückten Rh-H-Schwingungen (ν_{4-6}) nur vorläufig zugeordnet werden und sind aufgrund der Überlagerung von Schwingungen des Ligandenrückgrats nicht eindeutig.

Im deuterierten Komplex sind die μ_2 -Rh-D-Schwingungen ν_{4-6} bei 1068 cm^{-1} (Raman) und 1025 cm^{-1} (IR) zu finden. Die starke H/D-Verschiebung von 395 cm^{-1} (Raman) stimmt mit den Berechnungen überein (Tabellen 5-6). Aufgrund von Überlagerungen durch Schwingungen mit denen des Ligandenrückgrats, kann ν_{10} (μ_3 -verbrückendes Hydrid) nur vorläufig bei den Wellenzahlen von 1120 cm^{-1} (Raman) und 1110 cm^{-1} (IR) zugeordnet werden. Die deuterierte Verbindung hat für diese Schwingung eine Verschiebung zu 805 cm^{-1} (Raman) bzw. 788 cm^{-1} (IR) (Tabellen 5-6).

Neben den zuvor diskutierten Rh-X-Streckschwingungen des Rh_3H_7 -Grundgerüsts, ist eine stark Raman-aktive *Deformationsschwingung* bei 738 cm^{-1} zu finden ($\nu_{\text{calc.}} = 713\text{ (E)}$ und $702\text{ (A)}\text{ cm}^{-1}$), die sich bei der deuterierten Verbindung ($\nu_{\text{calc.}} = 516\text{ (E)}$ und $506\text{ (A)}\text{ cm}^{-1}$) zu 527 cm^{-1} verschiebt (Abbildung 23).

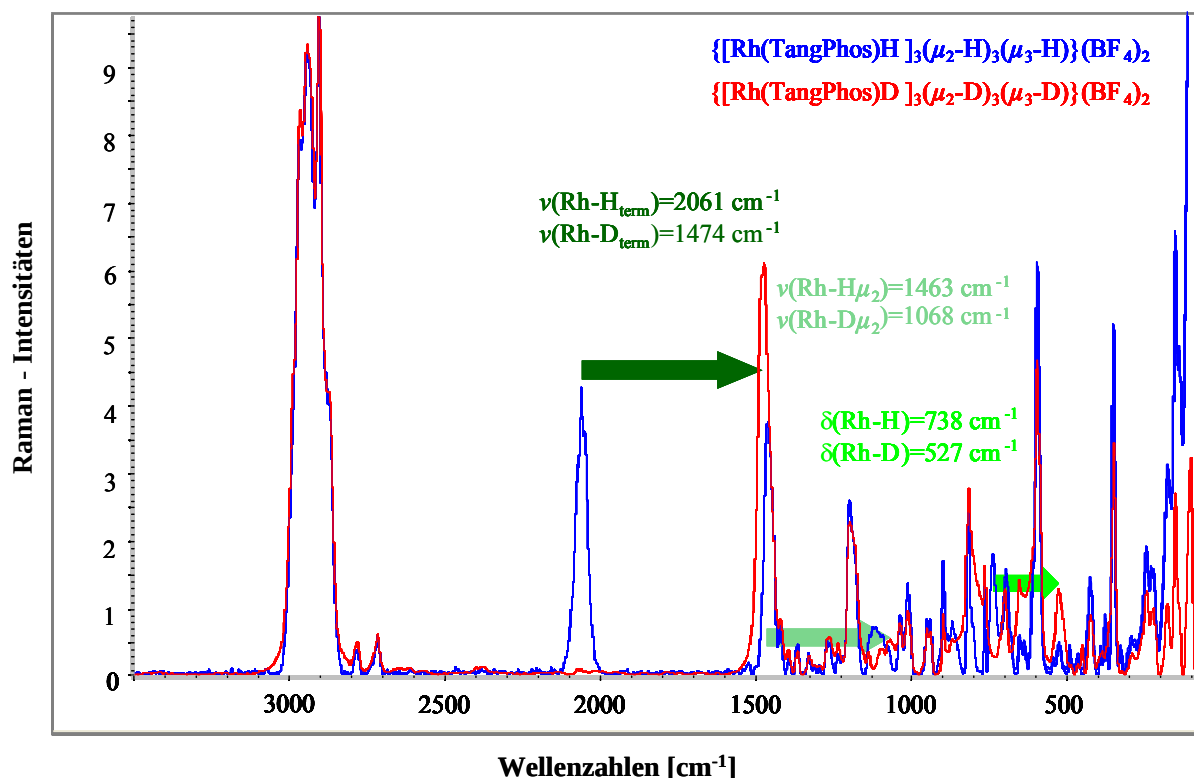


Abbildung 23: Raman-Spektren vom 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (blau) und 7-Deuterid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ (rot). Die Isotopenverschiebung ist durch die grünen Pfeile markiert. Eine Isotopenverschiebung der stark Raman-aktiven Deformationsschwingung ist die Verschiebung von 738 auf 527 cm^{-1} .

Diese starke H/D-Verschiebung von 211 cm^{-1} ist deutlich sichtbar im Fingerprint-Bereich der Raman-Spektren und ist letztendlich ein deutliches Charakteristikum für die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit Bisphosphan-Liganden.

Zusammenfassend war die Kombination aus Experiment und Theorie erforderlich, um die Struktur des $\text{P}_6\text{Rh}_3\text{X}_7$ -Grundgerüsts ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) im kationischen Komplex des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}^{2+}$ schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren.

Strukturell ist das, über drei asymmetrische Rh-X··Rh-Wasserstoffbindungen mit zwei deutlich unterschiedlichen Rh-X··Rh-Bindungslängen im oktaedrisch verzerrten Rh-Zentrum untersucht worden. Es liegt ein stark verzerrter sechsgliedriger Rh_3H_3 -Ring in Sesselkonformation vor, der zusätzlich unter Aufrechterhaltung der C_3 -Symmetrie über ein μ_3 -koordinierendes-X-Atom überdacht ist.

Die Schwingungsfrequenzen der terminalen-, μ_2 - und μ_3 -verbrückenden X^- des Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{''Me-Tangphos''})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ konnten berechnet und experimentell durch Raman- und IR-Spektroskopie für die $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ -Spezies bestimmt werden. Die Untersuchung der Grundschnwingungen, die nur dominante Rh-X-Streckschnwingungen beschreiben, belegen zehn verschiedene Schnwingungen, die fast alle komplett ungekoppelt und in gut separierten Bereichen zu beobachten sind: (i) ca. 2060 cm^{-1} für die terminalen Rh-X-Bindungen, (ii) ca. 1500 cm^{-1} für die verbrückten Rh- μ_2 -X-Bindungen und (iii) 1150 cm^{-1} für die dreifach-koodinierte Rh- μ_3 -X-Bindung. Interessanterweise ist eine zweite Region aufgrund der starken Asymmetrie in der Rh- μ_2 -X-Bindung entlang der Rh-X··Rh-Einheit bei ungefähr $1050\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Dieser Bereich beschreibt vermutlich nur die Rh··X-Bindungsschnwingung, weil die Region um 1500 cm^{-1} die beste ist, die die dominante Rh-X-Streckschnwingung beschreibt. Die Banden in den gemessenen IR/Raman-Spektren konnten mit Hilfe des Vergleichs der analogen deuterierten Verbindung und den berechneten Frequenzen zugeordnet werden.

Der Fakt, dass die Raman-aktive Frequenz ν_3 in einem Bereich einer charakteristischen Gruppenfrequenz liegt, zusammen mit der beschriebenen H/D-Verschiebung, macht speziell diese Grundschnwingung zu einem guten Indikator für einen erfolgreichen H/D Austausch und belegt das Vorhandensein eines Rh_3H_7 -Grundgerüstes zusätzlich zu entsprechenden NMR-Studien bzw., wenn sich aus der Röntgenkristallstrukturanalyse die H-Atome nicht lokalisieren lassen.

Besonders für den letzteren Fall stellt die Raman-Spektroskopie in Kombination mit Berechnungen ein geeignetes Hilfsmittel für die Identifikation von Komplexen, die einen Rh_3H_7 -Kern enthalten, dar.

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die bisher angewendete und gebräuchlichere IR-Spektroskopie für die Charakterisierung von terminalen Hydriden in Rhodium-Komplexen weniger geeignet ist als die Raman-Spektroskopie, u. a. belegt durch die geringeren Intensitäten für die Rh- $\text{H}_{\text{terminal}}$ -Streckschnwingung.

3.1.3 Umwandlung der 7-Hydrid-Dreikernspezies in die Chlor-6-Hydrid-Dreikernspezies

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die Hydride durch andere Anionen auszutauschen. Dazu wurde eine gesättigte NaCl-Lösung mit CD_2Cl_2 als Lösungsmittel hergestellt. CD_2Cl_2 wurde gewählt, weil hier keine Gleichgewichte (Hydrid-Dreikernkomplex versus Solvenskomplex) wie in koordinierenden Lösungsmitteln vorliegen und die Verbindung somit stabil bleibt.

Kristalle des Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ sind in einer gesättigten NaCl- CD_2Cl_2 -Lösung gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur für 2 h gerührt worden. Im dazugehörigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 24) zeigt sich, dass der bereits in dieser Arbeit beschriebene Chlor-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ (Abbildung 9) zu etwa 15 % gebildet wird.

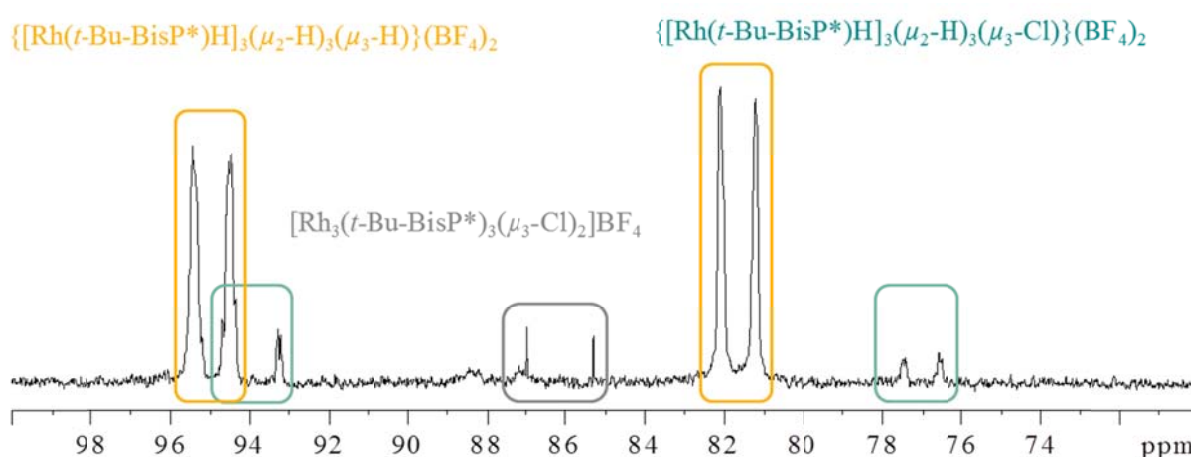
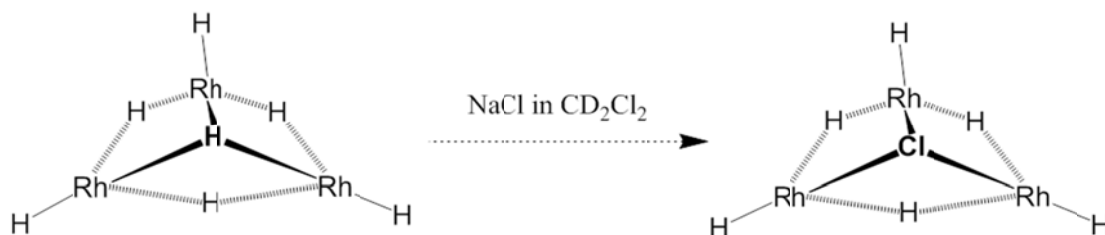


Abbildung 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in einer NaCl-gesättigten CD_2Cl_2 -Lösung gelösten Kristalle des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (orange).

Wie in Schema 5 dargestellt, ist es also möglich, die μ_3 -verbrückende Position im Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplex durch ein anderes Anion, in diesem Fall einem Chlorid, auszutauschen. Dabei ist der Austausch jedoch nicht quantitativ. Die terminalen bzw. die μ_2 -verbrückenden Hydride sind dagegen offenbar nicht austauschbar.



Schema 5: Austausch der μ_3 -verbrückenden Position im Hydrid-Dreikernkomplex durch ein Chlorid.

Löst man hingegen die Kristalle des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 ohne Zusätze von NaCl, so bleibt die Verbindung über mehrere Tage stabil.

Die Wahl des Salzes NaCl wurde ganz bewusst getroffen, weil bereits einige Rh-Verbindungen mit Chlor-Koordination charakterisiert sind.^[39d]

Der Versuch eines Anionenaustausches durch ein Methanolat-Anion CH_3O^- , welches durch eine Base wie NEt_3 in situ generiert wird, erfolgte nicht. Es bildet sich stattdessen eine neue Spezies die in Kapitel 5 ausführlich beschrieben wird.

3.2 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe

Die in dieser Arbeit oben beschriebenen und charakterisierten 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ wurden in Hinblick auf ihre *Bildung* aber auch ihre Rolle im Mechanismus komplexkatalysierter Reaktionen näher untersucht.

Aus den kationischen Diolefinkomplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ erhält man durch Abhydrieren des Diolefins COD oder NBD in polaren Lösungsmitteln wie CH_3OH zunächst die Solvenskomplexe. Nach einiger Zeit unter Wasserstoff lassen sich für die Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP*, Me-DuPhos, Me-BPE und Et-BPE schließlich neben den Solvenskomplexen die 7-Hydrid-Dreikernspezies nachweisen.

Löst man andererseits die Kristalle der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ in CH_3OH unter Argon, bilden sich reversibel die entsprechenden Solvenskomplexe zurück. Für den Liganden *t*-Bu-BisP* ist dies stellvertretend durch NMR-spektroskopische Langzeit-Untersuchungen beispielhaft dargestellt (Abbildung S17).

Röntgenkristallstrukturanalysen ergeben, wie bereits oben beschrieben, als Molekülstruktur für das Kation drei in einer Ebene angeordnete Rhodium(III)-Zentren, die über die Kanten drei μ_2 -verbrückte sowie ein μ_3 -verbrückendes Hydrid enthalten. Zusätzlich befindet sich an jedem Rhodium ein terminales Hydrid. Sie sind damit strukturell ähnlich gebaut wie die seit langem bekannten, in der Einleitung vorgestellten Rh(I)-Dreikernkomplexe die als μ_3 -verbrückende Liganden Methoxy- bzw. Hydroxygruppen^[39a-c,40a] aber auch Halogenide enthalten können.^[39d] Diese entstehen, wenn entsprechende Solvenskomplexe mit einer Base bzw. dem μ_3 -verbrückenden Anion versetzt werden. Die Funktion der Base ist dabei letztendlich nur die Generierung eines CH_3O^- Anion aus CH_3OH .

Vorstellbare Intermediate bei der Bildung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe aus dem jeweiligen Solvenskomplex sind die bereits in der Einleitung beschriebenen Solvens-Dihydrid-Komplexe, die für BisP*-Liganden bereits charakterisiert werden konnten.^[14a-e,h]

3.2.1 Charakterisierung weiterer Solvens-Dihydrid Spezies $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$

Im Falle des Liganden *t*-Bu-BisP* liegt also sowohl die Charakterisierung dieser mononuklearen Hydrid-Spezies, als auch die des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes vor.^[43] Daher liegt die Vermutung nahe, dass der Solvens-Dihydrid-Komplex die „monomere“ Rh(III)-Hydrid-Baueinheit zur Bildung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe ist.

Da vom Tangphos der sich aus dem Solvenskomplex bildende 7-Hydrid-Dreikernkomplex ebenfalls bekannt ist, lag es nahe, auch für diesen Liganden die Bildung eines Solvens-Dihydrid-Komplexes zu untersuchen. Dies erfolgte, indem der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ generiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und die Lösung bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Wie die NMR Spektren in Abbildung 25 belegen, lassen sich für den Tangphos-Liganden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls erstmals Solvens-Dihydride nachweisen.^[57]

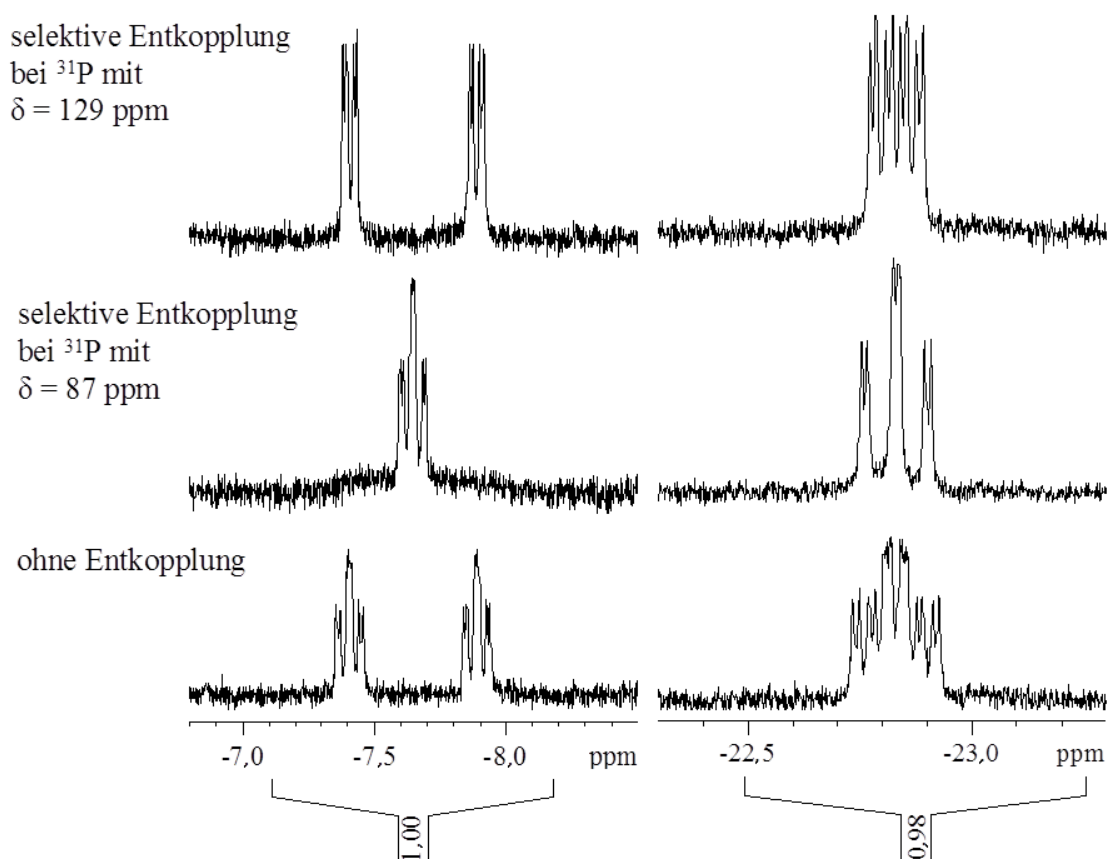
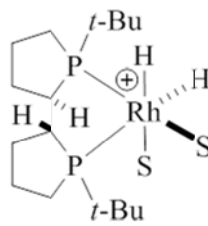


Abbildung 25: Form der Hydridsignale des Tangphos-Solvens-Dihydrid-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CD}_3\text{OD})_2\text{H}_2]\text{BF}_4$, mit und ohne Entkopplung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz.

In Tabelle 7 sind die für das Spin-System charakteristischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 7: Details des ^1H -NMR Spinsystems für den Tangphos-Solvens-Dihydrid-Komplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CD}_3\text{OD})_2\text{H}_2]\text{BF}_4$ ($\text{S} = \text{CD}_3\text{OD}$).

Details des ^1H -Spinsystem		
$\delta\text{H}^{\text{trans}}$	-7,65 ppm	
$\delta\text{H}^{\text{cis}}$	-22,8 ppm	
$^2J(\text{H}^{\text{trans}}, \text{H}^{\text{cis}})$	5,24 Hz	
$^1J(\text{H}^{\text{trans}}, \text{Rh})$	15,4 Hz	
$^1J(\text{H}^{\text{cis}}, \text{Rh})$	27,2 Hz	
$^2J(\text{H}^{\text{trans}}, \text{P}^{\text{trans}})$	191,7 Hz	
$^2J(\text{H}^{\text{trans}}, \text{P}^{\text{cis}})$	27,1 Hz	
$^2J(\text{H}^{\text{cis}}, \text{P}^{\text{cis}})$	15,95 Hz	
$^2J(\text{H}^{\text{cis}}, \text{P}^{\text{trans}})$	14,2 Hz	

Aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung S18) lässt sich ein Verhältnis Tangphos-Solvens-Dihydrid- zum Solvenskomplex von 4:96 bestimmen. Wegen der geringen Gesamtkonzentration an Solvens-Dihydrid-Spezies war es nicht möglich Isomere, wie beim *t*-Bu-BisP* beschrieben,^[14b] näher zu charakterisieren. Im Falle des *t*-Bu-BisP* beträgt das Verhältnis aller isomeren Solvens-Dihydride zum Solvenskomplex dagegen 20:80.^[14a,b,h]

Auch im Falle des Me-BPE lässt sich eine Solvens-Dihydrid-Spezies nachweisen^[57] (Abbildung 26). Die chemischen Verschiebungen der Hydridsignale ist bei -6,9 und -22,6 ppm. Eine vollständige Charakterisierung inklusive des Verhältnisses zum Solvenskomplex sowie aller Kopplungskonstanten ist jedoch nicht möglich, weil die Phosphorsignale durch den Solvenskomplex zum Teil überlagert werden und damit die Entkopplungsversuche scheiterten.

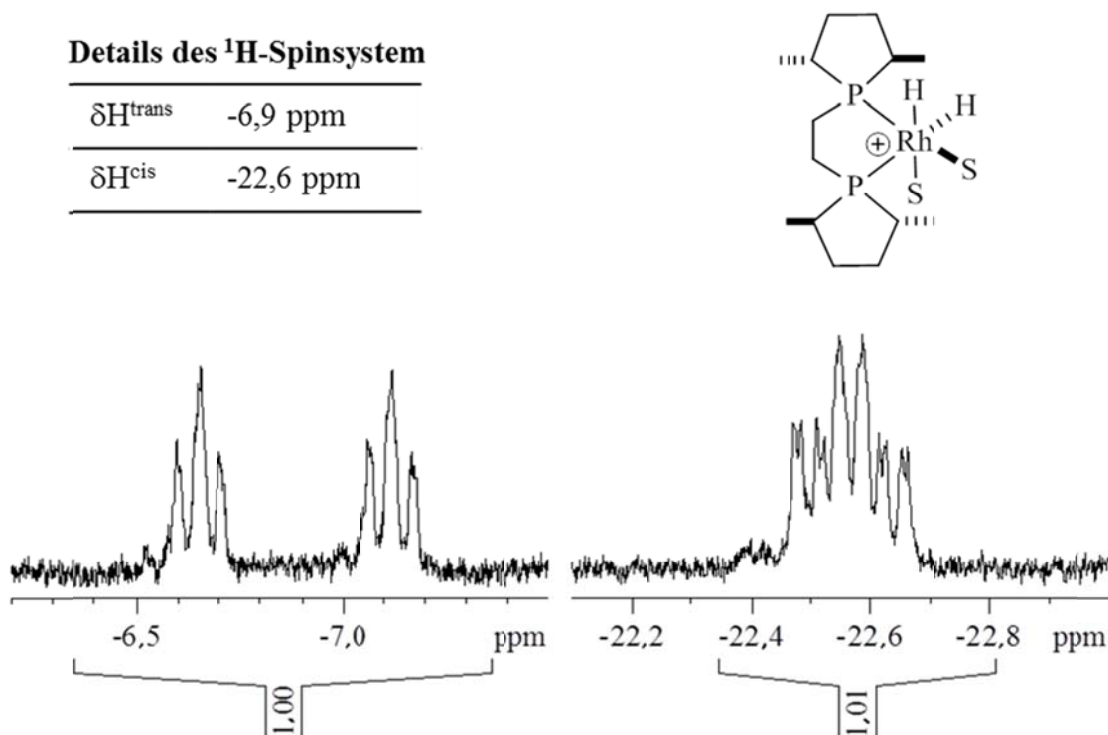


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum des Hydridbereiches einer Lösung aus dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff-Atmosphäre bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Charakterisierung des ^1H -NMR-Spinsystems des Solvens-Dihydrid-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}_2(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$.

Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem Liganden *t*-Bu-BisP* auch das Tangphos und Me-BPE bei tiefen Temperaturen (ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$) monomere Rh(III)-Solvens-Dihydrid Spezies aus dem jeweiligen Solvenskomplex unter Wasserstoff bilden.

Dabei lassen sich diese Solvens-Dihydride in Analogie zu Referenz [14a-e,h] ausschließlich neben den Solvenskomplexen detektieren, wenn das Diolefin im Präkatalysator bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abhydriert und die Lösung im NMR-Röhrchen *sofort* auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wird. Wird hingegen die Lösung bzw. der jeweilige Solvenskomplex bei Raumtemperatur generiert und unter Wasserstoff *langsam* (einige Minuten) auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, so können im Falle des *t*-Bu-BisP* (Abbildung 27), sowie des Me-BPE (Abbildung 28) zusätzlich die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe beobachtet werden.^[i] Unter genannten Bedingungen liegen also Solvenskomplex, Solvens-Dihydrid- und 7-Hydrid-Dreikernkomplex zeitgleich nebeneinander vor.

^[i] Die analoge Detektion beider Hydrid-Spezies für den Liganden Tangphos ist trotz mehrerer Versuche bisher nicht möglich. Entweder konnten nur die Solvens-Dihydrid-Spezies neben dem Solvenskomplex oder zu einem späteren Zeitpunkt in der identischen Probe nur noch die 7-Hydrid-Dreikern Spezies neben dem Solvenskomplex detektiert werden.

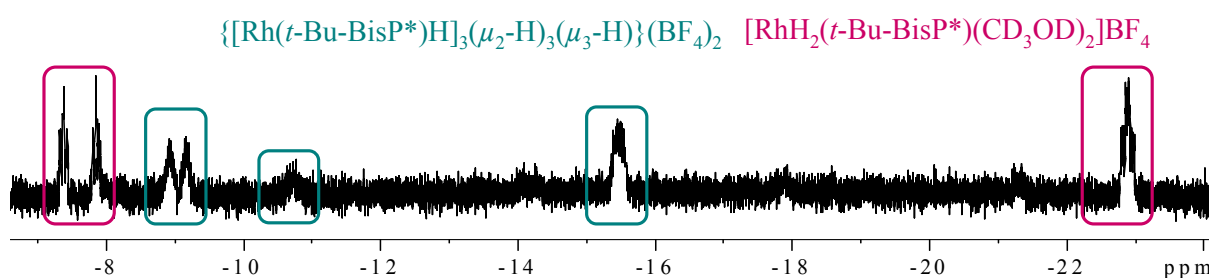


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum nach der Hydrierung des $[\text{Rh}(\text{t-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde dann langsam auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und es wurden die beiden Komplexe $[\text{Rh}(\text{t-Bu-BisP}^*)\text{H}_2(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (magenta) und $\{\text{Rh}(\text{t-Bu-BisP}^*)\text{H}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (grün) zur gleichen Zeit detektiert.

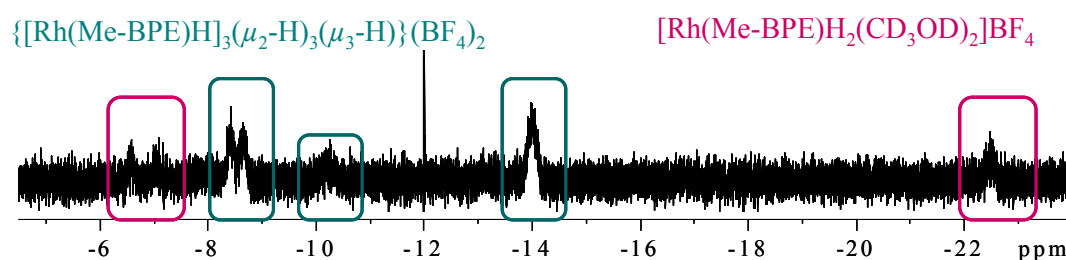


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum nach der Hydrierung des $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde dann langsam auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und es wurden die beiden Komplexe $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}_2(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (magenta) und $\{\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (grün) zur gleichen Zeit detektiert.

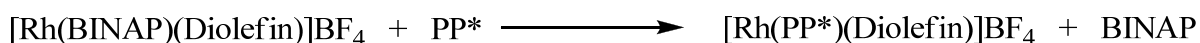
Zusammenfassend können im Rahmen dieser Arbeit bei sehr tiefen Temperaturen von -80 bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$ zwei neue Solvens-Dihydrid-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ für die Liganden Tangphos und Me-BPE erstmals charakterisiert werden. Zudem zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass Solvens-, Solvens-Dihydrid- und 7-Hydrid-Dreikernkomplex mit den Liganden *t*-Bu-BisP* und Me-BPE zeitgleich nebeneinander detektiert werden können, während sich der 7-Hydrid-Dreikernkomplex bildet.

3.2.2 Charakterisierung von 5-Hydrid-Zweikernkomplexen $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$

Die bisher mit den Bisphosphanen *t*-Bu-BisP*, Tangphos, Me-BPE, Et-BPE und Me-DuPHOS charakterisierten 7-Hydrid-Dreikernkomplexe enthalten *elektronenreiche* Liganden, möglicherweise eine Voraussetzung zur Bildung solcher Komplexe.

In der Literatur sind kürzlich elektronische Eigenschaften kationischer Rhodium-Komplexe mit den chemischen Verschiebungen des Rhodiums und der thermodynamischen Stabilität der jeweiligen Diolefinkomplexe korreliert worden.^[78] Stellt man den Zusammenhang graphisch dar, so wird deutlich, dass sich nach der Korrelation der chemischen Verschiebung und der Standardreaktionsenthalpie bei den in Referenz [78] verwendeten Liganden ein Trend beruhend auf der Basizität der Liganden abzeichnet. Die COD-Präkatalysatoren mit Liganden wie dem Me-BPE oder auch dem Me-DuPHOS sind dort mit relativ kleinen Rhodium-Verschiebungen von -503 und -460 ppm aufgeführt.

Daraufhin sind gezielt zwei weitere im Vergleich elektronenärmere Liganden, DCPE und DCPB ausgewählt worden, da beispielsweise die chemische Verschiebung des $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ im ^{103}Rh -NMR mit -356 ppm eine größere ist. Darüber hinaus sind Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität der entsprechenden Diolefinkomplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ auf der Basis der in Referenz [78] beschriebenen Ligandenaustauschreaktion (Schema 6) durchgeführt worden. Bisher noch nicht publizierte chemische Verschiebungen im ^{103}Rh -NMR wurden zuvor experimentell bestimmt (Tabelle 8).



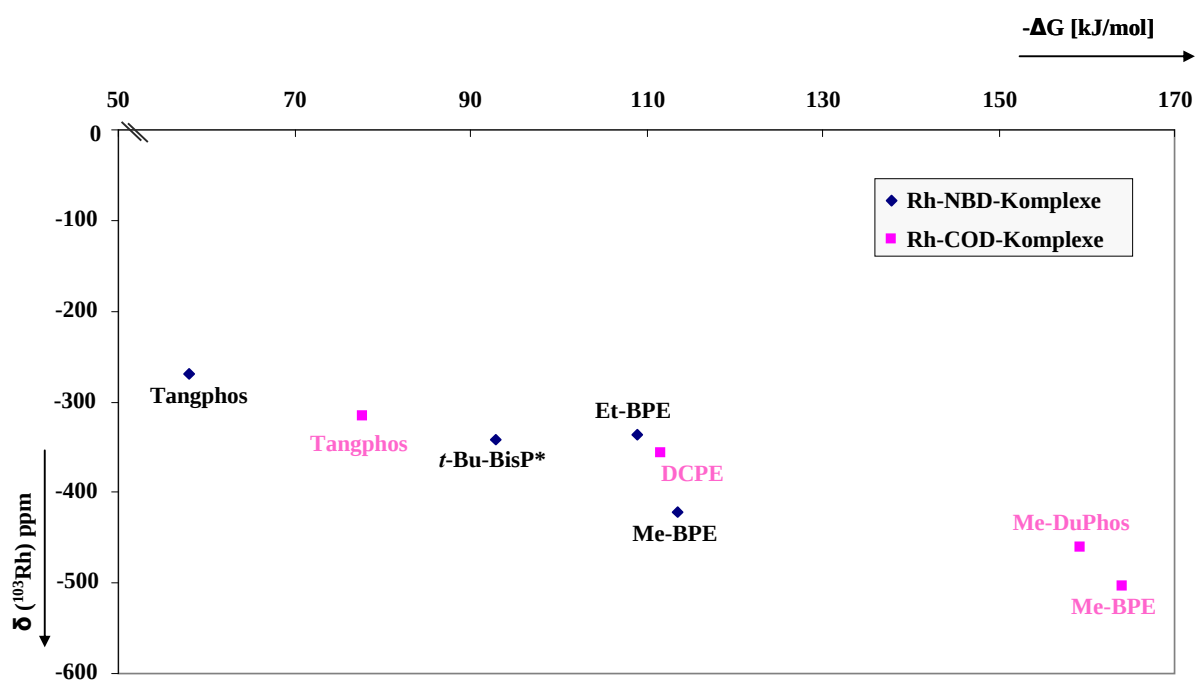
Schema 6: Ligandenaustauschreaktion zur Berechnung der thermodynamischen Stabilität der Diolefinkomplexe.

In Tabelle 8 sind die von uns berechneten Standardreaktionsenthalpien für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diolefinkomplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ und die entsprechenden ^{103}Rh -NMR-Werte gegenübergestellt.^[i] Werden diese Werte nun graphisch korreliert (Abbildung 29), so trifft die Korrelation im Falle des Liganden Tangphos ($[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})]\text{BF}_4$, (magenta) jedoch nicht zu, weil dieser deutlich basischer ist als das DCPE und deshalb nach Referenz [78] eher im Bereich der Liganden Me-BPE oder Me-Duphos liegen sollte (analog für die NBD-Komplexe).

^[i] Die Abschätzung von Komplexstabilitäten erfolgte auf Basis isodesmischer Austauschreaktionen als freie Reaktionsenthalpien mittels DFT-Berechnungen mit dem B3PW91-Funktional und den Basissätzen 6-31G(d,p) für alle Nichtmetallatome und LANL2DZ für Rhodium.

Tabelle 8: Die berechneten Standardreaktionsenthalpien der Diolefinkomplexe^[i] und deren ¹⁰³Rh-Werte.

[Rh(PP*)(NBD)]BF ₄	-ΔG°	δ (¹⁰³ Rh) [ppm]	[Rh(PP*)(COD)]BF ₄	-ΔG°	δ (¹⁰³ Rh) [ppm]
Tangphos	58,1	-269	Tangphos	77,7	-315
DCPE	78,1	-	DCPE	111,6	-356
<i>t</i> -Bu-BisP*	92,8	-342	<i>t</i> -Bu-BisP*	105,3	-
Me-DuPHOS	106,6	-	Me-DuPHOS	159,2	-460 ^[78]
Et-BPE	109,0	-337	Et-BPE	-	-451
Me-BPE	113,6	-422	Me-BPE	164,1	-503 ^[78]

**Abbildung 29:** Graphische Darstellung der Standardreaktionsenthalpien als Funktion der entsprechenden ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebung für die Diolefinkomplexe [Rh(PP*)(NBD)]BF₄ (schwarz) und [Rh(PP*)(COD)]BF₄ (magenta).

Trotzdem sollten die von der Basizität geringer einzuschätzenden Liganden DCPE und DCPB auf die Bildung analoger Hydridspezies hin untersucht werden und es zeigt sich, dass im Falle des DCPE nach dem Abhydrieren des Diolefins zunächst nur der Solvenskomplex gebildet wird.

^[i] Es sind alle COD-Komplexe stabiler als die entsprechenden NBD-Komplexe, was im Widerspruch zu unseren publizierten Ergebnissen steht, wenngleich sich die Liganden unterscheiden.

Bleibt der DCPE-Solvenskomplex jedoch weiterhin einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt, bilden sich, nach dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 30), keine für den 7-Hydrid-Dreikernkomplex charakteristischen zwei Dubletts, sondern nur ein bisher unbekanntes Dublett aus. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde und dem bisher unbekannten Dublett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zuzuordnen ist (Abbildung 30 unten).

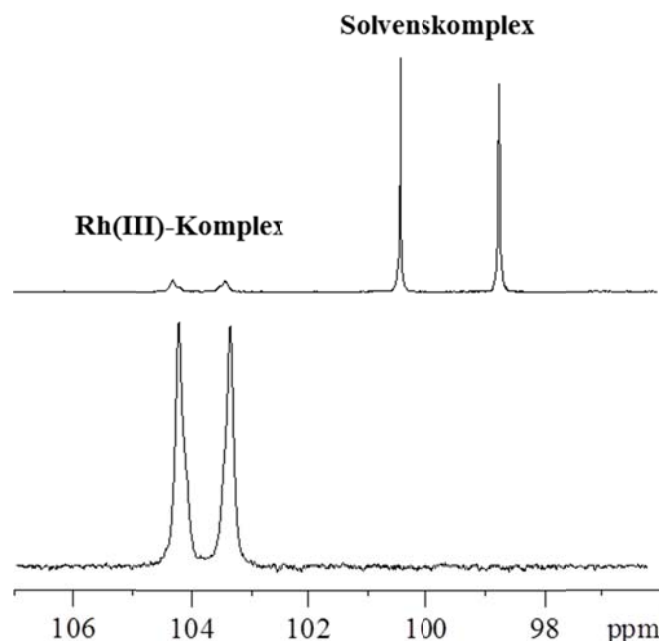


Abbildung 30: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff-Atmosphäre nach der zuvor bestimmten Abhydrierzeit des Diolefins (Tabelle 2) und des wieder in CD_3OD aufgelösten Niederschlags (unten).

Durch Umkristallisation aus CH_3OH konnten Einkristalle isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abbildung 31 dargestellt.

Es handelt sich um einen kationischen Rh(III)-5-Hydrid-Zweikernkomplex.^[57] Die Zuordnung der 5 Hydride, die alle aus der Elektronendichte gefunden werden konnten, bestätigt das ^1H -NMR-Spektrum im Hydridbereich (Abbildung 32). Das Verhältnis der Signale der hochfeldverschobenen μ_2 -verbrückenden Hydride zu den beiden terminalen Hydriden ist 3:2.

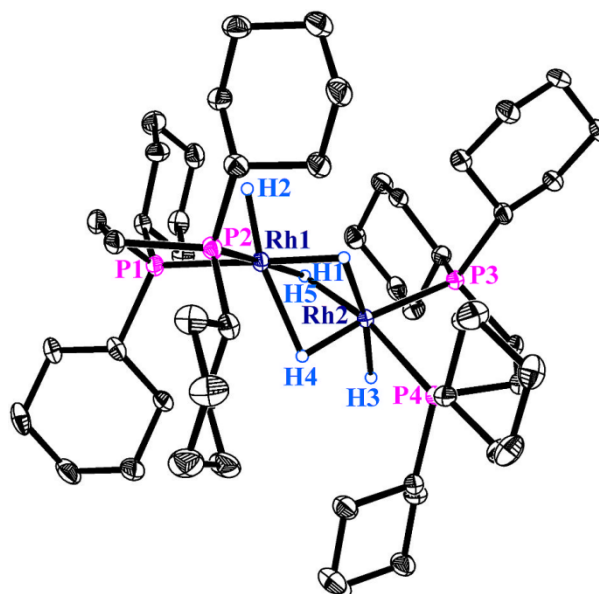


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung des Kations $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}^+$ des DCPE-Rhodium-Hydrid-Zweikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle S2 zusammengefasst.

Auffällig ist jedoch, dass zwei der μ_2 -verbrückenden Hydride im ^1H -NMR chemisch äquivalent sind, während das dritte einzeln zu detektieren ist.

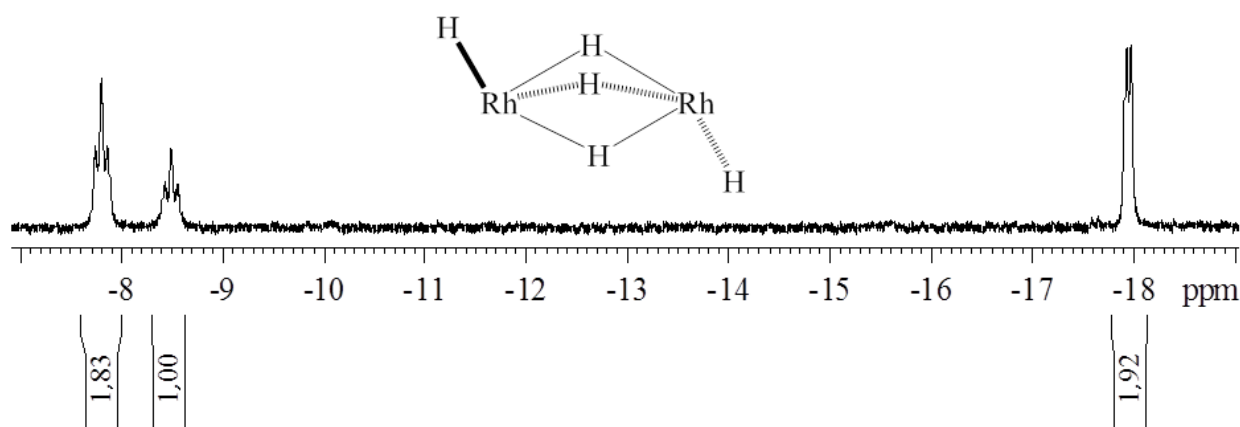


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum des Hydridbereiches der in CD_3OH (unvollständig deuteriertes Methanol, aufgrund des nahezu kompletten H/D-Austausches bei vollständig deuteriertem CD_3OD) aufgelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ bei -90°C .

Betrachtet man die Molekülstruktur der Rhodium-Hydrid-Phosphor-Einheit (Abbildung 31), so ist zu erkennen, dass im oktaedrischen Rh(III)-Komplex zwei der μ_2 -verbrückenden Hydride jeweils *trans* zu den Phosphoratomen angeordnet sind. Dabei ist das H5 (Abbildung 31) in zwei *trans*-Anordnungen eingebunden (zu P2 und P4) und damit der chemischen Verschiebung -8,5 ppm zuzuordnen. Die beiden anderen chemisch äquivalenten μ_2 -verbrückenden Hydride (H1 und H4) entsprechen dann dem Hydridsignal bei -7,8 ppm (Abbildung 32).

Löst man die Kristalle des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ in CD_3OD , so beobachtet man NMR-spektroskopisch über die Zeit, dass der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]^+$ "Anion" ausgebildet wird (Abbildung 33). Der 5-Hydrid-Zweikernkomplex hat bezogen auf zwei Rhodiumatome nur ein BF_4 -Anion, während im Solvenskomplex ein BF_4 -Anion pro Rhodium ist. Stöchiometrisch betrachtet, muss sich der Solvenskomplex also im Anion unterscheiden. Am wahrscheinlichsten ist, dass das zweite notwendige Anion aus dem Lösungsmittel stammt und der Komplex dann als $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{OMe}$ existent ist. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{OMe}$ und $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ sind jedoch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht unterscheidbar und treten daher wie in Abbildung 33 als ein einziges Dublett auf.

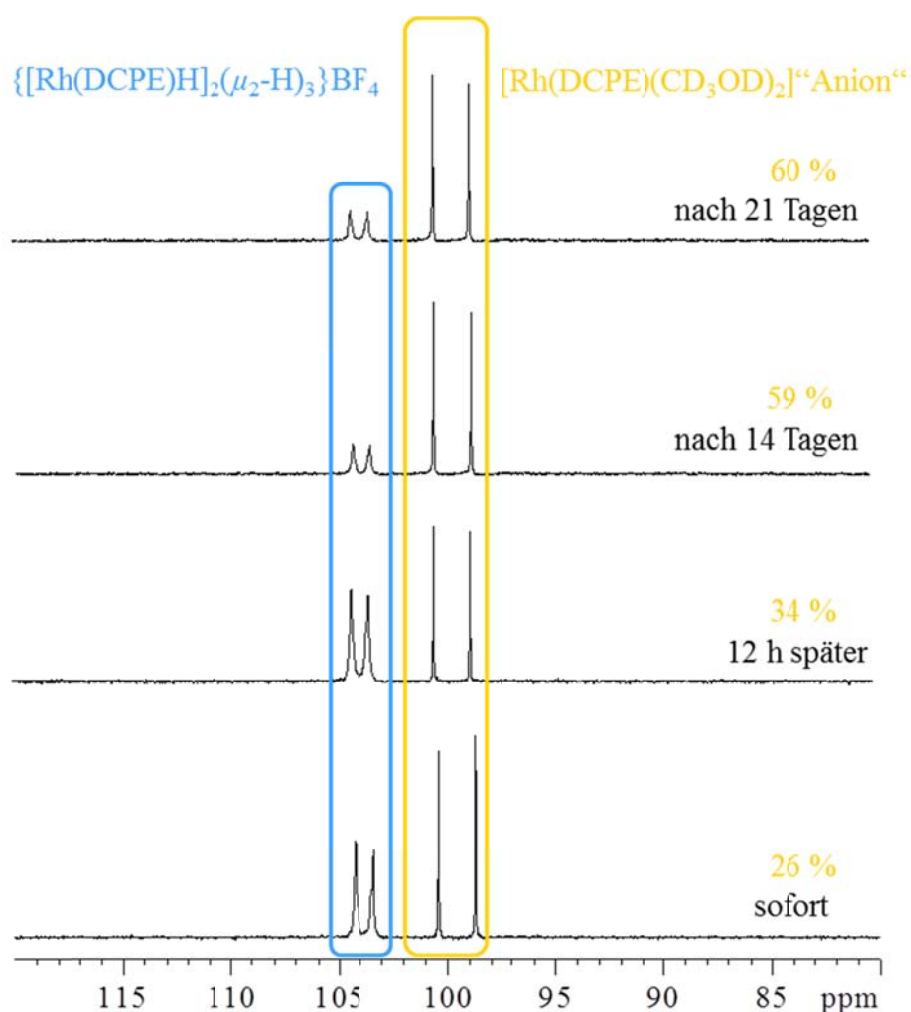


Abbildung 33: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der in CD_3OD gelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ unter einer Argon-Atmosphäre über einen Zeitraum von 21 Tagen.

Eine analoge Charakterisierung eines Rhodium 5-Hydrid-Zweikernkomplexes gelang auch für den Liganden DCPB (NMR-spektroskopische Charakterisierung: Abbildung S19-S20).^[57] Die aus der Röntgenkristallstrukturanalyse resultierende Molekülstruktur des $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ ist in Abbildung 34 dargestellt. In Tabelle S2 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Die Rh-H-Abstände sind kritisch zu betrachten,^[i] aber für die μ_2 -verbrückenden Hydride durchaus im erwarteten Bereich für beide 5-Hydrid-Zweikernkomplexe mit den Liganden DCPE und DCPB, wie auch die terminalen Hydride für den DCPE-5-Hydrid-Zweikernkomplex. Die Rh-Rh-Abstände liegen für beide Komplexe um 2,5 Å und sind damit sehr kurz.

^[i] Die Fehler in den Abstandsdaten sind wesentlich größer.

Der P-Rh-P-Winkel unterscheidet sich wie erwartet auf Grund des Liganden, da es sich beim DCPE um einen 5-Chelat-Ring und beim DCPB um einen 7-Chelat-Ring im Komplex handelt.

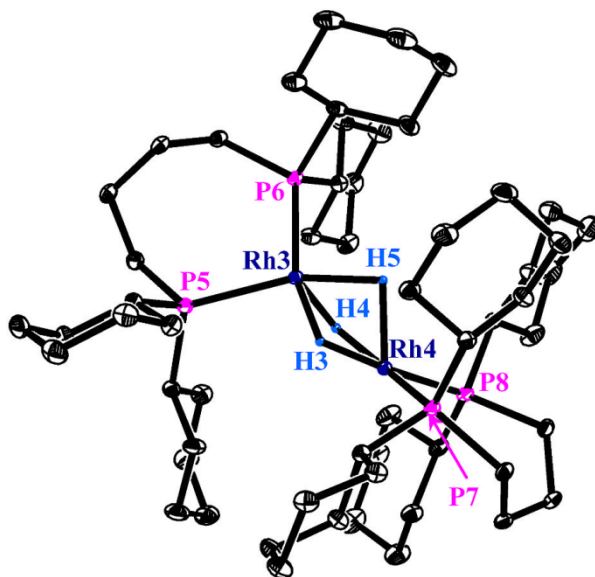


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung des Kations $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}^+$ des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Anhand der Elektronendichte konnten nur die μ_2 -verbrückenden Hydride lokalisiert werden. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle S2 zusammengestellt.

Für das Me-BPE konnte gezeigt werden (Abbildung 28), dass unter bestimmten Bedingungen Solvens-, Solvens-Dihydrid und 7-Hydrid-Dreikernkomplex nebeneinander vorliegen können.^[57] Verändert man geringfügig die Temperatur, sowohl während des Abhydrierens des Diolefins (von -20 °C auf Raumtemperatur) als auch während der Tieftemperatur-NMR-Messung (von -90 °C auf -75 °C), so ist es möglich, zeitgleich *zusätzlich* den Hydrid-Zweikernkomplex NMR-spektroskopisch zu belegen (Abbildung 35). Zudem konnte man anhand der Verhältnisse beobachten, dass bei derselben Probe und bei konstanter Temperatur (-75 °C) die Konzentration an Solvens-Dihydrid Komplex über die Zeit abnimmt, während die Konzentration des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes sowie des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes entsprechend zunimmt (Abbildung S21). Da keinerlei weitere Produkte beobachtet werden und das einzige bei Raumtemperatur stabile Endprodukt neben dem Solvenskomplex der isolierbare 7-Hydrid-Dreikernkomplex ist, sind also offenbar sowohl der Solvens-Dihydrid- als auch der 5-Hydrid-Zweikernkomplex *Intermediate* bei der Bildung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe.

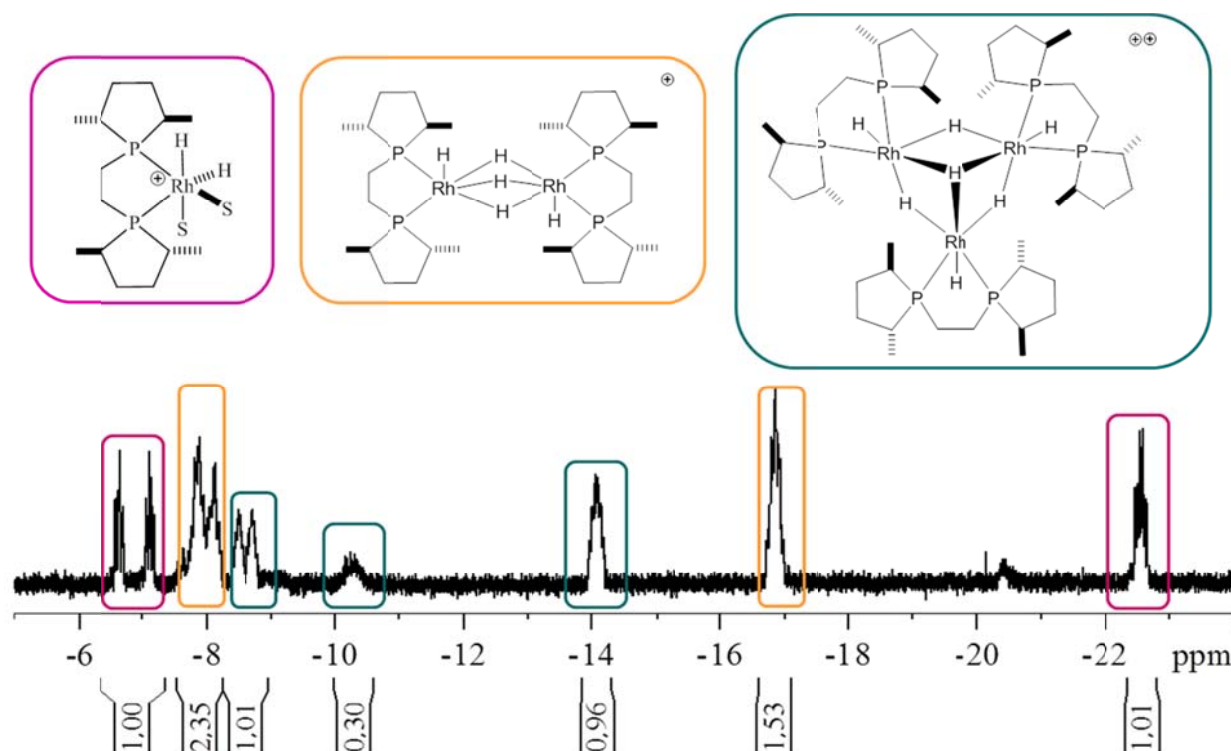
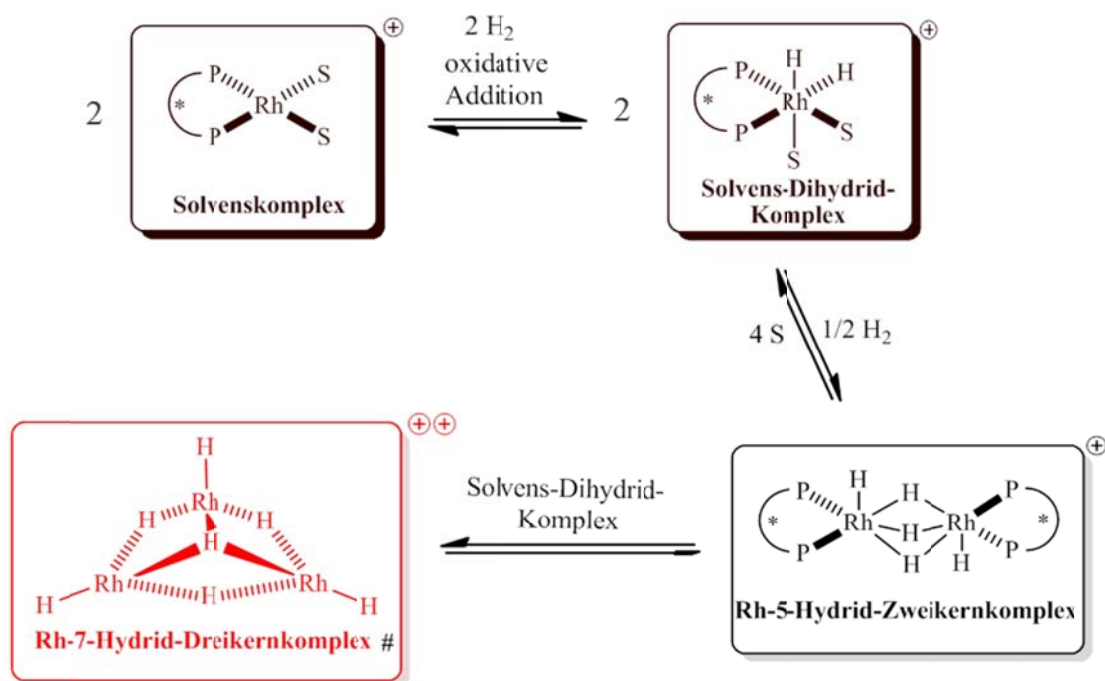


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum (Hydridbereich) einer Lösung des Me-BPE-Solvenskomplexes unter Wasserstoff-Atmosphäre bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_3OD . Das NMR-Spektrum zeigt neben diesem die Hydridsignale von drei verschiedenen Hydrid-Spezies zur gleichen Zeit, dem Me-BPE-Solvens-Dihydrid Komplex (magenta), dem Me-BPE-5-Hydrid-Zweikernkomplex (orange) und dem Me-BPE-7-Hydrid-Dreikernkomplex (grün).

Zusammenfassend konnten drei neuartige 5-Hydrid-Zweikernkomplexe über Röntgenkristallstrukturanalyse und / oder NMR-Spektroskopie des allgemeinen Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ für die Liganden DCPE, DCPB und Me-BPE charakterisiert werden. Zudem konnte erstmalig am Beispiel des Liganden Me-BPE gezeigt werden, dass neben dem Solvenskomplex unter Wasserstoff-Atmosphäre bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ der monomere Solvens-Dihydrid-, der 5-Hydrid-Zweikern- und der 7-Hydrid-Dreikernkomplex zur gleichen Zeit detektiert werden können.

3.2.3 Reversible Bildungssequenz der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe

Aus den experimentellen Befunden lässt sich die in Schema 7 allgemein dargestellte reversible Reaktionssequenz zur Bildung der 7-Hydrid-Dreikernspezies ableiten.^[57] Ausgehend von kationischen Diolefinkomplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ entsteht durch Abhydrieren des Diolefins zunächst der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$. Aus diesem kann man bei tiefen Temperaturen unter H_2 den prinzipiell bekannten Solvens-Dihydridkomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ erhalten.



Schema 7: Bildungssequenz für die Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ in CH_3OH unter Wasserstoff-Atmosphäre.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Bisphosphan-Liganden PP^* an den Rhodiumatomen beim 7-Hydrid-Dreikernkomplex im Schema weggelassen.

Dimerisieren nun zwei Solvens-Dihydrid-Komplexe unter Wasserstoff-Atmosphäre unter formaler Abspaltung eines HBF_4 -Moleküls, so entsteht eine Rh(III)-Hydrid-Zweikern-Spezies $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ mit 5 Hydriden, die für die Liganden DCPE, DCPB sowie Me-BPE durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bzw. NMR-Spektroskopie erstmals in dieser Arbeit belegt werden konnte.

Die Addition eines weiteren Solvens-Dihydrid-Komplexes führt schließlich zu dem bei Raumtemperatur stabilen Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Durch die experimentell belegte Reversibilität und gestützt durch die Tatsache, dass keine anderen Komplexe beobachtet werden, müssen die Spezies in Schema 7 miteinander im Gleichgewicht stehen.

Welche Spezies unter bestimmten experimentellen Bedingungen vorliegt, wird offenbar durch den Liganden und die Temperatur bestimmt.

3.2.4 Bedeutung der Mehrkern-Hydride in komplexkatalysierten Reaktionen

Es konnte für die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe bereits gezeigt werden, dass die Bildung aus dem Solvenskomplex reversibel ist.^[43] Analoges gilt für die hier erstmals beschriebenen 5-Hydrid-Zweikernkomplexe. Für das System $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\text{Anion}^- / \{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ beträgt die Gleichgewichtszusammensetzung in CH_3OH bei Raumtemperatur ca. 60 / 40 (Abbildung 33).

Die Umsetzung der isolierten 7-Hydrid-Dreikernkomplexe mit dem prochiralen Olefin AMe führt zu den bekannten Katalysator-Substrat-Komplexen (Abbildung 36).^[43]

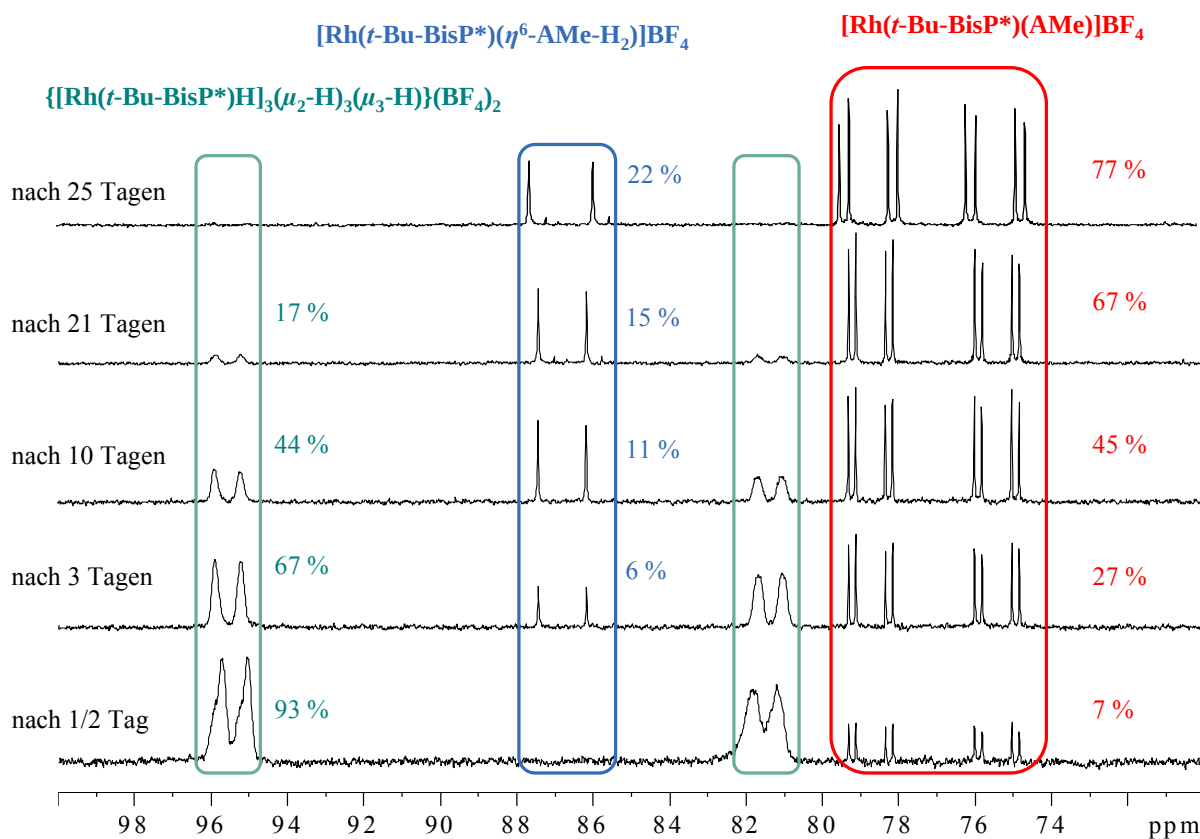


Abbildung 36: Zeitabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von einer Lösung aus dem Rh-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (grün) und dem prochiralen Substrat AMe (1 : 4) in CD_3OD unter Argon. Rot markiert ist der gebildete Katalysator-Substrat-Komplex $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ und blau der Katalysator-Produkt-Komplex $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ (das Produkt koordiniert nach der Hydrierung der Doppelbindung über den Phenylring am Rhodium).

Löst man die Kristalle des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ Komplexes in CD_3OD unter Argon und ebenfalls in Anwesenheit von AMe (1 : 2,6), so sieht man bereits nach 4 Stunden, dass sich der 5-Hydrid-Zweikernkomplex auch zum Katalysator-Substrat-Komplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{AMe}]\text{BF}_4$ umgesetzt hat (Abbildung 37).

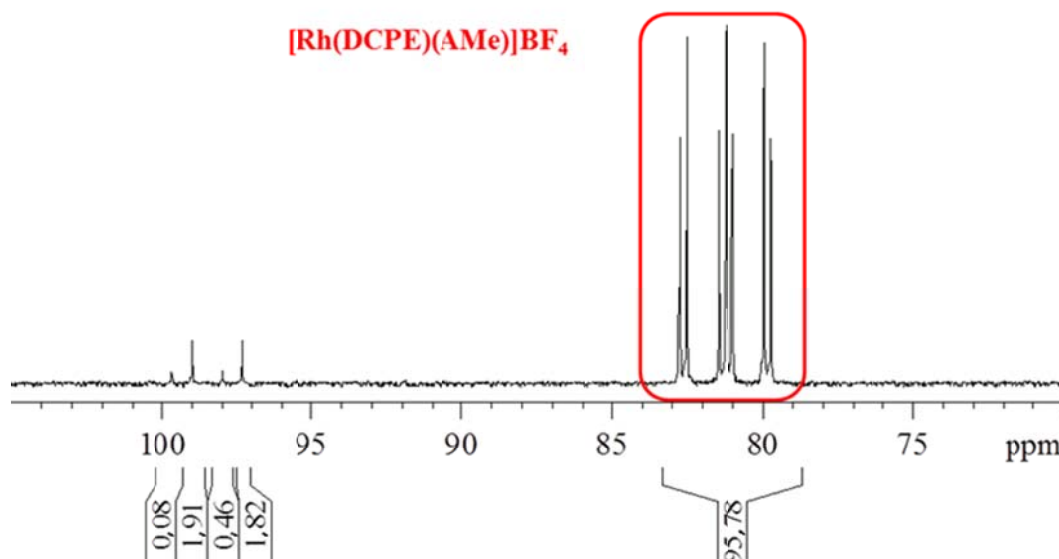
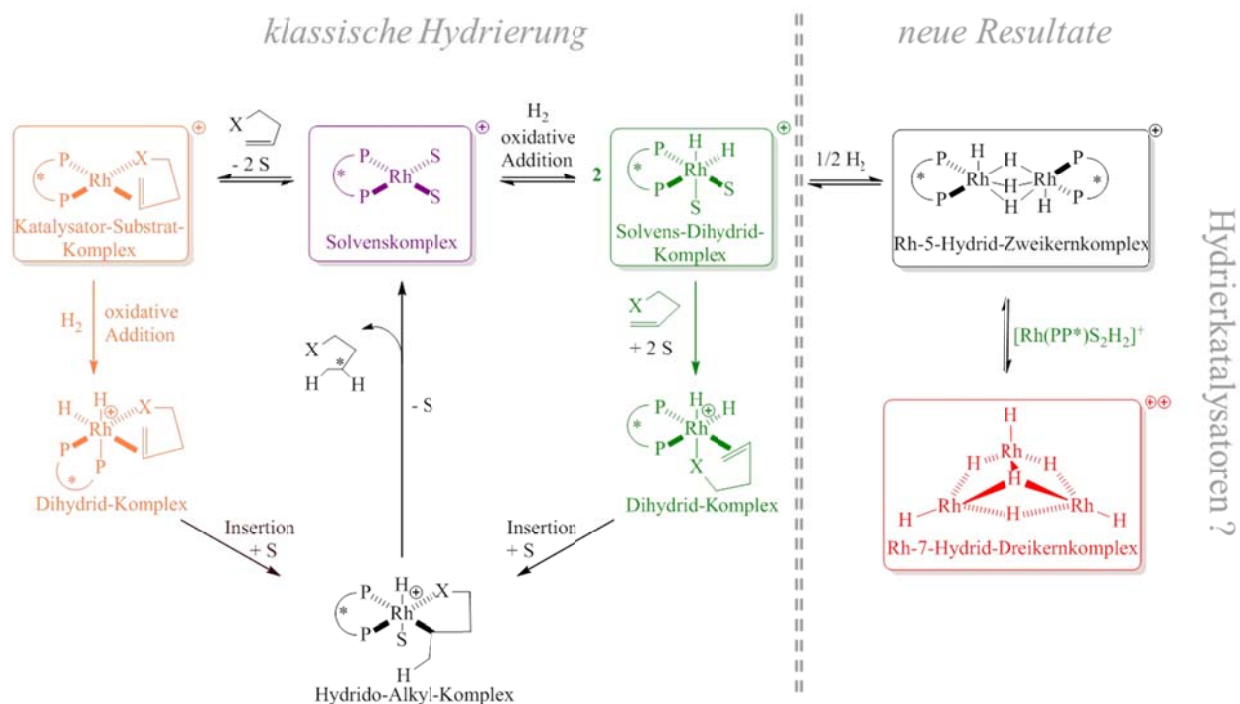


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ und eines 2,6-fachen Überschusses des prochiralen Substrates AMe in CD_3OD unter Argon. Nach nur 4 h kann der Hydrid-Zweikernkomplex nicht mehr detektiert werden. Es liegt zu 95,8 % der Katalysator-Substrat-Komplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ vor, neben dem Katalysator-Produkt-Komplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ (3,7 %) und dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]^+\text{Anion}^-$ (0,5 %).

Die experimentellen Befunde beweisen, dass sowohl die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe als auch die 5-Hydrid-Zweikernkomplexe über den monomolekularen Solvens-Dihydrid-Komplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ bzw. den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ selbst als der zentralen Spezies im Hydriermechanismus im Gleichgewicht stehen, Schema 8.^[57]



Schema 8: Zusammenhänge zwischen der komplexkatalysierten asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine und den Hydrid-Mehrkernkomplexen des Rhodiums.

[#] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Bisphosphan-Liganden PP* am jeweiligen Rhodiumatom beim 7-Hydrid-Dreikernkomplex im Schema weggelassen.

Diese Ergebnisse sind insofern von Bedeutung, weil sie bisher für den Reaktionsmechanismus beispielsweise der asymmetrischen Hydrierung noch nie in Betracht gezogen worden sind.

Inwieweit die Hydrid-Mehrkernkomplexe selbst Hydrierkatalysatoren sind, sollte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden (Kapitel 5).

4. Systematische Untersuchung zur Zugabe von Triethylamin zu Solvenskomplexen unter Wasserstoff-Atmosphäre

4.1 6-Hydrid-Dreikernkomplexe

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beschrieben Halpern und Mitarbeiter die Bildung eines Dreikernkomplexes mit dem Liganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) durch einen basischen Zusatz.^[38]

Genauer entstehen nach der Zugabe von NEt_3 aus methanolischen Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Argon methoxy-verbrückte Rh(I)-Dreikernkomplexe des allgemeinen Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$.^[39a-c] Die zwei μ_3 -verbrückenden Anionen entstehen formal durch die Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittelmolekül bei Anwesenheit der Base. Werden hingegen andere Additive eingesetzt wie beispielsweise Halogenide in Form einer gesättigten NaCl-Lösung,^[39d] so sind in diesem Fall die verbrückenden Anionen Chloride $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$. Diese Rh(I)-Dreikernkomplexe zeichnen sich durch hohe Stabilität in Relation zu den jeweiligen Solvenskomplexen aus.

Ziel war es nun, in Fortführung zu den Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe, systematische Untersuchungen zur Zugabe von basischen Additiven wie z. B. NEt_3 zu den in dieser Arbeit beschriebenen Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ (Tabelle 1) *unter Wasserstoffatmosphäre* durchzuführen.

Experimentell wird der Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ in CH_3OH abhydriert und danach das NEt_3 in einem etwa 10-fachen Überschuss unter Wasserstoff-Atmosphäre zugetropft. Im Falle des Liganden Tangphos färbt sich die zuvor gelbe Lösung $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ sofort nach Zugabe der Base braun. Untersucht man die Lösung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch, so ist kein Solvenskomplex mehr zu detektieren. In Abbildung 38 ist das entsprechende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dargestellt: das für den Solvenskomplex charakteristische Dublett bei 123,9 ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplung von 203,4 Hz wird nicht mehr beobachtet.

Es lassen sich insgesamt zwei Spezies detektieren, eine unbekannte (violett markiert, Abbildung 38) mit einem sehr komplizierten Kopplungsmuster, neben dem bereits von uns charakterisierten 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (grün markiert, Abbildung 38) mit einem Dublett bei 133,8 ppm sowie einem bei 122,1 ppm.^[43]

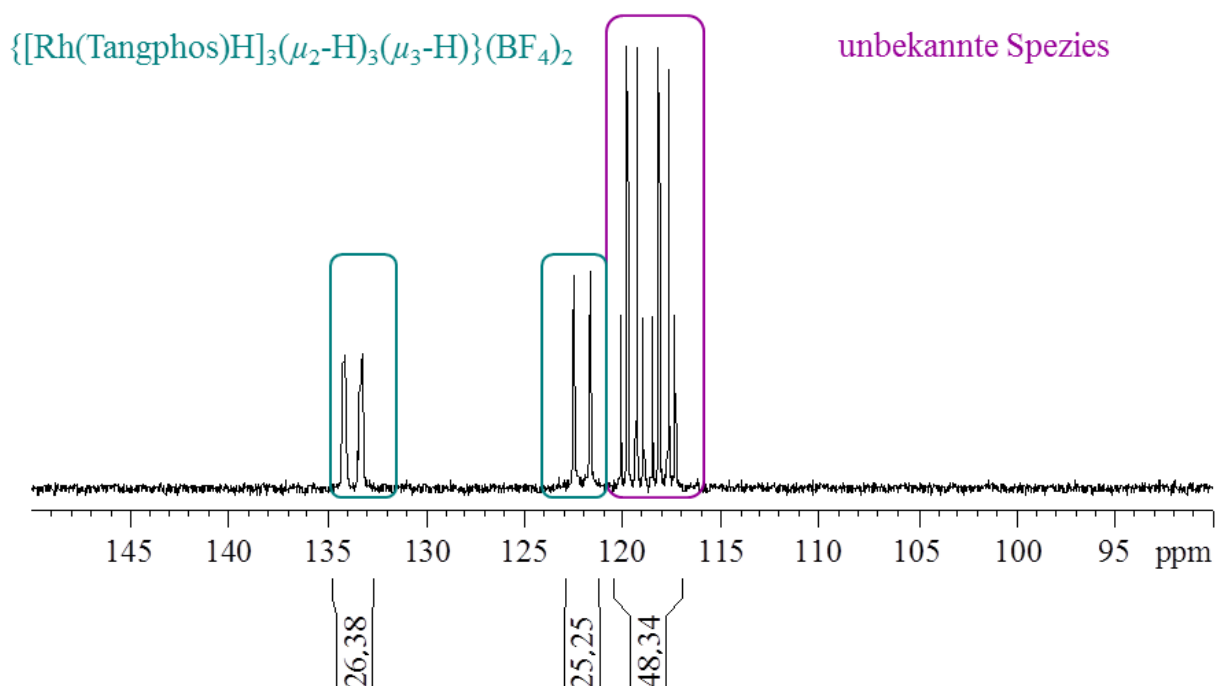


Abbildung 38: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nach Zugabe von NEt₃ (10-facher Überschuss) zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ in CD₃OD unter Wasserstoff-Atmosphäre.

Wird also ein basisches Additiv wie beispielsweise NEt₃ zugegeben, entsteht neben einer bisher unbekannten Spezies zu etwa 52 % der 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$. Im Vergleich zur zeitlichen Bildung des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes ohne Base (Kapitel 3), wird die Bildung somit durch die Zugabe von NEt₃ unter Wasserstoff-Atmosphäre sehr stark beschleunigt; anstelle von mehreren Tagen, die nötig sind um etwa 50 % des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes zu erhalten, ist nach Zugabe der Base dieser sofort zu detektieren.

Nach dem Übersichten dieser Lösung mit Et₂O konnten dunkelbraune Einkristalle isoliert werden. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 39 dargestellt. Es handelt sich ebenfalls bei der bisher unbekannten Spezies um einen Rh(III)-Hydrid-Dreikernkomplex, der jedoch anstelle der sieben Hydride, nur sechs aufweist. Die vier μ_2 -verbrückenden, sowie die zwei terminalen Hydride konnten aus der Elektronendichte verfeinert und mussten nicht mit Restraints in den Positionen gehalten werden.

Wie beim Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex liegen die Rh-(μ_2 -H)-Abstände um etwa 1,7 Å und die der terminalen Hydride etwa bei 1,5 Å.

Zwischen Rh1 und dem H1-Hydrid (Abbildung 39) lassen sich nur schwache Wechselwirkungen finden wie der Abstand von 2,20 Å belegt. Daher wird H1 einem μ_2 -verbrückenden Hydrid zugeordnet und keinem, wie bei den 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, μ_3 -verbrückenden Hydrid!

Neben den drei Rhodium Atomen und den drei Liganden, liegt nur ein BF_4 -Anion vor. Es handelt sich also bei insgesamt sieben negativen Ladungen um eine Rh(I)/Rh(III)-Spezies. Dies bestätigen die Rh-Rh-Abstände. Die beiden Rh(III)-Atome weisen in etwa den gleichen Rh-Rh-Abstand mit Rh2 zu Rh3 von 2,728 Å wie in den bereits beschriebenen Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ ^[43] auf. Der Rh1-Rh2- bzw. Rh1-Rh3-Abstand hingegen ist kürzer als bei den Rh(I)-Dreikernkomplexen $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3(\mu_3\text{-Anion})_2]\text{BF}_4$,^[39a,d] aber deutlich länger als bei den Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexen.

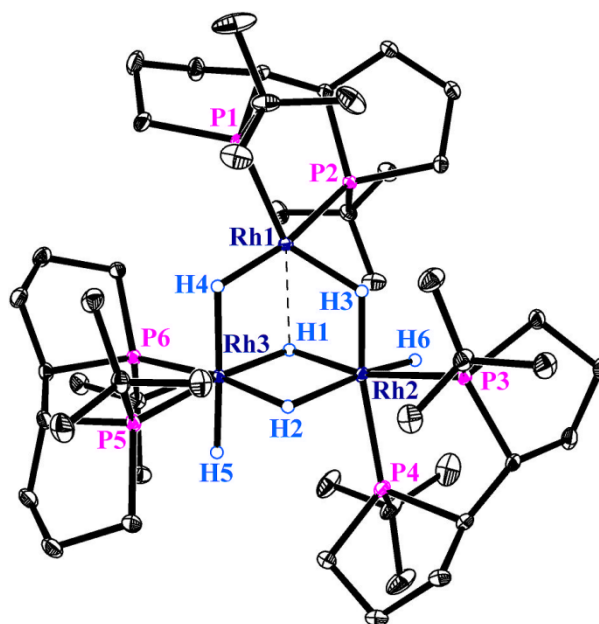


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung des Kations $[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]^+$ des Rh(I/III)-6-Hydrid-Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-(μ_2 -H1) = 2,20(2); Rh2-(μ_2 -H1) = 1,73(2); Rh3-(μ_2 -H1) = 1,74(2); Rh1-Rh2 = 2,89776(12); Rh1-Rh3 = 2,84897(13); Rh2-Rh3 = 2,72793(12); Rh1-(μ_2 -H3) = 1,77(2); Rh1-(μ_2 -H4) = 1,70(2); Rh2-(μ_2 -H2) = 1,935(18); Rh2-(μ_2 -H3) = 1,62(2); Rh3-(μ_2 -H2) = 1,830(19); Rh3-(μ_2 -H4) = 1,82(2); Rh3-H5 = 1,52(2); Rh2-H6 = 1,46(2); P-Rh-P 84,636(12)-87,473(12).

In Abbildung 40 ist der Hydridbereich des ¹H-NMR-Spektrums bei -80 °C dargestellt. Die Hydride, die aus der Elektronendichte verfeinert werden konnten, sind also auch NMR-spektroskopisch charakterisiert. Aufgrund der nicht mehr vorhandenen C₃-Symmetrie, wie es bei den 7-Hydrid-Dreikernkomplexen $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ der Fall ist, sind im Hydridbereich des ¹H-NMR-Spektrums anstelle der drei Hydridsignale alle nicht mehr chemisch äquivalenten Hydride einzeln zu beobachten. In der Konsequenz besitzt jedes Hydridsignal etwa die gleiche Intensität (Abbildung 40).

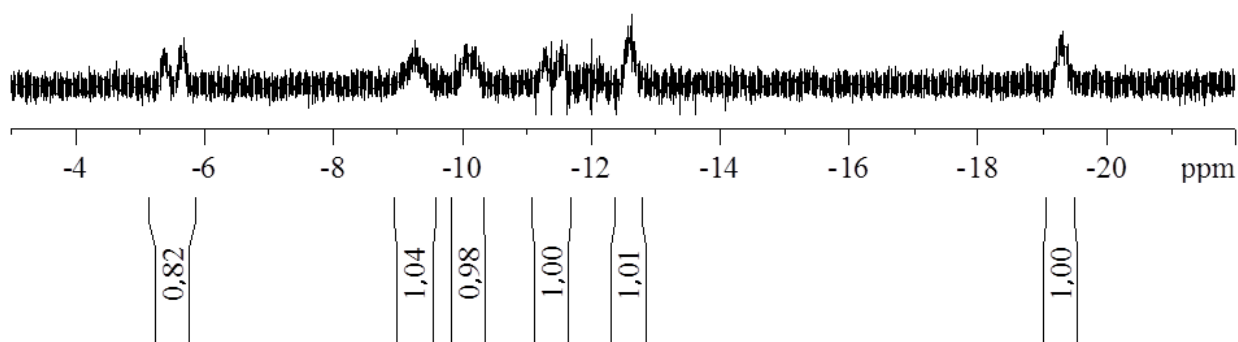


Abbildung 40: ¹H-NMR-Spektrum (Hydridbereich) bei -80 °C des 6-Hydrid-Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$ in CD₃OD.

Am Beispiel eines weiteren Liganden, dem *t*-Bu-BisP*, soll gezeigt werden, dass sich ebenfalls ein 6-Hydrid-Dreikernkomplex ausbildet. Gibt man unter Wasserstoff-Atmosphäre NEt₃ zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$, so färbt sich, in Analogie zum Tangphos-Liganden, die zuvor gelbe Lösung spontan dunkelbraun. NMR-spektroskopisch wird ein analoges, kompliziertes Kopplungsmuster beobachtet (Abbildung S22). Es entsteht auch in diesem Fall der 7-Hydrid-Dreikernkomplex, der jedoch schon vor der Messung in kristalliner Form an der Wand des NMR-Röhrchens zu beobachten war. Deshalb ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung S22) dieser Komplex $\{[\text{Rh}(\textit{t}\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ nur noch in der sehr „unebenen“ Basislinie (im Bereich von etwa 65 bis 92 ppm) zu erahnen. Versuche, die erstmals charakterisierte 6-Hydrid-Dreikernspezies als Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu isolieren, scheiterten.

Es konnte also eine neuartige Rhodium-6-Hydridspezies $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$, durch die Zugabe von NEt₃ zum Solvenskomplex unter Wasserstoff-Atmosphäre charakterisiert werden. Zudem beschleunigt das Vorhandensein der Base die Bildung von 7-Hydrid-Dreikernkomplexe ganz erheblich. Man kann diese Methode jedoch nicht als einfachere und schnellere Darstellung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe anwenden, weil ein *Gemisch* aus der 7-Hydrid- und der 6-Hydrid-Dreikernspezies entsteht.

4.2 Verschiedene 5-Hydrid-Zweikernkomplexe

Nach den Untersuchungen zu den Liganden Tangphos und *t*-Bu-BisP*, die unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Anwesenheit der Base NEt₃ den 7-Hydrid-Dreikernkomplex {[Rh(PP*)H]₃(μ₂-H)₃(μ₃-H)}(BF₄)₂ und den 6-Hydrid-Dreikernkomplex [Rh₃(PP*)₃H₂(μ₂-H)₄]BF₄ als Gemisch generieren, wurden die Liganden DCPE und DCPB, die die 5-Hydrid-Zweikernkomplexe unter Wasserstoff-Atmosphäre bilden,^[57] ebenfalls bezüglich der Zugabe einer Base sowohl unter Wasserstoff als auch unter Argon untersucht.

Generiert man den DCPE-Solvenskomplex [Rh(DCPE)(CH₃OH)₂]BF₄ und gibt unter Wasserstoff-Atmosphäre NEt₃ (10 Äquivalente) zu, so findet makroskopisch kein Farbwechsel der gelben Lösung statt.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt jedoch, dass bereits nach 2 h (Beendigung der ³¹P-{¹H}-NMR-Messung) ausschließlich der schon in Kapitel 3.2.2 charakterisierte 5-Hydrid-Zweikernkomplex {Rh(DCPE)H]₂(μ₂-H)₃}BF₄ aus dem Solvenskomplex entstanden ist (Abbildung 41).

Wie bereits oben beschrieben, entsteht dieser im Falle des Liganden DCPE unter Wasserstoff-Atmosphäre über einen Zeitraum von mehr als 21 Tagen als Gleichgewichtsreaktion (Abbildung 33). Die Hydrid-Komplexbildung kann also, durch die Zugabe der Base, ebenfalls erheblich beschleunigt werden und im Vergleich zu den 7-Hydrid-Dreikernkomplexen mit den Liganden Tangphos und *t*-Bu-BisP* sogar ohne weitere Nebenprodukte!

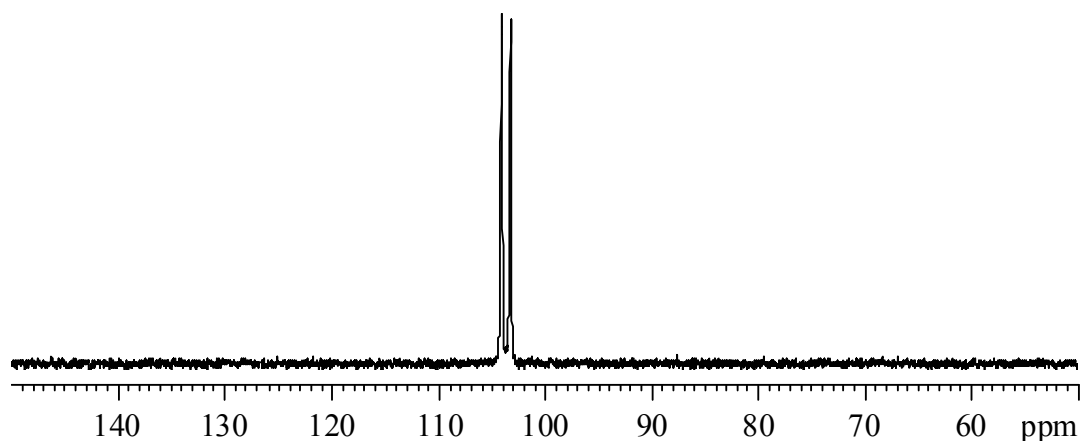


Abbildung 41: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nach der Zugabe eines 10-fachen Überschusses NEt₃ zum Solvenskomplex [Rh(DCPE)(CD₃OD)₂]BF₄ unter Wasserstoff-Atmosphäre in CD₃OD.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, sind eine Vielzahl von Rh(I)-Dreikernkomplexen mit den unterschiedlichsten Liganden des allgemeinen Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3(\mu_3\text{-Anion})_2]\text{BF}_4$ bekannt.

Für den DCPE-Liganden gibt es zur Zugabe einer Base zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter *Argon-Atmosphäre* bisher keine Untersuchungen.

Erste Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Zugabe der Base NEt₃ zum Solvenskomplex zeigen, dass sich im Falle des Liganden DCPE eine Vielzahl an Phosphor-Komplexen ausbildet (Abbildung S23). Nach einigen Kristallisationsversuchen wurde ein geeigneter Einkristall aus einem Gemisch isoliert und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Interessanterweise ist es kein Rhodium-Dreikernkomplex, sondern ein μ_2 -OMe- und μ_2 -Hydrid-verbrückter, zweikerniger Neutralkomplex (Abbildung 42).^[1] Der O-C-Abstand bestätigt mit 1,391 Å, dass es sich um keinen Carbonyl-Liganden handelt. Die Atome Rh1, Rh2, O und H1 liegen alle nahezu in einer Ebene mit der mittleren Abweichung von 0,0590 Å. Zu dieser Ebene sind die P-Rh-P-Ebenen zu 6,04° bzw. 6,77° abgewinkelt. Das entspricht einer nahezu ideal quadratisch planaren Koordination.

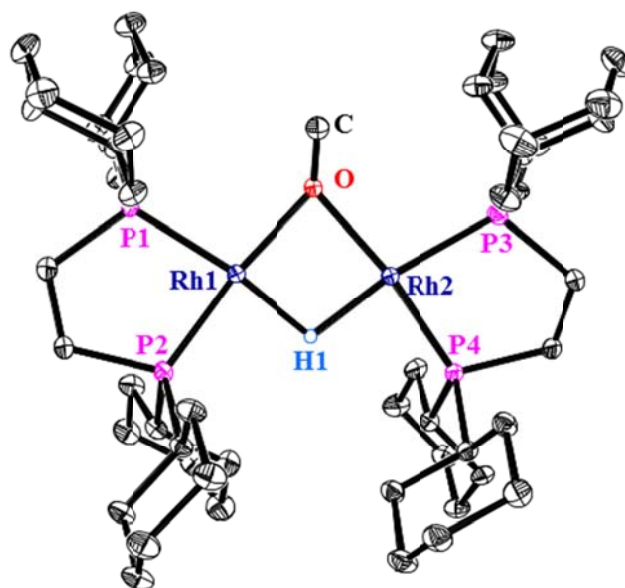


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des μ_2 -OMe- und μ_2 -H-verbrückten Rh(I)-Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Hydrids nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-Rh2 2,8231(2); Rh-P 2,1779(6)-2,2355(6); Rh-O 2,1085(17)-2,1125(16); Rh-H 1,82(2); O-C 1,391(3); P-Rh-P 86,12(2)-86,23(2); H-Rh-O 86,6 (9); P-Rh-P / Rh-O-Rh-H 6,0(7) und 6,8(8).

^[1] Die ESI-MS-Messungen bestätigten den Neutralkomplex, da kein Kation detektiert werden konnte.

Die Hydrid-Quelle muss in diesem Fall das Lösungsmittel selbst sein, da unter einer Argon-Atmosphäre gearbeitet wurde. Formal wird ein CH_3OH -Molekül gespalten und die Bruchstücke in den Komplex eingebaut.

Im Falle des Liganden DCPB, der ebenfalls unter *Wasserstoff-Atmosphäre* aus dem entsprechenden Solvenskomplex den 5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ ausbildet, wird dieser auch nach Zugabe der Base NEt_3 zu 100 % in Lösung beobachtet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde direkt nach der Zugabe der Base gemessen und belegt, dass die Bildung des 5-Hydrid-Zweikernkomplexes durch die Zugabe der Base deutlich schneller ist (Abbildung 43).

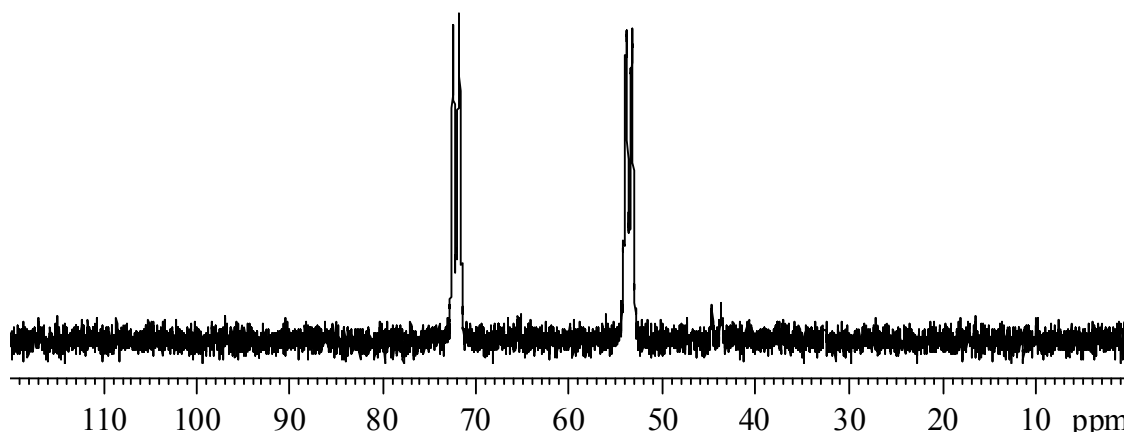


Abbildung 43: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Zugabe von NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff-Atmosphäre in CD_3OD .

Der zuvor gezeigte Trend, dass sich die in Kapitel 5.1 charakterisierten mehrkernigen Hydrid-Spezies bei Anwesenheit einer Base unter *Wasserstoff-Atmosphäre* wesentlich schneller bilden, konnte auch im Falle der 5-Hydrid-Zweikernkomplexe durch die oben beschriebenen Ergebnisse bestätigt werden. Im Gegensatz zu den sich bildenden 7-Hydrid-Dreikernkomplexen, werden die 5-Hydrid-Zweikernkomplexe ausschließlich, also als einzige Hydrid-Phosphor-Spezies, in Lösung generiert.

Es konnte demnach eine noch bessere Methode zur Darstellung der 5-Hydrid-Komplexe mit den Liganden DCPE und DCPB gefunden werden.

Wird die Zugabe der Base zum Solvenskomplex hingegen unter einer *Argon-Atmosphäre* durchgeführt, entsteht im Falle des Liganden DCPE ein $\mu_2\text{-OMe}$ - und $\mu_2\text{-H}$ -verbrückter $\text{Rh}(\text{I})$ -Neutralkomplex.

4.3 Hydrid-CO-Zweikernkomplex

Während der Untersuchung, ob die Konzentration an NEt_3 , einen Einfluss auf die sich bildenden Spezies hat, konnte ein sehr interessantes und ebenfalls neues Ergebnis gefunden werden. Gibt man kleine Mengen (1-3 Äquivalente) Base zum Solvenskomplex $[Rh(PP^*)(CH_3OH)_2]BF_4$ unter einer Wasserstoff-Atmosphäre, so hat das bezüglich der Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP* und DCPE keinen Einfluss auf die Komplexbildung. Es entstehen also analoge Spezies, egal ob 1 oder 10 Äquivalente zugegeben werden.

Im Falle des DCPB-Liganden färbt sich die Lösung hingegen rot (höher konzentriert braun) und bereits nach wenigen Stunden können rote Kristalle im YOUNG-NMR-Röhrchen beobachtet werden. Es gelang Einkristalle zu isolieren und durch Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Es handelt sich um einen in CH_3OH schwerlöslichen Neutralkomplex (Abbildung 44).

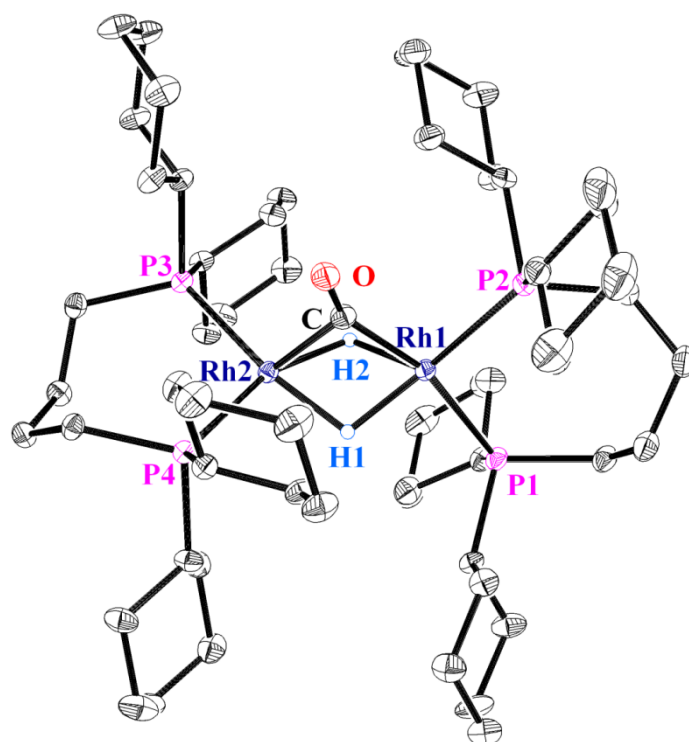


Abbildung 44: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Neutralkomplexes $[Rh_2(DCPB)_2(\mu_2-CO)(\mu_2-H)_2]$ im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome mit Ausnahme der Hydride nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-Rh 2,6303(4); Rh-P 2,2438(10)-2,3049(9); Rh-C 1,985(4)-2,039(4); Rh-H 1,66(2)-1,67(2); O-C 1,181(5); P-Rh-P 101,13(4)-102,16(3); Rh1-C-Rh2 81,61(14); Rh-H-Rh 104,5(4)-104,6(4).

Die beiden Rhodiumatome verbrücken über einen CO-Neutralliganden und zwei Hydride. Die Hydride konnten aus der Elektronendichte verfeinert werden. Der O100-C100-Abstand ist mit 1,181 Å sehr kurz und spricht eindeutig für ein Carbonyl. Man findet die quadratisch planare Koordination. Im Falle des Rh1 werden das Hydrid H1 und der Kohlenstoff C100 in die quadratisch planare Anordnung (Abweichung der Ebenen P1-Rh1-P2 / H1-Rh1-C100 mit 14,02°) eingebunden, im Fall des Rh2 werden die beiden Hydride H1 und H2 in die quadratisch planare Anordnung (P3-Rh2-P4 / H1-Rh2-H2 = 11,02°) eingebunden.

Zur weiteren Charakterisierung des Neutralkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ werden die Kristalle in THF- d_8 gelöst. In Abbildung 45 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum abgebildet.

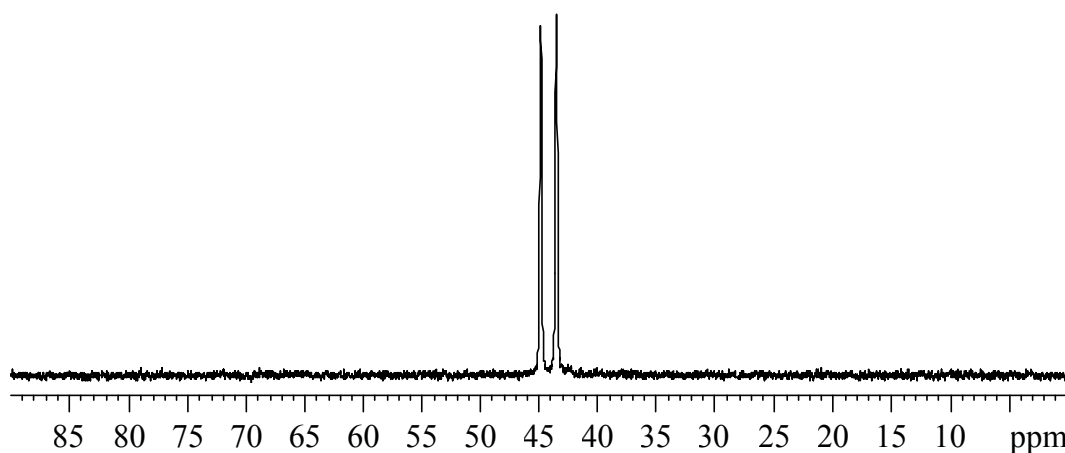


Abbildung 45: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle des Neutralkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ in THF- d_8 .

Die Charakterisierung der Hydrid-Signale konnte nur bei tiefen Temperaturen erfolgen, da die Kristalle des Neutralkomplexes nur in THF- d_8 löslich sind und dort bei Raumtemperatur ein zu schneller H/D-Austausch stattfindet. In Abbildung 46 ist ein Ausschnitt des Hydridbereiches aus dem ^1H -NMR-Spektrum bei -70 °C abgebildet. Bei -11,2 und -19,1 ppm können beide μ_2 -verbrückenden Hydride im Verhältnis 1:1 zueinander detektiert werden.

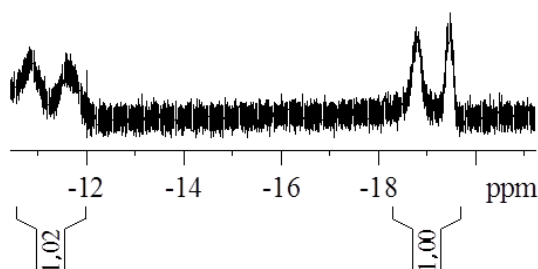


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektrum (Hydridbereich) der in THF- d_8 gelösten Kristalle des $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ -Komplexes bei -70 °C.

Die weitere Charakterisierung des μ_2 -verbrückenden CO-Liganden erfolgte über die IR-Spektroskopie. Die isolierten Kristalle des $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ -Komplexes wurden mit einer ATR-Einheit vermessen und im Ergebnis ist bei einer Wellenzahl von 1745 cm^{-1} die entsprechende starke Rh-CO-Rh-Bande zu finden (Abbildung S24).

Spannend bei diesem Komplex ist die Herkunft des μ_2 -verbrückenden CO-Liganden. Es muss in situ nach der Zugabe von 1 Äquivalent Base ein CH₃OH-Lösungsmittelmolekül so zerlegt werden, dass die Hydride sowie der Carbonyl-Ligand resultieren, während aus Stöchiometrie-Gründen ein Molekül H₂ formal frei werden muss.

Auch unter *Argon-Atmosphäre* wird dieser Komplex bei Zugabe von etwa drei Äquivalenten NEt₃ als Nebenkomponente gebildet der sofort in kristalliner Form aus CH₃OH ausfällt.

Solche Art von Komplexen später Übergangsmetalle werden derzeit bezüglich einer möglichen CH₃OH-Zersetzung diskutiert.^[79] Findet man Katalysatoren, die CH₃OH katalytisch zerlegen, müssten diese dann auch nach Umkehrung der Bedingungen eventuell CH₃OH bilden können.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Zugabe von 1-3 Äquivalenten NEt₃ zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoffatmosphäre der durchaus sehr interessante Hydrid-Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ synthetisiert wird.

Die in Kapitel 3.1, 3.2.2 und 4 bei Raumtemperatur charakterisierten Komplexe werden alle aus dem jeweiligen Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ dargestellt. In Abhängigkeit von Bedingungen wie der Gas-Atmosphäre (H₂, Ar) oder der Zugabe einer Base (NEt₃) entstehen z. T. identische, aber auch komplett unterschiedliche Hydrid-Mehrkernkomplexe. In Tabelle 9 sind als Übersicht die mehrkernigen Rhodium-Hydrid-Spezies, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden konnten, abschließend zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der in dieser Arbeit beschriebenen Spezies, die sich aus dem jeweiligen Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ und gegebenenfalls nach Zugabe von NEt_3 sowohl unter Ar-als auch unter H_2 -Atmosphäre bilden.

Experiment	Liganden: Tangphos, <i>t</i> -Bu-BisP*	Ligand: DCPE	Ligand: DCPB
Solvenskomplex des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff	7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ ^a	5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$	5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$
^a auch mit den Liganden Me-BPE und Et-BPE			
Solvenskomplex des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ + NEt_3 unter Wasserstoff	6-Hydrid-Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$ 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$	5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$	5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ Hydrid-CO-Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]\text{NEt}_3$ 1-3 Äquivalente
Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ + NEt_3 unter Argon	OMe-verbrückter Rh(I)-Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{t-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$	Hydrid-OMe-Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$	Nebenkomponente: Hydrid-CO-Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ + unbekannte Spezies

5. Anwendung hydridischer Mehrkernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysatoren

5.1 Reduktion verschiedener funktioneller Gruppen

Wie bereits in Kapitel 3 belegt werden konnte, ist der hydridische Wasserstoff der Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe im $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ *stöchiometrisch* auf das prochirale Olefin AMe übertragbar. Ziel war es nun, herauszufinden, ob dies auch unter katalytischen Bedingungen erfolgt. Dabei sind nicht nur prochirale Olefine in Hinblick auf die Reduktion mit dem Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator untersucht worden, sondern auch, wie in Tabelle 10 zusammengefasst, Standardsubstrate von Ester-, Nitril-, Nitro-, Keton- oder Aldehydverbindungen.

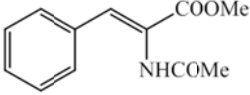
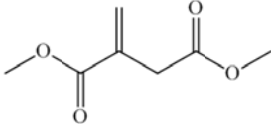
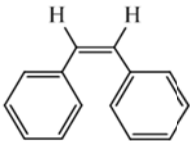
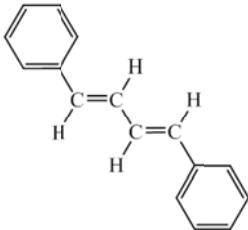
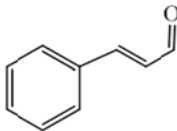
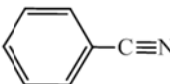
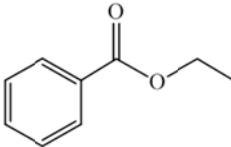
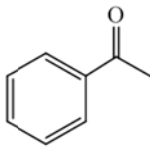
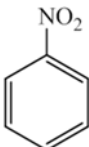
Die zuerst eingesetzten prochiralen Olefine AMe und Itakonsäuredimethylester (Tabelle 10, Ansätze 1 und 2) lassen sich bei milden Bedingungen, sprich 25,0 °C und 1,01 bar H_2 , erfolgreich hydrieren.

Die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe sind somit geeignete Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine. Im Falle des AMe (*Z*-(*N*)-Acetylamino-zimtsäuremethylesters) beträgt die Enantioselektivität 99,7 %, was praktisch den Literaturbefunden mit > 99 % entspricht.^[16] In Abbildung 47 (rot) sind die Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung des AMe unter *katalytischen* Bedingungen dargestellt. Da bereits oben gezeigt wurde, dass der 7-Hydrid-Dreikernkomplex in polaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Solvenskomplex steht (Abbildung S17) und andererseits der *ee*-Wert praktisch gleich ist, liegt die Vermutung nahe, dass der *Solvenskomplex* die katalytisch aktive Spezies ist. Die Tatsache, dass jedoch keine Induktionsperiode beobachtet wird (siehe Abbildung 47), spricht gegen eine Umwandlung der 7-Hydrid-Dreikernspezies in den entsprechenden Solvenskomplex, da dieser sich erst mit der Zeit aus dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex bilden müsste.^[i]

Die Enantioselektivität für Itakonsäuredimethylester beträgt 98,3 %. In der Literatur ist für den einkernigen Komplex ein Wert > 99 % beschrieben (Tabelle 10, Ansatz 2).^[16]

^[i] Allerdings könnte sich auch die *Geschwindigkeit* der Gleichgewichtseinstellung durch die große Substratkonzentration unter katalytischen Bedingungen erheblich vergrößern.

Tabelle 10: Mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator getestete Substrate unter Hydrierbedingungen.

Ansatz	Funktionelle Gruppe	Struktur	Bedingungen	Ausbeute [%] / Selektivität
1	C-C Doppelbindungen		CH ₃ OH, 40 min, 25 °C, 1,01 bar H ₂	100 99,7 % <i>ee</i>
2			CH ₃ OH, 20 min, 25,0 °C, 1,01 bar H ₂	100 98,3 % <i>ee</i>
3			CH ₃ OH, 40 °C, 3 h, 2 bar H ₂ ^a	0 (Isomerisierung: (Z) / (E): 79/21)
4			THF, 50 °C, 6 h, 2 bar H ₂ ^a	100 (E-1-en/ E-2-en/ Alkan: 92 / 4 / 4)
5	Ungesättigtes Aldehyd		THF, 80 °C, 6 h, 2 bar H ₂ ^a	0
6	Nitril		THF, 50 °C, 3 h, 2 bar H ₂ ^a	0
7	Ester		THF, 80 °C, 6 h, 2 bar H ₂ ^a	0
8	Keton		THF, 50 °C, 3 h, 2 bar H ₂ ^a	0
9	Nitroverbindung		THF, 50 °C, 3 h, 2 bar H ₂ ^a	0

^a Die Druckangabe bei höherem Druck als Normaldruck (1,01 bar) sind wegen der ungenauen Messung mit einem größeren Fehler behaftet.

Betrachtet man hingegen die Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von Itakonsäuremethylester mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex in Abbildung 47 (grün), so kann in diesem Fall eine deutliche Induktionsperiode beobachtet werden. Jedoch zeigt der Vergleich der *ee*-Werte, dass offenbar nicht ausschließlich der klassische Solvenskomplex die aktive Spezies ist.

Mit den bisher vorliegenden Fakten lässt sich also nicht sicher ausschließen bzw. belegen, ob der 7-Hydrid-Dreikernkomplex bei der Hydrierung prochiraler Olefine der aktive Katalysator ist oder nicht.

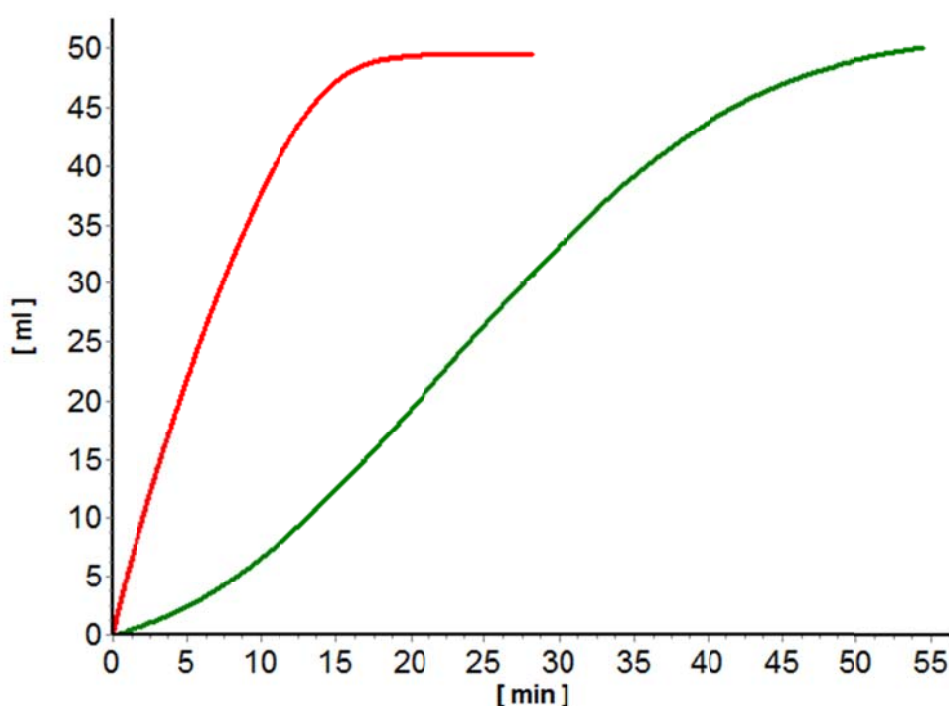


Abbildung 47: Wasserstoffaufnahmekurve für die Hydrierung von jeweils 2 mmol Itakonsäuredimethylester (grün) sowie *Z*-(*N*)-Acetylaminosäuremethylester (rot) mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$; 0,005 mmol in CH_3OH bei 1,01 bar Gesamtdruck und 25,0 °C.

Weitere Substrate die Doppelbindungen enthalten und mit dem Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex versuchsweise hydriert wurden, sind das (*Z*)-Stilben und das (*E*),(*E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (Tabelle 10, Ansätze 3 und 4).

Beim (*Z*)-Stilben, einem unfunktionalisiertem Olefin, erfolgt bei der Hydrierung mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex kein Umsatz. Es ist lediglich eine Isomerisierung vom (*Z*)- zum (*E*)-Stilben zu beobachten.

Dieser Befund deckt sich mit bereits bekannten Literaturergebnissen: Die Hydrierung von unfunktionalisierten Olefinen mit einem strukturell ähnlichen hydridischen Iridium-Dreikernkomplex ist trotz einer Druckerhöhung auf 90 bar erfolglos.^[80]

Beim (*E*),(*E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien konnte erfolgreich und in guter Selektivität eine der beiden Doppelbindungen hydriert werden (Tabelle 10, Ansatz 4).

Die Versuche zur katalytischen Hydrierung der jeweiligen Aldehyd-, Nitril-, Ester-, Keton- oder Nitroverbindung (Tabelle 10, Ansätze 5 bis 9) mit dem Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ waren bisher unter den in Tabelle 10 genannten Bedingungen nicht erfolgreich. Daher wurden auch keine anderen Substrate dieser Art weiterführend untersucht.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe als Katalysator für die Hydrierung funktionalisierter prochiraler Olefine unter sehr milden Bedingungen sowie die Teilhydrierung konjugierter Systeme oder auch, wie an einem Beispiel gezeigt, für die Isomerisierung geeignet sind.

Dagegen sind sie als Katalysatoren für die Reduktion von ungesättigten Aldehyd-, Nitril-, Ester-, Keton- und Nitroverbindungen offenbar ungeeignet.

5.2 Semihydrierung von Alkinen

Styrene werden in der chemischen Industrie vielfach eingesetzt wie beispielsweise in der Polymerisation^[81] und Metathese^[82] oder auch in stereoselektiven Reaktionen wie der Hydroformylierung^[83] oder der Hydroaminierung.^[84] Technisch werden Styrene wie z. B. Styrol durch indirekte Propenoxidation oder durch katalytische Dehydrierung hergestellt.^[85] Es ist aber auch möglich, durch die selektive Hydrierung von Alkinen mit heterogenen, sogenannten Lindlar-Katalysatoren^[86] Alkene bzw. Styrene zu erhalten. Mit der Einführung des Wilkinson-Katalysators wurden auch homogene Katalysatoren zur Hydrierung endständiger Alkine systematisch untersucht.^[87] Später konnten sowohl für endständige^[23a,41b,88] als auch für die deutlich schwieriger selektiv zu hydrierende interne Alkine ohne Phenylgruppen^[89] gute Selektivitäten erzielt werden. Als problematisch erwiesen sich Diarylalkine. Dieselben bilden mit Rhodium-Hydrid-Zweikernkomplexen $\text{H}_4\text{Rh}_2[\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_4$ zwar Vinyl-Intermediate aus, es erfolgt aber keine Insertion und somit auch keine Hydrierung.^[90]

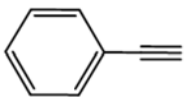
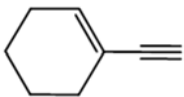
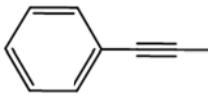
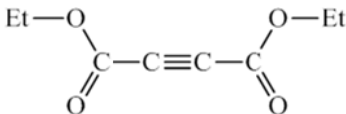
Unter hohen Drücken und mit einem Rh-Hydrid-Zweikernkomplex $\{(\mu\text{-H})\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2\}_2$ konnten Williams / Muettert et al.^[91] Diarylalkine selektiv zu (*E*)-Alkenen hydrieren. Kürzlich gelang es Plietker et al.^[92] durch Einsatz von monomeren *Ruthenium*-Hydrid-Katalysatoren die Reaktionsbedingungen deutlich zu verbessern. So wird z. B. das Diphenylacetylen bei 1 bar H_2 und Raumtemperatur mit 2,5 mol% Katalysator in einer Reaktionszeit von 12 h sehr selektiv zum (*Z*)-Stilben hydriert. Eine weitere, Ruthenium-katalysierte Semihydrierung von Alkinen, die eine Vielzahl von funktionellen Gruppen am Alkin toleriert, bei 10 bar H_2 , Raumtemperatur, mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ als Katalysator und der Anwesenheit des Silbersalzes AgOTf abläuft, ist in Referenz [93a] beschrieben sowie in einer Übersichtsarbeit unlängst zusammengefasst.^[93b]

Die Hydrierung kann mit molekularem Wasserstoff oder als Transferhydrierung erfolgen.^[94] Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, das Potenzial der 7-Hydrid- Dreikernkomplexe des Rhodiums $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ für die Semihydrierung von Alkinen zu testen.

5.2.1 Endständige und interne Alkine

Die in dieser Arbeit untersuchten internen und endständigen Alkine für die Hydrierung mit dem Tangphos-7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Hydrierung endständiger und interner Alkine mit dem Katalysator $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

Ansatz	Alkin	Struktur	Bedingungen	Ausbeute [%] / Selektivität
1	Ethynylbenzen		THF, 40 °C, 1,5 h, 2 bar H ₂	97 Alken / Alkan 92 / 8
2	1-Ethynylcyclohex-1-en		THF, 40 °C, 3 h, 2 bar H ₂	0 Alken / Alkan 0 / 0
3	1-Phenyl-1-propin		THF, 50 °C, 4 h, 2 bar H ₂	98 Z / E / Alkan 98 / 0 / 2
4	4-Octin	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	THF, 80 °C, 7 h, 2 bar H ₂	70 Z / E / Alkan 95 / 5 / 0
5	Diethylacetylen-dicarboxylat		THF, 40 °C, 3 h, 2 bar H ₂	100 Z / E / Alkan 95 / 2 / 3

Mit Ausnahme des 1-Ethynylcyclohex-1-en (Tabelle 11, Ansatz 2) konnten alle Alkine mit recht guter Selektivität zu Alkenen hydriert werden. Der Unterschied vom 1-Ethynylcyclohex-1-en zum Ethynylbenzen (Tabelle 11, Ansatz 1) ist der Cyclohexenring anstelle des Phenylrestes. Der Fakt, dass kein Umsatz beobachtet wird, ist unerwartet und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Im Falle des Ethinylbenzen, 1-Phenyl-1-propin und Diethylacetylendicarboxylat (Tabelle 11, Ansätze 1,3 und 5) konnten in kurzen Reaktionszeiten und unter milden Bedingungen gute Ergebnisse mit dem neuartigen 7-Hydrid-Dreikernkomplex als Katalysator erzielt werden. Beim 4-Octin (Tabelle 11, Ansatz 4) ist lediglich die Reaktionszeit etwas länger.

Zusammenfassend sind die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe also durchaus geeignete Katalysatoren für die Hydrierung von internen und endständigen Alkinen.

5.2.2 Diphenylacetylene

Als schwieriger gilt die Semihydrierung von Diphenylacetylen und dessen Derivaten. Erste Experimente zeigten erfreulicherweise, dass generell die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ in der Semihydrierung von Diphenylacetylen bei Atmosphärendruck und 30,0 °C in CH_3OH aktiv sind.^[95]

In Abbildung 48 sind die Wasserstoffaufnahmekurven der Semihydrierung von Diphenylacetylen mit verschiedenen 7-Hydrid-Dreikernkomplexen $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit den Bisphosphan-Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP* und Me-BPE bei 30,0 °C und 1,01 bar H_2 Gesamtdruck in CH_3OH als Lösungsmittel dargestellt.

Die entsprechenden Wasserstoffaufnahmekurven zeigen keine Induktionsperiode, analog zur beschriebenen Hydrierung von AMe (Abbildung 47). Es erfolgt also offenbar zu Beginn der Hydrierung keine Umwandlung des eingesetzten Komplexes in eine andere katalytisch aktive Spezies.

Die Komplexe mit den Bisphosphan-Liganden Tangphos und *t*-Bu-BisP* zeigen die höchste Aktivität. Bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 100 wurde bereits nach 30 min ein vollständiger Umsatz sowie eine hohe Selektivität des *Z*-Isomers erreicht (Abbildung 48). Interessanterweise konnte als Produkt nur das Stilben beobachtet werden. Offenbar findet also keine Überhydrierung zum Alkan statt.

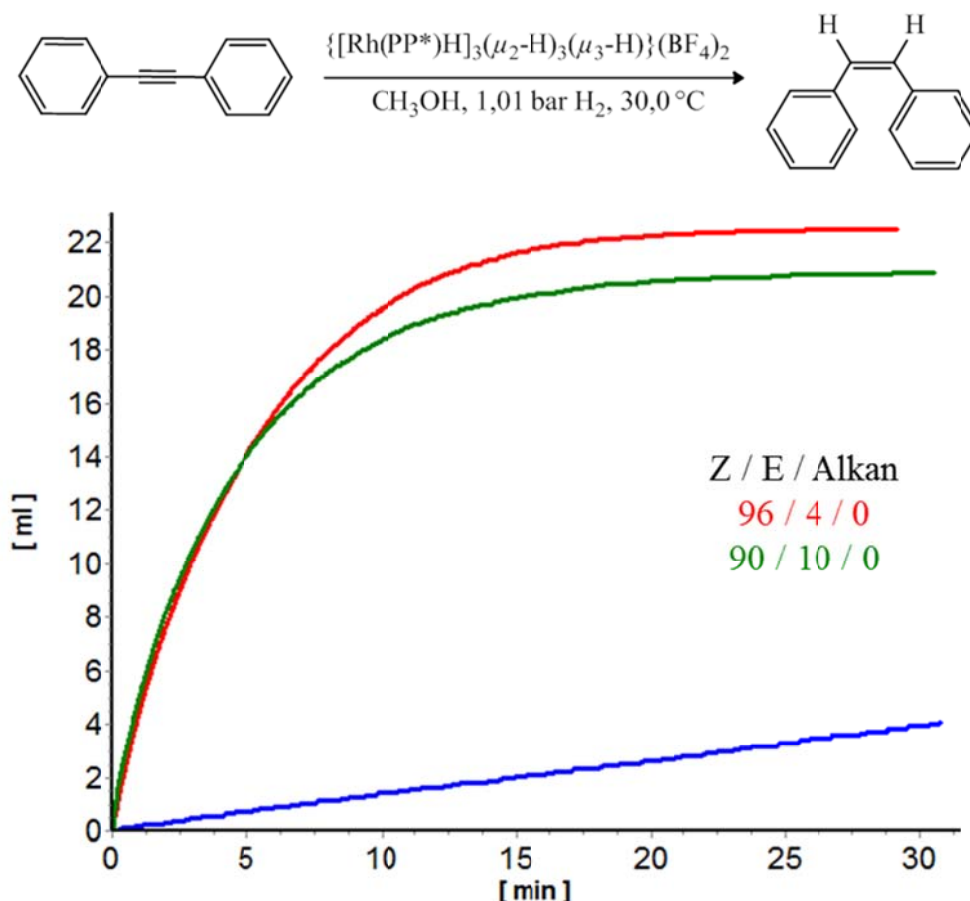


Abbildung 48: Wasserstoffaufnahmekurven der Semihydrierung von Diphenylacetylen in CH_3OH (Substrat-Katalysator-Verhältnis: 100) bei 1,01 bar Gesamtdruck und 30,0 °C: a) 0,009 mmol $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, 100 % Umsatz (rot), b) 0,0084 mmol $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, 100 % Umsatz (grün) und c) 0,009 mmol $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, 17 % Umsatz (blau).

Wegen der höheren Selektivität und besseren Reproduzierbarkeit (Abbildung S25) wurde für die weiterführenden Untersuchungen der $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplex eingesetzt.^[i]

Zuerst wurden verschiedene Lösungsmittel für die Hydrierung von Diphenylacetylen getestet (Tabelle S3). Das schwach koordinierende Lösungsmittel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ liefert im Vergleich zu den verwendeten polaren deutlich schlechtere Resultate. Das geeignetste Lösungsmittel für die Semihydrierung bei 30,0 °C und 1,01 bar Gesamtdruck ist offenbar CH_3OH .

^[i] Auch der 5-Hydrid-Zweikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ ist als Katalysator in der selektiven Hydrierung von Diphenylacetylen eingesetzt worden, zeigte aber eine deutlich geringere Aktivität als der 7-Hydrid-Dreikernkomplex.

Die kinetische Analyse der Wasserstoffaufnahmekurve dieser Reaktion (Abbildung 48, rot) zeigt, dass es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt. Die ermittelte Pseudogeschwindigkeitskonstante beträgt 194 l/min.

Mit Erhöhung der Substratkonzentration lassen sich die Hydrierkurven nicht länger vollständig als Reaktion erster Ordnung beschreiben.

Die Anfangsgeschwindigkeit wird mit steigender Substratkonzentration deutlich schneller (Abbildung 49). Da andererseits bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 100 während und nach der Hydrierung mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie lediglich der 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ detektiert wird, sprechen die experimentellen Befunde für eine Michaelis-Menten Kinetik (Abbildung 49, Tabelle 12). Die Bestätigung liefert die Auswertung nach Michaelis-Menten, die beispielhaft für das Substrat-Katalysator-Verhältnis von 2 500 (Tabelle 12, Ansatz 3) in Abbildung S26 dargestellt ist.

Im Bereich der dann zu erwartenden Sättigungskinetik wäre als einzige Rhodium-Spezies das Intermediat („Katalysator-Substrat-Komplex“) nachzuweisen und näher zu charakterisieren (z. B. durch NMR-Spektroskopie). Im Ergebnis konnte jedoch der Sättigungsbereich, selbst bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 10 000, nicht erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Substratkonzentration war aufgrund von Löslichkeitsproblemen sowohl des Substrates als auch des Produktes leider nicht möglich.

Tabelle 12: Semihydrierung von Diphenylacetylen mit verschiedenen Substrat- Katalysator-Verhältnissen.

Ansatz	Substrat-Katalysator-Verhältnis	Selektivität (Z / E / Alkan) [%] bei 100% Umsatz
1	100	96 / 4 / 0
2	1 000	98 / 2 / 0
3	2 500	98 / 2 / 0
4	5 000	98 / 2 / 0
5	10 000	n. b. ^a

^a aufgrund von Problemen mit der Löslichkeit von Substrat und Produkt

Es konnte bereits von uns gezeigt werden, dass der 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ reversibel aus dem entsprechenden Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoff-Atmosphäre gebildet wird.^[43]

Um zu unterscheiden, ob der eingesetzte 7-Hydrid-Dreikernkomplex oder der entsprechende Solvenskomplex der aktive Katalysator ist, wurde der Solvenskomplex unter denselben Bedingungen (2 h, 30,0 °C und 1,01 bar H₂) in der Hydrierung eingesetzt.

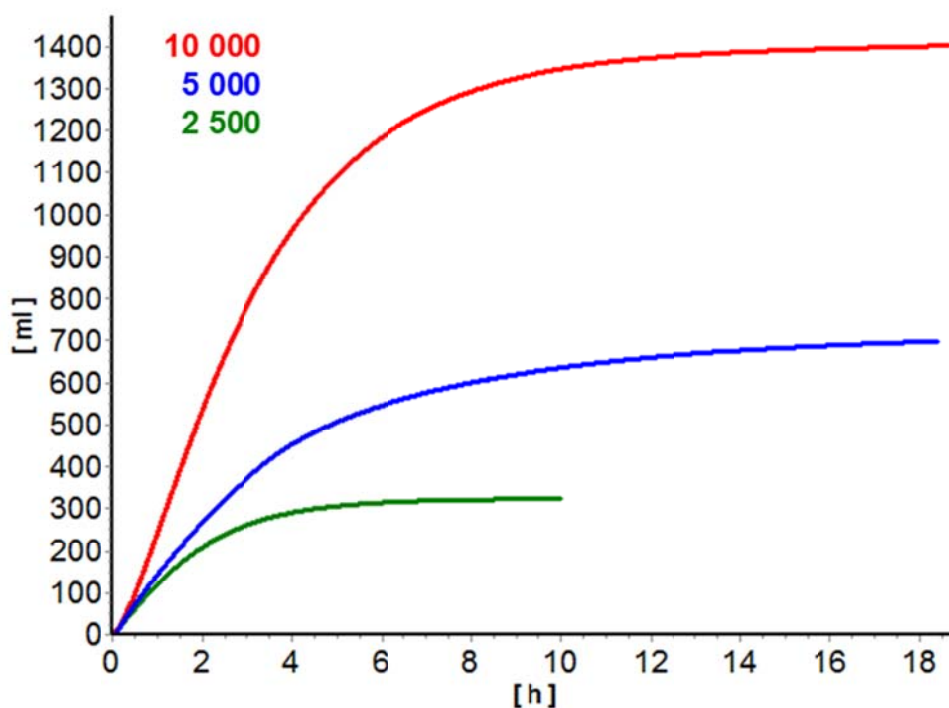


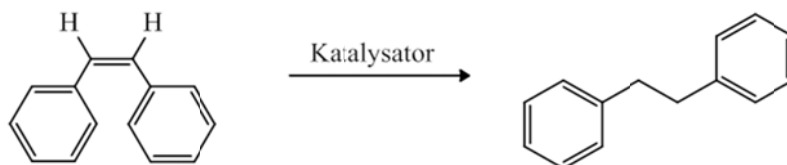
Abbildung 49: Wasserstoffaufnahmekurven der Hydrierung von Diphenylacetylen in CH₃OH bei 25 °C und 1,01 bar Gesamtdruck mit 0,0054 mmol {[Rh(Tangphos)H]₃(μ₂-H)₃(μ₃-H)}(BF₄)₂ bei verschiedenen Substrat-Katalysator-Verhältnissen: 2500 (grün), 5 000 (blau) und 10 000 (rot).

Im Ergebnis ist im Falle des Solvenskomplexes [Rh(Tangphos)(CH₃OH)₂]BF₄ die Selektivität schlechter, speziell bei höheren Umsätzen und im Gegensatz zum 7-Hydrid-Dreikernkomplex findet auch die Reduktion zum Alkan statt. In Tabelle S4 ist belegt, dass bereits nach 2 h 24 % Alkan vorliegen. Zusätzlich ist die Hydrierung des (Z)-Stilben mit beiden Komplexen bei 2 bar H₂, 40 °C und bei 3 h Reaktionszeit getestet worden.

Während mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex *keine* Reduktion zum Alkan erfolgt (Tabelle 13), lässt sich das (Z)-Stilben mit dem kationischen Solvenskomplex nach 3 h in CH₃OH zu 85 %, in THF zu 68 % zum gesättigten Alkan weiterhydrieren.^[95]

Daher kann geschlussfolgert werden, dass der Solvenskomplex *nicht* die aktive Spezies in der beschriebenen Reduktion von Diphenylacetylen sein kann. Jedoch ist die Koordination des Substrates am 7-Hydrid-Dreikernkomplex, als Voraussetzung für dessen Hydrierung, unklar.

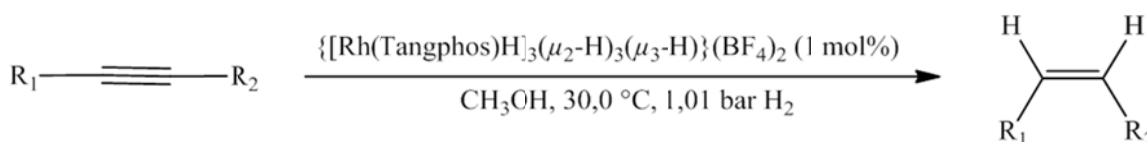
Tabelle 13: Hydrierung von (Z)-Stilben bei 40 °C, 2 bar H₂ und 3 h Reaktionszeit mit dem mononuklearen Solvenskomplex [Rh(Tangphos)(CH₃OH)₂]⁺BF₄⁻ und dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex {[Rh(Tangphos)H]₃(μ₂-H)₃(μ₃-H)}(BF₄)₂.



Ansatz	Katalysator	Lösungsmittel	Umsatz [%]
1	[Rh(Tangphos)(CH ₃ OH) ₂]BF ₄	CH ₃ OH	85
2	[Rh(Tangphos)(THF) ₂]BF ₄	THF	68
3	{[Rh(Tangphos)H] ₃ (μ ₂ -H) ₃ (μ ₃ -H)}(BF ₄) ₂	CH ₃ OH	0
4	{[Rh(Tangphos)H] ₃ (μ ₂ -H) ₃ (μ ₃ -H)}(BF ₄) ₂	THF	0

Im Folgenden wurden weitere Derivate vom Diphenylacetylen (Tabelle 14) in der Anwendung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe als Hydrierkatalysatoren getestet.^[95]

Tabelle 14: Semihydrierung verschieden funktionalisierter Diphenylalkine, katalysiert durch den 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ bei 1,01 bar Gesamtdruck in CH_3OH und $30,0\text{ }^\circ\text{C}$.



Ansatz	R ₁	R ₂	Zeit	Selektivität (Z / E / Alkan) ^a [%]	Isolierte Ausbeute [%]
1	Ph	Ph	30 min	96 / 4 / 0	69
2	Ph	p-Cl-Ph	7 h	96 / 4 / 0	89
3	Ph	p-COMe-Ph	35 min	92 / 8 / 0	90
4	COOCH ₃	COOCH ₃	110 min	95 / 2 / 3	92
5 ^b	Ph	CH ₃	4 h	98 / 0 / 2	-

^a Bestimmt mittels GC

^b Bedingungen: 50 °C, THF und 2 bar H₂

Ein in *para*-Position Chlor-substituiertes Derivat zeigt deutlich geringere Reaktivität im Vergleich zum Diphenylacetylen. Erst nach 7 h konnte voller Umsatz bestimmt werden (Tabelle 14, Ansatz 2; Abbildung 50).

Hingegen zeigt eine ebenfalls in *para*-Position befindliche Acetatgruppe keinen großen Einfluss auf die Reaktivität (Tabelle 14, Ansatz 3). Die reproduzierbaren, dazugehörigen Wasserstoffaufnahmekurven sind in Abbildung 50 dargestellt.

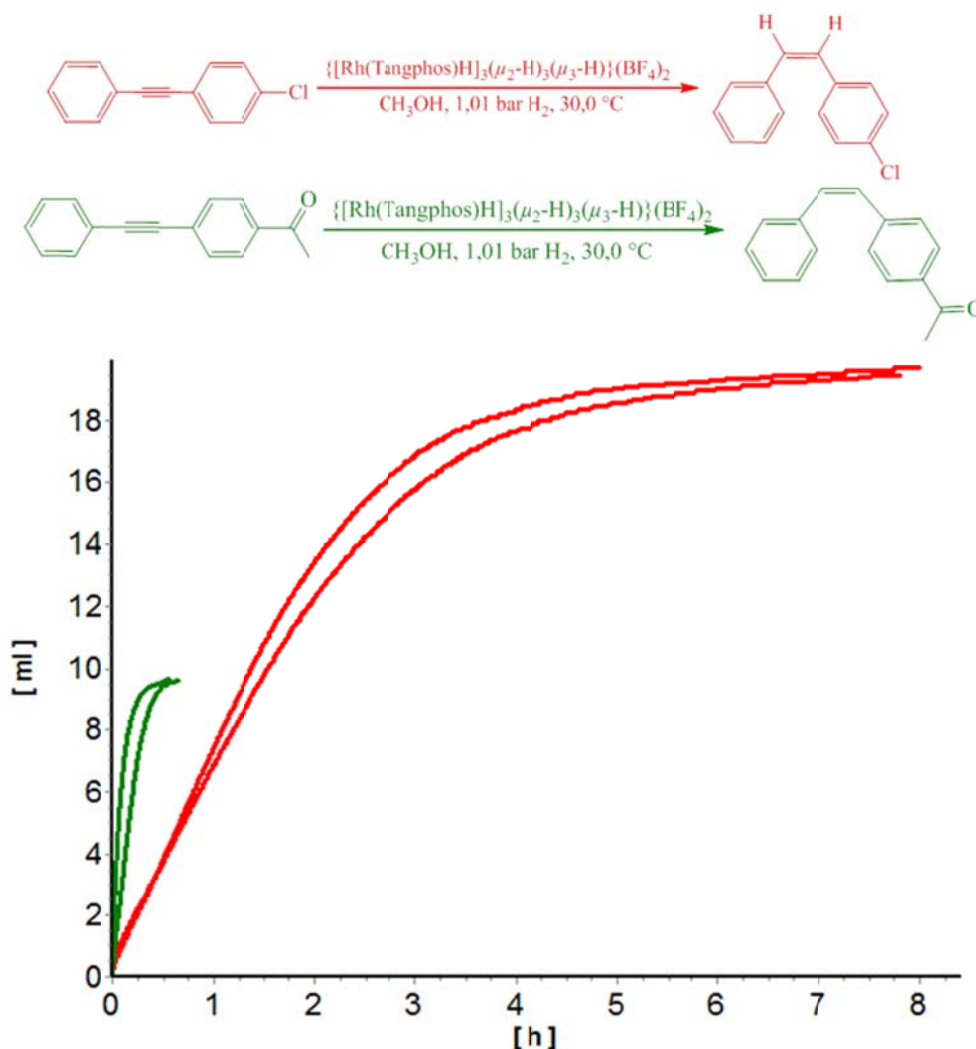


Abbildung 50: Wasserstoffaufnahmekurven der Semihydrierung von 1-Chloro-4-(phenylethynyl)benzen (rot) mit 0,0081 mmol und 0,0086 mmol $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ und von 4'-(Phenylethynyl)acetophenon (grün) mit je 0,0038 mmol $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ bei 1,01 bar Gesamtdruck, 30,0 °C in CH_3OH . Das Substrat-Katalysator-Verhältnis beträgt jeweils 100.

Der Austausch beider Phenylgruppen im Diphenylacetylen durch Methylacetat oder einer Methyl-Gruppe anstelle einer Phenyl-Gruppe zeigt in der Hydrierung ebenfalls gute Selektivitäten bezüglich des (Z)-Alkens. Im Unterschied zu den Diphenylacetylen-Systemen konnte aber eine Überreduktion bezüglich des Alkans beobachtet werden (Tabelle 14, Ansätze 4-5).

Nach den Ergebnissen der Hydrierung von Diphenylacetylen sowie Derivaten wurde untersucht, ob es möglich ist, Diene mit Phenylresten ebenfalls selektiv zum Alken zu hydrieren. Als Standardsubstrat wurde das 1,4-Diphenylbutadiin bei 40 °C, 2 bar H_2 und 3 h Reaktionszeit in CH_3OH in der katalytischen Hydrierung mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ eingesetzt. Bereits nach 3 h konnte kein Ausgangsstoff mehr mittels GC-MS beobachtet werden.

Zur Hälfte ist das Produkt mit einer Dreifachbindung und einer Doppelbindung entstanden, neben 36 % vom erwarteten Diphenylbutadien und 2 % Alkan. Zusätzlich konnte das [2+2]-Cycloadditionsprodukt, das 1,2,3,4-Tetrabenzylidencyclobutan, als weiße Nadeln aus der Reaktionslösung isoliert und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 51 dargestellt.

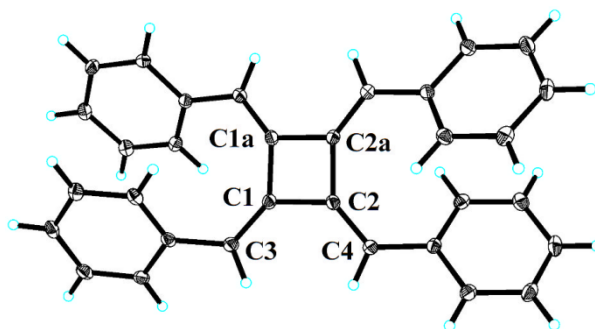


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des 1,2,3,4-Tetrabenzylidencyclobutans im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C1A 1,499(2); C1-C2 1,501(2); C1-C3 1,347(2); C2-C4 1,340(2); C1A-C1-C2 89,67(2); C2A-C2-C1 89,78(5).

Zusammenfassend sind die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit den Bisphosphan-Liganden *t*-Bu-BisP* und Tangphos exzellente Katalysatoren für die selektive Semihydrierung von Acetylenen bezüglich des entsprechenden (Z)-Alkens unter milden Bedingungen (1,01 bar H_2 , 30,0 °C). Für die Reduktion von Diphenylacetylenen mit dem Katalysator $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ konnte unter den genannten Bedingungen eine TON von 10 000 erreicht werden. Im Unterschied zum monomeren Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ wird *kein* Alkan gebildet. Die Produktbildung lässt sich als Michaelis-Menten-Kinetik beschreiben. Durch Löslichkeitsprobleme des Edukts und des Produkts lässt sich jedoch nicht der für fortführende mechanistische Untersuchungen interessante Bereich der Sättigungskinetik erreichen.

5.3 Transferhydrierung von Alkinen

Eine allgemeine Übersicht zur Transferhydrierung zum Stand mit *heterogenen* Katalysatoren findet sich in Referenz [96]. Dagegen gibt es relativ wenige Beispiele mit *homogenen* Katalysatoren.^[97]

Die Hydrierung von Nitroverbindungen zu Anilinen ist nach wie vor eine Herausforderung, besonders die Chemoselektivität in Gegenwart ebenfalls reduzierbarer funktioneller Gruppen. Die erfolgreiche Verwendung eines *hydridischen* Molybdän-Dreikernkomplexes^[98] in der Transferhydrierung von Nitroverbindungen, veranlasste uns die oben beschriebenen 7-Hydrid-Dreikernkomplexe mit dem Bisphosphan-Liganden Tangphos $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ ebenfalls unter diesen Bedingungen zu testen. Zumal Rhodium als Bestandteil von heterogenen Katalysatoren erfolgreich für die Aufgabenstellung eingesetzt wurde.^[99]

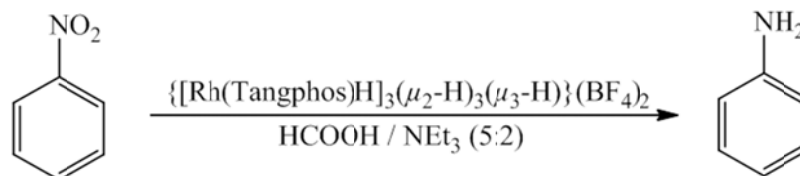
Unter Hydrierbedingungen mit molekularem Wasserstoff von 2 bar und bei 50 °C in THF (Tabelle 10) erfolgte *keine* Reduktion von Nitrobenzol mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex. Trotzdem wollten wir diese Reduktion erneut, aber unter Transferhydrierungsbedingungen ($\text{HCOOH} / \text{NEt}_3$; 5 : 2) durchführen.

In Tabelle 15 sind die Umsätze für verschiedene Lösungsmittel, Temperaturen und Reaktionszeiten zusammengefasst. Bei niedrigen Temperaturen (Tabelle 15, Ansätze 1-3) sind fast gar keine Umsätze zu verzeichnen.

Vergleicht man die Umsätze der Reduktion von Nitrobenzol unter Hydrierbedingungen (Tabelle 10) mit denen der Transferhydrierung (Tabelle 15, Ansatz 3) so hat man nach 3 h nur bei der Transferhydrierung einen Umsatz, wenn auch mit 4 % einen geringen.

Erhöht man sowohl die Temperatur als auch die Reaktionszeit auf 70 °C bzw. 25 h in THF (Tabelle 15, Ansatz 4) unter Verwendung von 1 mol% Katalysator werden Umsätze bis zu 40 % erzielt.

Tabelle 15: Katalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin unter Transferhydrierungsbedingungen und der Verwendung des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator. Das Substrat-Katalysator-Verhältnis ist 100.



Ansatz	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%] ^a
1	CH ₂ Cl ₂	40	4	2
2	C ₂ H ₅ OH	40	4	3
3	THF	40	3	4
4	THF	70	25	40

^a mittels GC-MS bestimmt

Es konnte also im Rahmen dieser Arbeit eine weitere katalytische Anwendung der neuartigen 7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ am Beispiel des Bisphosphan-Liganden Tangphos erfolgreich beschrieben werden. Neben der Anwendung zur Semihydrierung von Diphenylacetylenen kann also auch Nitrobenzen unter den Bedingungen der Transferhydrierung zum Anilin reduziert werden.

Die erzielten Ausbeuten in der relativ langen Reaktionszeit sind jedoch keine Verbesserung zu der bereits in der Einführung dieses Kapitels beschriebenen Referenz [98]. Dort konnte unter gleichen Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) mit einem Mo₃S₄-Cluster bereits nach 10 h ein Umsatz von >99 % erzielt werden, so dass wir keine weiteren Optimierungsversuche und Substratvariationen durchgeführt haben.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst Untersuchungen zu hydridischen Mehrkernkomplexen des Rhodiums; deren Darstellung, Charakterisierung, Untersuchungen zur Bildung sowie die Anwendung dieser Komplexe als Katalysatoren.

Die zentrale Spezies fast aller dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen ist der kationische Solvenskomplex des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ (PP^* = Bisphosphan-Liganden) mit den Liganden Tangphos, *t*-Bu-BisP*, Me-BPE, Et-BPE, DCPE und DCPB. Zunächst wurden die jeweiligen Solvenskomplexe für diese Liganden nach der Hydrierung der entsprechenden Diolefin-Präkatalysatoren (COD bzw. NBD) in dem koordinierenden Lösungsmittel CH_3OH in Lösung generiert und charakterisiert. Zudem wurden auch kinetische Untersuchungen zur Hydrierung der jeweiligen Präkatalysatoren sowie zur asymmetrischen Hydrierung des prochiralen Olefins AMe mit dem entsprechenden Solvenskomplex als Katalysator durchgeführt. Mechanistisch werden in der Hydrierung prochiraler Olefine aus diesem und dem Solvenskomplex stabile Katalysator-Substrat-Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ gebildet. Von diesen intermediären Katalysator-Substrat-Komplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ konnten mit den Liganden Tangphos, Me-BPE, DCPE und DCPB erstmals Molekülstrukturen angefertigt werden. Im Falle des DCPB ist dies die erste veröffentlichte Molekülstruktur eines Katalysator-Substrat-Komplexes mit einem 7-Ring-Chelatbildner.

In schwach koordinierenden Lösungsmitteln hingegen, wo wie erwartet weder der Solvenskomplex noch aromatenverbrückte Dimere (da die verwendeten Liganden keine Phenylgruppen enthalten) entstehen können, werden drei verschiedene Rh-Hydrid-Spezies nach der Diolefinhydrierung generiert. Die Chlor-Hydrid Spezies $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ konnte im Rahmen dieser Arbeit für die Liganden *t*-Bu-BisP* und Me-BPE charakterisiert werden, ist jedoch offensichtlich nicht an der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine beteiligt.

Zu den drei bereits literaturbekannten 7-Hydrid-Dreikernkomplexen des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ konnten zwei weitere mit den Liganden Me-BPE und Et-BPE sowie im Falle des Tangphos, die vollständig deuterierte Verbindung ausführlich charakterisiert werden.

Am Beispiel des Liganden Tangphos wurden IR- bzw. Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und mit DFT-Rechnungen verglichen.

Die Untersuchung der Grundschrwingungen des $P_6Rh_3X_7$ -Grundgerüsts ($X = H, D$), die nur dominante Rh-X-Streckschrwingungen beschreiben, belegen zehn verschiedene Schrwingungen, die fast alle komplett ungekoppelt und in gut separierten Bereichen beobachtet wurden: (i) ca. 2060 cm^{-1} für die terminalen Rh- X_{terminal} -Bindungen, (ii) ca. 1500 cm^{-1} für die verbrückten Rh- μ_2 -X-Bindungen und (iii) 1150 cm^{-1} für die dreifach-koordinierte Rh- μ_3 -X-Bindung. Die Banden in den gemessenen IR/Raman-Spektren konnten mit Hilfe des Vergleichs der analogen deuterierten Verbindung und den berechneten Frequenzen zugeordnet werden. Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die bisher angewendete und gebräuchlichere IR-Spektroskopie für die Charakterisierung von Hydriden in Rhodium-Komplexen weniger geeignet ist als die Raman-Spektroskopie.

Durch systematische mechanistische Untersuchungen zur Bildung der 7-Hydrid-Dreikernkomplexe konnte die Bildungssequenz mit Hilfe der Charakterisierung von monomeren-Dihydrid-Komplexen und 5-Hydrid-Zweikernkomplexen geklärt werden. Die monomere Baueinheit ist der Solvens-Dihydrid-Komplex $[Rh(PP^*)H_2(CH_3OH)_2]BF_4$, von der erstmals zwei neue bei sehr tiefen Temperaturen von -80 bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit den Liganden Tangphos und Me-BPE charakterisiert werden konnten. Zudem zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass Solvens-, Solvens-Dihydrid- und 7-Hydrid-Dreikernkomplex am Beispiel der Liganden *t*-Bu-BisP* und Me-BPE zeitgleich nebeneinander detektiert werden können. Dimerisieren zwei Solvens-Dihydrid-Komplexe, werden 5-Hydrid-Rh(III)-Zweikernkomplexe gebildet. Für die Liganden DCPE, DCPB und Me-BPE konnten diese neuartigen 5-Hydrid-Zweikernkomplexe des allgemeinen Typs $\{[Rh(PP^*)H]_2(\mu_2-H)_3\}BF_4$ über Röntgenkristallstrukturanalyse und / oder NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zudem konnte erstmalig am Beispiel des Liganden Me-BPE gezeigt werden, dass ausgehend vom Solvenskomplex unter Wasserstoff-Atmosphäre bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ der monomere Solvens-Dihydrid-, der 5-Hydrid-Zweikern- und der 7-Hydrid-Dreikernkomplex neben dem Solvenskomplex zur gleichen Zeit detektiert werden können. Der 7-Hydrid-Dreikernkomplex entsteht dann formal aus dem 5-Hydrid-Zweikernkomplex und einer weiteren Solvens-Dihydrid-Einheit.

Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Basen wie NEt_3 zum Solvenskomplex unter Wasserstoff-Atmosphäre neuartige Rhodium-6-Hydridspezies $[Rh_3(PP^*)_3H_2(\mu_2-H)_4]BF_4$ entstehen. Zudem beschleunigt die Base ganz erheblich die Bildung von 7-Hydrid-Dreikernkomplexen. Dieser Trend konnte auch im Falle der 5-Hydrid-Zweikernkomplexe bestätigt werden.

Im Gegensatz zu den sich bildenden 7-Hydrid-Dreikernkomplexen, werden die 5-Hydrid-Zweikernkomplexe jedoch ausschließlich, also als einzige Hydrid-Phosphor-Spezies, in Lösung generiert. Auf diese Weise lassen sich die 5-Hydrid-Zweikernkomplexe (in der Arbeit mit den Liganden DCPE und DCPB) sehr elegant in kurzer Zeit darstellen.

Wird die Zugabe der Base zum Solvenskomplex hingegen unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt, entsteht im Falle des Liganden DCPE ein μ_2 -OMe- und μ_2 -H-verbrückter Rh(I)-Neutralkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$. Im Falle des Liganden DCPB entsteht nach der Zugabe von 1-3 Äquivalenten NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoffatmosphäre der sehr interessante μ_2 -CO- und μ_2 -Hydrid-Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$. Eine derartige „Spaltung“ der CH_3OH -Lösungsmittelmoleküle ist dabei sehr ungewöhnlich.

In der Anwendung als Katalysatoren sind die Rh(III)-7-Hydrid-Dreikernkomplexe für die Hydrierung funktionalisierter prochiraler Olefine unter sehr milden Bedingungen (40 °C, Normaldruck) sowie der Teilhydrierung konjugierter Systeme offenbar prinzipiell geeignet, wie orientierende Messungen belegen. Für die selektive Hydrierung von Acetylenen, aber vor allem für Diphenylacetylene sind die $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexe mit den Bisphosphan-Liganden *t*-Bu-BisP* und Tangphos bezüglich des entsprechenden (*Z*)-Alkens unter milden Bedingungen (1,01 bar H_2 , 30,0 °C) sogar exzellente Katalysatoren. Für die Reduktion von Diphenylacetylen mit dem Katalysator $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ konnte unter den genannten Bedingungen eine TON von 10 000 erreicht werden. Neben der Anwendung zur Hydrierung von Diphenylacetylenen kann auch Nitrobenzen unter den Bedingungen der Transferhydrierung zum Anilin reduziert werden.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Chemikalien

Sämtliche Synthesen, Kristallisationsansätze, mechanistische Untersuchungen und Hydrierversuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels Schlenktechnik^[100] durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon eingesetzt. Lösungsmittel wurden durch Rückflusskochen unter Argon mit Magnesiumspänen (CH_3OH), LiAlH_4 (CD_3OD , CD_3OH), Ketylösung aus Benzophenon/Na (THF, Et_2O , MTBE), P_4O_{10} (CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2) bzw. CaH_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{CD}_2\text{ClCD}_2\text{Cl}$) und anschließender Destillation unter Argon getrocknet. Die anderen deuterierten Lösungsmittel wurden anaerob von Molsieben abdestilliert und anschließend mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit Argon sekuriert und wieder aufgetaut („three freeze-thaw cycles“).

Die Base NEt_3 wurde mit NaOH vorgetrocknet, dann über Natrium stehen gelassen und kurz vor Gebrauch unter Argon abdestilliert.

Die Liganden (*R,R*)-Me-BPE (98 %, Strem), (*R,R*)-Et-BPE (98 % Strem), (*S,S,R,R*)-Tangphos (Strem bzw. Chiralquest), DCPE (Strem), DCPB (Strem) und (*R,R*)-*t*-Bu-BisP*-Diboran (CELTICCATALYSTS), sowie die zur Synthese benötigten Vorstufen $\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{acac})$ (UMICORE) sind kommerziell verfügbar und wurden wie erhalten in der Synthese eingesetzt.

Die verwendeten Substrate Diphenylacetylen (Sigma-Aldrich), Nitrobenzen (Sigma-Aldrich), (*E,E*)-1,4-Diphenylbutadien (Sigma-Aldrich), 1-Chlor-4-(phenyl-ethynyl)benzen (Sigma-Aldrich), Diethyl-acetylendicarboxylat (Sigma-Aldrich), 4-Octin (Sigma-Aldrich), 1-Phenyl-1-propin (Sigma-Aldrich), Benzonitril (Sigma-Aldrich), (*E*)-3-Phenylprop-2-en-1-al / Zimtaldehyd (Sigma-Aldrich), Itakonsäuredimethylester (Fluka) und die Reagenzien NEt_3 (Sigma-Aldrich), NaCl (99,5 %, MERCK), Ameisensäure (Sigma-Aldrich), Borfluorwasserstoffsäure-Diethylether-Komplex (Fluka) sind ebenfalls kommerziell erhältlich und wurden direkt eingesetzt. Das Substrat *Z*-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) wurde synthetisiert^[101] und unter Argon umkristallisiert. Itakonsäuredimethylester ist ebenfalls kommerziell verfügbar (Fluka) und wurde unter Argon destilliert. Das Substrat Diphenylacetylen wurde unter Argon-Atmosphäre umkristallisiert. Das Hydrierprodukt AMe- H_2 wurde nach einer AMe-Hydrierung über eine Säule (Kieselgel, *n*-Hexan : Essigester 8:2) isoliert, mit Diethylether gewaschen und dann aus CH_3OH unter Ar umkristallisiert.

7.2 Durchführung der Hydrierversuche (Diolefine, Olefine, Alkine)

Katalysator und Substrat wurden gegebenenfalls als Feststoffe unter Argon im temperierbaren Reaktionsgefäß vorgelegt und mit Wasserstoff sekuriert. Bei der Hydrierung des Diolefins im jeweiligen Präkatalysator wurde lediglich der Präkatalysator als Feststoff vorgelegt. Im Falle der prochiralen Olefine wurde das Substrat in eine Glasampulle eingeschmolzen, um den Präkatalysator separat vorzuhydrieren. Bei den Alkinen hingegen wurde der Katalysator in der Ampulle unter Argon abgeschmolzen, damit sich kein Solvenskomplex aufgrund der Gleichgewichtseinstellung unter Argon aus dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex ausbilden kann. Unter Wasserstoff-Atmosphäre wurde das Lösungsmittel (meist CH_3OH) über eine Stockbürette zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann mehrfach mit Wasserstoff sekuriert, um das mit dem Lösungsmittel eingebrachte restliche Argon zu entfernen. Dabei wurde sehr vorsichtig gerührt, so dass die Ampulle, in der sich der Katalysator bzw. das Substrat befand, nicht beschädigt wurde. Erst nach dem gründlichen Sekurieren mit Wasserstoff und der thermischen Äquilibration wurde mit Hilfe des Magnetrührers die Ampulle zerbrochen und direkt nach dem Druckausgleich über einen mit Silikonöl gefüllten Blasenähler (Luftdruck als Referenz) die automatische Registrierung des Wasserstoffverbrauchs gestartet. Mit Hilfe einer in der Arbeitsgruppe entwickelten automatischen Hydrierapparatur wurden die Wasserstoffverbräuche verfolgt.^[50]

7.3 Analysenmethoden

7.3.1 Gaschromatographie

Die Reaktionslösungen wurden mit dem GC HP6890 II von Hewlett Packard direkt gemessen. Die Enantiomerenüberschüsse für das Hydrierprodukt des *Z*-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester wurden gaschromatographisch mit der Säule Lipodex E (25 m, ID: 0,25 mm, Fluss: 1 mL / min, Temperatur: 145 °C) bestimmt. Die Säule bei den Alkinen hingegen war eine HP5 von Agilent (30 m; ID: 0,25 mm, Film: 0,25 μ m, Temperaturprogramm: 50 °C - 280°C, Fluss: 1 mL / min). Für Itakonsäuredimethylester ist eine 50 m Lipodex E-Säule eingesetzt worden (Temperaturprogramm: 70 / 40-8-200; Fluss: 1,0 mL/ min).

7.3.2 Massenspektrometrie

Die Charakterisierung der Rhodium-Komplexe erfolgte überwiegend durch ESI-MS, auf einem Time-of-Flight LC/MS 6210 von Agilent Technologies, wobei zur Ionisation der Komplexe Elektrospray zum Einsatz kam.

An einem AMD 402/3 Massenspektrometer der Firma AMD INTECTRA erfolgte die Analyse der Hydrierprodukte. Die Ionisation selbst erfolgte bei 70 eV durch Elektronenstoß-Ionisation (EI).

7.3.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) durchgeführt. Es wurden für alle bei Raumtemperatur isolierbaren Komplexe Elementaranalysen durchgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Komplexe mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen zu fehlerhaften Analysen führen.

7.3.4 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -DEPT-, ^{103}Rh - und ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AV-300 oder einem AV-400 Spektrometer (Magnetfeldstärke 9,4 T) bei 297-298 K gemessen, sofern keine anderen Temperaturangaben explizit angegeben sind.

Zur Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale werden jeweils die deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet:

^{13}C , CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 54$ ppm; CD_3OD : $\delta_{\text{Referenz}} = 49,2$ ppm; CDCl_3 : $\delta_{\text{Referenz}} = 77$ ppm; THF-d_8 : $\delta_{\text{Referenz}} = 67,6$ ppm /

^1H , CDHCl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 5,31$ ppm; CD_3OD : $\delta_{\text{Referenz}} = 3,32$ ppm; CDCl_3 : $\delta_{\text{Referenz}} = 7,26$ ppm; THF-d_8 : $\delta_{\text{Referenz}} = 3,58$ ppm).

Für die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wurde 85 %-ige H_3PO_4 als externer Standard verwendet.

^{103}Rh -NMR-Verschiebungen wurden in den meisten Fällen über ^{31}P , ^{103}Rh -HMQC-Messungen bestimmt.^[102] Die Referenzfrequenz wurde individuell für jede Probe mit $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16$ MHz bestimmt.

Alle chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben.

Die Auswertung und graphische Aufbereitung der Messdaten erfolgte mit der Bruker NMR-Software „TopSpin 1.3“.

7.3.5 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle wurden zuvor unter Stickstoff in inertem Öl gelagert und mit Hilfe eines kalten N_2 -Gasstroms auf das Diffraktometer transferiert. Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden bei tiefen Temperaturen (-150 °C) auf einem STOE-IPDS II [$\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0,71073$ Å] ($[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{AMe})]\text{BF}_4$, $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$, $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\text{BF}_4$) oder einem Bruker Kappa APEX II Duo [$\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0,71073$ Å] ($[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$, $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, $[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$, $[(\text{Rh}_3(\text{TangPHOS})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4)\text{BF}_4$ und Cyclobutanderivat) bzw. [$\lambda(\text{Cu-K}_\alpha) = 1,54178$ Å] ($[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$) angefertigt.

Die Strukturen wurden mit den direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97).^[103] Zur Darstellung der Strukturen wurde XP (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.) mit dem Beobachtungskriterium $I > 2\delta(I)$ verwendet. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden meist in die theoretischen Positionen plaziert und mit dem Reitermodell verfeinert. Alle abgebildeten Hydride wurden aus vorhandener Elektronendichte bestimmt und verfeinert. Wenn nötig, wurden hier die sinnvollen Positionen mit schwachen Restraints (SADI) fixiert. Anteile von stark fehlgeordneten Lösungsmitteln wurden aus den Beugungsdaten von $[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ mittels PLATON/SQUEEZE^[104] entfernt.

7.3.6 IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer der Firma BRUKER OPTIK GmbH gemessen, welches eine Smart Endurance ATR Einheit (ATR Platin Diamant/ZnSe) enthält.

Die Auflösung der Spektren beträgt 2 cm^{-1} , die Spektren selbst sind meist in Adsorption replottet, auf 100 % normalisiert und basislinienkorrigiert (Programm OMNIC).

7.3.7 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit einem RAM II FT-Raman Modul. Die Wellenlänge des Nd:YAG Laser ist 1064 nm bei 200 mW Leistung.

Die Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen abgeschmolzen und anschließend mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} vermessen. Die experimentellen Spektren sind basislinienkorrigiert.

7.3.8 Schmelzpunktbestimmung

Die unkorrigierten Schmelzpunkte der isolierten Verbindungen (bei den Rhodium-Komplexen in einem unter Argon abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen) wurden mit einem E/Z-Melt, Stanford Research System gemessen.

7.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe und Substrate

Diolfinkomplexe

3,87 mmol des Liganden Me-BPE bzw. Et-BPE wurden im Tropftrichter in 15 mL THF gelöst und bei -80 °C zur Rh(NBD)(acac)-Lösung (3,87 mmol in 10 mL THF) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C erwärmt und 483,7 μ L HBF₄·Et₂O (3,87 mmol) zugegeben. Während des Rührens und Erwärmens auf Raumtemperatur war ein Farbumschlag von gelb nach tiefrot zu beobachten. Der Präkatalysator wurde mit MTBE ausgefällt und anschließend in CH₃OH bei 60 °C umkristallisiert.

[Rh(Me-BPE)(NBD)]BF₄

Schmelzpunkt: 150 °C (Zersetzung unter Argon). Elementaranalyse für C₂₁H₃₆BF₄P₂Rh: C:46,69; H:6,72. Gefunden: C: 46,57; H: 6,66. MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₂₁H₃₆P₂Rh): 453,1342; gefunden: 453,1343.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 5,59 (m, 4H, CH [NBD]); 4,16 (m, 2H, CH [NBD]); 2,3-2,08 (br. m, 8H, CH [Ligand]); 2,08-1,9 (2H, CH₂); 1,8 (s, 2H); 1,45 (dd, 6H, CH₃ [Ligand], $J_{\text{P-H}}=17,9$ Hz; $J_{\text{H-H}}=6,9$ Hz); 1,78-1,4 (m, 6H); 1,12 (dd, 6H, CH₃ [Ligand], $J_{\text{P-H}}=14,4$ Hz; $J_{\text{H-H}}=7$ Hz) ppm.

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 94,1 (s, CH [NBD]); 87,1 (s, CH [NBD]); 72,3 (s, CH₂ [NBD]); 57,4 (s, CH [NBD]); 42,0 (s, CH [Ligand]); 37,7 (s, CH₂ [Ligand]); 36,6 (s, CH₂ [Ligand]); 33,8 (s, CH [Ligand]); 22,5 (s, CH₂ [Ligand]); 20,3 (s, CH₃ [Ligand]); 14,3 (s, CH₃ [Ligand]) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 77,3 ($J_{\text{P-Rh}}=154,1$ Hz) ppm.

¹⁰³Rh-NMR (CD₃OD): δ = -422 ppm.

[Rh(Et-BPE)(NBD)]BF₄

Schmelzpunkt: 100 °C (Schmelzpunkt unter Argon). Elementaranalyse für C₂₅H₄₄BF₄P₂Rh: C:50,36; H:7,44. Gefunden: C: 49,88; H: 7,42. MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₂₅H₄₄P₂Rh): 509,1967; gefunden: 509,1968.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 5,44 (d, $J_{\text{H-H}}=31,5$ Hz) 4H, CH [NBD]); 4,21 (br. s, 2H, CH [NBD]); 2,5-2,2 (br. m, 4H, CH [Ligand]); 2,08-1,28 (br. m, 22H, CH₂); 1,23 (t, $J_{\text{H-H}}=7,23$ Hz, 6H, CH₃); 1,18 (t, $J_{\text{H-H}}=7,35$ Hz, 6H, CH₃ [Ligand]) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 91,5$ (s, CH [NBD]); 84,5 (s, CH [NBD]); 71,7 (s, CH_2 [NBD]), 56,9 (s, CH [NBD]); 41,4 (CH [Ligand]); 34,9 (CH_2 [Ligand]); 33,4 (CH_2 [Ligand]); 29,8 (s, CH_2 [Ligand]); 23,6 (CH_2 [Ligand]); 22,3 (CH_2 [Ligand]); 16,2 (CH_3 [Ligand]); 14,5 (CH_3 [Ligand]) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 71,1$ ($J_{\text{P-Rh}} = 153,8$ Hz) ppm.

^{103}Rh -NMR (CD_3OD): $\delta = -337$ ppm.

Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$

Etwa 20 mg des jeweiligen Diolefin-Komplexes $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ wurden in 1 mL CH_3OH gelöst und entsprechend der Vorhydrierzeit hydriert. Anschließend wurde der Wasserstoff durch Ausfrieren der Lösung und Sekurieren (jeweils dreimal) entfernt.

$[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$

^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1,31$ -1,48 (br. m, 20H, CH_2 , CH_3); 1,8-2,7 (br. m, 8H, CH, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 14,2$ (s, CH_3); 21,2 (s, CH_3); 14,6-27,7 (br. m, CH_2); 30,8 (s, CH_2); 35,7 (s, CH); 36,5 (s, CH_2); 37,7 (s, CH); 38,2 (s, CH); 38,4 (s, CH); 39,3 (s, CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 107,8$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 204,6$ Hz) ppm.

$[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$

^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1,05$ -1,15 (t, 6H, CH_3); 1,16-1,26 (t, 6H, CH_3); 1,27-1,31 (br. m, 8H, CH_2); 1,46 (br. s, 8H, CH_2); 1,53-1,75 (br. m, 4H, CH_2); 1,92-2,08 (br. m, 4H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 14,7$ (br. t, CH_3); 15,0 (br. t, CH_3); 23,4 (s, CH_2); 24,7 (br. m, CH_2); 29,6 (br. s, CH_2); 30,5 (s, CH_2); 32,2 (s, CH_2); 33,8 (s, CH_2); 37,5 (s, CH); 39,1 (s, C); 43,2 (t, CH); 45,6 (t, CH) ppm.

^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = 101,6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 205,6$ Hz) ppm.

$[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$

^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 2,23$ -1,12 (br. s, 4H, CH); 1,83-1,61 (br. m, 20H, CH_2); 1,46-1,12 (br. m, 24H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 37,2$ (br. m, CH); 31,5 (s, CH_2); 30,3 (s, CH_2); 28,3 (br. m, CH_2); 27,9 (s, CH_2); 27,6 (s, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 99,6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 206,9$ Hz) ppm.

[Rh(DCPB)(CH₃OH)₂]BF₄

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2,30-2,44 (br. d, 4H); 1,90-1,06 (br. m, 50H) ppm.

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 38,2 (s, CH); 38,0 (s, CH); 37,9 (s, CH); 37,7 (s, CH); 32,4 (s, CH₂); 30,4 (s, CH₂); 28,8 (m, CH₂); 28,4 (m, CH₂); 27,7 (s, CH₂); 24,4 (s, CH₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 56,5 (d, J_{P-Rh} = 205,4 Hz) ppm.

Katalysator-Substrat Komplexe [Rh(PP*)AMe]BF₄

Nach der Generierung des Solvenskomplexes [Rh(PP*)(CH₃OH)₂]BF₄ (entsprechend der zuvor ermittelten Vorhydrierzeit jedes einzelnen Diolefin-Komplexes) wurde die Wasserstoff-Atmosphäre durch dreimaliges Ausfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff gegen Argon ausgetauscht. Der ausgefrorene Solvenskomplex wurde als Lösung anschließend mit einer Kanüle direkt auf das Substrat AMe gegeben. Bei allen untersuchten Katalysator-Substrat Komplexen färbte sich die Reaktionslösung spontan dunkelrot. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt, in CH₂Cl₂ gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach ein paar Tagen konnten dann dunkelrote Kristalle isoliert werden.

[Rh(Tangphos)AMe]BF₄

Isolierte Ausbeute: 73,2 % (21,4 mg).

Schmelzpunkt: 130 °C (Zersetzung unter Argon). MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₂₈H₄₅NO₃P₂Rh): 608,192; gefunden: 608,193.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 0,7 (d, 9H, *t*-Bu [Ligand], J_{P-H} =14,76 Hz); 1,25 (d, 9H, *t*-Bu [Ligand], J_{P-H} =14,07 Hz); 1,4-2,75 (br., 14H [Ligand]); 2,1 (s, 3H, CH₃ [AMe]); 3,8 (s, 3H, CH₃ [AMe]); 5,98 (q, 1H, CH [AMe]); 7,2-7,7 (m, 5H, Phenyl [AMe]) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 172,0 (C); 165,8 (C); 133,7 (C); 130,1 (CH); 128,5 (CH); 78,5 (CH); 51,7 (CH₃); 35,3 (CH₂); 34,1 (CH₂); 28,7 (*t*-Bu); 25,6 (*t*-Bu); 21,1 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 116,2 (dd, J_{P-Rh} = 153,2 Hz; J_{P-P} = 25,6 Hz); 112,9 (dd, J_{P-Rh} = 157,4 Hz; J_{P-P} = 25,9 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}_{N-H}$ = 3274; $\tilde{\nu}_{C-H}$ (CH₂, 2 Banden) = 2940, 2867; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1704; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1250 cm⁻¹.

[Rh(Me-BPE)(AMe)]BF₄

Isolierte Ausbeute: 86,5 % (32 mg).

Schmelzpunkt: 114 °C (Zersetzung unter Argon). Elementaranalyse für $C_{26}H_{41}BF_4NO_3P_2Rh$: C: 46,80; H: 6,19; N: 2,10. Gefunden: C: 46,72; H: 6,28; N: 1,97. MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($C_{26}H_{41}NO_3P_2Rh$): 580,1611; gefunden: 580,1612.

1H -NMR ($CDHCl_2$): δ = 1,24-1,3 (m, 8H [CH_2]); 1,42-1,54 (br. m, 4H, CH_2); 1,86-2,2 (br. m, CH, 4H); 2,28 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 3,8 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 6,1 (q, 1H, CH [AMe]); 7,29-7,43 (m, 5H, Phenyl [AMe]); 8,6 (s, 1H, NH [AMe]) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 185,7 (C); 168,6 (C); 137,5 (C); 129,9 (CH); 129,2 (CH); 129,0 (CH); 84,4 (CH); 53,2 (CH_3); 38,8 (CH); 38,5 (CH); 35,8 (CH); 35,7 (CH_2); 35,5 (CH_2); 35,3 (CH_2); 33,2 (CH); 32,9 (CH); 26,9 (br. m, CH_2); 15,6 (CH_3); 14,3 (CH_3) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3OD): δ = 93,05 (dd, J_{P-Rh} = 157,5 Hz; J_{P-P} = 33,0 Hz); 86,5 (dd, J_{P-Rh} = 155,2 Hz; J_{P-P} = 33,1 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}_{N-H}$ = 3275; $\tilde{\nu}_{C-H}(CH_2, 2 \text{ Banden})$ = 2927, 2863; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1702; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1235 cm^{-1} .

[Rh(DCPE)AMe]BF₄

Isolierte Ausbeute: 68 % (23,7 mg).

Schmelzpunkt: 136 °C (Zersetzung unter Argon). Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{61}BF_4NO_3P_2Rh$: C: 54,89; H: 7,39; N: 1,68. Gefunden: C: 55,02; H: 7,23; N: 1,55. MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($C_{38}H_{61}NO_3P_2Rh$): 744,317; gefunden: 744,318.

1H -NMR ($CDHCl_2$): δ = 0,9-2,2 (br., 48H [Ligand]); 2,32 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 3,83 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 5,98 (q, 1H, CH [AMe]); 7,31-7,4 (m, 5H, Phenyl [AMe]); 8,28 (s, 1H, NH [AMe]) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 177,0 (C); 168,9 (C); 138,3 (C); 129,8 (CH); 129,4 (CH); 128,9 (CH); 80,5 (CH); 53,3 (CH_3); 36,6 (d, CH, J_{P-C} = 26 Hz); 36,2 (d, CH, J_{P-C} = 24,1 Hz); 35,6 (d, CH, J_{P-C} = 21,6 Hz); 35,1 (d, CH, J_{P-C} = 20,2 Hz); 25,9-31,3 (CH_2); 20,7 (CH_3) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 82,3 (dd, J_{P-Rh} = 158,8 Hz; J_{P-P} = 28,3 Hz); 79,3 (dd, J_{P-Rh} = 155,2 Hz; J_{P-P} = 28,3 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}_{N-H}$ = 3296; $\tilde{\nu}_{C-H}(CH_2, 2 \text{ Banden})$ = 2926, 2849; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1706; $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1246 cm^{-1} .

[Rh(DCPB)(AMe)]BF₄

Isolierte Ausbeute: 29 % (10,1 mg).

Schmelzpunkt: 161 °C (Zersetzung unter Argon). MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($C_{40}H_{65}NO_3P_2Rh$): 772,348; gefunden: 772,347.

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = 0,5\text{-}2,0$ (br., 52H, [Ligand]); 2,3 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 3,9 (s, 3H, CH_3 [AMe]); 5,6 (br. s, 1H, CH [AMe]); 7,3-7,5 (m, 5H, Phenyl [AMe]); 8,5 (s, 1H, NH [AMe]) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 130,3$ (C); 128,6 (CH); 53,6 (CH_3); 28,5 (CH_2); 27,7 (CH_2); 26,8 (CH_2); 20,5 (CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 53,1$ (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 161,6$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 38,5$ Hz); 24,9 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 151,9$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 38,4$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}_{\text{N-H}} = 3249$, $\tilde{\nu}_{\text{C-H}}(\text{CH}_2, 2 \text{ Banden}) = 2926, 2849$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1704$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1244 \text{ cm}^{-1}$.

6-Hydrid-Chlor-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$

$\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$

20 mg $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (0,038 mmol) wurden in 1 mL CH_2Cl_2 gelöst und anschließend bei Raumtemperatur hydriert. Es war sofort ein Farbwechsel der Lösung von rot nach schwach gelb zu beobachten. Diese Lösung wurde dann unter H_2 -Atmosphäre mit Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen erhielt man neben Niederschlag und farblosen Kristallen (keine Einkristalle), schwach gelbe Einkristalle.

MS (ESI-TOF): berechnet für M^{2+} ($\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{ClP}_6\text{Rh}_3$): 526,116; gefunden: 526,114.

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = -13,9$ (br. d, 3H, $J_{\text{P-H}} = 82,95$ Hz); -15,9 (br. m, 3H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 93,8$ ($J_{\text{P-Rh}} = 137,82$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 9,42$ Hz); 77,0 ($J_{\text{P-Rh}} = 107,7$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 6,3$ Hz) ppm.

^{103}Rh ($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$): $\delta = -319$ ppm.

$\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$

MS (ESI-TOF): berechnet für M^{2+} ($\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{ClP}_6\text{Rh}_3$): 563,1153; gefunden: 563,1162.

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = -12,8$ (d, 3H, $J_{\text{P-H}} = 82,95$ Hz, μ_2 -verbrückt), -13,8 (br.s, 3H, terminal) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 93,9$ ($J_{\text{P-Rh}} = 137,82$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 9,42$ Hz), 77,0 ($J_{\text{P-Rh}} = 107,7$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 6,3$ Hz) ppm.

Chlor-verbrückter Dreikernkomplex $[Rh_3(PP^*)_3(\mu_3-Cl)_2]BF_4$

$[Rh_3(Tangphos)_3(\mu_3-Cl)_2]BF_4$

Nach der Hydrierung von $[Rh(Tangphos)(COD)]BF_4$ (0,08 mmol; 46,8 mg) in 1 mL CH_3OH für 10 min und der anschließenden Entfernung des H_2 durch Ausfrieren der Lösung und Sättigung mit Argon (dreimal) wurde zunächst der gelbe Solvenskomplex $[Rh(Tangphos)(CH_3OH)_2]BF_4$ in Lösung generiert. Auf den ausgefrorenen Solvenskomplex wurde dann eine methanolische NaCl-Lösung gegeben, wobei die Reaktionslösung sich spontan orange färbte. Ein orangefarbiger Niederschlag fiel aus, der mit Diethylether gewaschen wurde.

Isolierte Ausbeute: 9,7 mg (27 %).

Schmelzpunkt: 129 °C (Zersetzung unter Argon). MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($C_{48}H_{96}Cl_2P_6Rh_3$): 1237,247; gefunden: 1237,249.

1H -NMR (CD_3OD): δ = 1,34 (d, 27H, *t*-Bu, J_{P-H} = 13,3 Hz); 1,55-2,04 (br. m, 36H); 2,04-2,17 (br. m, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): δ = 27,4 (CH_2); 29,1 (CH_2); 29,5 (CH_3); 34,8 (C); 37,1 (CH_2); 46,7 (CH) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3OD): δ = 120.5 (d, J_{P-Rh} = 200,9 Hz) ppm.

AMe-Produktkomplexe $[Rh(PP^*)(AMe-H_2)]BF_4$

Der ausgefrorene Solvenskomplex $[Rh(PP^*)(CH_3OH)_2]BF_4$ (siehe oben) wurde direkt auf das AMe- H_2 gegeben. Wegen der in der Regel geringeren Stabilität der Produktkomplexe liegen bei einem AMe- H_2 / Rh-Verhältniss von 2 : 1 zwei Spezies vor, der Produktkomplex und der Solvenskomplex.

$[Rh(DCPE)(AMe-H_2)]BF_4$

Bei einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:10 lag direkt nach Zugabe des AMe- H_2 zu 78 % der Produktkomplex $[Rh(DCPE)(AMe-H_2)]BF_4$ neben 22 % Solvenskomplex vor. MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($C_{38}H_{63}NO_3P_2Rh$): 746,3332; gefunden: 746,3336.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7,27\text{--}6,4$ (br. m, 5H, Phenyl); 4,65 (br. m, 1H, CH); 3,65 (s, 3H, CH_3); 3,13 (br. m, 1H, CH_2); 2,88 (br. m, 1H, CH_2); 1,98–1,00 (br. m, 51 H [48 H, Ligand; 3H, CH_2], 1,5 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 98,8$ ($J_{\text{P-Rh}} = 201,2$ Hz) ppm.

[Rh(Me-BPE)(AMe-H₂)]BF₄

Der Produktkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe-H}_2)]\text{BF}_4$ lag zu 85 % neben dem Solevenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})]\text{BF}_4$ vor. Das eingesetzte Katalysator-Substrat-Verhältnis betrug 1 : 9. MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Rh}$): 582,1768; gefunden: 582,1764.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7,19\text{--}6,31$ (br. m, 5H, Phenyl); 4,62 (br. m, 1H, CH); 3,68 (s, 3H, CH_3); 3,12 (br. m, 1H, CH_2); 2,89 (br. m, 1H, CH_2); 2,25–2,04 (br. m, 4H, CH_2); 1,76–1,63 (br. m, 2H, CH); 1,48–1,28 (br. m, 8H, CH_2); 1,19–1,09 (br. m, 12H, CH_3 , Ligand), 1,91 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3OD): 104,5 ($J_{\text{P-Rh}} = 200,0$ Hz) ppm.

7-Hydrid-Dreikernkomplexe $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{X}]_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})\}(\text{BF}_4)_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$)

Eine orange Lösung aus $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ (0,1 mmol) in CH_3OH wurde 5 h bei Raumtemperatur hydriert und die resultierende gelbe Lösung unter Wasserstoff-Atmosphäre mit Diethylether überschichtet. Am nächsten Tag ließen sich orange Kristalle isolieren. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet.

$\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$

Isolierte Ausbeute: 33 mg (79 %).

Schmelzpunkt: 145 °C (Zersetzung unter Argon). Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{91}\text{P}_6\text{B}_2\text{F}_8\text{Rh}_3$: C: 39,9; H: 7,25. Gefunden: C: 40,01; H: 7,25. MS (ESI-TOF): berechnet für M^{2+} ($\text{C}_{42}\text{H}_{91}\text{P}_6\text{Rh}_3$): 545,135; gefunden: 545,136.

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = -14,4$ (br. s, 3H); -10,5 (m, 1H); -8,8 (d, 3H, $J_{\text{P-H}} = 91,6$ Hz); 0,94 (dd, 9H, CH_3 , $J_{\text{P-H}} = 18,94$ Hz; $J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz); 1,06 (dd, 9H, CH_3 , $J_{\text{P-H}} = 18,18$ Hz; $J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz); 1,15–1,37 (br. m, 24H [18H CH_3 , 6H CH_2]); 1,4–1,77 (br. m, 12H, CH); 1,8–2,35 (br. m, 30 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13,0$ (CH_2); 14,3 (CH_2); 19,7 (CH_2); 20,7 (CH_2); 25,5 (br. m, CH); 27,7 (br. m, CH); 33,9 (CH_3); 35,5 (CH_3); 37,6 (CH_2); 37,9 (CH_2); 38,0 (CH_2); 38,25 (CH_2); 40,6 (CH_2); 40,9 (CH_2); 44,3 (CH_2); 44,8 (CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 117,1$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 119,7$ Hz); $95,5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 106,1$ Hz) ppm.

IR/Raman: Daten befinden sich in Kapitel 3, Tabelle 5.

$\{[\text{Rh}(\text{Et-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$

Isolierte Ausbeute: 15-26 %.

Schmelzpunkt: 129°C (Zersetzung unter Argon). MS (ESI-TOF): berechnet für M^{2+} ($\text{C}_{54}\text{H}_{115}\text{P}_6\text{Rh}_3$): 629,229; gefunden: 629,230.

^1H -NMR (CDHCl_2): $\delta = -14,2$ (br. s, 3H, terminale Hydride); $-11,1$ (br. s, 1H, μ_3 -verbrückendes Hydrid); $-8,8$ (d, 3H, μ_2 -verbrückende Hydride, $J_{\text{P-H}} = 88,6$ Hz); $0,85$ - $1,02$ (m, 18H, CH_3); $1,05$ - $1,21$ (m, 18H, CH_3); $1,22$ - $2,38$ (br. m, 68 H, CH, CH_2); $2,87$ (br. s, 4H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 13,38$ (s, CH_2), $13,59$ (s, CH_2), $14,03$ (s, CH_2), $14,18$ (s, CH_2), $21,89$ (s, CH_3), $22,19$ (s, CH_3), $30,33$ (s, CH), $30,99$ (s, CH), $44,66$ (s, CH_2), $45,03$ (s, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 111,2$ ($J_{\text{P-Rh}} = 113,1$ Hz); $89,9$ ($J_{\text{P-Rh}} = 105,6$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 2024$ (terminale Hydride), 1457 (μ_2 -verbrückende Hydride) cm^{-1} .

$\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$

Der $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ Komplex wurde nach der bereits beschriebenen Methode für die 7-Hydrid-Dreikernkomplexe dargestellt, jedoch wurde anstelle von Wasserstoff Deuterium und anstelle von CH_3OH die deuterierte Verbindung CD_3OD eingesetzt. Die erhaltenen Kristalle wurden dann mit Diethylether gewaschen.

Isolierte Ausbeute: 44 %.

Schmelzpunkt: 139°C (Zersetzung unter Argon). Elementaranalyse für $\text{C}_{48}\text{H}_9\text{D}_7\text{B}_2\text{F}_8\text{P}_6\text{Rh}_3$: C: 42,53; H: 8,18. Gefunden: C: 42,68; H: 7,86. MS (ESI-TOF): berechnet für M^{2+} ($\text{C}_{48}\text{H}_9\text{D}_7[\text{D}_2\text{H}]_7\text{P}_6\text{Rh}_3$): 590,7; gefunden: 590,703.

^1H -NMR (CDHCl_2): $\delta = 1,04$ (d, 27H, *t*-Bu, $J_{\text{P-H}} = 14,6$ Hz); $1,15$ (d, 27H, *t*-Bu, $J_{\text{P-H}} = 15$ Hz); $1,6$ - $1,9$ (br. m, 12H, CH_2); $2,1$ - $2,4$ (br. m, 12H, CH_2); $2,48$ - $2,65$ (br. m, 12 H, CH_2); $2,65$ - $2,9$ (br. m, 6H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 25,7$ (CH); $27,5$ (CH_2); $28,4$ (CH_3); $28,9$ (CH_3); $29,2$ (CH_2); $32,8$ (C); $33,0$ (C); $33,9$ (CH_2); $34,1$ (CH_2); $35,9$ (CH_2); $36,8$ (CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 133,9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 110,2$ Hz); $121,9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 94,6$ Hz) ppm.

IR/Raman: Daten befinden sich in Kapitel 3, Tabelle 6.

Solvens-Dihydrid Komplexe $[Rh(PP^*)H_2(CH_3OH)_2]BF_4$

Das Diolefin im Diolefin-Komplex $[Rh(PP^*)(Diolefin)]BF_4$ wurde in 0,7 mL CD_3OD bei $-20\text{ }^\circ C$ abhydriert und anschließend auf $-90\text{ }^\circ C$ zügig abgekühlt. Bei dieser Durchführung konnte NMR-spektroskopisch ausschließlich der Solvens-Dihydrid-Komplex neben dem Solvenskomplex detektiert werden.

 $[Rh(Tangphos)H_2(CH_3OH)_2]BF_4$

1H -NMR (Hydridbereich): Die NMR-spektroskopischen Daten befinden sich in Tabelle 7.
 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 128,3$ (d, $J_{P-Rh} = 143,1$ Hz, $J_{P-P} = 25,9$ Hz); $86,8$ (d, $J_{P-Rh} = 85,3$ Hz; $J_{P-P} = 12,9$ Hz) ppm.

 $[Rh(Me-BPE)H_2(CH_3OH)_2]BF_4$

1H -NMR (CD_3OD , Hydridbereich): $\delta = -6,9$ (m, 1H); $-22,6$ (m, 1H) ppm.

5-Hydrid-Zweikernkomplexe $\{[Rh(PP^*)H]_2(\mu_2-H)_3\}BF_4$

Der jeweilige Diolefin-Komplex $[Rh(PP^*)(Diolefin)]BF_4$ (0,042 mmol) wurden in 1 mL CH_3OH gelöst und für 6 h bei Raumtemperatur hydriert. Die zuvor orange Lösung verfärbte sich gelb. Nach dem Übersichten mit Diethylether unter H_2 -Atmosphäre konnten nach wenigen Tagen gelbe Kristalle isolieren werden.

 $\{[Rh(DCPE)H]_2(\mu_2-H)_3\}BF_4$

Isolierte Ausbeute: 45 % (11 mg).

Schmelzpunkt: $106\text{ }^\circ C$ (Zersetzung unter Argon).

1H -NMR (CD_3OH), $-90\text{ }^\circ C$: $-7,8$ (2H), $-8,5$ (1H), $-17,9$ (2H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 103,86$ (d, $J_{P-Rh} = 108,2$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(Rh-H_{terminal}) = 2088$; $\tilde{\nu}_{C-H}(CH_2, 2\text{ Banden}) = 2923, 2849\text{ cm}^{-1}$.

 $\{[Rh(DCPB)H]_2(\mu_2-H)_3\}BF_4$

Isolierte Ausbeute: 30 % (7,5 mg).

1H -NMR (CD_3OH), $-90\text{ }^\circ C$: $-8,6$ (2H), $-9,8$ (1H), $-19,7$ (2H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 71,7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 99,8$ Hz); $53,5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 94,6$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{Rh-H}_{\text{terminal}}) = 2092$; $\tilde{\nu}_{\text{C-H}}(\text{CH}_2, 2 \text{ Banden}) = 2919, 2847 \text{ cm}^{-1}$.

$\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$

Die Durchführung ist identisch mit der des Me-BPE-Solvens-Dihydrid Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}_2(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$. Das Diolefin NBD $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ wurde bei -20°C abhydriert und die Lösung dann zügig auf -75°C abgekühlt. Diese Spezies ist nur unter diesen Bedingungen bei sehr tiefen Temperaturen zu charakterisieren.

^1H -NMR (CD_3OD , Hydridbereich): $\delta = -8,1$ (m, 3H); $-16,9$ (m, 2H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 121,3$ ppm.

6-Hydrid-Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{PP}^*)_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$

$[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4]\text{BF}_4$

Der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ wurde zuvor aus der Hydrierung (etwa 20 min) des $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{COD})]\text{BF}_4$ Präkatalysators in CH_3OH generiert. Unter Wasserstoff-Atmosphäre erfolgte dann die Zugabe der Base NEt_3 im leichten Überschuss. Es war sofort ein Farbumschlag von gelb zu dunkelbraun zu beobachten. Durch das Übersichten dieser Lösung mit Diethylether unter Wasserstoffatmosphäre ließen sich dunkelbraune bis fast schwarze Einkristalle isolieren.

^1H -NMR (CD_3OD , 193 K): $\delta = -5,5$ ($J_{\text{P-H}} = 116,7,1$ Hz); $-9,7$; $-10,1$ ($J_{\text{P-H}} = 80,9$ Hz); $-11,4$ ($J_{\text{P-H}} = 119,8$ Hz); $-13,4$; $-19,3$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 119,5$ ($J_{\text{P-Rh}} = 99,6$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 43,7$ Hz), $117,9$ ($J_{\text{P-Rh}} = 101,1$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 43,7$ Hz) ppm.

Weitere Hydrid-Zweikernkomplexe

$[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$

Unter Argon-Atmosphäre wurden ca. 10 Äquivalente NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ zugegeben. Die zuvor gelbe Lösung färbte sich orange. Nach dem Übersichten mit Et_2O konnten orange Kristalle isoliert werden.

^1H -NMR (THF- d_8): -7,1 ppm (br. m, 1H, μ_2 -verbrückt).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 99,6$ $J_{\text{P-Rh}} = 197,9$ Hz) ppm.

[Rh₂(DCPB)₂(μ_2 -CO)(μ_2 -H)₂]

Synthetisch kann dieser Komplex unter zwei unterschiedlichen Bedingungen hergestellt werden. Bei beiden Möglichkeiten wurden jeweils 20 mg (0,027 mmol) des Präkatalysators [Rh(DCPB)(NBD)]BF₄ in den Solvenskomplex [Rh(DCPB)(CH₃OH)₂]BF₄ überführt. Nun konnte entweder NEt₃ (20 μ L, 0,14 mmol) zum Solvenskomplex unter H₂-Atmosphäre oder die Base NEt₃ auf den ausgefrorenen Solvenskomplex unter Ar-Atmosphäre gegeben werden. In beiden Fällen wurde die Lösung innerhalb von 4 min dunkelrot. Nach Einengen der Lösung erhält man innerhalb von 4 h dunkelrote Kristalle, die mit Et₂O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute 45 % (7 mg, 0,0062 mmol).

^1H -NMR (THF- d_8 , 193 K): $\delta = -11,2$ ($J_{\text{P-H}} = 290,1$ Hz); - 19,1 ($J_{\text{P-H}} = 275,8$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 44,2$ ($J_{\text{P-Rh}} = 164,2$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu}_{\text{M-C-O}} = 1745$ cm⁻¹.

Produkte der Semihydrierung von Alkinen

Stilben

Die Reinigung sowie die Katalysatorabtrennung erfolgte über eine Kieselgel-Säule; $R_f = 0,8$ (Ethylacetat: *n*-Hexan 20:80).

HR-MS (EI): theoretisch für C₁₄H₁₂: 180,0933; gefunden: 180,0928 [M]⁺. IR: $\nu = 3055, 3020, 1597, 1493, 1449, 1070, 1027, 961, 924, 762, 690, 524$ cm⁻¹.

(Z)-Stilben

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂: C: 93,29; H: 6,71. Gefunden: C: 92,65; H: 6,39.

^1H -NMR (CD₃OD): $\delta = 6,4$ (2H, CH); 6,9-7,1 (10H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD₃OD): $\delta = 138,5$ (C); 131,2 (CH); 129,9 (CH); 129,2 (CH); 128,1 (CH) ppm.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (100) [M]⁺, 165 (43), 152 (11), 89 (12), 76 (9).

(E)-Stilben

Schmelzpunkt: 117 °C.

Elementaranalyse für $C_{14}H_{12}$: C: 93,29; H: 6,71. Gefunden: C: 92,82; H: 7,05.

1H -NMR ($CDHCl_2$): $\delta = 7,55$ - $7,51$ (4H, CH); $7,39$ - $7,33$ (4H, CH); $7,29$ - $7,25$ (2H, CH); $7,14$ (2H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 137,65$ (C); $129,01$ (CH); $128,88$ (CH); $127,97$ (CH); $126,79$ ppm.

(Z)-4-Acetylstilben

Elementaranalyse für $C_{16}H_{14}O$: C: 86,45; H: 6,35. Gefunden: C: 86,36; H: 6,52.

1H -NMR ($CDHCl_2$): $\delta = 7,82$ - $7,79$ (2H, CH); $7,35$ - $7,33$ (2H, CH); $7,26$ (5H, CH); $2,25$ (3H, CH_3) ppm.

HR-MS (EI): theoretisch für $C_{16}H_{14}O$: 222,1039; gefunden: 222,1038 $[M]^+$.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 197,5$ (C); $142,5$ (C); $137,0$ (C); $135,9$ (C); $132,5$ (CH); $129,4$ (CH); $129,2$ (CH); $129,1$ (CH); $128,6$ (CH); $128,4$ (CH); $127,7$ (CH); $26,6$ (CH_3) ppm.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 (65) $[M]^+$, 207 (100), 178 (70), 152 (15), 89 (9), 76 (6), 43 (8).

$R_f = 0,42$ (Ethylacetat : *n*-Hexan 10:90). HR-MS (EI): theoretisch für $C_{14}H_{12}$: 222,1039; gefunden: 222,1040 $[M]^+$.

4-Chlorstilben

Die Abtrennung des Katalysators erfolgte über eine Kieselgel-Säule ($R_f = 0,77$, Ethylacetat: *n*-Hexan 20:80). Anschließend wurden beide Isomere dann mit Hilfe einer Kugelrohrdestille getrennt. Das (Z)-4-Chlorostilbene wurde dabei als farbloses Öl zuerst abgetrennt, das (E)-4-chlorostilbene blieb als weißer Feststoff zurück (im Vakuum, 75 °C).

HR-MS (EI): theoretisch für $C_{14}H_{12}$: 214,0538; gefunden: 214,0543 $[M]^+$.

IR: $\tilde{\nu} = 3020, 2924, 1488, 1448, 1405, 1087, 1073, 966, 816$ ($\tilde{\nu}_{C-Cl}$), $751, 689, 527$ cm^{-1} .

(Z)-4-Chlorstilben

1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 7,0$ - $7,18$ (9H, CH); $6,4$ - $6,6$ (2H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 138,3$ (C); $137,3$ (C); $133,8$ (C); $132,2$ (CH); $131,5$ (CH); $130,0$ (CH); $129,9$ (CH); $129,4$ (CH); $129,3$ (CH); $128,4$ (CH) ppm.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214 (68) $[M]^+$, 199 (8), 178 (100), 151 (12), 89 (15), 76 (15), 51 (6).

(E)-4-Chlorstilben

Schmelzpunkt: 126 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = 7,55\text{--}7,44$ (5H, CH); 7,40–7,24 (4H, CH); 7,10 (2H, CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 137,4$ (C); 136,4 (C); 133,4 (C) 129,7 (CH); 129,2 (CH); 129,1 (CH); 128,3 (CH); 128,1 (CH); 127,6 (CH); 126,9 (CH) ppm.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214 (69) $[\text{M}]^+$, 179 (100), 178 (87), 177 (22), 176 (17), 152 (14), 89 (19), 88 (12), 76 (17), 75 (12), 63 (10).

1,2,3,4-Tetrabenzylidencyclobutan

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (100) $[\text{M}]^+$, 317 (92), 252 (16), 204 (24), 165 (8), 91 (7).

(E),(E)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,36\text{--}7,05$ (10H, CH); 6,63 (2H, CH); 6,48 (2H, CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137,3$ (C); 132,0 (CH); 129,1 (CH); 128,2 (CH); 127,2 (CH); 126,5 (CH) ppm.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (100) $[\text{M}]^+$, 191 (34), 178 (12), 165 (12), 128 (32), 115 (13), 91 (38).

Diethylmalinat

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,18$ (2H); 4,20 (4H, CH_2); 1,25 (6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 165,2$ (C); 129,7 (CH); 61,1 (CH_2); 13,9 (CH_3) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 172 (0,02) $[\text{M}]^+$, 127 (25), 99 (100), 54 (11), 29 (21).

Diethylsuccinat

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl_2): $\delta = 4,11$ (6H, CH_3); 2,57 (4H, CH_2); 1,22 (4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 172,7$ (C); 61,1 (CH_2); 29,6 (CH_2); 14,5 (CH_3) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für $(\text{M}+\text{H})^+$ ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4$): 175,09649; gefunden: 175,09653; sowie $(\text{M}+\text{Na})^+$ ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NaO}_4$): 197,07843; gefunden: 197,07843. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 174 (0,2) $[\text{M}]^+$, 129 (63), 101 (100), 73 (16), 55 (19), 29 (26).

(E)-But-1-en-1,4-diylidibenzen

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (14) $[\text{M}]^+$, 117 (100), 91 (33), 77 (4), 65 (15), 51 (5), 39 (6).

(E)-1,4-Diphenylbut-2-en

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (7) $[M]^+$, 130 (42), 117 (100), 104 (20), 91 (43), 77 (11), 65 (15), 51 (11), 39 (10).

(Z)-Prop-1-enylbenzen

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ = 7,22 (5H, CH); 6,41 (dd, 1H, CH, $J_{\text{H-H}} = 1,9$ Hz; $J_{\text{H-H}} = 11,64$ Hz); 5,73 (1H, CH); 1,86 (dd, 3H, CH₃, $J_{\text{H-H}} = 1,86$ Hz; $J_{\text{H-H}} = 7,17$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ = 138,7 (C); 131,4 (CH); 129,8 (CH); 129,0 (CH); 127,4 (CH); 127,2 (CH); 15,0 (CH₃) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 118 (72) $[M]^+$, 117 (100), 115 (44), 103 (10), 91 (32), 89 (8), 77 (9), 63 (11), 51 (13), 39 (13).

Produkt der Hydrierung von Alkenen**1,2-Diphenylethan**

Die Trennung erfolgt über eine Kieselgel-Säule ($R_f = 0,83$, Ethylacetat: *n*-Hexan 20:80). Schmelzpunkt: 62 °C. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 182 (63) $[M]^+$, 165 (5), 104 (6), 91 (100), 77 (7), 65 (31), 51 (9), 39 (9).

$^1\text{H-NMR}$ (CDHCl₂): δ = 7,6-7,3 (10H, CH); 3,1 (4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD₂Cl₂): δ = 142,4 (C); 129,0 (CH); 128,8 (CH); 126,4 (CH); 38,4 (CH₂) ppm.

7.5 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

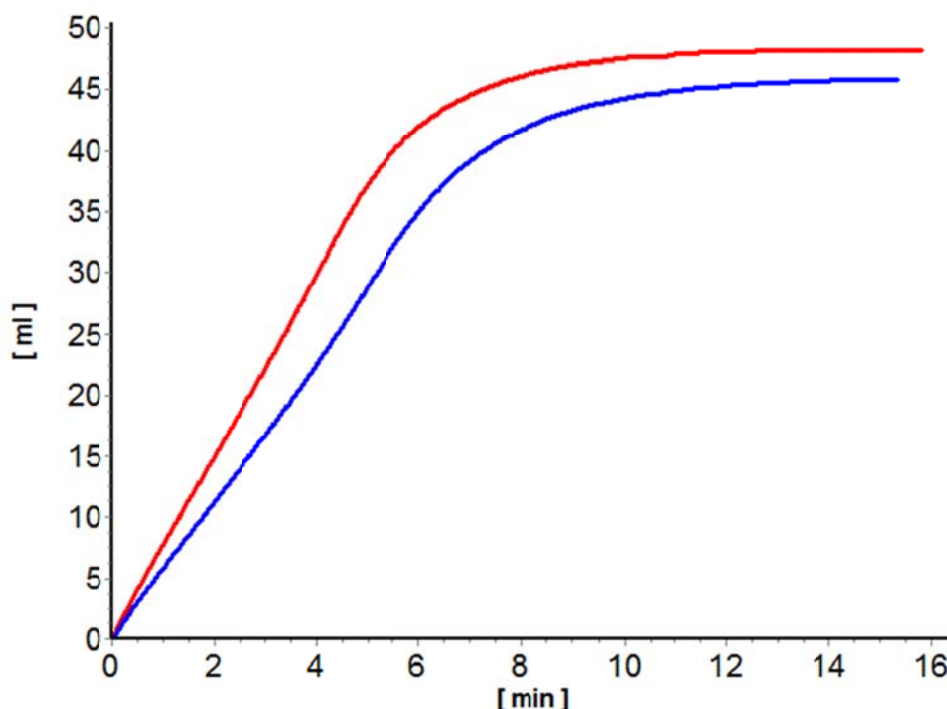


Abbildung S1: Wasserstoffaufnahmekurven der katalytischen Hydrierung von NBD mit 0,0050 mmol $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (rot) und 0,0103 mmol $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (blau) in CH_3OH , 1,01 bar und $25,0^\circ\text{C}$. $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4 \cdot k_{2\text{NBD}} = 58,4 \text{ min}^{-1}$, $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4 k_{2\text{NBD}} = 21,8 \text{ min}^{-1}$.

Tabelle S1: Ausgewählte Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] von Katalysator-Substrat-Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ mit den Liganden Tangphos, Me-BPE, DCPE und DCPB aus Röntgenkristallstrukturanalysen.

Komplex ^[57]	Rh - P	Rh - O	Rh - C	P - Rh - P
$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{AMe})]\text{BF}_4^{\text{a}}$	2,2302(11)- 2,3217(12)	2,117(3)- 2,155(3)	2,158(4)- 2,192(4)	83,92(4)- 84,19(4)
$[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$	2,2108(9)- 2,2790(8)	2,1198(19)	2,164(2)- 2,192(3)	86,38(3)
$[\text{Rh}(\text{DCPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$	2,2444(3)- 2,2852(3)	2,1364(9)	2,1566(12)- 2,1764(13)	84,43(2)
$[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{AMe})]\text{BF}_4^{\text{b}}$	2,2707(6)- 2,3467(7)	2,1468(19)	2,143(3)- 2,162(3)	97,14(2)

^a Es befanden sich zwei Strukturen in einer Zelle.

^b Erste Röntgenkristallstruktur eines 7-Ring-Chelat-Liganden und kann daher nicht mit anderen Katalysator-Substrat-Komplexen verglichen werden.

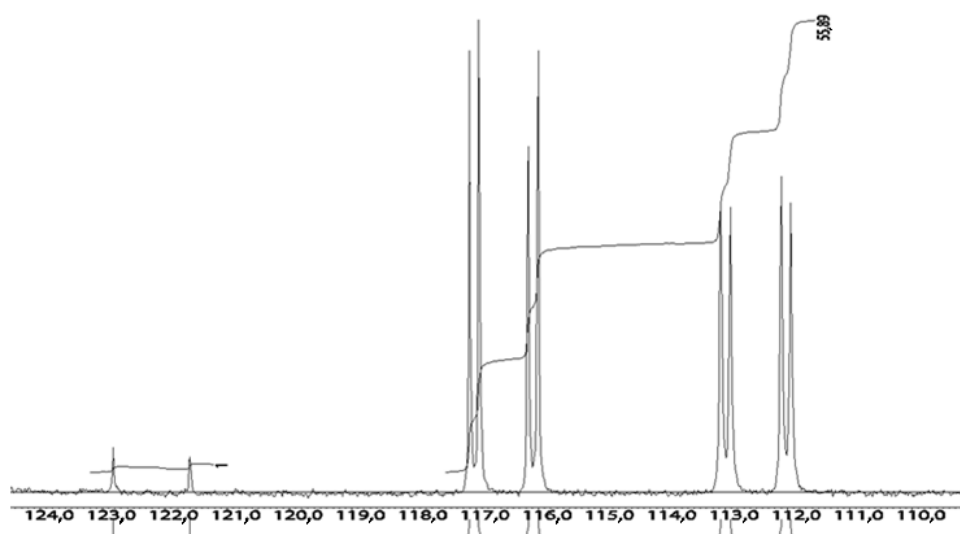


Abbildung S2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 .

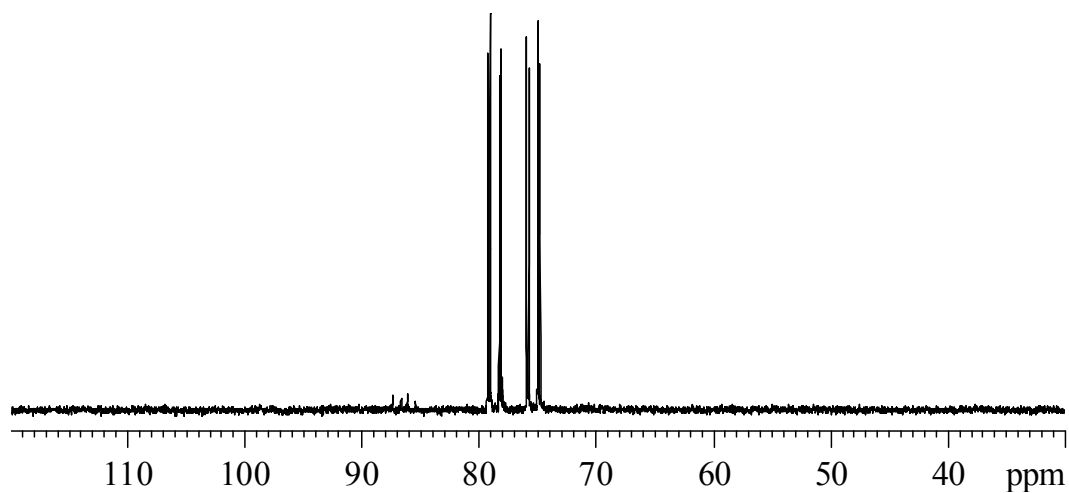


Abbildung S3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{AMe})]\text{BF}_4$ in CD_3OD .

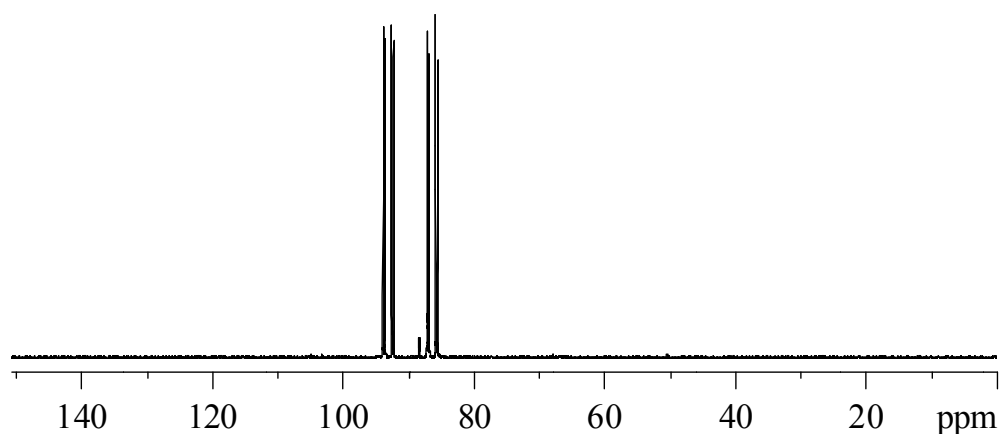


Abbildung S4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ in CD_3OD .

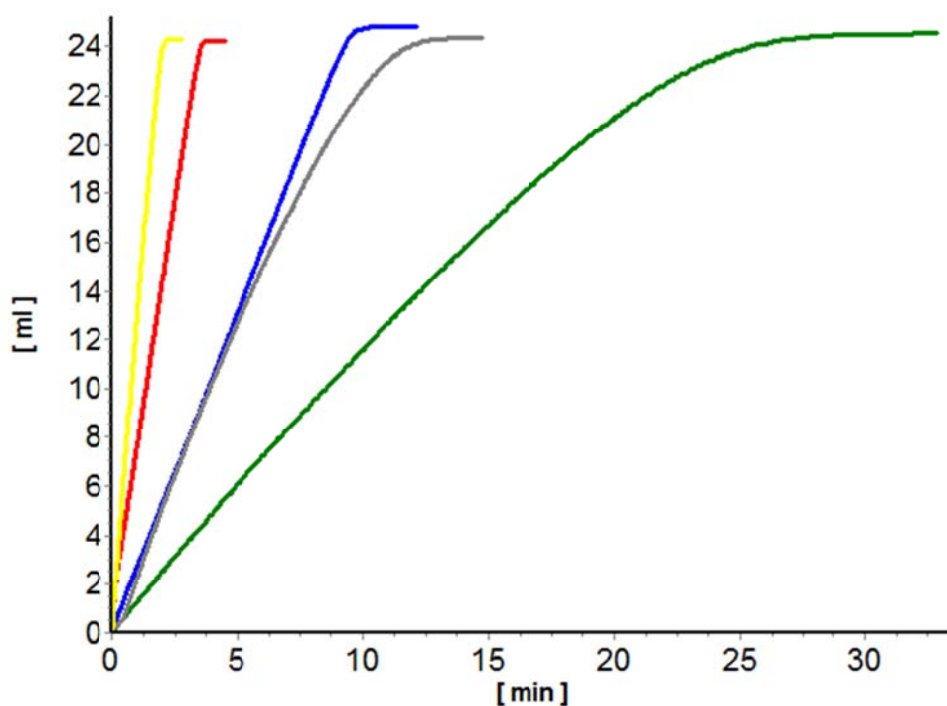


Abbildung S5: Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von AMe mit den Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{PP}^*)(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ der Liganden Me-BPE (25 °C, 0,01 mmol Katalysator, rote Kurve), Et-BPE (25 °C, 0,01 mmol Katalysator, blaue Kurve), DCPE (25 °C, 0,01 mmol Katalysator, grüne Kurve), DCPB (25 °C, 0,0027 mmol Katalysator, graue Kurve) und Tangphos (0 °C, 0,00475 mmol Katalysator, gelbe Kurve) unter Standardbedingungen.

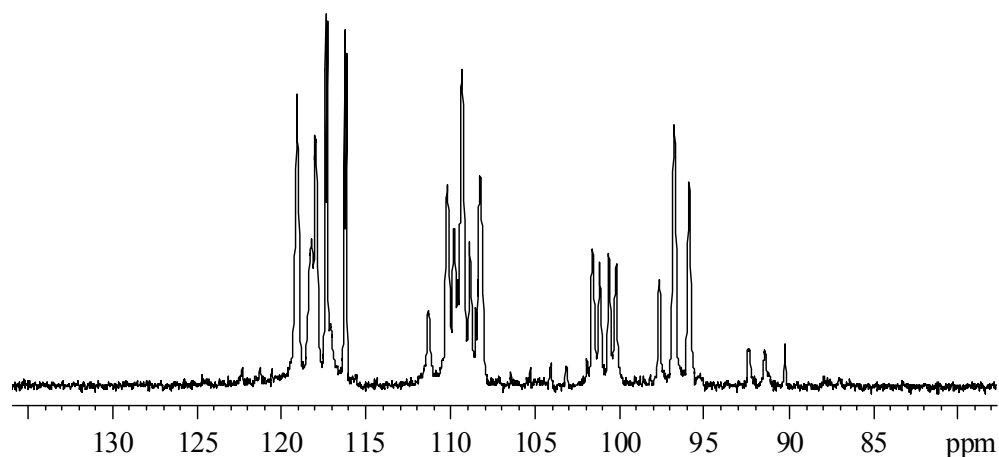


Abbildung S6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Hydrierung des $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2$.

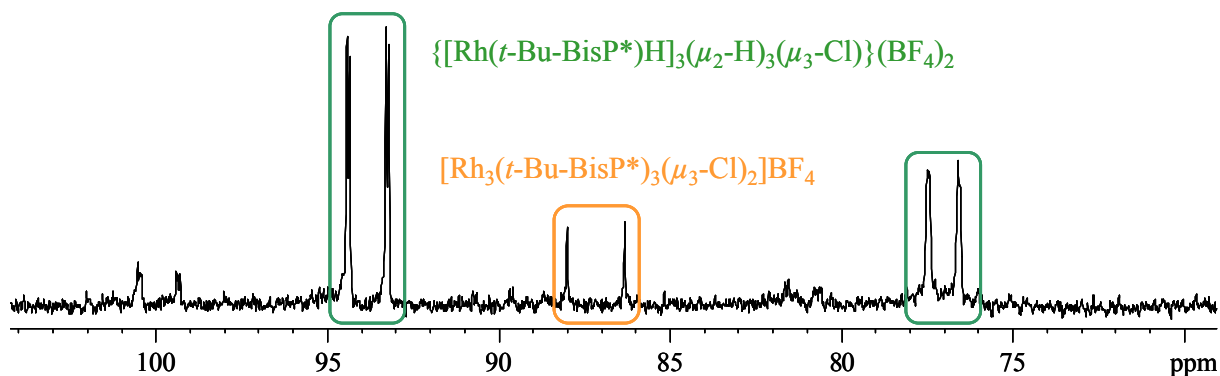


Abbildung S7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum angereicherter, farbloser $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ -Kristalle.

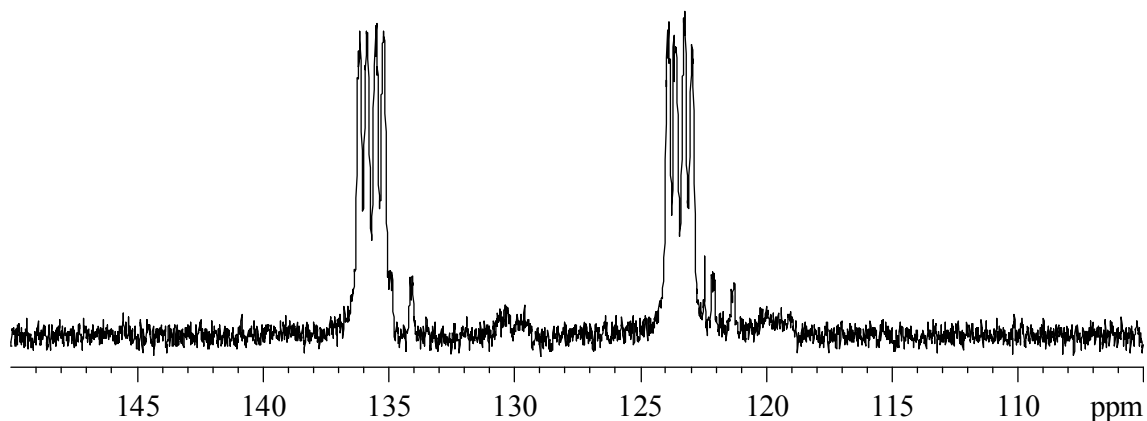


Abbildung S8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Hydrierung des Präkatalysators $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ im schwach koordinierenden Lösungsmittel CD_2Cl_2 .

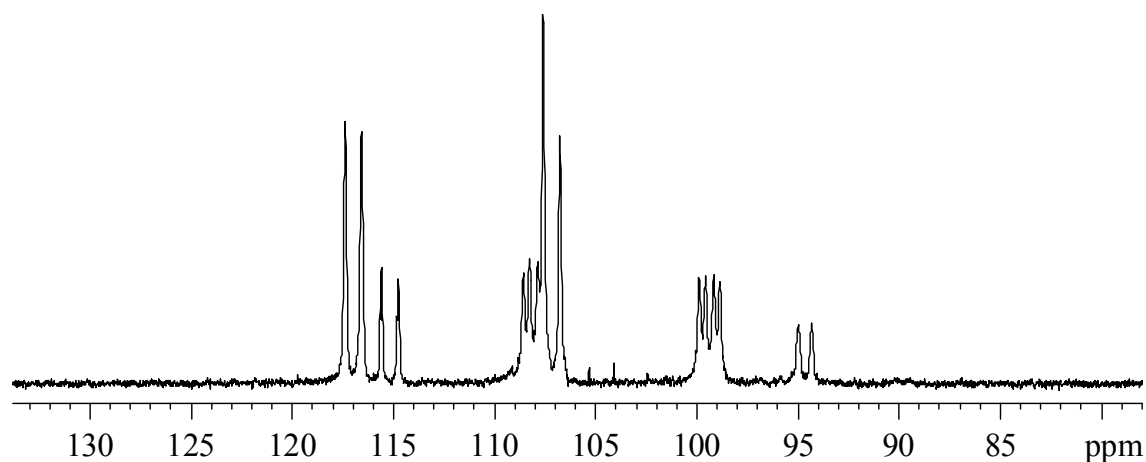


Abbildung S9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Hydrierung des Präkatalysators $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ im schwach koordinierenden Lösungsmittel CD_2Cl_2 .

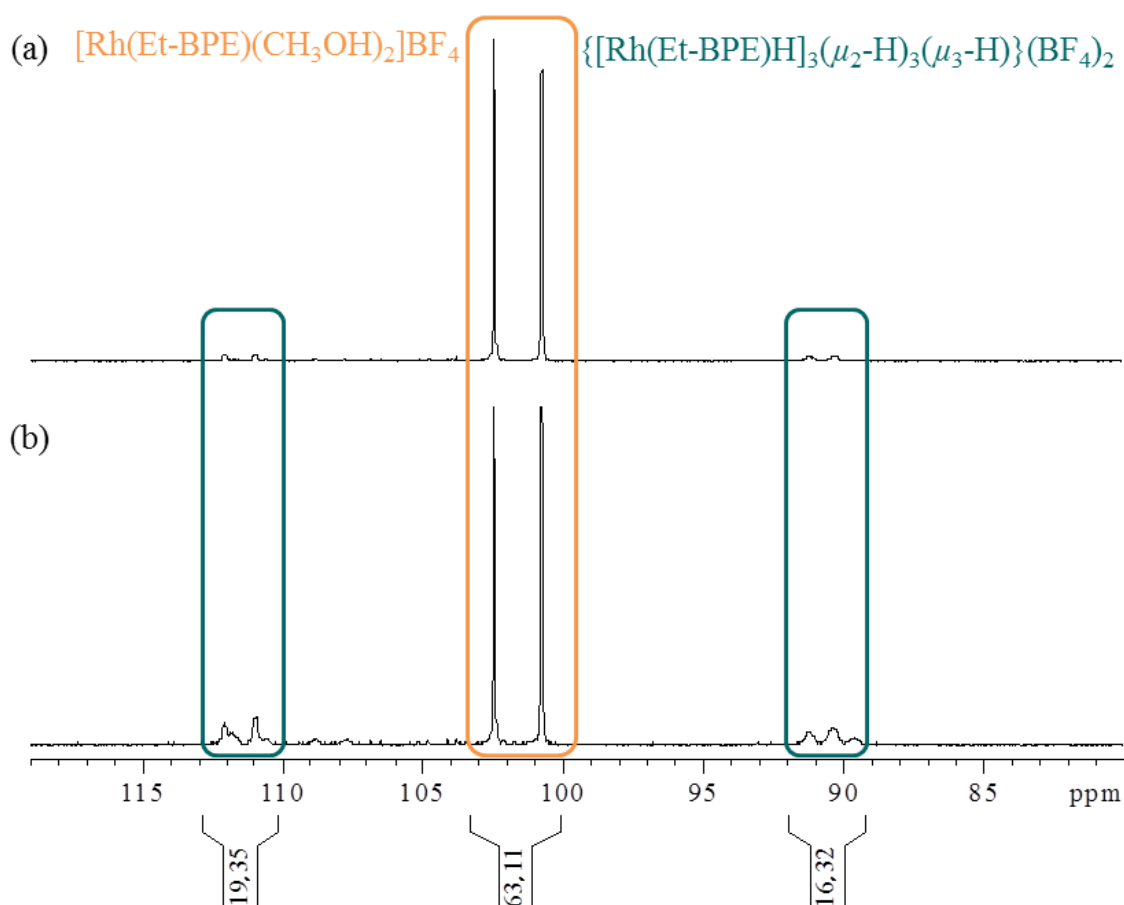


Abbildung S10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung aus dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Et-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})]\text{BF}_4$ (orange) in CD_3OD unter Wasserstoff zu verschiedenen Zeitpunkten: (a) nach 10 Stunden und (b) nach 50 Stunden mit 35 % gebildeten 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Et-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (grün).

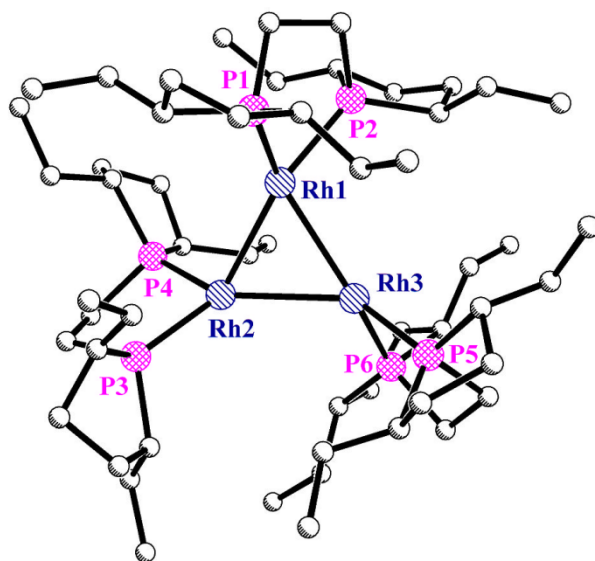


Abbildung S11: Strukturprinzip des $\{[\text{Rh}(\text{Et-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit einem R1-Wert von 5,7.

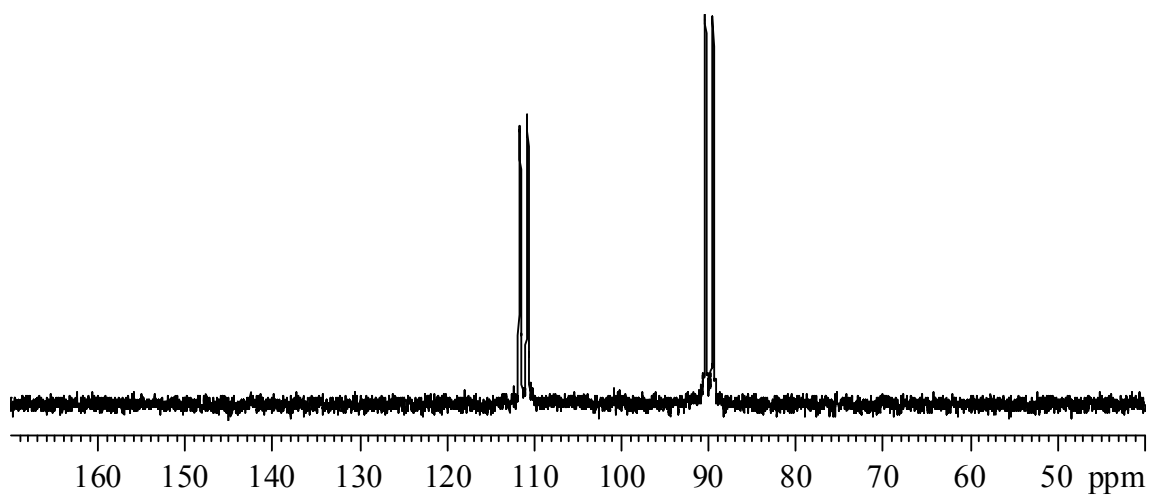


Abbildung S12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in CD_2Cl_2 gelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Et-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

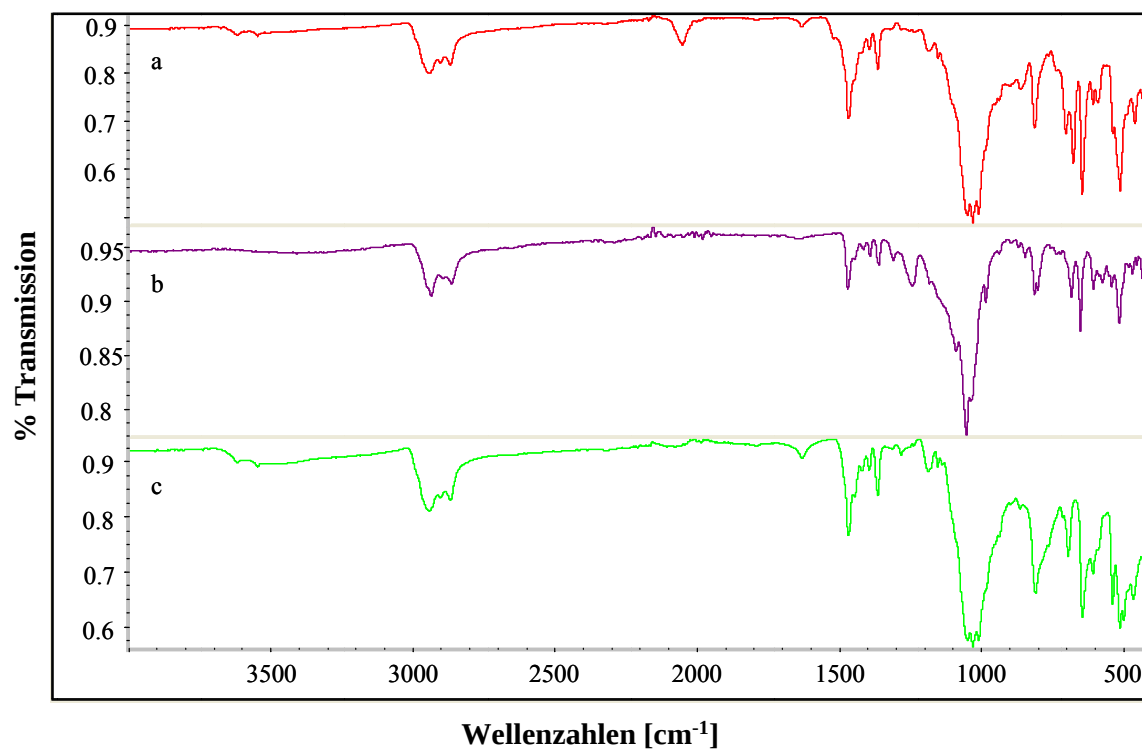


Abbildung S13: IR-Spektren von: a) $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ (7 Hydride), b) $[\text{Rh}_3(\text{Tangphos})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ (ohne Hydride) und c) $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{D}]_3(\mu_2\text{-D})_3(\mu_3\text{-D})\}(\text{BF}_4)_2$ vollständig deuterierte Verbindung.

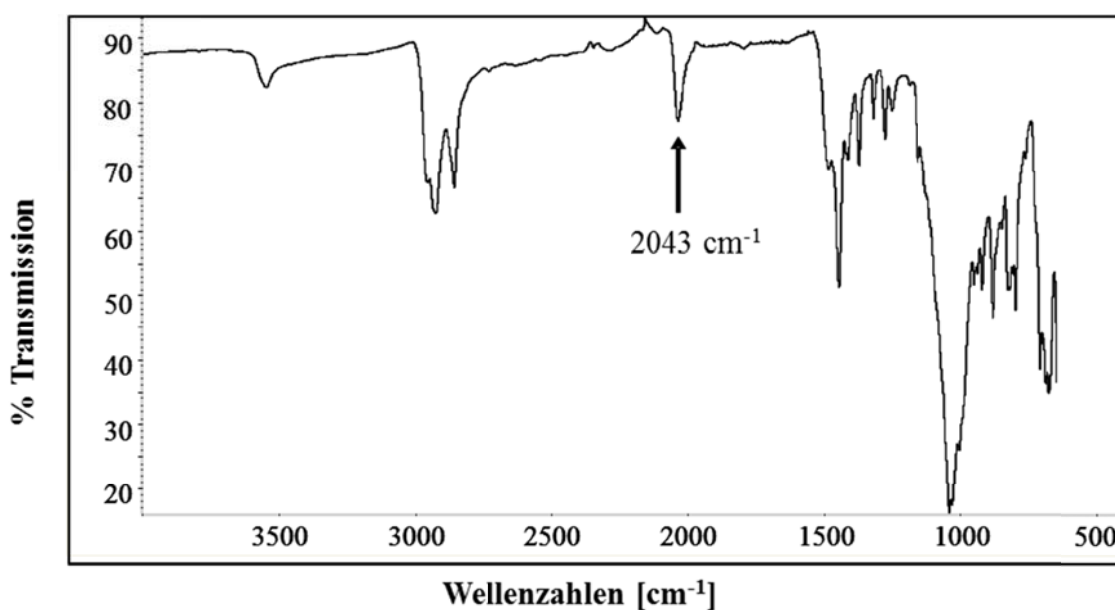


Abbildung S14: IR-Spektrum der Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit markierter Rh-Hydrid-Schwingung bei 2043 cm^{-1} .

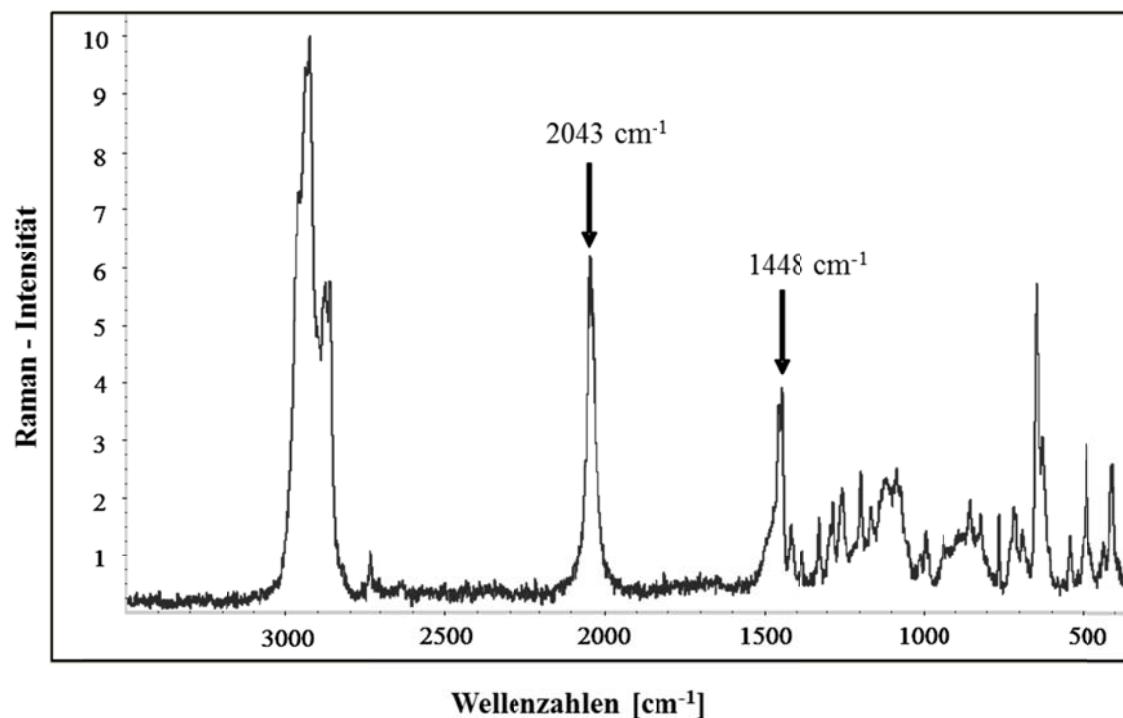


Abbildung S15: Raman-Spektrum der Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit markierter Rh-Hydrid-Schwingung bei 2043 und 1448 cm^{-1} .

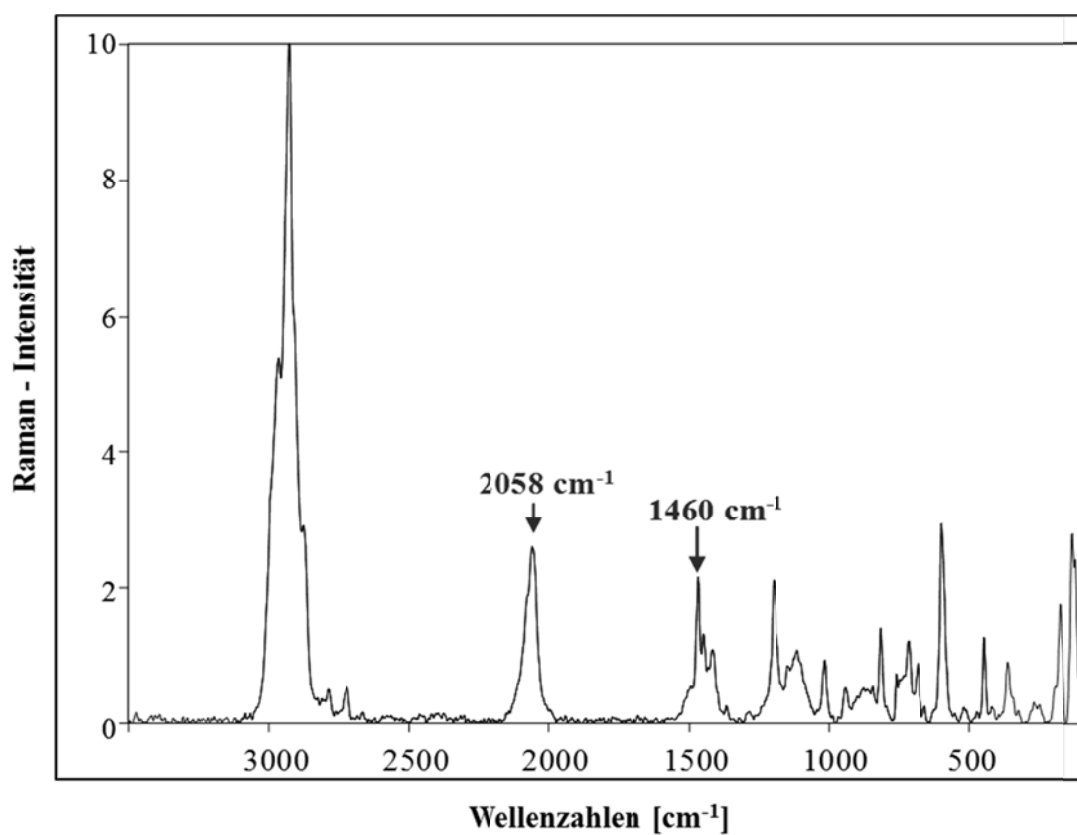


Abbildung S16: Raman-Spektrum der Kristalle des $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ mit markierter Rh-Hydrid-Schwingung bei 2058 und 1460 cm^{-1} .

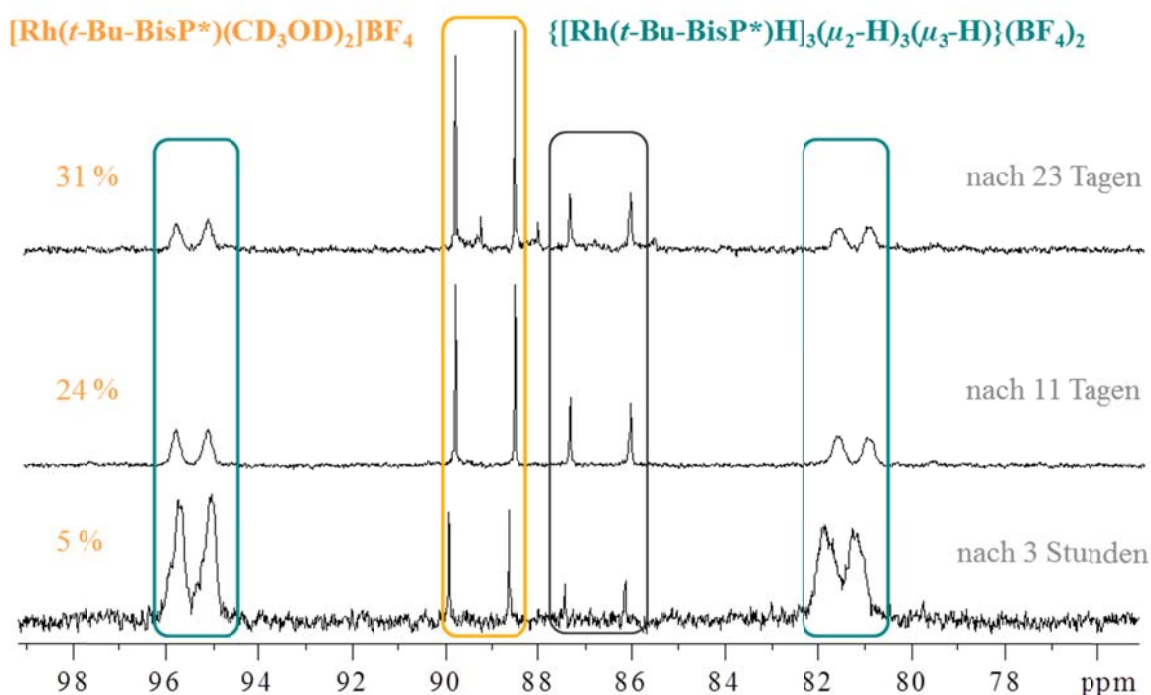


Abbildung S17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der gelösten $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ Kristalle in CD_3OD unter Argon zu verschiedenen Zeiten.

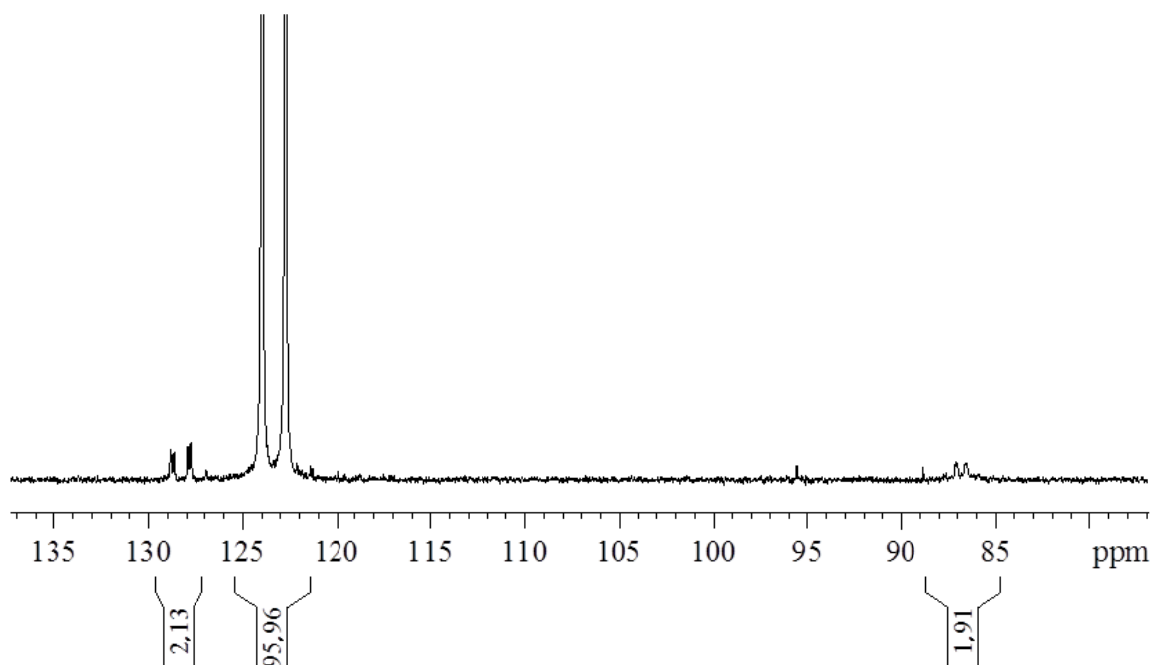


Abbildung S18: ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung aus dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-BPE})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ unter Wasserstoffatmosphäre bei -80°C . Der Solvens-Dihydrid Komplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CD}_3\text{OD})_2\text{H}_2]\text{BF}_4$ liegt mit 4 % neben dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (96 %) vor.

Tabelle S2: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der 5-Hydrid-Zweikernkomplexe des Typs $\{[\text{Rh}(\text{PP}^*)\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ mit den Liganden DCPE und DCPB aus Röntgenkristallstrukturanalysen.

Komplex	$\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$	$\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$
Rh···Rh	2,54033(17) - 2,54584(17)	2,5090(6)
Rh - H _{term}	1,713(12) - 1,771(14)	-
Rh - ($\mu_2\text{-H}$)	1,735(12) - 1,766(14)	1,47(7) - 2,05(8)
P-Rh-P	100,820(16) - 101,745(16)	85,44(5) - 85,67(5)

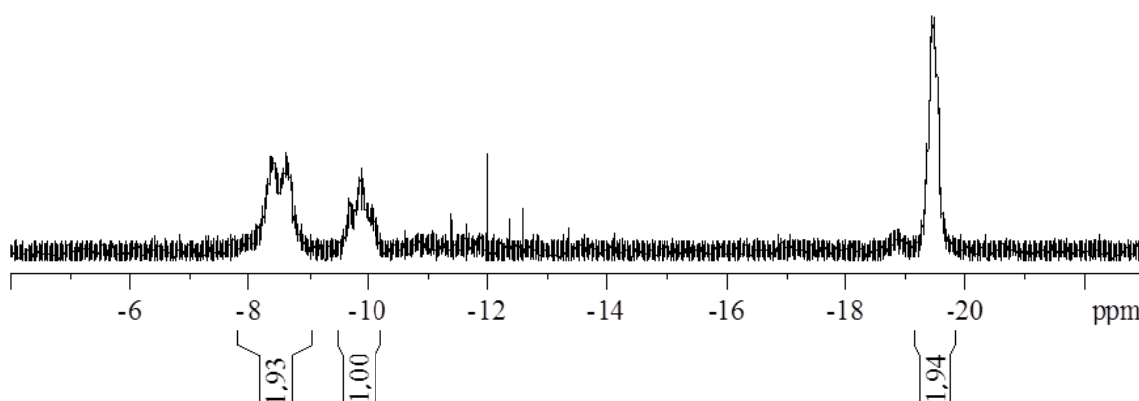


Abbildung S19: ^1H -NMR-Spektrum des Hydridbereiches der in CD_3OH aufgelösten Kristalle des $\{[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ bei -90 °C .

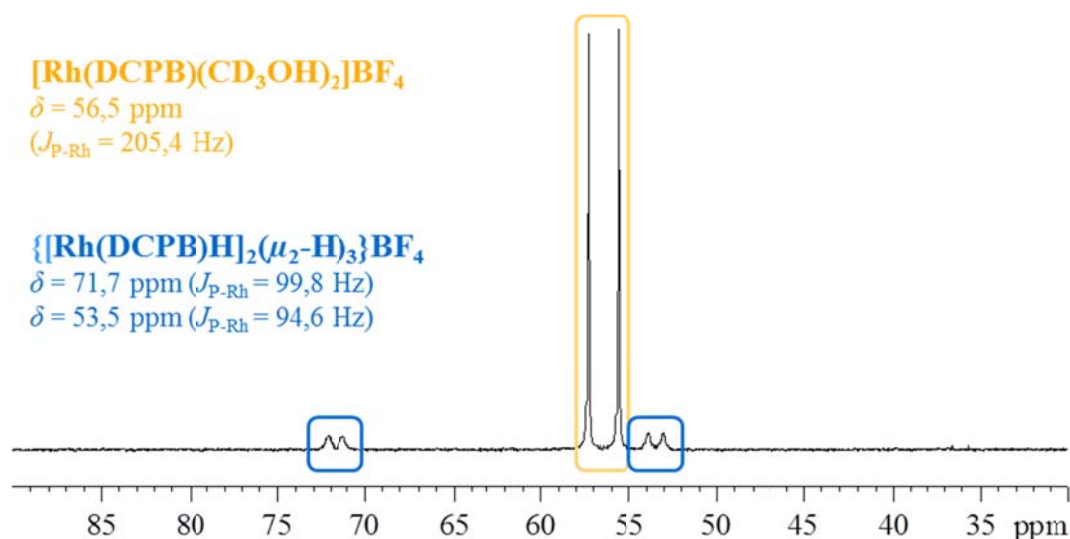


Abbildung S20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{CD}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OH unter Wasserstoff-Atmosphäre nach 10 Tagen.

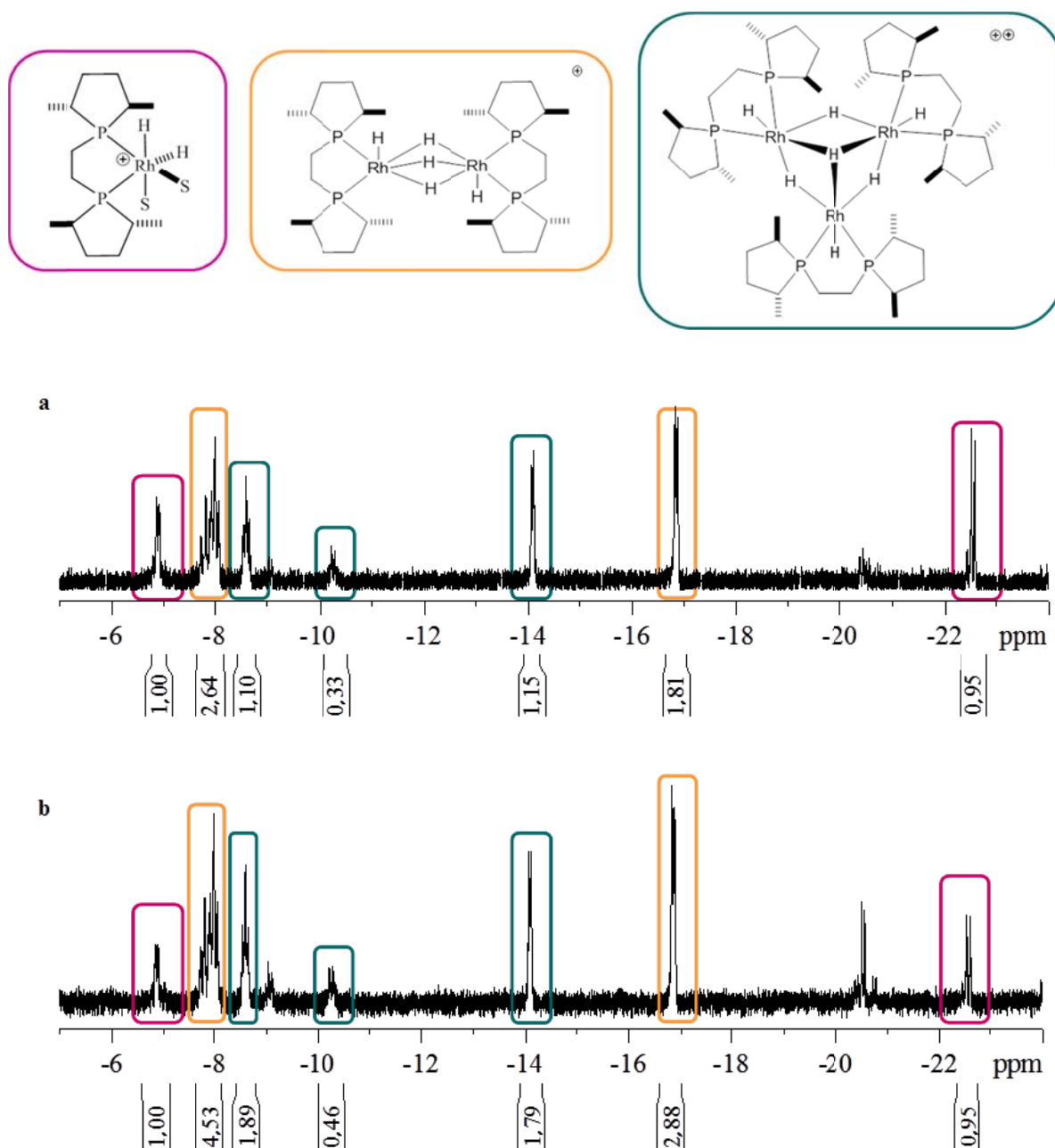


Abbildung S21: ^1H -NMR-Spektren (Hydridbereich) bei einer selektiven Entkopplung von ^{31}P mit $\delta = 103 \text{ ppm}$ des Me-BPE-Solvenskomplexes unter Wasserstoff-Atmosphäre in CD_3OD bei -75°C . Solvens-Dihydrid Komplex (magenta), der 5-Hydrid-Zweikernkomplex (orange) und der 7-Hydrid-Dreikernkomplex (grün). (a) NMR-Spektrum bei -75°C und (b) derselben Probe bei gleicher Temperatur nur 2,5 h später.

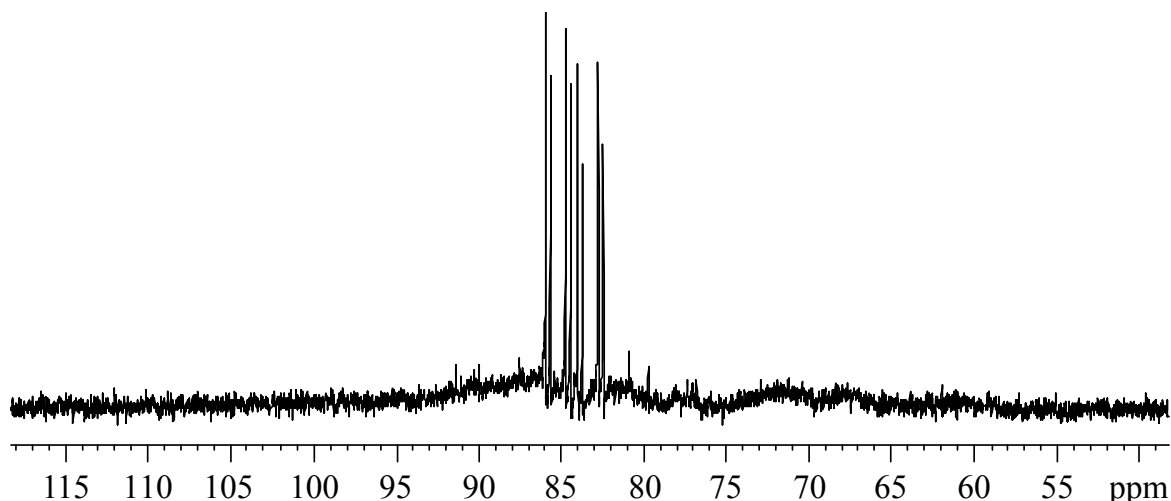


Abbildung S22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD unter Wasserstoff-Atmosphäre; dd, 85,2 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 196,6$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 45,9$ Hz); 83,3 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 203,6$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 46,3$ Hz). An der Wand des NMR-Young-Röhrchens befanden sich die Kristalle des 7-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$.

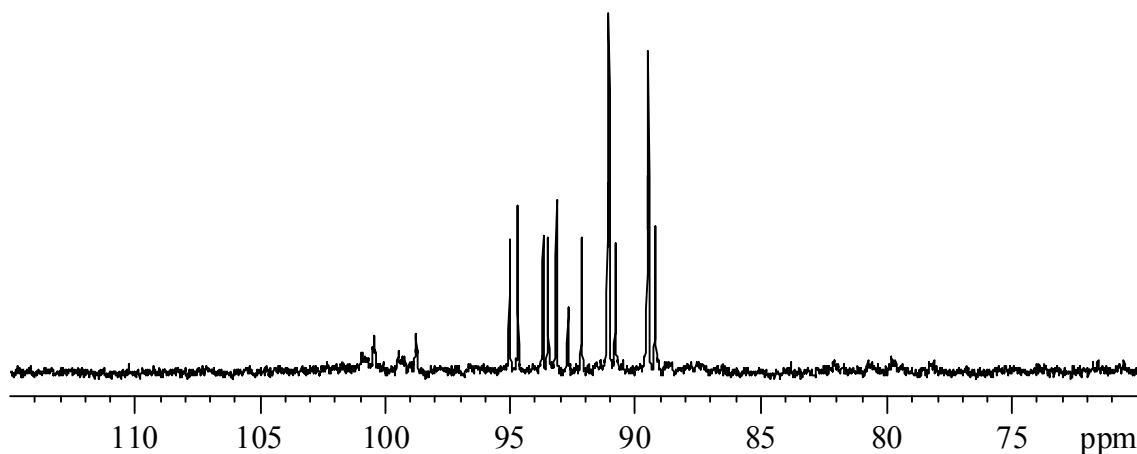


Abbildung S23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Zugabe von NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD unter Argon-Atmosphäre.

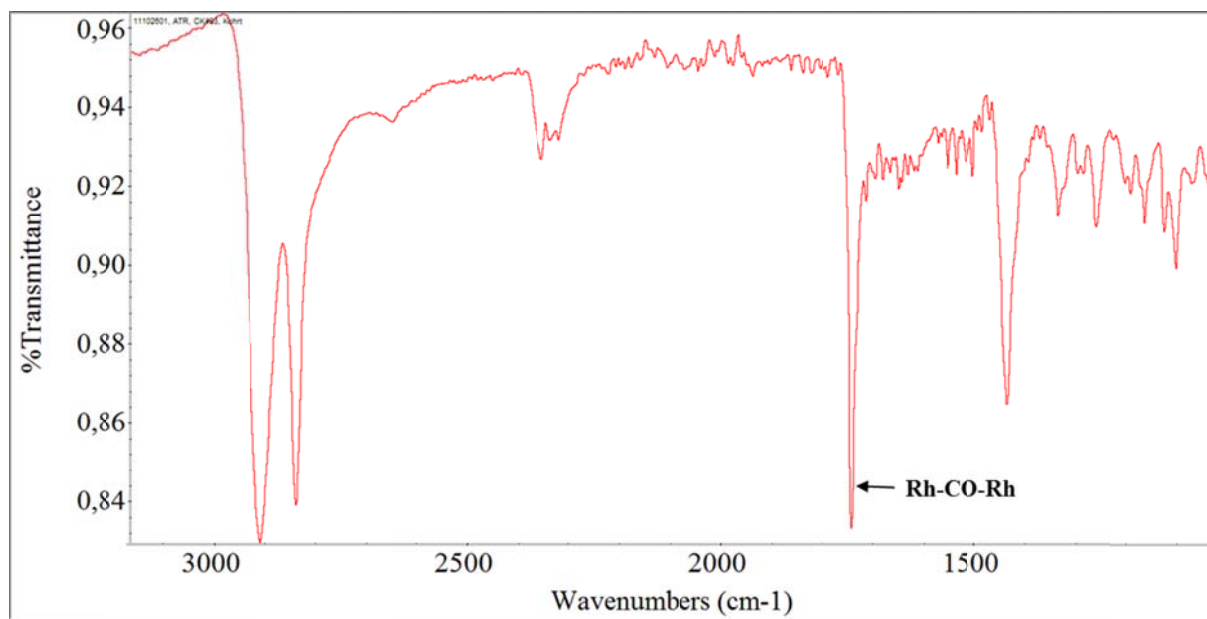


Abbildung S24: IR-Spektrum der Kristalle des Rh(I)-Neutralkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$ mit der CO-Schwingung bei 1745 cm^{-1} .

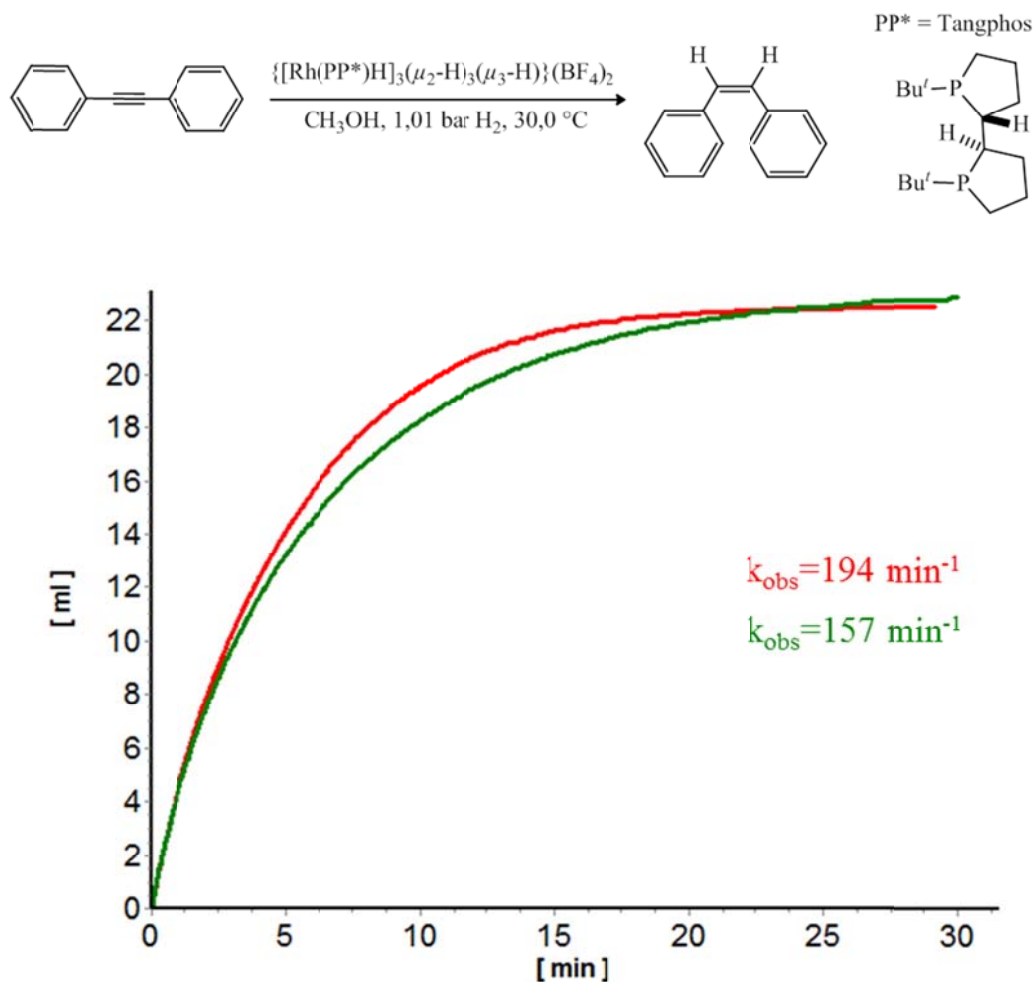


Abbildung S25: Wasserstoffaufnahmekurven der Semihydrierung von Diphenylacetylen in CH₃OH (Substrat/Katalysator-Verhältnis: 100) bei 1,01 bar Gesamtdruck und 30,0 °C mit 0,009 mmol {[Rh(Tangphos)H]₃(μ₂-H)₃(μ₃-H)}(BF₄)₂ (rot, grün).

Tabelle S3: Optimierung der Semihydrierung von Diphenylacetylen in Bezug auf den Einfluss des Lösungsmittels.

Lösungsmittel	Zeit [min]	Umsatz [%]	Selektivität (Z / E / Alkan)
CH ₃ OH	30	100	96 / 4 / 0
<i>i</i> -PrOH	210	95	97 / 3 / 0
THF	120	10	100 / 0 / 0
C ₂ H ₄ Cl ₂	180	2	100 / 0 / 0

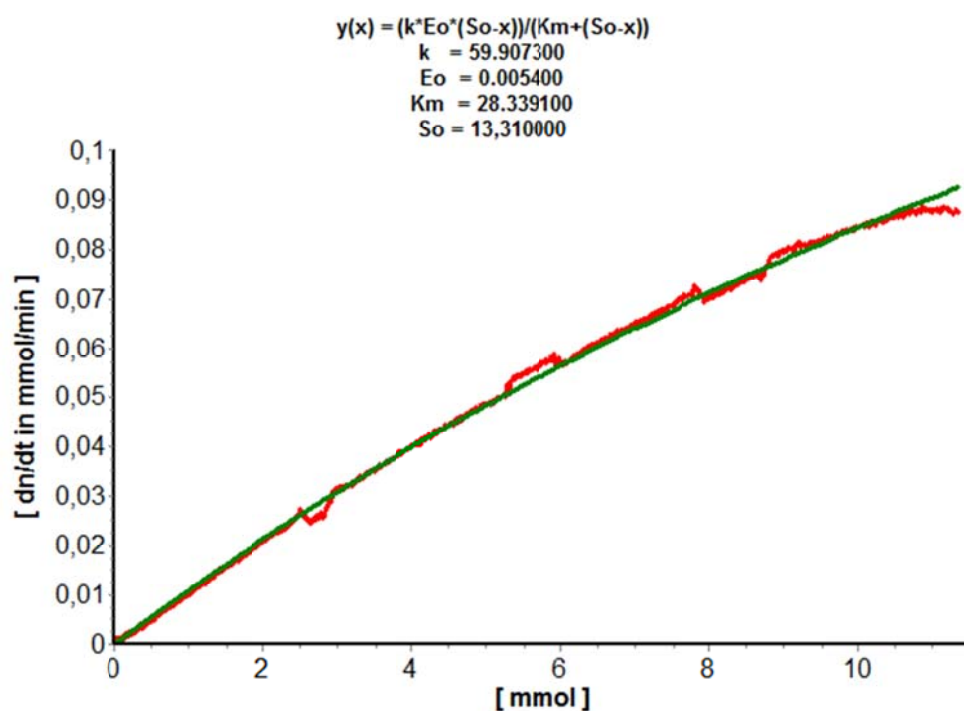


Abbildung S26: Auswertung von einer der Wasserstoffaufnahmekurven der selektiven Hydrierung von Diphenylacetylen mit dem 7-Hydrid-Dreikernkomplex $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator (Substrat-/Katalysator-Verhältnis von 2500) nach der Michaelis-Menten-Gleichung.

Table S4: Vergleich des monomeren Katalysators $[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ mit dem Rh(III)-Hydrid-Dreikernkomplexes $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_3\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ nach 2 h in CH_3OH bei 30,0 °C und bei 1,01 bar Gesamtdruck.

Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität (Z / E / Alkan) [%]
$[\text{Rh}(\text{Tangphos})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$	100	68 / 8 / 24
$\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$	100	96 / 4 / 0

7.6 Kristallographische Daten

Tabelle S5: Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(Me-BPE)(NBD)]BF₄ und [Rh(Et-BPE)(NBD)]BF₄.

Verbindung	[Rh(Me-BPE)(NBD)]BF ₄ ^[57]	[Rh(Et-BPE)(NBD)]BF ₄
Summenformel	C ₂₁ H ₃₆ BF ₄ P ₂ Rh	C ₂₅ H ₄₄ BF ₄ P ₂ Rh
Molmasse [g/mol]	540,16	596,26
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	11,404(2)	9,0605(18)
<i>b</i> [Å]	13,927(3)	14,064(3)
<i>c</i> [Å]	14,593(3)	21,605(4)
α [°]	90	90,16(3)
β [°]	90	97,53(3)
γ [°]	90	90,24(3)
<i>V</i> [Å ³]	2317,8(8)	2729,3(9)
<i>d</i> _c [Mg/m ³]	1,548	1,451
<i>Z</i>	4	4
μ [mm ⁻¹]	0,912	0,782
<i>F</i> (000)	1112	1240
Kristallgröße [mm]	0,4 x 0,4 x 0,4	0,50 x 0,43 x 0,40
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	4,04 - 55,82	3,46 - 52,00
hkl-Bereich	-14/15, -18/18, -19/19	-11/11, -17/17, -26/26
gemessene Reflexe	40088	39448
unabhängige Reflexe	5542	20547
beobachtete Reflexe	5385	19005
verfeinerte Parameter	290	1158
R1 (int)	0,0248	0,0420
R1 (2 σ (I))	0,0155	0,0452
R1 (alle Daten)	0,0165	0,0486
wR2 (alle Daten)	0,0389	0,1165
Güte der Anpassung S	1,019	1,022
Flack Parameter	-0,023(13)	0,04(2)
Max./min	0,331/-0,262	1,363/-0,762
Restelektronendichte (e/Å ³)		
CCDC	913102	

Tabelle S6: Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(TangPHOS)(AMe)]BF₄ und [Rh(Me-BPE)(AMe)]BF₄.

Verbindung	[Rh(TangPHOS)(AMe)]BF ₄ ^[57]	[Rh(Me-BPE)(AMe)]BF ₄ · Et ₂ O ^[57]
Summenformel	C ₂₈ H ₄₅ BF ₄ NO ₃ P ₂ Rh	C ₂₆ H ₄₁ BF ₄ NO ₃ P ₂ Rh · C ₄ H ₁₀ O
Molmasse [g/mol]	695,31	741,38
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	16,4109(17)	11,755(2)
<i>b</i> [Å]	18,6089(12)	14,608(3)
<i>c</i> [Å]	20,7007(15)	20,806(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	6321,8(9)	3572,9(12)
<i>d</i> _c [Mg/m ³]	1,461	1,378
<i>Z</i>	8	4
μ [mm ⁻¹]	0,695	0,621
<i>F</i> (000)	2880	1544
Kristallgröße [mm]	0,35 x 0,22 x 0,15	0,35 x 0,27 x 0,15
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	2,94 - 52,40	3,40 - 53,58
hkl-Bereich	-20/20, -23/23, -25/25	-14/14, -18/18, -26/26
gemessene Reflexe	89656	54257
unabhängige Reflexe	12617	7579
beobachtete Reflexe	9514	6753
verfeinerte Parameter	719	388
R1 (int)	0,0601	0,0363
R1 (2 σ (I))	0,0323	0,0286
R1 (alle Daten)	0,0495	0,0336
wR2 (alle Daten)	0,0540	0,0676
Güte der Anpassung S	0,945	0,943
Flack Parameter	-0,02(2)	-0,02(2)
Max./min	0,611/-0,384	0,972/-0,343
Restelektronendichte (e/Å ³)		
CCDC	913101	913103

Tabelle S7: Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DCPE)(AMe)]BF₄ und [Rh(DCPB)(AMe)]BF₄.

Verbindung	[Rh(DCPE)(AMe)]BF ₄ ^[57]	[Rh(DCPB)(AMe)]BF ₄ ^[57]
Summenformel	C ₃₈ H ₆₁ BF ₄ NO ₃ P ₂ Rh	C ₄₀ H ₆₄ BF ₄ NO ₃ P ₂ Rh
Molmasse [g/mol]	831,54	858,58
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	18,8460(4)	13,1410(2)
<i>b</i> [Å]	17,4384(3)	22,7722(4)
<i>c</i> [Å]	23,7679(5)	13,7733(2)
α [°]	90	90
β [°]	95,051(1)	94,245(1)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7780,8(3)	4110,35(11)
<i>d_c</i> [Mg/m ³]	1,420	1,387
<i>Z</i>	8	4
μ [mm ⁻¹]	0,577	4,556
<i>F</i> (000)	3488	1804
Kristallgröße [mm]	0,50 x 0,23 x 0,14	0,39 x 0,27 x 0,06
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	3,54 - 59,14	7,52 - 139,72
hkl-Bereich	-26/26, -24/24, -33/33	-15/15, -23/27, -16/16
gemessene Reflexe	91315	34608
unabhängige Reflexe	10918	7658
beobachtete Reflexe	9801	7195
verfeinerte Parameter	461	558
R1 (int)	0,0324	0,0507
R1 (2 σ (I))	0,0238	0,0365
R1 (alle Daten)	0,0289	0,0388
wR2 (alle Daten)	0,0573	0,0925
Güte der Anpassung S	1,054	1,092
Flack Parameter	-	-
Max./min	0,668/-0,557	0,809/-0,834
Restelektronendichte (e/Å ³)		
CCDC	913096	913098

Tabelle S8: Kristallographische Daten zu den Komplexen $\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$, $\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$.

Verbindung	$\{[\text{Rh}(\text{Me-BPE})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ^[68]	$\{[\text{Rh}(t\text{-Bu-BisP}^*)\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})\}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}_3(t\text{-Bu-BisP}^*)_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[40]
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{95}\text{B}_2\text{F}_8\text{OP}_6\text{Rh}_3$	$\text{C}_{38}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{Cl}_5\text{F}_8\text{P}_2\text{Rh}_3$	$\text{C}_{37}\text{H}_{86}\text{BCl}_4\text{F}_4\text{P}_6\text{Rh}_3$
Molmasse [g/mol]	1296,36	1390,50	1254,22
Kristallsystem	monoklin	trigonal	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P3$	$P1$
a [Å]	13,3547(3)	21,483(3)	9,668(2)
b [Å]	11,2906(2)	21,483(3)	12,005(2)
c [Å]	18,9780(5)	11,563(2)	12,658(3)
α [°]	90	90	109,83(3)
β [°]	90,154(2)	90	94,19(3)
γ [°]	90	120	90,56(3)
V [Å ³]	2861,54(11)	4621,8(13)	1377,3(5)
d_c [Mg/m ³]	1,505	1,499	1,512
Z	2	3	1
μ [mm ⁻¹]	1,079	1,216	1,295
$F(000)$	1336	2124	642
Kristallgröße [mm]	0,50 x 0,37 x 0,30	0,30 x 0,15 x 0,10	0,35 x 0,20 x 0,10
T [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2Θ) [°]	3,04 - 51,20	3,52 - 50,24	2,11 - 26,16
hkl-Bereich	-16/16, -13/13, -23/23	-25/25, -25/25, -13/13	-11/11, -14/14, -15/15
gemessene Reflexe	39461	10950	19961
unabhängige Reflexe	10756	10950	10467
beobachtete Reflexe	9813	8273	9425
verfeinerte Parameter	589	560	512
$R1$ (int)	0,0359	0,0000	0,0195
$R1$ ($2\sigma(I)$)	0,0298	0,0405	0,0236
$R1$ (alle Daten)	0,0320	0,0566	0,0274
$wR2$ (alle Daten)	0,0710	0,0692	0,0490
Güte der Anpassung S	0,990	0,845	0,991
Flack Parameter	-0,01(2)	-0,06(4)	-0,018(18)
Max./min	0,72/-0,52	0,989/-0,399	0,623/-0,348
Restelektronendichte (e/Å ³)			
CCDC	867598		883480

Tabelle S9: Kristallographische Daten zu den Komplexen $\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$.

Verbindung	$\{[\text{Rh}(\text{DCPE})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ ^[57]	$[\text{Rh}(\text{DCPB})\text{H}]_2(\mu_2\text{-H})_3\}\text{BF}_4$ ^[57]
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{101}\text{BF}_4\text{P}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{109}\text{BF}_4\text{P}_4\text{Rh}_2$
Molmasse [g/mol]	1142,80	1198,98
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$
a [Å]	13,9782(4)	12,2706(2)
b [Å]	28,2455(9)	20,7497(3)
c [Å]	15,7583(4)	25,5715(4)
α [°]	90	78,304(1)
β [°]	98,873(2)	78,205(1)
γ [°]	90	83,672(1)
V [Å ³]	6147,3(3)	6224,90(17)
d_c [Mg/m ³]	1,235	1,277
Z	4	4
μ [mm ⁻¹]	0,683	0,677
$F(000)$	2436	2544
Kristallgröße [mm]	0,40 x 0,18 x 0,12	0,50 x 0,41 x 0,31
T [K]	150	150
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	2,88 - 53,46	2,84 - 75,58
hkl-Bereich	-14/17, -35/35, -19/19	-21/21, -35/35, -44/44
gemessene Reflexe	41670	297694
unabhängige Reflexe	12828	66808
beobachtete Reflexe	6581	48581
verfeinerte Parameter	555	1207
$R1$ (int)	0,0681	0,0400
$R1$ (2 $\sigma(I)$)	0,0486	0,0430
$R1$ (alle Daten)	0,1008	0,0664
$wR2$ (alle Daten)	0,1079	0,1133
Güte der Anpassung S	0,823	1,052
Flack Parameter	-	-
Max./min	1,109/-1,560	2,478/-1,638
Restelektronendichte (e/Å ³)		
CCDC	913097	913099

Tabelle S10: Kristallographische Daten zur Verbindung 1,2,3,4-Tetrabenzylidencyclobutan und dem Komplex $[(\text{Rh}_3(\text{TangPHOS})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4)\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$.

Verbindung	Cyclobutanderivat ^[95]	$[(\text{Rh}_3(\text{TangPHOS})_3\text{H}_2(\mu_2\text{-H})_4)\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{99}\text{BF}_4\text{OP}_6\text{Rh}_3$
Molmasse [g/mol]	408,51	1273,63
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P2</i> ₁
<i>a</i> [Å]	25,8940(6)	11,3416(2)
<i>b</i> [Å]	11,8397(2)	22,1073(3)
<i>c</i> [Å]	14,2610(6)	12,5271(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	112,819(1)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4372,10(18)	2895,12(8)
<i>d</i> _c [Mg/m ³]	1,241	1,461
<i>Z</i>	8	2
μ [mm ⁻¹]	0,070	1,056
<i>F</i> (000)	1728	1322
Kristallgröße [mm]	0,39 x 0,34 x 0,32	0,35 x 0,31 x 0,26
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	2,74 - 54,20	3,52 - 63,08
hkl-Bereich	-33/33, -15/15, -18/18	-16/16, -32/32, -16/18
gemessene Reflexe	11879	69990
unabhängige Reflexe	2418	19328
beobachtete Reflexe	2374	18928
verfeinerte Parameter	145	621
R1 (int)	0,0166	0,0200
R1 (2 σ (I))	0,0297	0,0149
R1 (alle Daten)	0,0305	0,0156
wR2 (alle Daten)	0,0814	0,0377
Güte der Anpassung S	1,023	1,065
Flack Parameter	-	-0.017(7)
Max./min	0,203/-0,182	0,711/-0,402
Restelektronendichte (e/Å ³)		
CCDC	933005	

Tabelle S11: Kristallographische Daten zu den Komplexen $[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})]$ und $[\text{Rh}(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$.

Verbindung	$[\text{Rh}_2(\text{DCPE})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-H})] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Rh}(\text{DCPB})_2(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{55}\text{H}_{108}\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{OP}_4\text{Rh}_2$
Molmasse [g/mol]	1147,11	1137,12
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	10,6375(1)	12,3293(2)
b [Å]	13,6808(2)	40,2149(1)
c [Å]	20,5755(3)	11,8458(1)
α [°]	91,147(1)	90
β [°]	104,512(1)	104,780(1)
γ [°]	96,001(1)	90
V [Å ³]	2879,60(7)	5679,07(16)
d_c [Mg/m ³]	1,323	1,330
Z	2	4
μ [mm ⁻¹]	5,976	0,731
$F(000)$	1226	2424
Kristallgröße [mm]	0,13 x 0,09 x 0,08	0,36 x 0,10 x 0,06
T [K]	150	150
Scan-Bereich (2θ) [°]	4,44 - 138,52	6,12 - 54,20
hkl-Bereich	-12/12, -16/14, -24/24	-15/15, -50/51, -15/7
gemessene Reflexe	39750	20414
unabhängige Reflexe	10569	12229
beobachtete Reflexe	9720	9721
verfeinerte Parameter	584	584
$R1$ (int)	0,0312	0,0278
$R1$ ($2\sigma(I)$)	0,0287	0,0479
$R1$ (alle Daten)	0,0319	0,0672
$wR2$ (alle Daten)	0,0714	0,1005
Güte der Anpassung S	1,033	1,108
Flack Parameter	-	-
Max./min	0,989/-0,981	1,330/-0,907
Restelektronendichte (e/Å ³)		

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131-132.
- [2] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [3] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *24*, 1034-1035, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942-943.
- [4] a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10-11; b) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.
- [5] "Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis", Vol. 1-3, (Hrsg.: A. Börner), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2008**.
- [6] T. P. Yoon, E. N. Jakobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- [7] A. Myashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934.
- [8] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266-6267; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125-10138.
- [9] a) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumbayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629-631; b) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumbayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856-5858; c) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475-493.
- [10] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [11] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- [12] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [13] T. Imamoto, K. Tamura, Z. Zhang, Y. Horiuchi, M. Sugiya, K. Yoshida, A. Yanagisawa, I. D. Gridnev, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1754-1769.
- [14] a) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Chem. Commun.* **2009**, *48*, 7447-7464; b) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633-644; c) I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 118-136; d) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Organometallics* **2001**, *20*, 545-549; e) M. Yasutake, I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1701-1704; f) H. Heinrich, R. Giernoth, J. Bargon, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2001**, 1296-1297; g) R. Giernoth, H. Heinrich, N. J. Adams, R. J. Deeth, J. Bargon, J. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12381-12382; h) I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183-7194.
- [15] a) W. Tang, D. Liu, X. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 205-207; b) W. Tang, W. Wang, Y. Chi, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3633-3655, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3509-3511; c) W. Tang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1492-1495, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1612-1614; d) W. Tang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4159-4161.

- [16] D. Liu, X. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 646-649.
- [17] K. Huang, X. Zhang, H. Geng, S.-K. Li, X. Zhang, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1343-1345.
- [18] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4047-4049. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889-3890.
- [19] a) M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6333-6336; b) C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslog, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961-962.
- [20] M. van den Berg, A. J. Minaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11539-11540.
- [21] M. Lotz, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4902-4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4708-4711.
- [22] a) I. D. Gridnev, E. Alberico, S. Gladiali, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2186-2188; b) S. Gladiali, E. Alberico, I. Gridnev: "Oxidation, Hydrogenation, and C-X Bond Forming Reactions in Asymmetric hydrogenation of dehydroamino acid derivatives by Rh-catalysts with chiral monodentate P-ligands" in "Innovative Catalysis in Organic Synthesis", Hrsg.: P. G. Andersson, Wiley-VCH, **2012**, Kapitel 5, 105-129; c) E. Alberico, W. Baumann, J. G. de Vries, H.-J. Drexler, S. Gladiali, D. Heller, H. J. W. Henderickx, L. Lefort, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12683-12695.
- [23] a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134-2143; b) J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2816-2817.
- [24] J. Bargon, „Parahydrogen-Induced Polarization: Applications to Detect Intermediates of Catalytic Hydrogenations“ Kapitel 12 in "Handbook of Homogeneous Hydrogenation", Hrsg.: H. G. de Vries, C. Elsevier, 313-356, **2007**.
- [25] a) H. J. Drexler, W. Baumann, T. Schmidt, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1208-1212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1184-1188; b) J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 25-41; c) C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746-1754.
- [26] A. Preetz, C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Organometallics* **2011**, 30, 5155-5159.
- [27] a) T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4469-4471; b) T. Schmidt, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Arrieta, D. Heller, H. Buschmann, *Organometallics* **2005**, 24, 3842-3848; c) D. P. Riley, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, 85-97; d) A. S. C. Chen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5952-5954; e) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, L477-L479.
- [28] a) S. Song, S.-F. Zhu, S. Yang, S. Li, Q.-L. Zhou, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2762-2765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2708-2711; b) J.-H. Xie, X.-Y. Liu, J.-B. Xie, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7467-7470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7329-7332.
- [29] a) Y. Hsiao, N. R. Rivera, T. Rosner, S. W. Krska, E. Njolito, F. Wang, Y. K. Sun, J. D. Armstrong III, E. J. J. Grabowski, R. D. Tillyer, F. Spindler, C. Malan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9918-9919.

- Industrielle Anwendungen: b) C. S. Shultz, S. W. Krska, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1320-1326; c) G. Beck, *Synlett* **2002**, *6*, 837-850; d) H. Jendralla, B. Seuring, J. Herchen, B. Kulitzscher, J. Wunner, W. Stüber, R. Koschinsky, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12047-12068.
- [30] a) J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1083-1099; b) A. Roucoux, L. Thieffry, J.-F. Carpentier, M. Devocelle, C. Meliet, F. Agbossou, A. Mortreux, *Organometallics* **1996**, *15*, 2440-2449.
- [31] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257-266.
- [32] a) G. C. Tsui, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5496-5500, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12353-12356; b) A. Preetz, C. Kohrt, H.-J. Drexler, A. Torrens, H. Buschmann, M. G. Lopez, D. Heller, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2073-2080; c) K. Fagnou, "Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions", Hrsg.: P. A. Evans, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kapitel 9, 173-190; d) M. Lautens, K. Fagnou, *PNAS* **2004**, *101*, 5455-5460.
- [33] a) C.-W. Cho, M. J. Krische, "Hydrogen Mediated Carbon-Carbon Bond Formation Catalyzed by Rhodium" in „Handbook of Homogeneous Hydrogenation“, Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier **2007**, Kapitel 22, 713-741; b) H.-Y. Jang, M. J. Krische, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 653-661.
- [34] a) S. Wei, J. Pedroni, A. Meißner, A. Lumbroso, H.-J. Drexler, D. Heller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12067-12076; b) A. Lumbroso, P. Koschker, N. R. Vautravers, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2386-2389; c) A. Lumbroso, N. R. Vautravers, B. Breit, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5498-5501.
- [35] A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, Publikation in Vorbereitung.
- [36] a) M. Okazaki, A. Hayashi, C.-F. Fu, S.-T. Liu, F. Ozawa, *Organometallics* **2009**, *28*, 902-908; b) I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *Organometallics* **2001**, *20*, 4542-4553; c) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 883-896; d) K. Tani, T. Yamagata, Y. Tatsuno, T. Saito, Y. Yamagata, N. Yasuoka, *Chem. Comm.* **1986**, 494-495; e) F. W. Einstein, T. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 365-369; f) I. R. Butler, W. R. Cullen, B. E. Mann, C. R. Nurse, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C47-C50; g) I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, F. W. B. Einstein, T. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 719-721.
- [37] a) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, F. W. B. Einstein, T. Jones, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5709-5721; b) M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1347-1351.
- [38] J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055-8057.
- [39] a) A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982; b) T. Yamagata, K. Tani, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 466-468; c) J. M. Brown, P. A. Chaloner, A. G. Kent, B. A. Murrer, P. N. Nicholson, D. Parker, P. J. Sidebottom, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 263-276; d) A. Preetz, C. Kohrt, A. Meißner, S. Wei, H.-J. Drexler, H. Buschmann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 462-468.
- [40] a) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, A. Sironi, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5665-5675; b) M. Ebihara, M. Iiba, S. Higashi, N. Tsuzuki, T. Kawamura, T. Morioka, S.

- Ozawa, T. Yamabe, H. Masuda, *Polyhedron* **2003**, 22, 3413-3422; c) N. Kuhn, M. Grathewohl, C. Nachtigal, M. Steinmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2039-2041; d) H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2000**, 19, 3631-3639; e) A. V. de Miguel, K. Isobe, P. M. Bailey, N. J. Meanwell, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1982**, 1, 1604-1607.
- [41] a) R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 370-374; b) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4878-4887; c) V. W. Day, M. F. Fredrich, G. S. Reddy, A. J. Sivak, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8091-8093.
- [42] a) S. K. Brayshaw, J. C. Green, R. Edge, E. J. L. McInnes, P. R. Raithby, J. E. Warren, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7990-7994, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7844-7848; b) S. K. Brayshaw, A. Harrison, J. S. McIndoe, F. Marken, P. R. Raithby, J. E. Warren, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1793-1804.
- [43] C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4162-4166.
- [44] C. Kohrt, Diplomarbeit, Universität Rostock, **2010**.
- [45] H.-H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Hohnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 325-331.
- [46] a) P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 728-754; b) W. S. Knowles, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1238-1239; c) S. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1402-1411; d) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1300-1308. e) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3272-3296; e) L. A. Oro, D. Carmona, "Rhodium" in "The Handbook of Homogeneous Hydrogenation", Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kapitel 1, 23-27.
- [47] a) J. Klosin, C. R. Landis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1251-1259; b) C. Claver, C. Godard, A. Ruiz, O. Pàmies, M. Diéguez, "Enantioselective Carbonylation Reactions" in "Modern Carbonylation Methods", Hrsg.: L. Kollár, WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, Kapitel 3.2, 65-79; c) C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen in "Rhodium Catalyzed Hydroformylation", Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, Dordrecht, **2000**, Kapitel 5, 107-144.
- [48] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5208-5217.
- [49] D. Heller, Habilitationsschrift, Universität Greifswald, **1998**.
- [50] H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller, „Kinetics of Homogeneous Hydrogenations: Measurement and Interpretation“ in „The Handbook of Homogeneous Hydrogenation“, Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, Kapitel 10, 257-288.
- [51] a) D. Heller, „Kinetics in Homogeneous Catalysis“ in „Catalysis From Principle to Application“, Hrsg.: M. Beller, A. Renken, R. van Santen, WILEY-VCH, **2012**, Kapitel 3, 48-66; b) A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1445-1451; c) D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 85-89; d) D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575-581.

-
- [52] W. Braun, A. Salzer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Heller, *Dalton Trans.* **2003**, 1606-1613.
- [53] C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Today* **2010**, 282-288.
- [54] a) M. J. Burk, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 363-372; b) M. J. Burk, F. Bienewald, M. Harris, A. Zanotti-Gerosa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2034-2037, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1931-1933; c) M. J. Burk, Y. M. Wang, J. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5142-5143; d) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653-2655; e) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 569-592.
- [55] a) S. Schulz, C. Fischer, H.-J. Drexler, D. Heller, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m1370; b) S. Schulz, H.-J. Drexler, D. Heller, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m721-m722.
- [56] a) D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries „Catalyst Inhibition and Deactivation in Homogeneous Hydrogenation“ in „The Handbook of Homogeneous Hydrogenation“, Hrsg.: J. G. de Vries, C. Elsevier, WILEY-VCH, **2007**, Kapitel 44, 1483-1516; b) H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 89-107.
- [57] C. Kohrt, W. Baumann, A. Spannenberg, H.-J. Drexler, I. Gridnev, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7256-7266.
- [58] H.-J. Drexler, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 2139-2150.
- [59] A. Preetz, H.-J. Drexler, S. Schulz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 1226-1231.
- [60] a) J. Halpern, „Asymmetric Catalytic Hydrogenation: Mechanism and Origin of Enantioselection“ in „Asymmetric Synthesis“, Hrsg.: J. D. Morrison, Academic Press. Inc., Orlando, **1985**, Vol. 5, 55; b) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
- [61] D. A. Evans, F. E. Michael, J. S. Tedrow, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3534-3543.
- [62] D. Heller, R. Thede, D. Haberland, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 115, 273-281.
- [63] a) Y. Chi, W. Tang, X. Zhang „The other Bisphosphine Ligands for Enantioselective Alkene Hydrogenation“ in „Handbook of Homogeneous Hydrogenation“, Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier, Wiley-VCH, **2007**, 853-882 (864); b) R. Schmid, M. Scalone *Process R&D of Pharmaceuticals, Vitamins, and Fine Chemicals in Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Hrsg.: E. N. Jacobsen, H. Yamamoto, A. Pfaltz, Springer, Berlin, **1999**, 1439.
- [64] a) S. Lühr, J. Holz, O. Zayas, V. Wendisch, A. Börner, *Tetrahedron*, **2012**, 23, 1301-1319; b) T. Imamoto, K. Yashio, K. V. L. Crépy, K. Katagiri, H. Takahashi, M. Kouchi, I. D. Gridnev, *Organometallics*, **2006**, 25, 908-914.
- [65] a) D. J. Ager, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3340-3380; b) C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, C. H. Senanayake *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1825-1864.
- [66] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, 27, 2918-2921.

- [67] a) A. Preetz, W. Baumann, C. Fischer, H.-J. Drexler, T. Schmidt, R. Thede, D. Heller, *Organometallics* **2009**, 28, 3673-3677; b) R. W. Barnhart, X. Wang, P. Noheda, S. H. Bergens, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4335-4346; c) S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2121-2128; d) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, 7, 946-954.
- [68] C. Kohrt, S. Hansen, H.-J. Drexler, U. Rosenthal, A. Schulz, D. Heller, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7377-7383.
- [69] H. G. deVries and C. Elsevier (eds.) "*Handbook of Homogeneous Hydrogenation*", Wiley-VCH, **2007**.
- [70] S. Hansen, Dissertation, Universität Rostock, **2012**.
- [71] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 231-281.
- [72] a) M. B. Ezhova, B. O. Patrick, K. N. Sereviratne, B. R. James, F. J. Waller, M. E. Ford, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1482-1491; b) Y. Nishihara, M. Takemura, K. Osakada, *Organometallics* **2002**, 21, 825-831; c) M. Iglesias, C. Del Pino, J. L. Nieto, S. Garcia Blanco, S. Martinez Carrera, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 145, 91-98; d) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2803-2812; e) M. Iglesias, C. Del Pino, J. L. Nieto, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 7-12; f) C. Bianchini, C. C. Mealli, M. Sabat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 777-779; g) J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 89-100; h) R. S. Drago, J. G. Miller, M. A. Hoselton, R. D. Farris, M. J. Desmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 444-449; i) J. A. Tiethof, J. L. Peterson, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1365-1370.
- Analoge Daten für Rh-Hydride die *keine* Phosphane enthalten: j) X.-Y. Yu, H. Sun, B. O. Patrick, B. R. James, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 13, 1752-1758; k) C. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3939-3943, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3786-3789; l) A. Bakac, L. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5880-5884; m) S. B. Duckett, D. M. Haddleton, S. A. Jackson, R. N. Perutz, M. Poliakoff, R. K. Upmacis, *Organometallics* **1988**, 7, 1526-1532.
- [73] a) A. Albinati, J. Eckert, P. Hofmann, H. Rügger, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2377-2390; b) C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4207-4211; c) B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1290-1297.
- [74] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- Obschon Dispersionswechselwirkungen mit der B3LYP-Methode nicht berücksichtigt werden, ist sie verlässlich in der Vorhersage von Molekülgeometrie und Schwingungsfrequenzen (A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502). Frequenzen auf Basis von B3LYP-Rechnungen werden üblicherweise in Abhängigkeit des Basissatzes mit einem Skalierungsfaktor [0,96 für B3LYP/6-31G(d)] korrigiert, was hier nicht durchgeführt wurde, da die berechneten und experimentellen Daten in guter Übereinstimmung waren. Generell lässt sich feststellen, dass die M-H-Schwingungen der terminalen Hydride sehr gut übereinstimmen, die der μ_2 -verbrückenden Hydride leicht übereinstimmen und die des μ_3 -verbrückenden Hydrids überbestimmt sind. Dies liegt wahrscheinlich an der Wahl des Basissatzes, der keine diffusen Funktionen enthält, dessen Wahl jedoch in Anbetracht der Atom- und somit Elektronenanzahl ein Mittelweg zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand dargestellt.

- [75] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [76] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [77] a) P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779; b) „Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganische Chemie“, 102. Aufl. **2007**, Walter DeGruyter, Berlin, Anhang IV; c) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451; (d) Der Wert des $r_{\text{vdW}}(\text{Rh})$ ist 1,6 Å; im Vergleich $r_{\text{vdW}}(\text{Pd}) = 1,63$ Å.
- [78] A. Fabrello, C. Dinoi, L. Perrin, P. Kalk, L. Maron, M. Urrutigoity, O. Dechy-Cabaret, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 848-856.
- [79] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
- [80] S. P. Smidt, A. Pfaltz, E. Martinez-Viviente, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **2003**, *22*, 1000-1009.
- [81] J. Scheirs, D. B. Priddy, *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Polymers*, John Wiley, Chinchester, **2003**.
- [82] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [83] a) B. Cornils, W. A. Hermann, R. Schlögl, C. H. Wong, *Catalysis from A to Z*, WILEY-VCH, **2000**; b) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485-2506.
- [84] A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, “Asymmetric Hydroamination”, Kapitel 10 in “Chiral Amine Synthesis: Methods, Developments and Applications“, Hrsg.: T. Nugent, 341-372, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [85] W. S. Emerson, *Chem. Rev.* **1949**, *45*, 347-383.
- [86] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **1952**, *35*, 446-450.
- [87] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711-1732.
- [88] a) A. M. Whittaker, G. Laliv, *Org. Lett.* **2013**, *5*, 1112-1115; b) R. H. Crabtree, A. Gautier, G. Giordano, T. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *141*, 113-121; c) R. H. Crabtree, *J. C. S. Chem. Comm.* **1975**, 647-648.
- [89] a) R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J.-C. Daran, R. Poli, J. P. Dunne, A. C. Withwood, C. Godard, S. B. Duckett, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1803-1816; b) M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *468*, 249-256; c) C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429-4435; d) A. R. Sanger, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1363-1367.

- [90] R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4257-4258.
- [91] R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3546-3556.
- [92] C. Belger, N. M. Neisius, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12214-12220.
- [93] a) D. Schleyer, H. G. Niessen, J. Bargon, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 423-426; b) I. N. Michaelides, D. J. Dixon, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 836-838, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 806-808.
- [94] a) P. Hauwert, R. Boerleider, S. Warsink, J. J. Weigand, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16900-16910; b) M. A. Esteruelas, I. González, J. Herrero, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 49-53.
- [95] C. Kohrt, G. Wienhöfer, C. Pribbenow, M. Beller, D. Heller, *ChemCatChem* **2013**, DOI: 10.1002/cctc.201300328.
- [96] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *Chem. Cat. Chem.* **2009**, *1*, 210-221.
- [97] a) G. Wienhöfer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875-12879;
Für Reviews bezüglich Transferhydrierung: b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226-236; c) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckwell, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248; d) S. Gladiali, G. Mestroni, "Isomerization of Olefin and the Related Reactions" in „*Transition Metals for Organic Synthesis*“, Hrsg.: M. Beller, C. Bolm, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kapitel 2, 145-166.
- [98] I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar, M. Beller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7914-7918, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7794-7748.
- [99] a) L. Huang, P. Luo, W. Pei, X. Liu, Y. Wang, J. Wang, W. Xing, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2689-2694; b) P. Luo, K. Xu, R. Zhang, L. Huang, J. Wang, W. Xing, J. Huang, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 301-304.
- [100] a) A. Salzer, "Laboratory Techniques of Organometallic Chemistry" in "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry" (Hrsg.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, Kapitel 2, 8-28; b) S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder, *An Expedient Method for Preparative Procedures in an Inert Atmosphere in Technique Of Inorganic Chemistry*, Vol. VII (Hrsg.: H. B. Jonassen, A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, **1968**, Kapitel 5, 119-149.
- [101] A. H. Cook, G. Harris, J. Heilbrou, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1060.
- [102] a) W. Baumann, Habilitationsschrift, Universität Rostock, **2007**; b) R. Benn, A. Ruffńska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 895-902; c) A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301-315.
- [103] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [104] T. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148-155.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltliche und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 24. April 2013

Christina Kohrt

