

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung  
heterobimetallischer  
Übergangsmetallkomplexe mit  
Acetylendithiolat als Brückenligand

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
*Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von Felix Hilmer, geboren am 28.04.1993 in Braunschweig  
Rostock, 19.06.2023

[https://doi.org/10.18453/rosdok\\_id00004577](https://doi.org/10.18453/rosdok_id00004577)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2017 bis Juni 2023 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Abteilung Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Carola Schulzke, Institut für Biochemie, Universität Greifswald

Datum der Verteidigung: 28.11.2023



## Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Wolfram Seidel, der es mir ermöglicht hat, über die letzten Jahre in seinem Arbeitskreis ein so spannendes und vielseitiges Thema zu bearbeiten. Seinen fachkundiger Rat, seine Geduld und die ansteckende Zuversicht habe ich über unsere zahlreichen Gespräche sehr zu schätzen gelernt.

Prof. Dr. Carola Schulzke danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich herzlich für die gute Zusammenarbeit, die Unterstützung bei Messungen und Synthesen, den fachlichen Austausch und die vielen schönen Stunden im Labor und außerhalb danken. Dafür, ein Teil dieser Gemeinschaft zu sein, bin ich sehr dankbar.

Unerlässlich war die vielseitige Unterstützung der Analytischen Abteilung am Institut für Chemie und am Leibniz Institut für Katalyse. Insbesondere danke ich Isabel Schicht und Dr. Alexander Villinger für die Durchführung der Röntgenstrukturanalytik, Heike Borgwaldt und Dr. Dirk Michalik für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren und Dr. Jabor Rabeah für die Durchführung der EPR-spektroskopischen Messungen.

Bei Joyce-Joel Blöcker und Max Neubauer möchte ich mich für ihre Leistungen in Bachelorarbeit und Methodenpraktikum, ihr Interesse an meinem Thema und ihren Beitrag zu meiner Forschung bedanken.

Zuletzt danke ich meinen Freunden und meiner Familie, die mich in den letzten Jahren in so vielem unterstützt haben. Dafür, diesen Weg mit euch im Rücken und an meiner Seite gegangen zu sein, bin ich zutiefst dankbar. Ich weiß nicht, wie ich es ohne euch geschafft hätte.



## Zusammenfassung

Die Entwicklung von Acetylendithiolat (acdt) als kurzem, gerichteten Brückenliganden hat in der Vergangenheit die Synthese und Charakterisierung einer Reihe verbrückter, heterobimetallischer Übergangsmetallkomplexe ermöglicht, wobei ein besonderer Fokus auf intermetallischer Kooperativität zwischen späten und frühen Übergangsmetallen innerhalb der Komplexe lag. In dieser Arbeit wurde unter Verwendung orthogonaler Schutzgruppen die Synthese eines neuen Wolfram-acdt Komplex entwickelt, der als Ausgangsverbindung für die systematische Darstellung neuer acdt-verbrückter Komplexe geeignet ist. Ausgehend von diesem monoanionischen Dithiolen-Analogon konnten neue, verbrückte Komplexe mit verschiedenen späten Übergangsmetallen dargestellt und charakterisiert werden. Dabei zeigte sich die elektronische und sterische Flexibilität des acdt-Liganden, welcher in den Verbindungen unter Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Chelatringen koordiniert. Durch spektroskopische und elektrochemische Messungen konnte intermetallische Kooperativität über die acdt-Brücke für verschiedene Koordinationsmodi nachgewiesen werden. Außerdem wurde die gehemmte Rotation des Alkyls am Wolfram mittels temperaturabhängigen NMR-Messungen untersucht, wobei Unterschiede der ermittelten Rotationsbarrieren teils auf elektronische, teils auf sterische Effekte zurückgeführt werden konnten.

## Summary

Over the last decades, acetylene dithiolate (acdt) has been shown to be a short, directional bridging ligand, especially useful for facilitating electronic cooperativity between early and late transition metals. This thesis focuses on the advancement of that chemistry by making a tungsten based acdt complex accessible that can serve as a building block for the synthesis of new heterobimetallic complexes. Using orthogonal protective groups, a tungsten-based acdt complex was synthesized and crystallographically characterized. By using it as a monoanionic analog to organic dithiolene ligands, a variety of new heterobimetallic compounds was obtained. Their molecular structure shows the electronic and steric flexibility of the acdt ligand, resulting in different bonding modes depending on the second metal. Through spectroscopic and electrochemical measurements, a significant cooperativity of metals across the acdt bridge was shown. The special electronic and steric properties of the coordinative bond between tungsten and the alkyne result in a hindered rotation. For a variety of new complexes, the rotational barrier was determined by variable temperature NMR experiments. Depending on the comparison, changes in the barrier were shown to result from steric or electronic properties, respectively.

# Inhalt

1 Einleitung.....	1
1.1 Alkinkomplexe .....	2
1.2 Donorsubstituierte Alkine .....	3
1.2.1 Synthese .....	5
1.3 Dithiolatliganden .....	7
1.4 Tris(pyrazolyl)borato-Carbonyl-Systeme .....	7
1.5 Stand der Forschung.....	10
1.6 Zielstellung.....	11
2 Ergebnisse und Diskussion.....	12
2.1 Aufbau der Wolfram-Acetylendithiolat-Komplexe.....	12
2.1.1 Synthese des gemischten Alkins.....	12
2.1.2 Koordination der Alkine.....	13
2.1.3 Reduktive Entfernung der Benzyl-Schutzgruppe.....	21
2.1.4 Reaktivität der zweifach geschützten Alkinkomplexe mit Fluorid .....	29
2.1.5 Entfernung der zweiten Schutzgruppe zum acdt-Komplex.....	30
2.1.6 Reaktivität des acdt-Komplexes .....	34
2.2 Cyanidkomplexe .....	36
2.2.1 Ligandenaustausch am Bis(thio)alkinkomplex .....	37
2.2.2 Abspaltung der Schutzgruppen .....	40
2.2.3 Ligandenaustausch am Acetylenkomplex .....	41
2.2.4 Schwefeleinführung am Acetylenkomplex.....	43
2.2.5 Koordination eines Monothioalkins .....	43
2.2.6 Ligandenaustausch Iodid gegen Cyanid.....	48
2.2.7 Einführung des zweiten Schwefeldonors .....	52
2.3 Zweikernige Komplexe mit Platinmetallen.....	56
2.3.1 Ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridin).....	56
2.3.2 Iridium (III)-bis(2-phenylpyridin) .....	66
2.3.3 Rhodium(I)(bis(diphenylphosphanyl)ethan) .....	72
2.4 Mehrkernige Komplexe mit Münzmetallen .....	76
2.4.1 Gold(I)-Biskomplex .....	76
2.4.2 Achtkerniger Silber(I)-Komplex .....	82
2.5 Verbrückte Komplexe mit Cyanid .....	84
2.6 Vergleich der Rotationsbarrieren .....	86

3. Zusammenfassung.....	89
4 Anhang .....	94
4.1 Arbeitstechniken, Analysemethoden und verwendete Geräte .....	94
4.2 Berechnung der Kraftkonstanten aus den IR-Daten .....	96
4.3 Kinetik-Rechnungen .....	98
4.4 Synthesevorschriften.....	101
4.5 Kristallographische Daten .....	121
5 Referenzen .....	125

## Abkürzungsverzeichnis

Ac <sub>2</sub> Fc	Diacetylferrocen [Fe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (NMR)
acdt	Acetyldithiolat	<i>i</i>	<i>iso</i>
AcFc	Acetylferrocen [Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> )]	Koal	Koaleszenz
AE	Arbeitselektrode	IR	Infrarot
Äq.	Äquivalent(e)	LMCT	<i>ligand to metal</i> CT
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (tiefstes unbesetztes MO)
ber.	berechnet	<i>m</i>	<i>medium</i> (IR)
bdt	1,2-Benzoldithiolat	<i>m</i>	<i>meta</i>
Bn	Benzyl	M	Metall
bpy	2,2'-Bipyridin	Me	Methyl
br	<i>broad</i> (IR)	MLCT	<i>metal to ligand</i> CT
Bu	Butyl	MO	Molekülorbital
cod	1,5-Cyclooctadien	mult	Multipllett (NMR)
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> (NMR)	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
Cp	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i> (NMR)
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	<i>o</i>	<i>ortho</i>
CT	<i>charge transfer</i>	OM	Oxidationsmittel
CV	Cyclovoltametrie	<i>p</i>	<i>para</i>
d	Dublett (NMR)	Ph	Phenyl
DCE	1,2-Dichlorethan	ppy	2-Phenylpyridin
DCM	Dichlormethan	q	Quartett (NMR)
dd	Dublett von Dublett (NMR)	R	Rest
ddd	Dublett von Dublett von Dublett (NMR)	RE	Referenzelektrode
DFT	Dichtefunktionaltheorie	ref.	Referenz
DMAP	4-Dimethylaminopyridine	RT	Raumtemperatur
DMF	N,N-Dimethylformamid	s	<i>sharp</i> (IR)
DMSO	Dimethylsulfoxid	s	Singulett (NMR)
dppa	1,2-Bis(diphenylphosphino)-acetylen	SEC	<i>spectroelectrochemistry</i>
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i> (einfach besetztes MO)
EA	Elementaranalyse	<i>t</i>	<i>tert</i>
EPR	<i>electron paramagnetic resonanz</i> (Elektronenspinresonanz)	t	Triplett (NMR)
<i>et al.</i>	<i>et alii/aliae</i> (und andere)	td	Tiption von Dublett (NMR)
Et	Ethyl	Tf	Triflyl (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> )
exp.	experimentell	THF	Tetrahydrofuran
EXSY	<i>exchange spactroscopy</i> (NMR)	TMS	Trimethylsilyl
<i>fac</i>	<i>facial</i>	TS	<i>transitions state</i> (Übergangszustand)
Fc	Ferrocen [Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	Tol	Toluol
GE	Gegenelektrode	Tp	Tris(pyrazolyl)borat
gef.	gefunden	Tp'	Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
GGW	Gleichgewicht	Tp*	Tris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (NMR)	UV/VIS	<i>ultra violet/visible</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes MO)	X	Halogen
		Xyl	Xylyl

# Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Chemische Verschiebung	ppm	<i>parts per million</i>	$1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6}$
Druck	mbar	Millibar	$1 \text{ mbar} = 1 \times 10^2 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Elektrochemisches Potential	V	Volt	$1 \text{ V} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-3}$
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Kraftkonstante	N/m	Newton durch Meter	$1 \text{ N/m} = 1 \text{ kg s}^{-2}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
	J	Joule	$1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$





# 1 Einleitung

Die Synthese und Untersuchung heterobimetallischer Komplexe ist ein bedeutendes Forschungsthema der Koordinationschemie.<sup>[1]</sup> Die Kombination verschiedener Metallzentren in einem Molekül, Supramolekül<sup>[2]</sup> oder Nanopartikel<sup>[3]</sup> erweitert den Umfang möglicher Struktur motive und eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten wie molekulare Magnete<sup>[4]</sup>, optoelektrische Polymere<sup>[5]</sup> und neue theranostische Methoden in der Medizin<sup>[6]</sup>. Besonders in der Übergangsmetallkatalyse spielen heterobimetallische Komplexe eine große und weiterhin wachsende Rolle.<sup>[7]</sup> So ist zum einen die Kombination mehrerer aktiver Zentren in einem Molekül in der Tandem-Katalyse von Interesse, um mehrere nacheinander geschaltete Reaktionen zu katalysieren.<sup>[8]</sup> Zum anderen eröffnet das kooperative Verhalten der unterschiedlichen Metalle im Katalyseprozess neue Möglichkeiten in der Entwicklung spezialisierter Katalysatoren, besonders für die Aktivierung kleiner Moleküle,<sup>[9,10]</sup> ein Prinzip das in verschiedenen Metalloenzymen von zentraler Bedeutung ist.<sup>[11]</sup> Der große Vorteil gegenüber homobimetallischen Komplexen ist die Möglichkeit, Metalle mit grundsätzlich verschiedenen Eigenschaften zu kombinieren, was im Allgemeinen zu reaktiveren Komplexen führt.<sup>[1]</sup> Dieser Effekt ist bei der Kombination von frühen und späten Übergangsmetallen besonders ausgeprägt, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften und ihrem Koordinationsverhalten signifikant unterscheiden.<sup>[9,12]</sup>

Von entscheidender Bedeutung für das Design mehrmetallischer Komplexe sind die Brückenliganden, die die elektronische und sterische Struktur maßgeblich bestimmen. Besonders prägen sie die elektronischen Wechselwirkungen der Metalle und damit die intermetallische Kooperativität.<sup>[13]</sup> Ausgeprägte elektronische Wechselwirkungen zwischen Metallen sind auch über größere Entfernungen möglich, etwa über die konjugierten  $\pi$ -Systeme in *molecular wires*.<sup>[14]</sup> Für katalytische Anwendungen, insbesondere für die bereits erwähnte Kombination früher und später Übergangsmetalle, sind kurze Brückenliganden deutlich relevanter, die elektronische und magnetische Interaktionen befördern.<sup>[15]</sup> Der einfachste Fall sind hier einatomige Brücken. Diese teilen sich in einatomige Liganden wie Halogenide und in größere Moleküle, die über das gleiche Atom an verschiedene Metalle binden. Beispiele für letztere sind verbrückende Carbonyl-<sup>[16,17]</sup> und Thiolat<sup>[18]</sup>-Liganden.

Für die Verbrückung unterschiedlicher Metallzentren sind gerichtete Liganden besonders geeignet. Durch Anpassung der Eigenschaften der Donoren an das jeweilige Metall können deren Koordinationssphären und Interaktion gezielter variiert werden. Durch verschiedene terminale Donoren<sup>[19]</sup> oder durch unterschiedliche Bindungsmodi (etwa *side-on* vs. *end-on*)<sup>[17,20]</sup> können schon zweiatomige Liganden auf unterschiedliche Weisen als gerichtete Brückenliganden wirken.

Für die Darstellung handhabbarer heterobimetallischer Systeme ist es wichtig, trotz dieser koordinativen und elektronischen Flexibilität eine hohe Stabilität der verbrückten Komplexe zu erreichen. Hierfür bietet sich der Einsatz chelatisierende Brückenliganden an. Eine Klasse kurzer, direktonaler Brückenliganden, die elektronische Flexibilität mit chelatbasierter Stabilität verbinden können, sind  $\alpha$ -donorsubstituierte Alkine (Abbildung 1). In der Literatur beschriebene Komplexe gewähren einen Einblick in die sterischen und elektronischen Eigenschaften der koordinativen Bindung des Alkins an ein frühes Übergangsmetall wie Wolfram<sup>[21,22]</sup>, Molybdän<sup>[23–25]</sup>, Niob<sup>[26]</sup> oder Rhenium<sup>[27]</sup> sowie die Verbrückung über die Donorfunktionen mit späten Übergangsmetallen wie Ruthenium<sup>[21]</sup>, Nickel<sup>[28]</sup> oder Platin.<sup>[29]</sup>

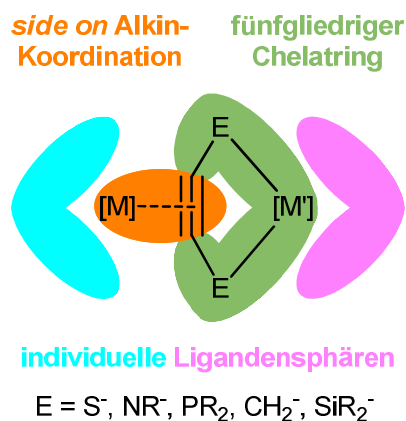


Abbildung 1:  $\alpha$ -donorsubstituierte Alkine als directionale Brückenliganden im  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2$ -Koordinationsmodus

## 1.1 Alkinkomplexe

Alkinkomplexe, die durch die Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale der C-C-Bindung mit d-Orbitalen am Metall zustande kommen, sind in der Forschung als Bausteine für C-C-Kupplungsreaktionen und als reaktive Zwischenprodukte in biokatalytischen Prozessen schon länger von Interesse.<sup>[30]</sup> Wie bei anderen C-C-Bindungen mit relevantem  $\pi$ -Anteil (etwa Alkenen und Aromaten) können Alkine *side-on* an eines oder mehrere<sup>[31]</sup> Metalle koordinieren. Durch die Wechselwirkung besetzter und unbesetzter Orbitale der C-C-Dreifachbindung mit d-Orbitalen an einem oder zwei Metallzentren können sie als Donor- und Akzeptorliganden agieren, die zwei bis vier Valenzelektronen zur Verfügung stellen. Alkinkomplexe sind die erste Stufe in zahlreichen Katalysezyklen, wie Pauson-Khand-<sup>[32]</sup> und Click-Reaktionen<sup>[33]</sup>, Poly- und Oligomerisierungen sowie Ausgangspunkt für die Darstellung von Vinyl- und Vinylidenkomplexen.<sup>[34], S.394 ff.</sup>

Die der  $\eta^2$ -Koordination eines einzelnen Metallzentrums zugrunde liegende koordinative Bindung entsteht primär durch Wechselwirkung der besetzten  $\pi$ -Molekülorbitale der Dreifachbindung mit unbesetzten Orbitalen des Metalls (Abbildung 2). Neben diesen Donor- kommt es auch zu Akzeptorwechselwirkungen, bei denen Elektronendichte aus besetzten Orbitalen des Metalls in unbesetzte des Alkins verschoben wird. Bei letzteren handelt es sich in der Regel um die beiden  $\pi^*$ -Molekülorbitale.

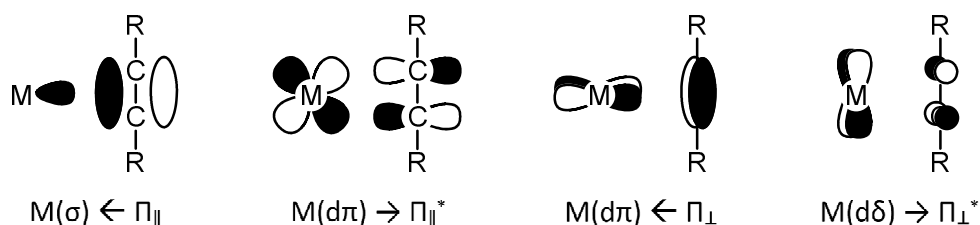
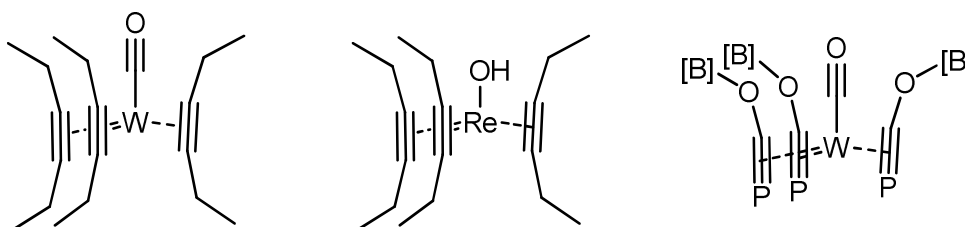


Abbildung 2: Komponenten der koordinativen Bindung zwischen Alkin und Metall nach TEMPLETON<sup>[35]</sup>

Typischerweise wird bei Alkinliganden zwischen 2- und 4-Elektronen-Donoren unterschieden. Bei ersteren wird typischerweise nur von einer Beteiligung der  $\pi_{||}$ -Molekülorbitale des Alkins ausgegangen, während in 4-Elektronen-Donoren auch die  $\pi_{\perp}$ -Molekülorbitale beteiligt sind. Diese klare Unterscheidung ist jedoch eine Vereinfachung und es sind Abstufungen bekannt.<sup>[35]</sup>

Klassische Beispiele dafür sind die Trisalkinkomplexe aus Abbildung 3. Drei Alkinliganden sind  $C_{3v}$ -symmetrisch um ein Wolfram(0)-Zentrum angeordnet. Betrachtet man diese Alkine als 4-Elektronen-Donoren, so würde bereits ohne weitere Liganden ein Komplex entstehen, der mit 18 Valenzelektronen besonders stabil sein sollte. Interessanterweise weisen die isolierten Komplexe aber einen zusätzlichen 2-Elektronen-Donor auf.<sup>[36]</sup> Betrachtungen der beteiligten Orbitale unter Berücksichtigung der Symmetrie erklären das damit, dass nicht alle drei Alkinliganden gleichzeitig als 4-Elektronen-Donoren agieren können.<sup>[37]</sup> Die symmetrieadaptierte Kombination der drei  $\pi_L$ -Orbitale liefert ein Orbital der Symmetrierasse  $a_2$ , das mit keinem der Orbitale des Metalls kompatibel ist. Dadurch ist zusätzlich ein 2-Elektronen-Donor wie CO oder Acetonitril erforderlich, um einen 18-Valenzelektronenkomplex zu bilden. Da sich die Äquivalenz der drei Alkinliganden aber NMR-spektroskopisch nachweisen lässt, werden sie in diesen und vergleichbaren Komplexen als  $3\frac{1}{2}$ -Elektronen-Donoren betrachtet.<sup>[35]</sup> Diese Bindungssituation ist auch von Heteroalkin-Analoga wie dem Tris(phosphaalkin)-Komplex in Abbildung 3 bekannt.<sup>[38]</sup>

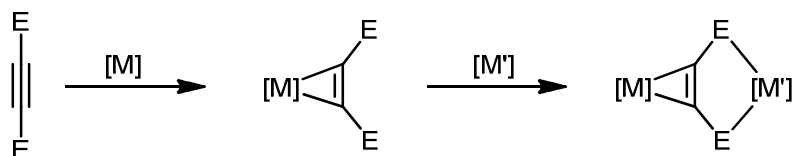


**Abbildung 3:** Trisalkin-Komplexe mit Wolfram(0)<sup>[37]</sup> und Rhenium(I)<sup>[39]</sup> sowie ein analoger Phosphaalkin-komplex<sup>[38]</sup> ([B] = *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboryl)

Die elektronische Flexibilität von Alkinen führt zu einer große Bandbreite an Alkinkomplexen, die etwa mit Blick auf katalytische Anwendungen relevant sind. Für den Aufbau von Brückenliganden ist der stabilere 4-VE-Modus deutlich interessanter, der bei elektronenarmen Metallfragmenten bevorzugt auftritt.<sup>[34], S. 395</sup> So ist etwa eine große Zahl hinreichend stabiler Monoalkinkomplexe mit Wolfram, im speziellen mit Wolfram(II), bekannt.

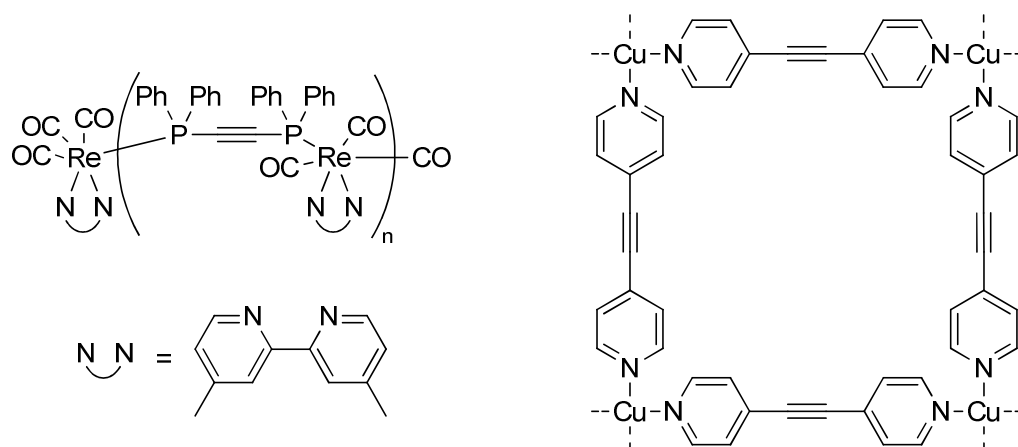
## 1.2 Donorsubstituierte Alkine

Durch die Einführung von Donorfunktionalitäten können einem Alkin zusätzliche Koordinationsstellen hinzugefügt werden, was die Zahl der möglichen Koordinationsmodi deutlich erhöht. Von besonderem Interesse sind dabei  $\alpha$ -donorsubstituierte Alkine. Wenn diese über die Alkin-funktionalität an ein Metall koordinieren, führt die Rückbindung zu einer Abwinklung der Substituenten und damit zu einer Konformation, die eine zweizählig chelatisierende Koordination eines weiteren Metallzentrums über beide Donoratome ermöglicht (Schema 1). Die vieratomige Einheit ECCE wirkt in diesem Fall als ein kurzer, gerichteter Brückenligand. Als Donoratome bieten sich Phosphor (als Phosphan), Schwefel (als Thiolat oder Thioether), Stickstoff (als sekundäres oder tertiäres Amin), aber auch Sauerstoff an. Diese Funktionalitäten sind als  $\sigma$ -Donoren typisch in klassischen Werner-Komplexen.



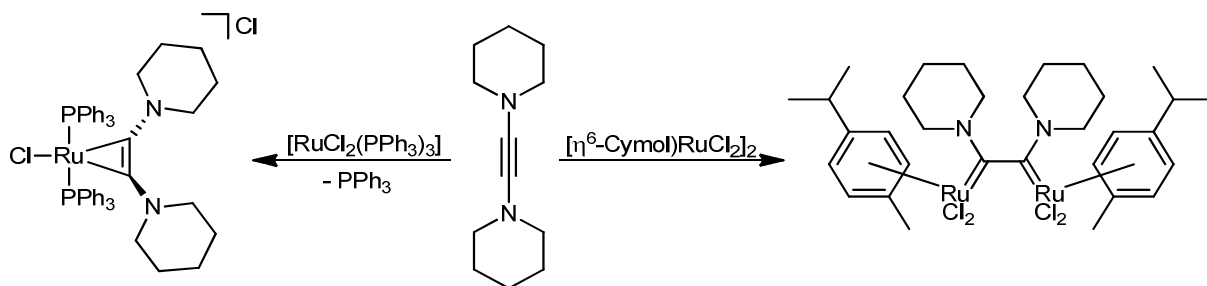
**Schema 1:**  $\alpha$ -Donoralkin als  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-E,E}'$ -Ligand; E = S,  $\text{PR}_2$ ,  $\text{NR}'$

Alternativ ist eine Koordination über die beiden Donorzentren ohne ausgeprägte Beteiligung des Alkins möglich. Ohne die Abwinklung der Substituenten kommt es nicht zur Chelatbildung sondern zu einer *end-on* Verbrückung von zwei Metallzentren über einen starren, linearen Baustein.<sup>[29,40]</sup> Dieser Koordinationsmodus ist vor allem für den Aufbau von Koordinationspolymeren und Gerüstverbindungen von Interesse. Die Dreifachbindung des Alkins erzwingt in diesem Fall die Linearität des Bausteins und ist nicht an der Koordination beteiligt. Neben Bis(diphenylphosphanyl)acetylen (dppa)<sup>[41]</sup> werden zu diesem Zweck oft längere Moleküle verwendet, bei denen die Donoratome nicht in  $\alpha$ -Position stehen (Abbildung 4).<sup>[42–45]</sup>



**Abbildung 4:** Eindimensionales dppa-Koordinationspolymer<sup>[43]</sup> (links) und Bispyridinylactylen im *metal-organic framework* SIFSIX-2-Cu<sup>[44,45]</sup> (rechts)

Die  $\alpha$ -ständigen Donoratome üben auch einen elektronischen Einfluss auf das  $\pi$ -System des Alkins aus. Donoratome wirken dabei als  $\pi$ -Donoren und erhöhen die Elektronendichte des Alkins, was in einer energetischen Anhebung des HOMO und einer gesteigerten Reaktivität der Dreifachbindung resultiert. Donoratomen der zweiten Periode, wie Stickstoff und Sauerstoff, wirken hier als besonders starke  $\pi$ -Donoren, wohingegen der Effekt bei Homologen der dritten Periode deutlich schwächer ausgeprägt ist. Ursache dafür ist die schlechtere Wechselwirkung der 3p-Orbitale von Schwefel und Phosphor mit den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs.<sup>[46]</sup> Dieser  $\alpha$ -Effekt resultiert in einer erhöhten Reaktivität der besonders elektronenreichen freien Alkine sowie ihrer Komplexe.<sup>[47]</sup>

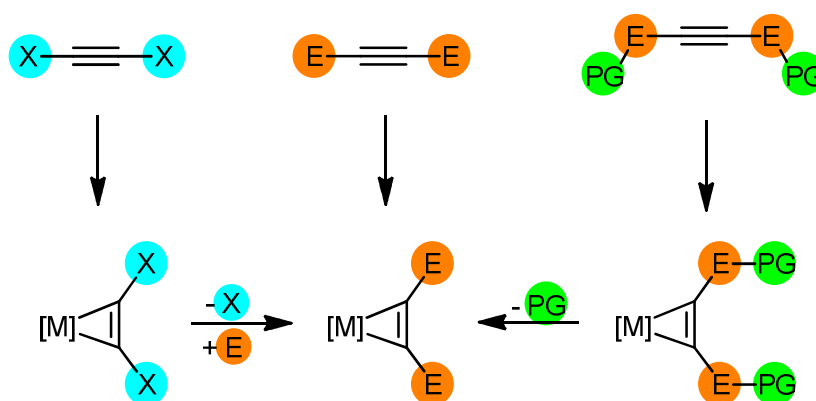


**Schema 2:** Dipiperidinacetylen als Alkin- und als verbrückender Diaminocarbenligand nach TAMM<sup>[48]</sup>

Darüber hinaus kann sich das Koordinationsverhalten durch den Einfluss der Donoratome grundlegend verändern. So konnte gezeigt werden, dass Dipiperidinacetylen (Schema 2) in Abhängigkeit des verwendeten Metallprecursors *side-on* als 4-Elektronen-Donor oder verbrückend als Diaminodicarben koordinieren kann.<sup>[48]</sup>

### 1.2.1 Synthese

Das oben dargestellte Syntheschema (Schema 1) geht vom donorsubstituierten Alkin als freiem Liganden aus, das zunächst über die Alkinfunktion und anschließend über die dann abgewinkelten Donoren koordiniert. Voraussetzung für diese Route ist, dass das entsprechende Alkin synthetisch zugänglich und in freier Form hinreichend stabil ist. Außerdem muss gewährleistet sein, dass das Alkin auf die richtige Weise an das vorliegende Metall bindet, statt in einem anderen, thermodynamisch oder kinetisch möglicherweise begünstigten Modus. Diese Beschränkungen lassen sich in manchen Fällen durch die Verwendung von Schutzgruppen umgehen (Abbildung 5). Diese stabilisieren den freien Liganden oder verhindern unerwünschte Koordinationsmodi, erfordern aber zusätzliche Syntheseschritte zur Abspaltung der Schutzgruppe(n), was höhere Anforderungen an die Stabilität des Komplexes stellt.



**Abbildung 5: Synthese eines  $\eta^2$ -C,C'-gebundenen  $\alpha$ -Donoralkinkomplexes durch Donoreinführung am Komplex (links), direkte Koordination (mitte) und unter Verwendung von Schutzgruppen (PG, rechts)**

Eine weitere Möglichkeit ist die Einführung der Donorfunktionalitäten am Alkinkomplex, etwa durch nukleophile Substitution ausgehend von Halogenfunktionen. Während Dihaloalkyne der Form  $C_2X_2$  als ein guter Ausgangspunkt für die Synthese symmetrisch substituierter Donoralkyne erscheinen, sind sie durch ihre thermodynamische Instabilität schwierig zu handhaben. Auch können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, sowohl bei der Koordination in Form von oxidativer Additionen<sup>[49]</sup> als auch am Komplex in Form von Umlagerungen.<sup>[50]</sup> In der Regel werden daher die wesentlich stabileren Monohaloalkyne eingesetzt. So ist es möglich,  $\alpha$ -ständiges Brom an Alkinliganden etwa durch Pyridin<sup>[51]</sup>, Amine<sup>[52,53]</sup>, sowie Sauerstoff- und Schwefel-Donoren<sup>[51]</sup> zu substituieren. Darüber hinaus ist es möglich, Halogene am bereits koordinierten Alkin einzuführen<sup>[54]</sup> (Abbildung 6).

Verbreiteter ist die Deprotonierung terminaler Alkine unter Ausnutzung der Azidität von sp-hybridisierten CH-Bindungen, welche durch die koordinative Bindung des  $\pi$ -Systems an das Metall noch deutlich gesteigert wird.<sup>[55]</sup> Deprotonierung, etwa durch Organolithiumverbindungen, gefolgt von einer Umsetzung etwa mit einem Halogenphosphan oder elementarem Schwefel führt zu der

gewünschten  $\alpha$ -Donorsubstitution. Die intermediären  $\eta^2$ -Acetylidkomplexe lassen sich schwer isolieren, können aber mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden.<sup>[56]</sup>

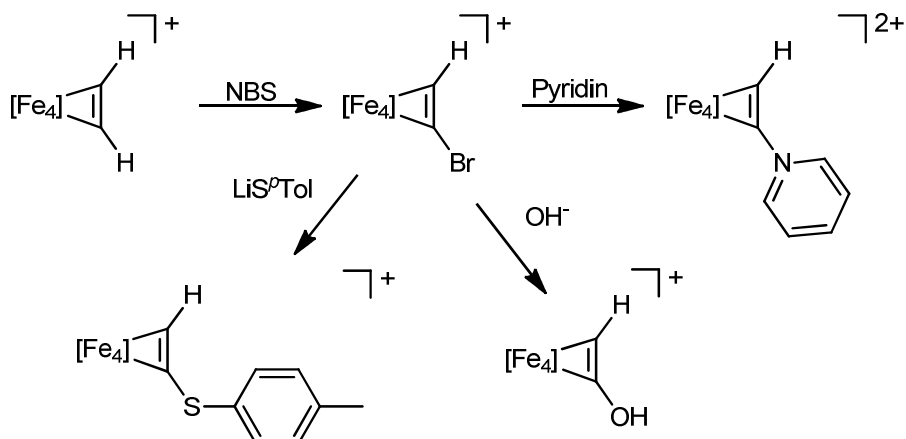


Abbildung 6: Einführung und Substitution von Brom am koordinierten Alkin nach OKAZAKI<sup>[51,54]</sup>,  $[\text{Fe}_4] = [(\text{FeCp}')_4(\text{C}_2\text{H}_2)]$

Eine dritte Möglichkeit ist die Erzeugung eines Alkins in der Ligandensphäre des Metalls. So können Isonitrilliganden reaktiv<sup>[57,58]</sup> und Carbinliganden oxidativ<sup>[59]</sup> zu Alkinliganden gekuppelt werden. Auch lassen sich beide Ansätze kombinieren: Unter Säureeinfluss lassen sich Carbin- und Isonitrilliganden kuppeln, wobei sich die entsprechenden  $\text{CN}^-$ <sup>[60]</sup> und  $\text{NN}^-$ <sup>[61]</sup>substituierten Alkin Komplexe bilden. Vergleichbare Kupplungen sind auch von Carbonylen bekannt (Abbildung 7). *Side-on* koordinierendes Acetylendiol konnte in einem Komplex von LIPPARD isoliert werden.<sup>[62]</sup> Alternativ können geeignete Schutzgruppen eingeführt werden.<sup>[63,64]</sup> Ungeschütztes Acetylendiolat ist durch oxidative Kupplung von Carbonyl zwar zugänglich, koordiniert dann aber verbrückend über die Sauerstoff-Donoren in einem  $\mu\text{-}\eta^1\text{-O-}\kappa^1\text{-O}'$ -Modus.<sup>[65,66]</sup>

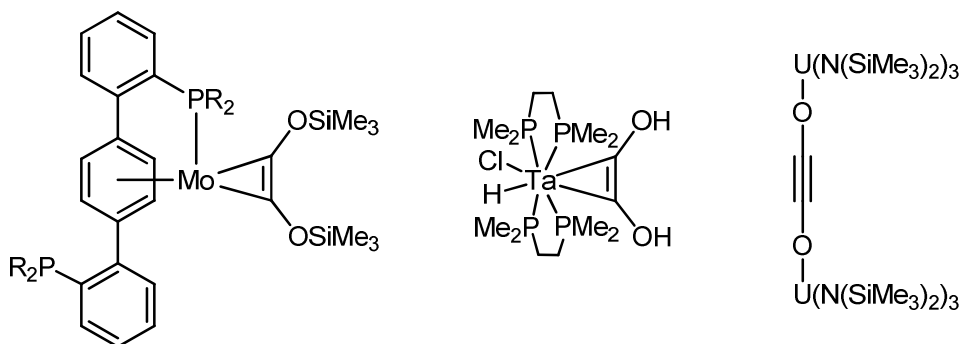


Abbildung 7: O-Alkine aus der reduktiven Kupplung von Carbonylliganden<sup>[62,64–66]</sup>

### 1.3 Dithiolatliganden

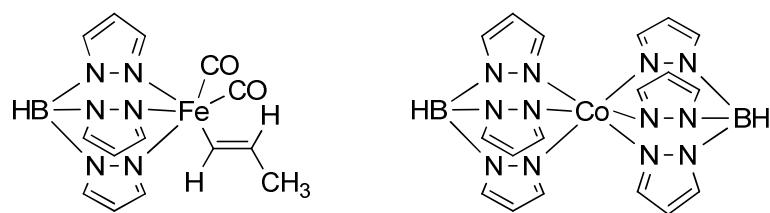
Unter den möglichen Donoren in  $\alpha$ -Position liegt in der vorliegenden Arbeit ein Fokus auf Thiolat-funktionen. Unter diesen Liganden ist das Acetylendithiolat ( $\text{acdt}^{2-}$ ) von besonderem Interesse. Koordination über  $\alpha$ -ständige Thioether ist ebenfalls bekannt. Diese bilden als schwächere Donoren aber oft weniger stabile Komplexe. Thiolate können als weiche Lewis-Basen einzähnig oder verbrückend in Komplexen koordinieren. Es existiert eine große Bandbreite an Komplexen, von s-Block-Elementen<sup>[67]</sup> über Übergangsmetalle<sup>[68]</sup>, insbesondere Gold<sup>[69]</sup>, bis zu Lanthanoiden<sup>[70,71]</sup> und Actinoiden.<sup>[71,72]</sup> Von großer Bedeutung sind Thiolatliganden auch in der Biochemie, etwa als Cysteinatores in Metalloproteinen<sup>[73]</sup> oder als Dithiolat im Molybdopterin-Cofaktor.<sup>[74,75]</sup>

Insbesondere werden Dithiolatliganden, typischerweise 1,1- oder 1,2-ständig, als Chelatliganden verwendet. Klassen von Liganden wie Dithiocarbamate<sup>[76]</sup> und Dithiolene<sup>[75,77]</sup> finden breite Anwendung und können durch Variation des Rückgrats in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften vielseitig angepasst werden. Ein Wolframkomplex mit *side-on* koordinierendem  $\text{acdt}^{2-}$  kann somit als ein einem Dithiolen vergleichbarer Baustein betrachtet werden, dessen Landung sich abhängig von der Oxidationsstufe des Wolfram und von der übrigen Ligandensphäre variieren lässt. So gebildete heterobimetallische Komplexe können einen tieferen Einblick in die Eigenschaften des  $\text{acdt}$ -Brückenliganden geben.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Stammverbindung Acetylendithiol ( $\text{acdtH}_2$ ) nicht stabil ist<sup>[78]</sup> und zu Umlagerungen<sup>[79]</sup> und Polymerisation<sup>[80]</sup> neigt. Das macht die Verwendung deutlich stabilerer, als Thioether geschützter Alkine und den Aufbau des  $\text{acdt}$ -Liganden am Komplex erforderlich.<sup>[81]</sup> Allerdings können diese Di(alkylthio)acetylene ( $\text{RSC}_2\text{SR}$ ) an geeigneten Metallkatalysatoren ebenfalls polymerisieren.<sup>[82]</sup>

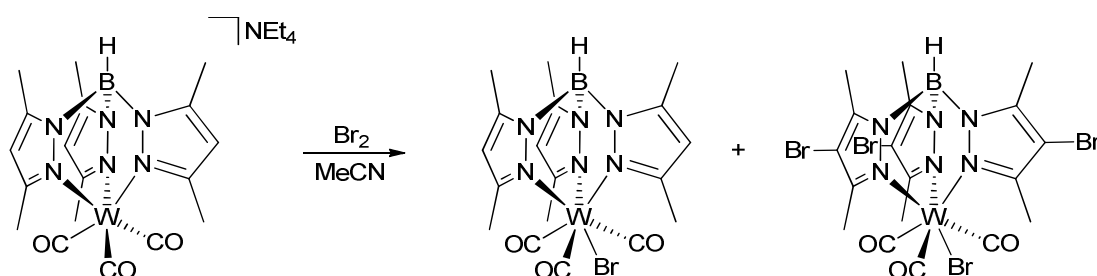
### 1.4 Tris(pyrazolyl)borato-Carbonyl-Systeme

Seit der Synthese der ersten Poly(pyrazolyl)borate<sup>[83]</sup> und ihrer Komplexe<sup>[84]</sup> in den 1960er Jahren durch TROFIMENKO haben sich diese zu einer bedeutenden Ligandenklasse entwickelt.<sup>[85]</sup> Von besonderer Relevanz in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle sind dabei Tris(pyrazolyl)-borat-Liganden (Tp). Sie gehören zur Gruppe der Skorpionat-Liganden, sind also dreizählige Chelatliganden. Als *facial* koordinierende 6-Elektronen-Donoren weisen sie Ähnlichkeit mit Cyclopentadienyl-Liganden (Cp) auf.<sup>[86]</sup> Typische Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe ( $[\text{Tp}_2\text{M}]$  und  $[\text{TpML}_n]$ ) lassen sich getreu dieser Analogie auch mit Tp erhalten (Abbildung 8).<sup>[87]</sup> Die Komplexe sind in der Regel oktaedrisch. Der Tp-Ligand und teilweise der gesamte Komplex sind  $\text{C}_{3v}$ -symmetrisch. Während Bis-Tp-Komplexe typischerweise koordinativ abgesättigt sind, bieten Mono-Tp-Komplexe durch die verbleibenden Koordinationsstellen eine gute Plattform für die Synthese einer Vielzahl von Komplexen.<sup>[88]</sup>



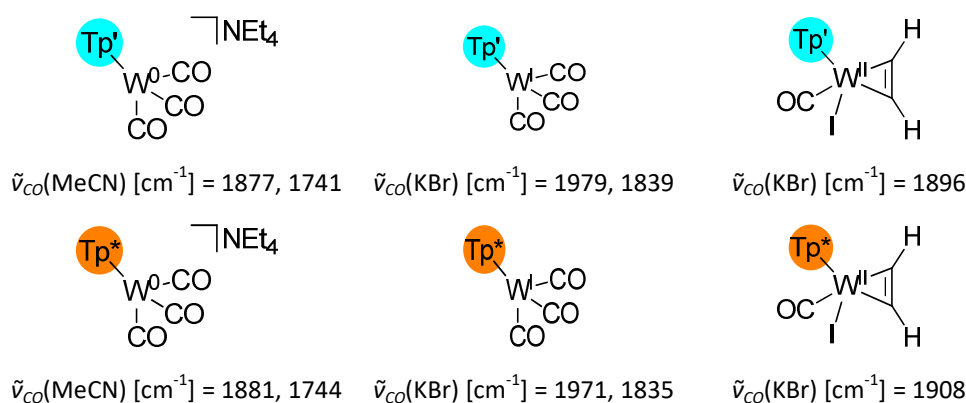
**Abbildung 8: Frühe Mono- und Bis-Tp-Komplexe nach JESSON<sup>[89]</sup> und KING<sup>[90]</sup>**

Wie bereits in Abbildung 3 gezeigt, können bis zu drei Alkine an ein Wolframzentrum koordinieren. Zum Aufbau einer definierten Wolfram- $\eta^2$ -C,C'-Donoralkin-Einheit ist das jedoch zu vermeiden. Dazu wird in den in dieser Arbeit behandelten Komplexen ein Tp-System als Rückgrat- und Zuschauerligand verwendet. Die *fac*-Koordination des Tp bestimmt die Koordinationsumgebung des Wolfram-Zentrums und der Chelateffekt sorgt für eine hohe Substitutionsstabilität.



**Schema 3: Elektrophile Bromierung der Pyrazolringe nach YOUNG<sup>[91]</sup>**

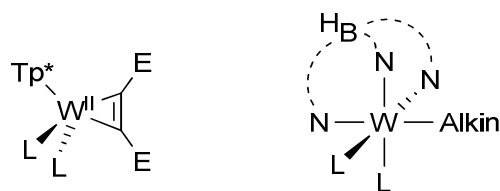
In der Vergangenheit wurde das synthetisch leichter zugängliche Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat (Tp') verwendet. Die entsprechenden Komplexe waren jedoch unter bestimmten Bedingungen anfällig gegenüber elektrophiler Substitution der 4-ständigen H-Atome an den Pyrazolringen (Schema 3).<sup>[91]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wird in der Arbeitsgruppe SEIDEL in den letzten Jahren vermehrt Tris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat (Tp\*) eingesetzt.<sup>[92]</sup> Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Komplexe, wie etwa die Lage der CO-Valenzbanden im IR-Spektrum (Abbildung 9), ändern sich durch diese Variation nur geringfügig.



**Abbildung 9: Lage der CO-Valenzbanden analoger Tp'- und Tp\*-Komplexe<sup>[56,93,94]</sup>**

An diesem Punkt ergibt sich schon ein recht klares Bild der im Folgenden behandelten Komplexe. Wird das Alkin als einzähniger Ligand betrachtet, ergibt sich eine oktaedrische Koordinationsgeometrie (Abbildung 10, rechts). Nach der verbreiteten Syntheseroute ausgehend von Wolfram(0)-hexacarbonyl sind diese Stellen mit Carbonylliganden besetzt<sup>[94]</sup>, die schrittweise durch andere 2-Elektronen-Donoren ausgetauscht werden können.<sup>[95–98]</sup>





**Abbildung 10: Grundaufbau der Komplexe, idealisierte Oktaedergeometrie (L = 2-Elektronen-Donor)**

Die Carbonylliganden können aber auch beibehalten werden. In elektronenreichen Komplexen, wie sie durch die Donorfunktionen am Alkin entstehen können, sind die Carbonylliganden ausgesprochen substitutionsstabil und tragen zur Stabilität der 18-Valenzelektronen-Komplexe bei. Darüber hinaus sind sie hilfreiche Sonden für die IR-Spektroskopie. Die CO-Valenzschwingung gibt eine intensive Bande im Bereich von 1700 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  wobei die Lage entscheidend von der koordinativen  $\pi$ -Rückbindung abhängt.<sup>[99], S. 283</sup> Je stärker diese ist, desto weiter wird die Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. So lässt sich die elektronische Situation am Wolframzentrum leicht einschätzen, was für die Reaktionsverfolgung und die Untersuchung mehrkerniger Komplexe von besonderer Bedeutung ist.

Dicarbonylkomplexe weisen typischerweise zwei IR-aktive Banden auf, die der Schwingung beider Liganden in gleicher bzw. entgegengesetzter Phase entsprechen. Stehen beide Carbonyle *cis* zueinander, so besitzen diese Banden oft die gleiche Intensität, da beide Schwingungen in einer vergleichbaren Änderung des Dipolmoments resultieren. Die symmetrische Streckerschwingung wird stets bei höheren Frequenzen angeregt als die antisymmetrische, da die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft des Liganden durch die Streckung steigt. Schwingen beide Liganden in Phase, teilt sich die verfügbare Elektronendichte des Metalls auf beide auf. Dadurch ist die symmetrische Schwingung schwieriger anzuregen als die gegenläufige.<sup>[99], S. 284f.</sup>

Mithilfe der Arbeiten von COTTON<sup>[100]</sup> lässt sich aus der Lage dieser Banden die Kraftkonstante der CO-Bindungen berechnen. Ausgehend von einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie und der Näherung für den harmonischen Oszillator wurden Formeln für die Berechnung der Kraftkonstante  $k$  in Komplexen des Typs  $\text{ML}_n(\text{CO})_{6-n}$  entwickelt (Tabelle 1). Dabei wird die reduzierte Masse von molekularem CO eingesetzt, eine Beteiligung des übrigen Komplexes an der Schwingung also vernachlässigt.  $k_c$  beschreibt die Änderung zu niedrigerer bzw. höherer Frequenz, die aus der oben beschriebenen Wechselwirkung zwischen den CO-Liganden resultiert.<sup>[101]</sup>

**Tabelle 1: CO-Valenzschwingungen von Di- und Tricarbonylkomplexen nach COTTON<sup>[100]</sup>**

Molekül	Symmetrie des Moleküls	Symmetrie der CO-Streckschwingungsmode	Säkulärgleichung
<i>fac</i> - $\text{ML}_3(\text{CO})_3$	$\text{C}_{3v}$	$A_1$	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k + 2k_c}{\mu}\right)$
		E	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k - k_c}{\mu}\right)$
<i>cis</i> - $\text{ML}_4(\text{CO})_2$	$\text{C}_{2v}$	$A_1$	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k + k_c}{\mu}\right)$
		$B_1$	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k - k_c}{\mu}\right)$

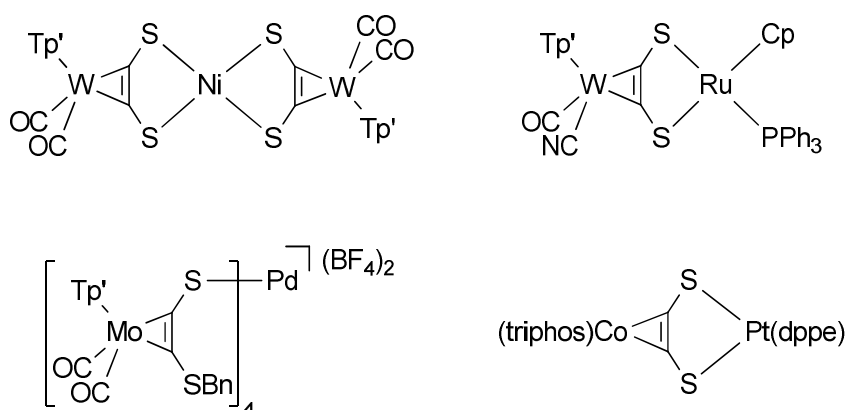
Bei Monocarbonylkomplexen und freiem CO gibt es nur eine Valenzschwingungsmode, ohne diese Wechselwirkung gilt die allgemeine Formel für den harmonischen Oszillator:<sup>[99], S. 283</sup>

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Carbonylliganden bieten darüber hinaus eine Möglichkeit, die Komplexe zu variieren. Durch Austausch eines der Carbonylliganden gegen einen anderen 2-Elektronen-Donor können die elektronische Situation am Wolfram und damit die elektronische Kooperativität in mehrkernigen Komplexen angepasst werden. Untersuchungen mit Halogeniden sowie Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoff-basierten Donorliganden zeigen konsistente Einflüsse des Liganden L auf messbare Indikatoren wie die Lage der verbleibenden CO-Streckschwingungsbande, das Potential des  $W^{II}/W^{III}$ -Übergangs im Cyclovoltamogramm und die Bindungslänge vom Wolfram zu *trans*-ständigen  $TP^*$ -Stickstoffdonor.<sup>[102]</sup> Diese Betrachtungen lassen sich auf Cyanidliganden übertragen. Diese sind isoelektronisch und isolobal zum Carbonyl und ihre Valenzbande verschiebt sich mit der elektronischen Situation am Wolfram. Da Cyanid aber ein signifikant schwächerer  $\pi$ -Akzeptor ist, ist die Veränderung der Bandenlage geringer als beim Carbonyl.

## 1.5 Stand der Forschung

Seit der Beschreibung der ersten acdt-verbrückten Komplexe durch SEIDEL<sup>[21]</sup> wurde eine begrenzte Zahl derartiger Komplexe dargestellt (Abbildung 11).  $Acdt^{2-}$  koordiniert dabei über die Alkinfunktion bevorzugt an Molybdän<sup>[24]</sup>, Wolfram<sup>[21,28]</sup> oder Cobalt<sup>[103,104]</sup>, während über die Thiolate von ein bis drei acdt-Einheiten späte Übergangsmetalle wie Ruthenium<sup>[21,105]</sup>, Palladium<sup>[22,105]</sup>, Platin<sup>[103]</sup> oder Nickel<sup>[24,28]</sup> gebunden werden. Die Wolframkomplexe nutzten mehrheitlich das  $TP^*W(CO)_2$ -Motiv. Es sind aber auch Komplexe bekannt, bei denen eines der Carbonyle durch ein Cyanid ausgetauscht wurde.<sup>[22]</sup> Dabei wurde allerdings keiner der als Synthesestufen beschriebenen, ausschließlich über die Dreifachbindung koordinierter Acetylendithiolatkomplexe röntgenkristallographisch untersucht.



**Abbildung 11:** Ausgewählte Komplexe mit verbrückenden Acetylenmono- und dithiolat-Liganden der Arbeitsgruppe SEIDEL<sup>[22,25,28,103]</sup> (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan)

Auch Bis-Thioether-substituierte Alkine sind in verschiedenen Koordinationsmodi beschrieben, von 4-Elektronen-Donoren an einem einzelnen Metall über die oben beschriebenen  $3\frac{1}{2}$ -Elektronen-Donoren bis zu über das Alkin verbrückten Cobaltkomplexen, auch weiter verbrückend über einen der Schwefeldonoren.<sup>[106]</sup>

Unter Einbeziehung von Phosphor- und Stickstoff-Donoren wurde eine große Zahl verbrückter Komplexe dargestellt und untersucht, wobei interessante Effekte auf die Alkin-Wolfram-Bindung<sup>[29]</sup> und das Oxidationsverhalten<sup>[107]</sup> beschrieben wurden. In diesem Kontext wurde auch der Einfluss verschiedener Liganden als Substitution für eines der Carbonyle auf die Eigenschaften der Donoralkin-Komplexe untersucht.<sup>[102]</sup>

## 1.6 Zielstellung

Die systematische Ausdehnung des Gebiets der acdt-verbrückten Komplexe erfordert den Zugang zu definierten, vielseitig einsetzbaren Synthesebausteinen. Daher sollte eine Strategie entwickelt werden, die den entsprechenden Wolfram-acdt-Komplex in größerem Maßstab und hinreichender Reinheit zugänglich macht. Davon ausgehend sollten neue mehrkernige Komplexe durch Verbrückung mit verschiedenen Übergangsmetallen dargestellt und charakterisiert werden. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Oxidationsverhalten und damit zusammenhängend den intermetallischen Wechselwirkungen.

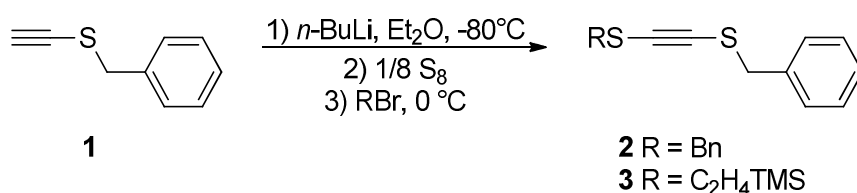
Darüber hinaus wurde eine Erweiterung der zugänglichen Verbindungen auf die den Dicarboxylen analogen Cyanidkomplexe angestrebt. Die Synthesestrategie war dabei auf die veränderten Eigenschaften infolge dieses Ligandenaustausches anzupassen, um auch hier neue, mehrkernige Komplexe zu erhalten.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Aufbau der Wolfram-Acetylendithiolat-Komplexe

#### 2.1.1 Synthese des gemischten Alkins

Die Bisthioalkine **2** und **3** wurden durch sukzessive Einführung von Schwefel in das Alkin dargestellt (Schema 4). Das Alkin **1** wurde dazu entsprechend Schema 4 mit *n*-BuLi deprotoniert, mit elementarem Schwefel umgesetzt und darauffolgend alkyliert. Dabei wurde **3**, anders als in der Literatur<sup>[103]</sup> beschrieben, ausgehend von Benzylthioacetylen **1** in Analogie zur literaturbekannten Synthese von **2**<sup>[81]</sup> dargestellt. Beide Alkine wurden mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. **2** wurde anschließend aus Diethylether kristallisiert, **3** hingegen als Öl erhalten.



Schema 4: Synthese der Dithioalkine **2** und **3**

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum resultiert die Einführung der zweiten SR-Einheit in einer Tieffeldverschiebung verschiedener Kerne (Abbildung 12). Dieser Effekt geht über das Alkin-C, an dem die Substitution stattfindet, hinaus und ist noch bis zur benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppe zu erkennen. Der Einfluss auf die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung der Phenylgruppe ist im Gegensatz dazu vernachlässigbar. Der geringe Einfluss, den die Variation der Schutzgruppe auf die Verschiebung der Alkinsignale hat, spricht für ähnliche Eigenschaften von **2** und **3** als Liganden.

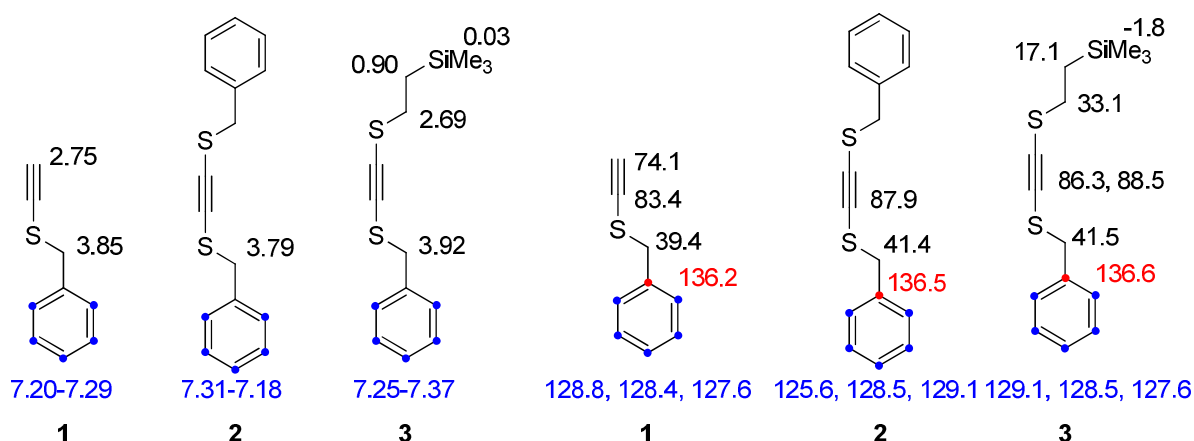
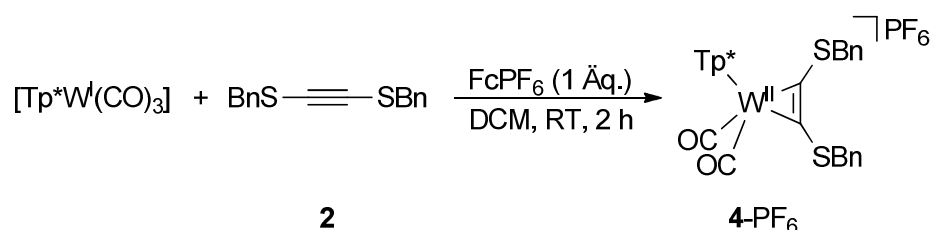


Abbildung 12: NMR-Verschiebungen in ppm (links <sup>1</sup>H, rechts <sup>13</sup>C) der freien Alkine **1**, **2** und **3**, gemessen in CDCl<sub>3</sub>

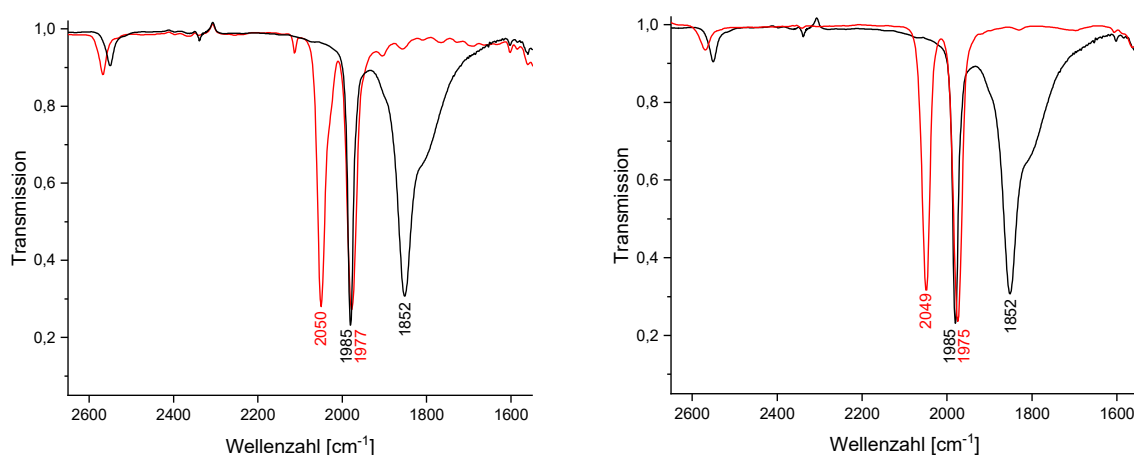
## 2.1.2 Koordination der Alkine

Die so dargestellten Dithioalkine konnten nun als Liganden eingesetzt werden. Als Precursor dafür hat sich Tp\*-Wolfram(I)-Tricarbonyl etabliert.<sup>[29,94,108]</sup> Dieser 17-VE-Komplex ist verhältnismäßig substitutionsstabil. In Dichlormethan suspendiert war bei Zugabe des entsprechenden Alkins keine Reaktion zu beobachten. Mit der Zugabe eines Ferroceniumsalses FcPF<sub>6</sub> trat dann aber sofort eine Reaktion ein. Durch die Oxidation von Wolfram(I) zu Wolfram(II) konnte einer der Carbonylliganden durch das Alkin ausgetauscht werden, das als 4-Elektronen-Donor koordinierte, wodurch sich wieder ein stabiler 18-VE-Komplex bildete (Schema 5). Die intermediäre 16-VE-Spezies ist allerdings auch in der Lage, ein zusätzliches CO zu binden und einen Tetracarbonylkomplex zu bilden.<sup>[58,109]</sup> Daher wurde das Oxidationsmittel portionsweise über 45 min zugegeben. Nach der Extraktion des Ferrocens und einer Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnte der entsprechende Alkinkomplexe 4-PF<sub>6</sub> als intensiv grünes Hexafluorophosphat-Salz erhalten werden.



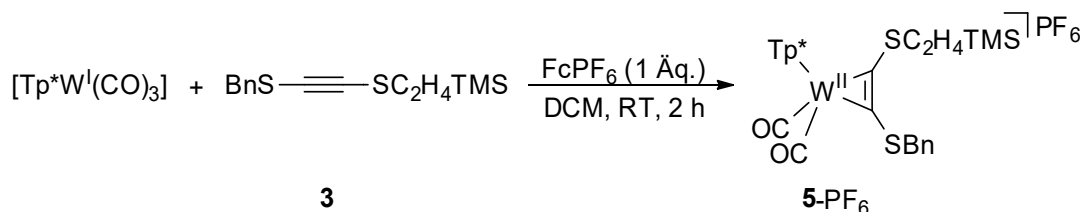
**Schema 5: Synthese von 4-PF<sub>6</sub> durch Koordination des Dithioalkins 2**

Die Reaktion ließ sich gut mittels IR-Spektroskopie verfolgen, wobei sich die Valenzbanden der CO-Liganden durch die Oxidation zu höheren Wellenzahlen verschoben (Abbildung 13, links). Der Betrag dieser Verschiebung ist vergleichbar mit der Oxidation des Wolfram(0)-Precursors zum hier eingesetzten Wolfram(I)-Komplex.<sup>[94]</sup> In beiden Fällen ist eine Verschiebung der Wellenzahlen um ca. 100 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, was einer Erhöhung der CO-Kraftkonstante um ca. 180 N/m entspricht (siehe Anhang 4.2). Diese Werte können in späteren Schritten als Maßstab verwendet werden, um anhand der CO-Valenzbanden die elektronische Situation am Wolfram einzuschätzen.



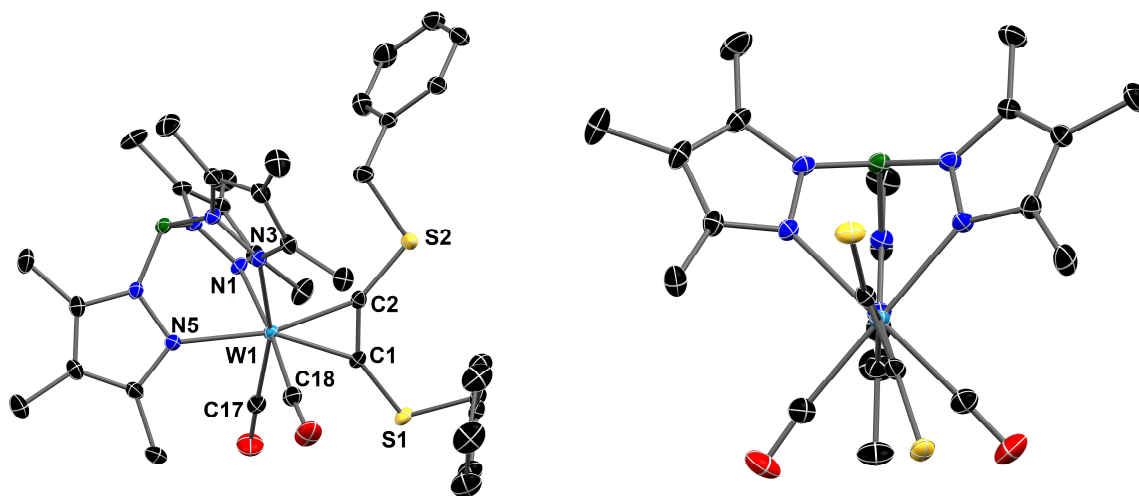
**Abbildung 13: IR-Reaktionsverfolgung der Darstellung von 4-PF<sub>6</sub> (links) und 5-PF<sub>6</sub> (rechts) in DCM. Produkte in rot, Edukt [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] in schwarz**

Das gemischt substituierte Alkin **3** konnte unter den gleichen Bedingungen koordiniert werden, wodurch der Komplex **5-PF<sub>6</sub>** zugänglich wurde (Schema 6). Wie aus der Reaktionsverfolgung (Abbildung 13, rechts) hervorgeht, zeigt das Muster der CO- und BH-Valenzbanden keinen signifikanten Unterschied zu **4-PF<sub>6</sub>**. Das ist ein erstes Indiz dafür, dass die Variation der Schutzgruppen nur geringfügig Einfluss auf die elektronische Situation am Wolfram und die Reaktivität dort hat.



**Schema 6: Synthese von 5-PF<sub>6</sub> durch Koordination des Dithioalkins 3**

Vom Bisbenzylkomplex **4** konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 14). In der Molekülstruktur liegt am Wolframzentrum eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie vor, wenn man das Alkin als einzähnigen Liganden betrachtet. Da der Tp\*-Ligand *facial* koordiniert, steht jeder der Pyrazoldonoren *trans* zu einem der anderen Liganden. Das Alkin ist leicht zur Ringebene des zu ihm *trans* stehenden Pyrazols verdreht, die ansonsten eine Spiegelebene für die unmittelbare Umgebung des Wolframs wäre (Abbildung 14 rechts).

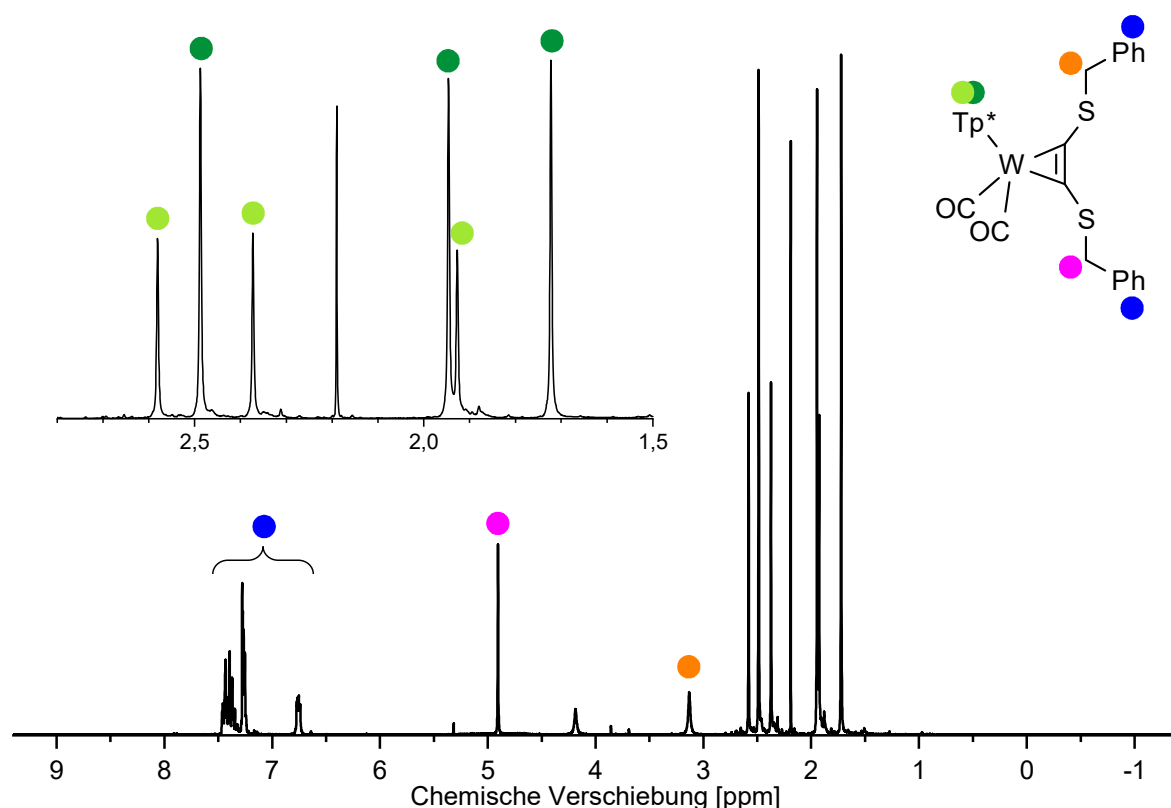


**Abbildung 14, links:** Molekülstruktur der Verbindung **4-PF<sub>6</sub>** im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Gegenion und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.052(1), W1-C2 2.039(1), C1-C2 1.344(2), C1-S1 1.696(1), C2-S2 1.676(1), W1-N1 2.176(1), W1-N3 2.196(1), W1-N5 2.185(1), W1-C17 2.028(2), W1-C18 2.045(2), S1-C1-C2 142.5(1), C1-C2-S2 136.2(1), C17-W-C18 86.22(7)°; **rechts:** Vereinfachte Ansicht entlang der Alkin-Wolfram-Achse. So ist die Verdrehung des Alkins (vorne, ohne Schutzgruppen) zur Ebene des *trans*-Alkin-ständigen Pyrazolrings (hinten) um 20,3° deutlich zu erkennen

Durch die Ausrichtung des Alkins unterscheiden sich die Schutzgruppen der Thiole in ihrer chemischen Umgebung. Die beiden Positionen werden in Analogie zur Literatur in Bezug auf die Carbonylliganden als *syn* und *anti* bezeichnet.<sup>[95]</sup> Die *anti*-ständige Benzylgruppe zeigt in eine Tasche des Tp-Liganden und steht zwischen den beiden *trans*-CO-ständigen Pyrazolringen. Dagegen zeigt die *syn*-ständige Schutzgruppe im Festkörper vom Komplex weg. Dabei sind keine Anzeichen von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit anderen Phenyl- oder Pyrazoleinheiten zu beobachten (vgl. Abbildung 26). Die beiden Positionen wirken sich auch auf die koordinative Bindung des Alkins zum Metall aus. Hier

sind signifikante Unterschiede in den W-C-Bindungslängen sowie den Abwinklungen der Alkin-Substituenten zu beobachten.

Die Verdrehung des Alkins zur Ebene des *trans*-ständigen Pyrazolrings wird möglicherweise durch Packungseffekte begünstigt, kann aber auch eine Folge der Bindungssituation sein. Sowohl die beiden Carbonyle als auch das Alkin konkurrieren als  $\pi$ - bzw.  $\delta$ -Akzeptorliganden um Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen am Wolfram. Die Ausrichtung der Alkinebene zu den Carbonylliganden wird vom Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen beeinflusst.<sup>[56,95,110]</sup>

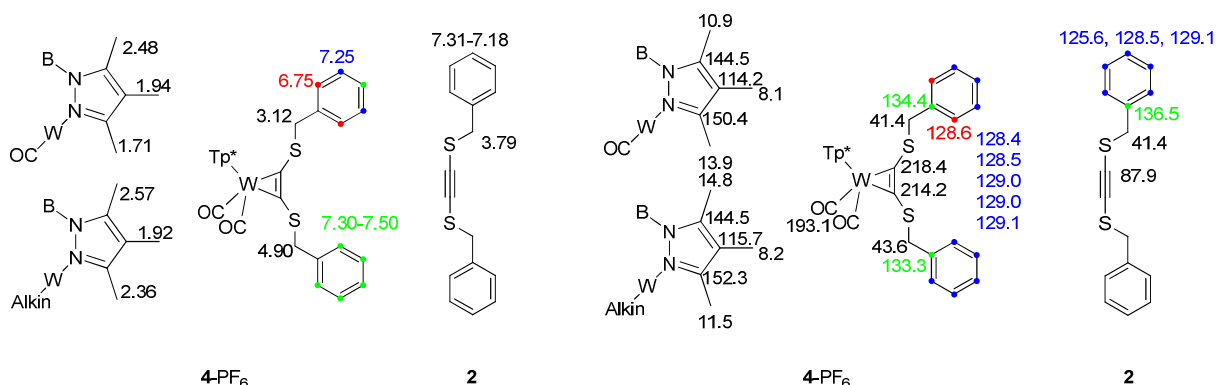


**Abbildung 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von 4-PF<sub>6</sub>; im Ausschnitt die Methylsignale des Tp\*-Liganden mit dem *trans*-Alkin-Pyrazol in hellgrün und den beiden äquivalenten *trans*-CO-Pyrazolringen in dunkelgrün

Im Unterschied zur Festkörperstruktur zeigen die NMR-Spektren in Lösung  $C_s$ -Symmetrie. So sind die beiden *trans*-CO-ständigen Pyrazolringe (Abbildung 15) ebenso wie die beiden CO-Liganden äquivalent. Besonders auffällig ist die Symmetrie bei den benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppen. Durch die Äquivalenz der Kerne ergeben die Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett. Ohne die  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls wären die beiden Protonen diastereotop und würden daher AB-System bilden (vgl. **14**, Abbildung 46).

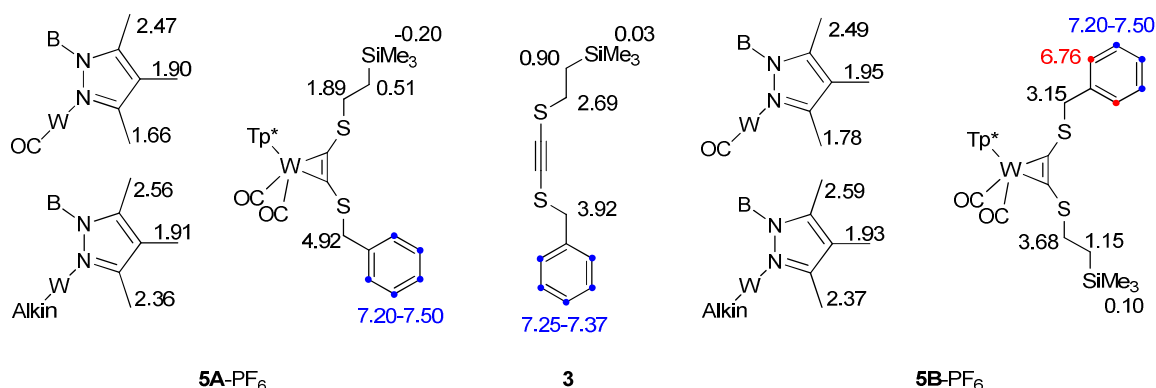
Die leichte Verdrehung des Alkins aus der Pyrazolebene ist in Lösung also flexibel. Lediglich auf der NMR-Zeitskala sind die beiden *trans*-CO-ständigen Pyrazole äquivalent. Eine freie Rotation des Alkins um die Alkin-Wolfram-Achse ist damit keineswegs verbunden. Für beide Schutzgruppen liegen unterschiedliche Signalsätze vor (Abbildung 16). Eine Zuordnung der Signale ist über Korrelationspektren möglich. So ist im  $[\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}]$ -NOESY-NMR eine Korrelation zwischen der *anti*-Benzylgruppe und den *trans*-CO-ständigen Pyrazolringen zu beobachten. Besonders auffällig sind dabei die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen: Die *anti*-ständige ist verglichen mit der *syn*-ständigen stark hochfeldverschoben. Der gleiche Effekt ist in abgeschwächter Form für die *ortho*-Phenylprotonen und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen sowie der *ipso*- und *ortho*-Positionen der Phenylringe zu

erkennen. Ein solches Verhalten ist von vergleichbaren Komplexen bekannt und wird auf den abschirmenden Anisotropieeffekt der Pyrazolringe zurückgeführt. Interessanterweise besteht ein vergleichbarer Effekt auch in die Gegenrichtung: Die Methylgruppen in 3-Position der *trans*-CO-ständigen Pyrazolringe sind gegenüber ihrem *trans*-Alkin-ständigen Analogen erkennbar hochfeldverschoben, was vermutlich auf den Anisotropiekegel des koordinierten Alkins, welches sie flankieren, zurückzuführen ist.



**Abbildung 16:** Chemische Verschiebung (in ppm, gemessen in CDCl<sub>3</sub>) für das freie Alkin **2** und dessen Komplex **4** (links <sup>1</sup>H, rechts <sup>13</sup>C), *trans*-CO- und *trans*-Alkin-Pyrazole jeweils einzeln abgebildet

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weisen auch die beiden Alkin-Kerne Unterschiede in der chemischen Verschiebung auf. Dabei ist jedoch der *syn*-ständige Kern etwas besser abgeschirmt. Der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen ist bei Alkinen ein guter Indikator für die koordinative Bindung zum Wolfram. So sind in sie als 4-Elektronen-Donoren gegenüber 2-Elektronen-Donoren deutlich tieffeldverschoben, mit einem Unterschied in der Größenordnung von 100 ppm.<sup>[111][112], S. 109</sup> Der vergleichsweise geringe Unterschied der Alkin-Kerne in **4-PF<sub>6</sub>** ist vermutlich auf die Wechselwirkung mit den als π-Akzeptorliganden koordinierten Carbonylen zurückzuführen.<sup>[95]</sup> Das spricht für die elektronische Flexibilität der koordinativen Bindung, die für die elektronische Kommunikation verbrückter Metalle von Bedeutung ist.



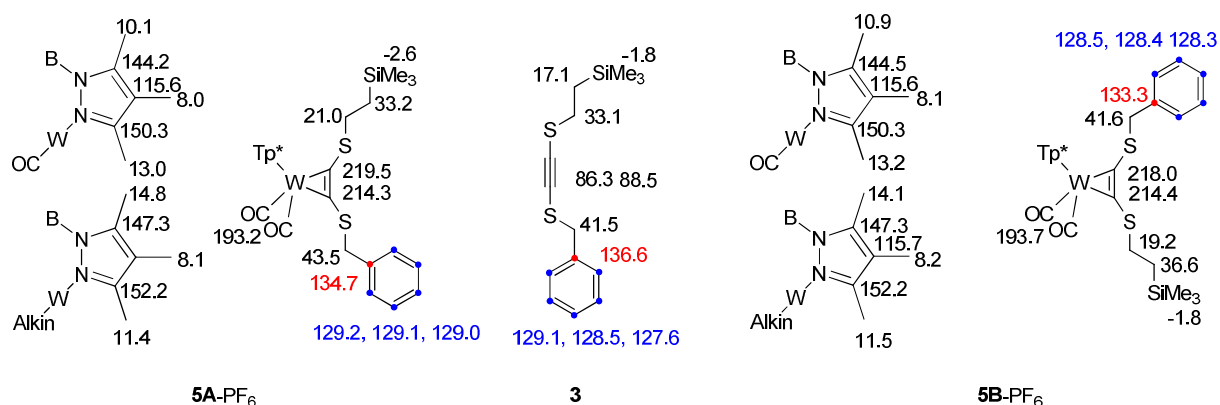
**Abbildung 17:** Chemische Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in ppm, gemessen in CDCl<sub>3</sub>) für das freie Alkin **3** und dessen Komplex **5-PF<sub>6</sub>**, *trans*-CO- und *trans*-Alkin-Pyrazole jeweils einzeln abgebildet

Zusammenfassend ist die Struktur des Komplexes durch den Tp\*-Liganden vorgegeben. Durch die *fac*-Koordinierung wird eine relativ starre, oktaedrische Koordinationsgeometrie erzwungen. Der Alkinligand und besonders dessen Schutzgruppen besitzen jedoch gewisse Konformationsfreiheitsgrade. So können die Benzylgruppen durch freie Rotation um die C<sub>Alkin</sub>-S- und die S-C<sub>Benzyl</sub>-Bindungen



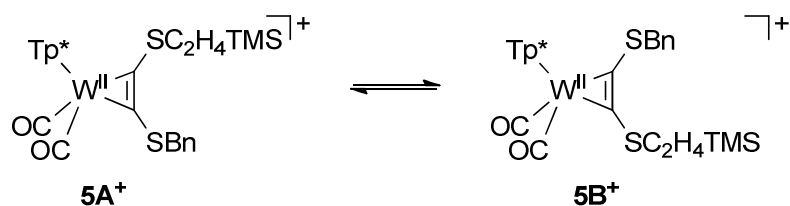
verschiedene Positionen einnehmen und sind gerade in Lösung sehr flexibel. Die Rotation des Alkins am Wolfram ist auf der NMR-Zeitskala in gewissem Rahmen möglich. Eine Rotation um mehr als 90°, bei der *syn*- und *anti*- Seite des Alkins wechseln, ist kinetisch deutlich gehemmt.

Diese gehemmte Rotation hat beim gemischt substituierten Alkincomplex **5** weitergehende Auswirkungen. Hier sind NMR-spektroskopisch zwei Isomere, **5A** und **5B**, zu beobachten, die sich durch die Ausrichtung des Alkins unterscheiden (Abbildung 17). Auf der NMR-Zeitskala ist auch bei hohen Temperaturen keine Koaleszenz der Signalsätze zu beobachten. Allerdings verschiebt sich das Isomerenverhältnis in Lösung merklich über mehrere Tage.



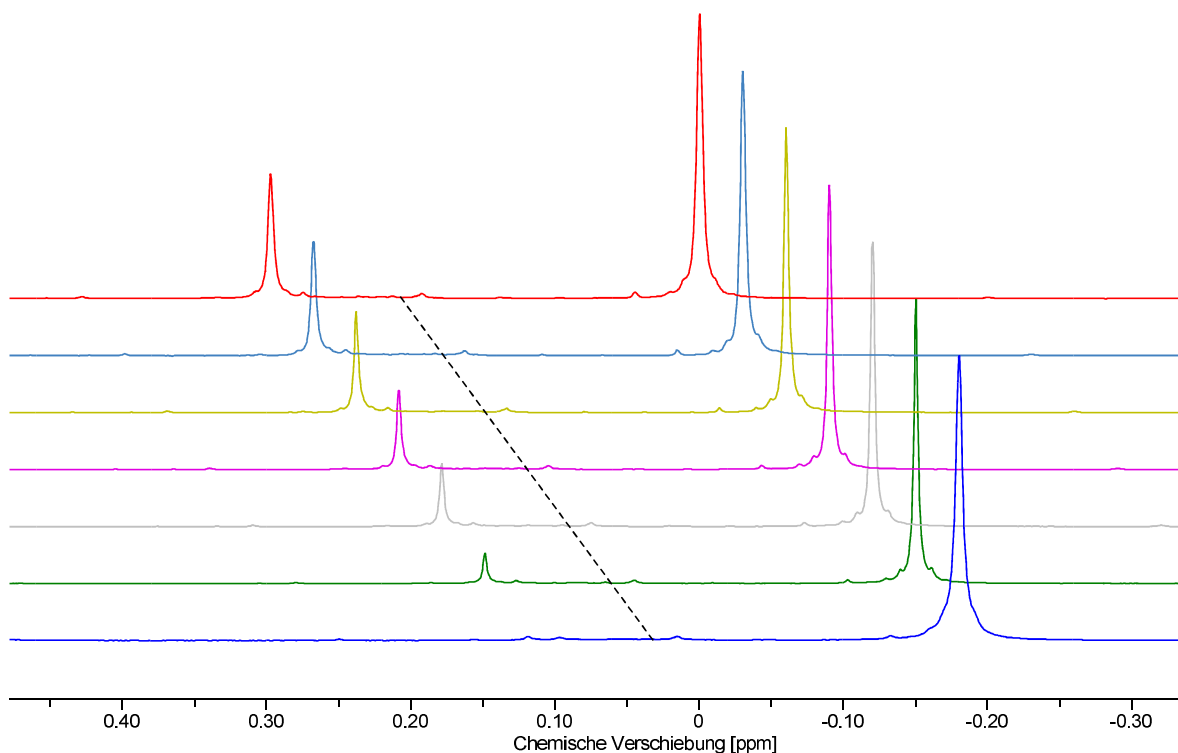
**Abbildung 18:** Chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (in ppm, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ) für das freie Alkin **3** und dessen Komplex **5-PF<sub>6</sub>**, *trans*-CO- und *trans*-Alkin-Pyrazole jeweils einzeln abgebildet

Eine Trennung der Isomere mittels Säulenchromatographie konnte nicht erreicht werden. Allerdings scheint es auch im Festkörper zu einer Umwandlung der Isomere zukommen. So war bei einer Probe, die ein Jahr bei Raumtemperatur gelagert worden war, eine komplette Umwandlung zum A-Isomer zu beobachten.



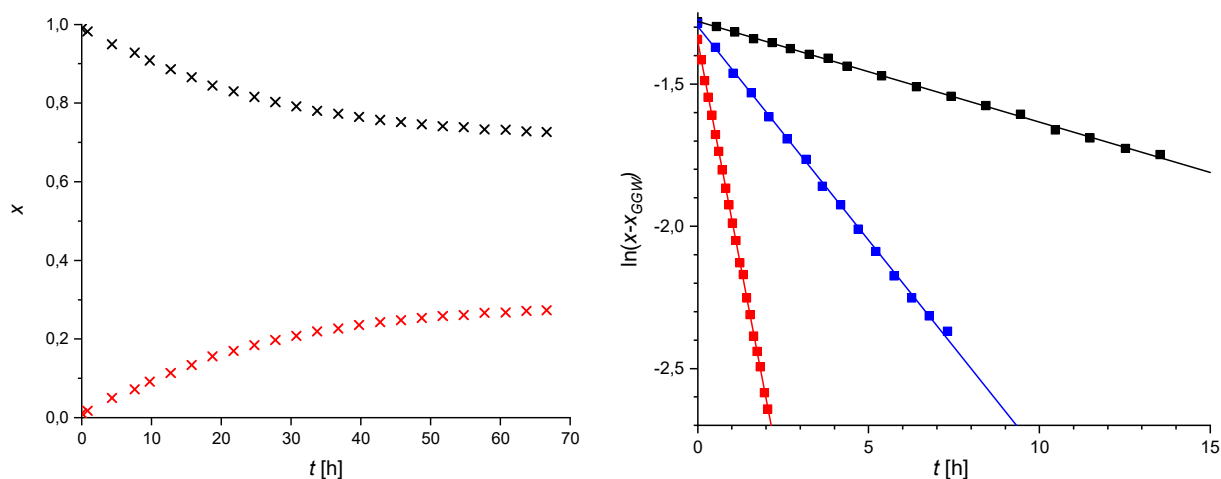
**Schema 7:** Rotationsgleichgewicht des Alkinliganden an **5<sup>+</sup>**

Ausgehend von dieser Probe ließ sich die Isomerenumwandlung (Schema 7) NMR-spektroskopisch verfolgen. Dazu wurde das Integralverhältnis der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der TMS-Gruppen herangezogen. Über mehrere Tage konnte so die Einstellung eines Gleichgewichts verfolgt werden (Abbildung 19). Schließlich stellte sich ein Gleichgewicht bei einer Zusammensetzung von 71% A und 29% B ein (Lösung in  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C). Aus der Boltzmannstatistik ergibt sich damit 2.2 kJ/mol für die Freie Standardenthalpieänderung der Konformationsänderung  $\Delta G^\circ$ .



**Abbildung 19:**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Isomerenumwandlung von 5A (-0.18 ppm) zu 5B (0.12 ppm). Spektren im Zeitverlauf, nach 0, 10, 22, 34, 46, 58 und 67 Stunden (von vorne nach hinten); Lösung in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C, 300 MHz

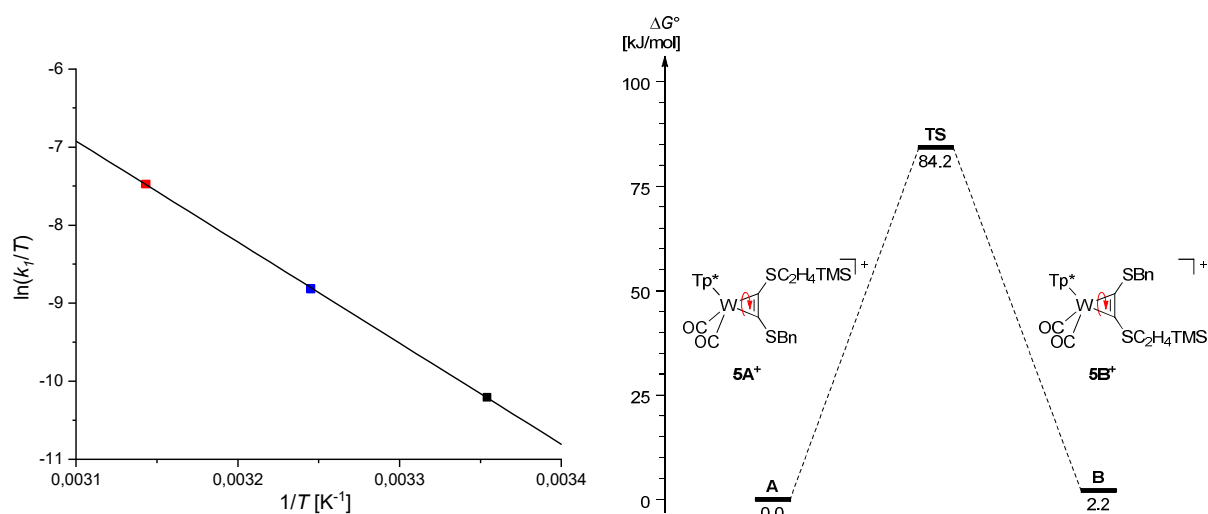
Wird der Konzentrations-Zeit-Verlauf linearisiert, so lässt sich aus der Steigung zusammen mit der Gleichgewichtslage die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  berechnen (Abbildung 20, für Herleitung und Berechnungen siehe Anhang 4.3). Ebenfalls aufgetragen sind die Daten für die Isomerenumwandlung bei 35 °C und 45 °C, mit einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion.



**Abbildung 20,** links: Stoffmengenanteile der Rotationsisomere A (schwarz) und B (rot) im Zeitverlauf. Lösung in  $\text{CDCl}_3$  temperiert auf 25 °C; rechts: Linearisierte Konzentrations-Zeit-Verläufe des Rotationsisomers A in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C (schwarz), 35 °C (blau) und 45 °C (rot)

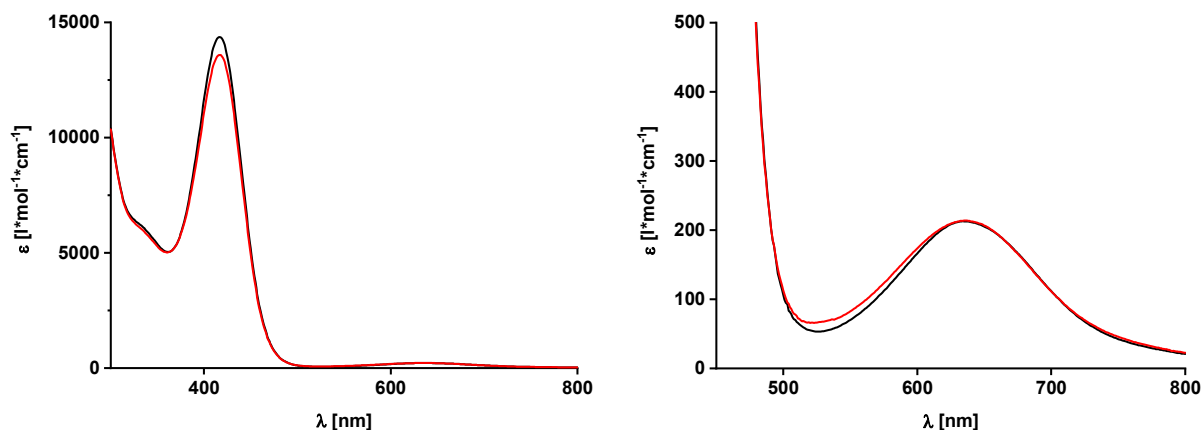
Aus der Auftragung dieser Daten in einem Eyring-Plot (Abbildung 21, links) ergibt sich eine Rotationsbarriere von 84.2 kJ/mol (Abbildung 21, rechts). Dies ist vergleichbar mit der Rotation eines Amids um die C-N-Bindung (ca. 87 kJ/mol für N,N-Dimethylformamid).<sup>[113], S.733</sup> Während die Barriere in Amiden zu größten Teil aus dem Doppelbindungsanteil der Bindung resultiert, kommen bei

Alkinkomplexen neben elektronischen Ursachen ( $\pi$ - und  $\delta$ -symmetrische Bindungsanteile, siehe Abbildung 2) auch sterische, also vorrangig Abstoßung von Alkinsubstituenten und anderen Liganden am Wolfram, infrage. Die Untersuchung der Alkinrotation im Lauf der schrittweisen Abspaltung der Schutzgruppen könnte hier einen tieferen Einblick ermöglichen.



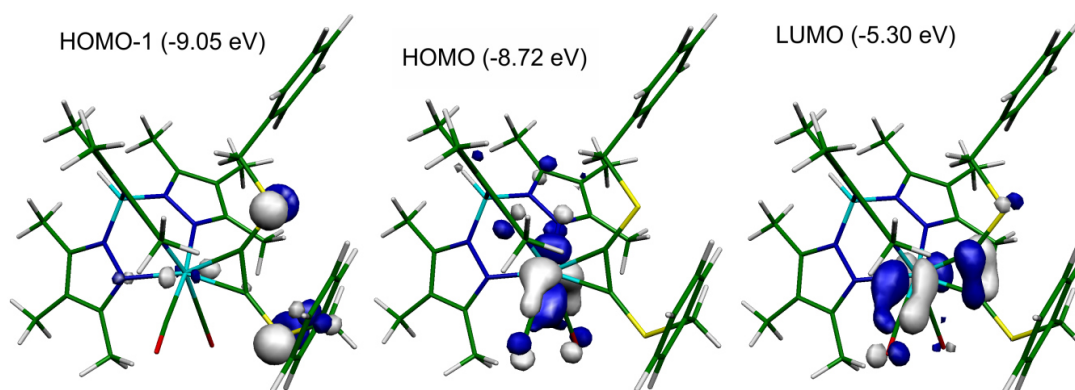
**Abbildung 21 links:** Eyring-Plot der Alkinrotation von  $5\text{-PF}_6$  mit Ausgleichsgerade ( $m = -12942 \text{ K}$ ;  $b = 31.20$ ;  $R^2 = 0.9999$ ). Daraus ergeben sich  $\Delta H^\ddagger = 107.60 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 78.47 \text{ J/molK}$  und  $\Delta G^\ddagger_{298K} = 84.22 \text{ kJ/mol}$ ; **rechts:** Energieniveaus der Alkinrotation von  $5^+$ .  $\Delta G^\circ$  für die Isomere A und B sowie für die Übergangszustand TS, jeweils als Lösung in  $\text{CDCl}_3$

Ähnlich wie bei den CO-Streckschwingungsbanden im IR sind die Komplexe  $4\text{-PF}_6$  und  $5\text{-PF}_6$  auch UV/VIS-spektroskopisch kaum zu unterscheiden. Beide Komplexe weisen nahezu identische Banden bei 417 nm und 635 nm auf (Abbildung 22). Um die Charakteristik der Übergänge zu verstehen, wurden DFT/TD-Rechnungen mit dem Komplex  $4^+$  durchgeführt. Sowohl die Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse als auch die TD-DFT-Rechnung wurden mit dem PBE0-Hybridfunktional und mit dem *triple-zeta*-Basissatz def2-TZVP durchgeführt. Die berechneten Übergänge bei 404 nm und 622 nm decken sich gut mit den experimentellen Werten. Den berechneten Banden liegen überwiegend Übergänge vom HOMO-1 bzw. HOMO ins LUMO zugrunde (Abbildung 23).



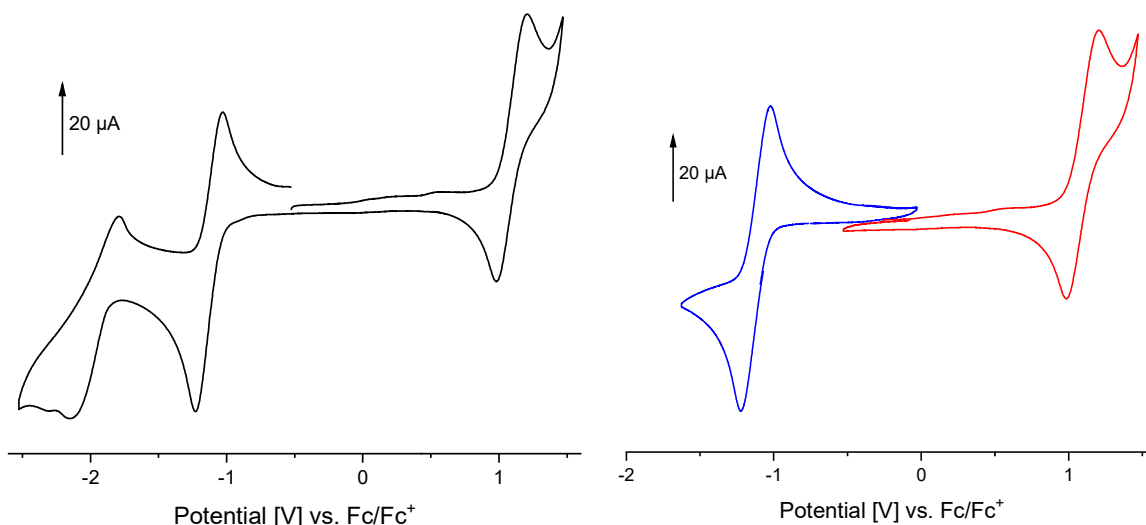
**Abbildung 22:** UV/VIS-Spektrum von  $4\text{-PF}_6$  (schwarz, 417 nm und 635 nm) und  $5\text{-PF}_6$  (rot, 417 nm und 635 nm), rechts als Ausschnitt

HOMO und LUMO besitzen deutlichen d-Charakter am Metall, wobei die Rückbindungen zu Carbonyl- und Alkinliganden klar zu erkennen ist. Der Übergang ist damit entsprechend der Laporte-Regel deutlich unwahrscheinlicher und die resultierende Bande erheblich schwächer. Die deutlich intensivere Bande bei 417 nm ist dagegen primär ein *charge transfer* Übergang vom Liganden auf das Metall (LMCT). Das HOMO-1 ist größtenteils an den Schwefelatomen lokalisiert, sodass die Ladungsverschiebung ins metallzentrierte LUMO in einer deutlichen Änderung des Dipolmoments resultiert, was die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Bandenintensität erhöht.<sup>[114], S. 106</sup> Sowohl das HOMO als auch das LUMO zeigen einen deutlich antibindenden Charakter in Bezug auf die C-O-Bindung in den Carbonylliganden – ein deutlicher Hinweis auf den Einfluss, den Oxidation und Reduktion auf die Lage der zugehörigen Streckschwingungsbanden haben sollten.



**Abbildung 23: Ausgewählte Kohn-Sham-Orbitale für  $4^+$  (PBE0/def2-TZVP)**

Der Komplex lässt sich elektrochemisch sowohl oxidieren als auch reduzieren, wobei in beiden Fällen chemische Reversibilität gegeben ist. In der Cyclovoltammetrie ist eine reversible Oxidation bei 1.12 V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  zu beobachten sowie eine reversible Reduktion bei -1.14 V und eine quasireversible Reduktion bei -1.97 V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (Abbildung 24). Die berechneten Molekülorbitale (Abbildung 23) deuten darauf hin, dass beide Prozesse am Wolfram lokalisiert sind, also zur Bildung der analogen Wolfram(I) bzw. Wolfram(III) führen.



**Abbildung 24: Cyclovoltamogramme von  $5\text{-PF}_6$  in 1,2-Dichlorethan mit 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , links über einen großen Bereich, rechts zwei isolierte Prozesse;  $E_{1/2}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  = -1137 mV (blau) und 1124 mV (rot)**

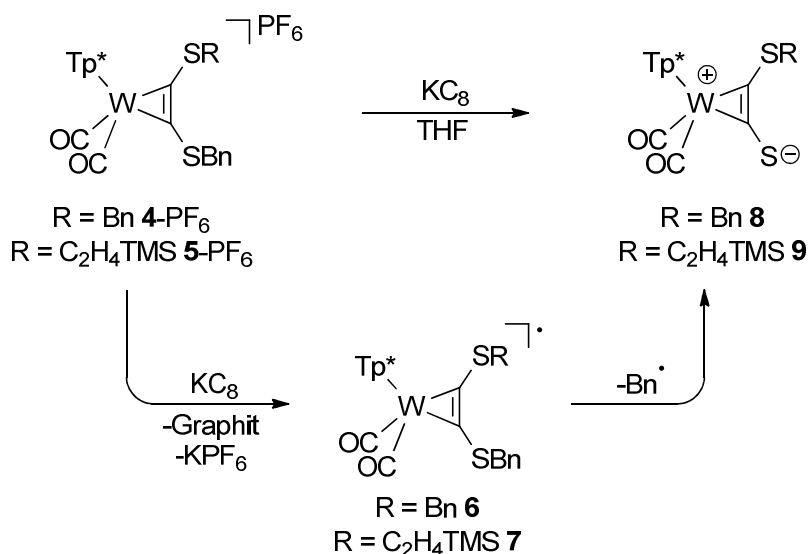
Eine stöchiometrische Oxidation von **5**-PF<sub>6</sub> ist an dieser Stelle nicht zielführend. Die koordinativen Bindungen von Alkin und Carbonylen würden aufgrund ihres erheblichen Rückbindungsanteils geschwächt werden und der entstehende 17-Valenzelektronen-Komplex wäre deutlich anfälliger gegenüber unerwünschtem Ligandenaustausch. Vielmehr ist das Potential des W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup>-Übergangs ein weiterer Indikator für die Elektronendichte am Wolfram, der zusammen mit den CO-Valenzschwingungsbanden in den folgenden Syntheseschritten herangezogen werden kann.

Die Lage der ersten Reduktion ist ausgehend von den bisherigen Ergebnissen plausibel: Bereits der eingesetzte Tricarbonyl-Wolfram(I)komplex kann mit Ferrocenium oxidiert werden. (siehe oben, Schema 5). Der Austausch eines CO- gegen einen Alkinliganden erhöht die Elektronendichte am Wolfram weiter, was erklärt, warum die erste Reduktion von **5**-PF<sub>6</sub> deutlich unterhalb des Referenzpotentials abläuft. Für die Entfernung der Benzylschutzgruppe ist dieser Reduktionsprozess von besonderer Bedeutung. Während die reduzierte Spezies über die Dauer eines Zyklus stabil ist, ist die Abspaltung der Schutzgruppe als formales Benzylradikal von vergleichbaren reduzierten Komplexen bekannt.<sup>[21,25]</sup>

### 2.1.3 Reduktive Entfernung der Benzyl-Schutzgruppe

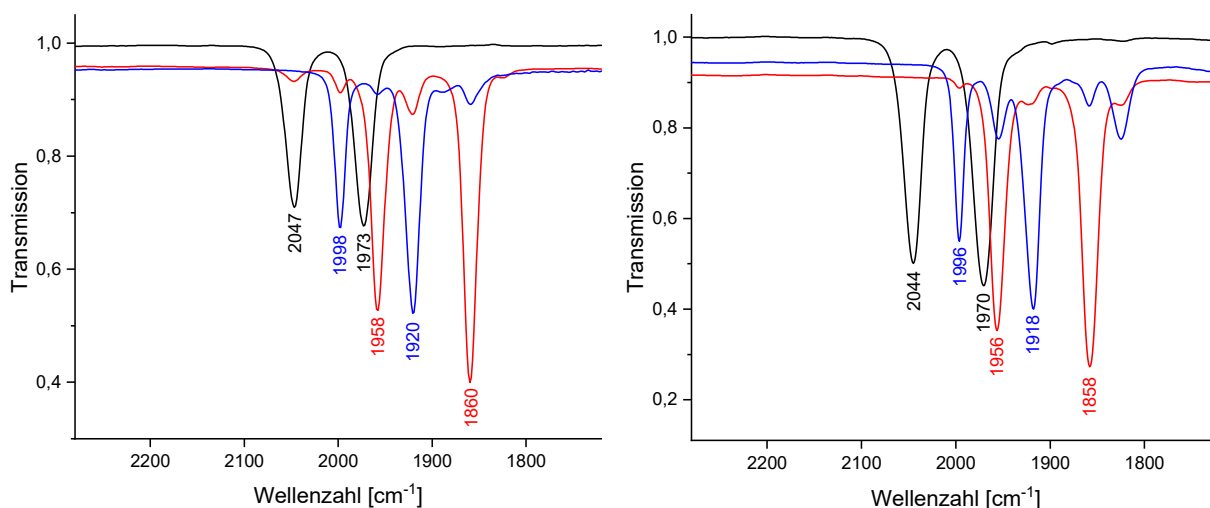
Zur Abspaltung einer Benzylschutzgruppe von **4**-PF<sub>6</sub> und **5**-PF<sub>6</sub> wurde Kaliumgraphit als Reduktionsmittel verwendet (Schema 8). Für diesen Schritt ist aus der Literatur auch Cobaltocen als Reduktionsmittel bekannt.<sup>[115]</sup> Mittlerweile hat sich aber Kaliumgraphit durchgesetzt, bei dem nicht die Möglichkeit besteht, dass eingetragenes Cobalt in die Koordinationschemie eingreift.<sup>[25,116]</sup>

Die Reaktion wurde bei -80 °C durchgeführt, wobei IR-spektroskopisch schon nach wenigen Minuten ein vollständiger Umsatz zu beobachten war (Abbildung 25). Dies ging mit einem Farbumschlag der Lösung von grün nach rot einher. Hierbei handelte es sich allerdings um ein Zwischenprodukt (**6** bzw. **7**), das langsam (bei Raumtemperatur schneller) in das entsprechende gelbbraune Monothiolat **8** bzw. **9** umgewandelt wurde. Diese zwitterionischen Neutralverbindungen sind luftstabil und konnten säulenchromatographisch gereinigt werden.



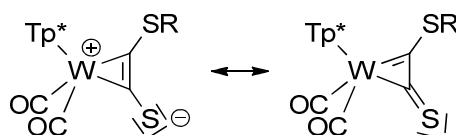
Schema 8: Synthese der Thiolatkomplexe **8** und **9** durch reduktive Entfernung einer Benzylschutzgruppe

Die Verschiebung der CO-Banden bei der Reduktion um  $105\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen (entspricht einer Verringerung der CO-Kraftkonstante um  $168\text{ N/m}$ , siehe Anhang 4.2) passt zu einer Reduktion von W(II) zu W(I). Tatsächlich konnte für vergleichbare Molybdän-Komplexe mittels EPR-Spektroskopie ein ungepaartes Elektron am Metallzentrum nachgewiesen werden.<sup>[25]</sup> Trotzdem entstand als Hauptprodukt der W(II)-Komplex durch Abspaltung eines Benzyl-Radikals, wobei das Auftreten dieser Radikale im Reaktionsgemisch relativ geringe Ausbeuten zur Folge hatte ( $\leq 40\%$ ).



**Abbildung 25, links:** IR-Spektren (THF) der reduktiven Abspaltung der Benzylschutzgruppe von 4-PF<sub>6</sub>, Edukt (schwarz), Zwischenprodukt 6 (rot) und Rohprodukt 8 (blau); **rechts:** IR-Spektren (THF) der reduktiven Abspaltung der Benzylschutzgruppe von 5-PF<sub>6</sub>, Edukt (schwarz), Zwischenprodukt 7 (rot) und Rohprodukt 9 (blau)

Durch die Abspaltung des Benzylradikals verschieben sich die CO-Valenzbanden wieder zu höheren Wellenzahlen, liegen jedoch noch deutlich unter denen der zweifach geschützten, kationischen Edukte. Sowohl **4** als auch **8** sind diamagnetisch, also W(II)-Komplexe. Sie unterscheiden sich jedoch erheblich in der Elektronendichte am Wolfram, was sich über mesomere Grenzformeln (Schema 9) begründen lässt. Die reduktive Abspaltung der Schutzgruppe hat einen formal negativ geladenen Schwefel zurückgelassen. Diese Ladung ist jedoch in das  $\pi$ -System des Alkins delocalisiert und hat über die koordinative Bindung signifikanten Einfluss auf elektronische Situation am Wolfram und die für die IR-Bande entscheidende  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonyl.



**Schema 9: Mesomere Grenzformeln der Monothiolatkomplexe 8 (R = Bn) und 9 (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)**

Das lässt sich auch durch die Festkörperstruktur des Komplexes belegen (Abbildung 26). So ist der Unterschied der Bindungslängen der MC<sub>2</sub>-Bindung (W1-C1 =  $2.148(4)\text{ Å}$ , W1-C2 =  $2.019(4)\text{ Å}$ ) größer, als beim Bisbenzylkomplex **4**-PF<sub>6</sub> (W1-C1 =  $2.052(1)\text{ Å}$ , W1-C2 =  $2.039(1)\text{ Å}$ ). Außerdem ist die Bindung vom Alkin zum terminalen Schwefel (C1-S1 =  $1.635(5)\text{ Å}$ ) signifikant kürzer als die zum geschützten (C2-S2 =  $1.681(4)\text{ Å}$ ). Noch länger ist diese Bindung in der Bisbenzyl-Verbindung **4**-PF<sub>6</sub> (Abbildung 14, C1-S1 =  $1.696(1)\text{ Å}$ ).

In der Festkörperstruktur werden außerdem die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring des Alkins und einem der *trans*-CO-ständigen Pyrazolringe eines benachbarten Moleküls deutlich (Abbildung 26, rechts). Diese Wechselwirkung war bei der Bisbenzyl-Spezies **4**-PF<sub>6</sub> nicht zu

beobachten, wobei vermutlich Unterschiede in der Packung, etwa durch co-kristallisiertes Lösungsmittel oder das Gegenion, zugrunde liegen.

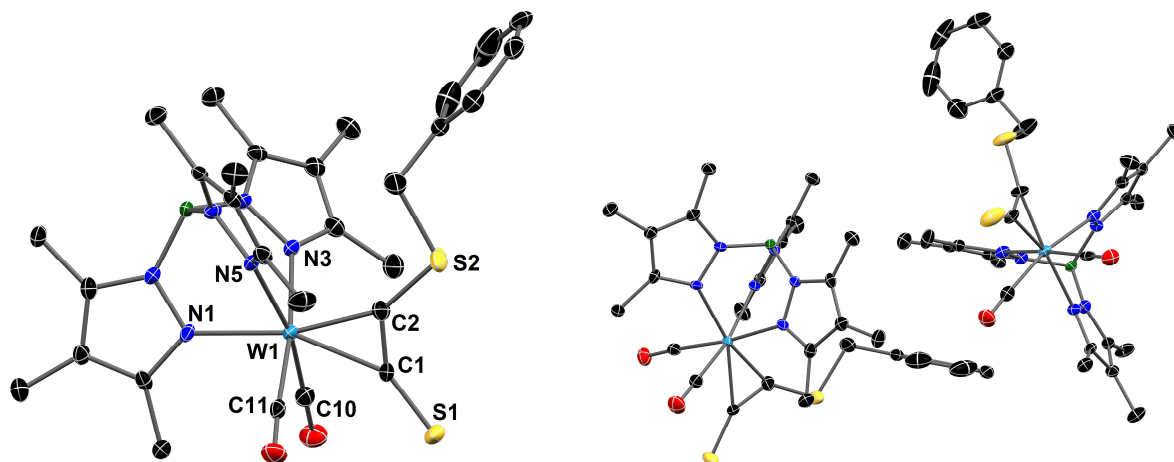


Abbildung 26: Molekülstruktur der Verbindung 8 im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.148(4), W1-C2 2.019(4), C1-C2 1.352(7), C1-S1 1.635(5), C2-S2 1.681(4), W1-C10 1.987(5), W1-C11 2.007(4), S1-C1-C2 145.5(4), C1-C2-S2 129.5(3)

Für **9** ist eine vergleichbare Verkürzung der CS-Bindung zu beobachten (Abbildung 27). Überhaupt sind die Strukturen sehr ähnlich, wobei durch den Wechsel der Schutzgruppe die Möglichkeit von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **9** entfällt. Damit lässt sich auch die signifikant geringere Abwinklung des  $\text{C}_2\text{H}_4\text{TMS}$ -geschützten Schwefels vom Alkin erklären ( $132.6(2)^\circ$  im Gegensatz zu  $129.5(3)^\circ$  in **8**). Davon abgesehen weisen die beiden Komplexe keine signifikanten Unterschiede in den betrachteten Bindungslängen und -winkeln auf.

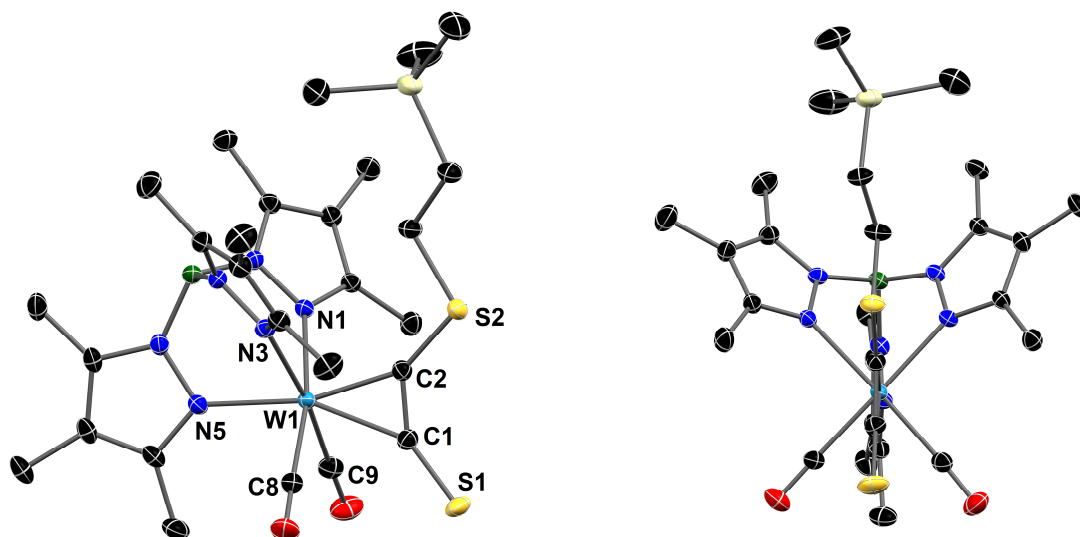
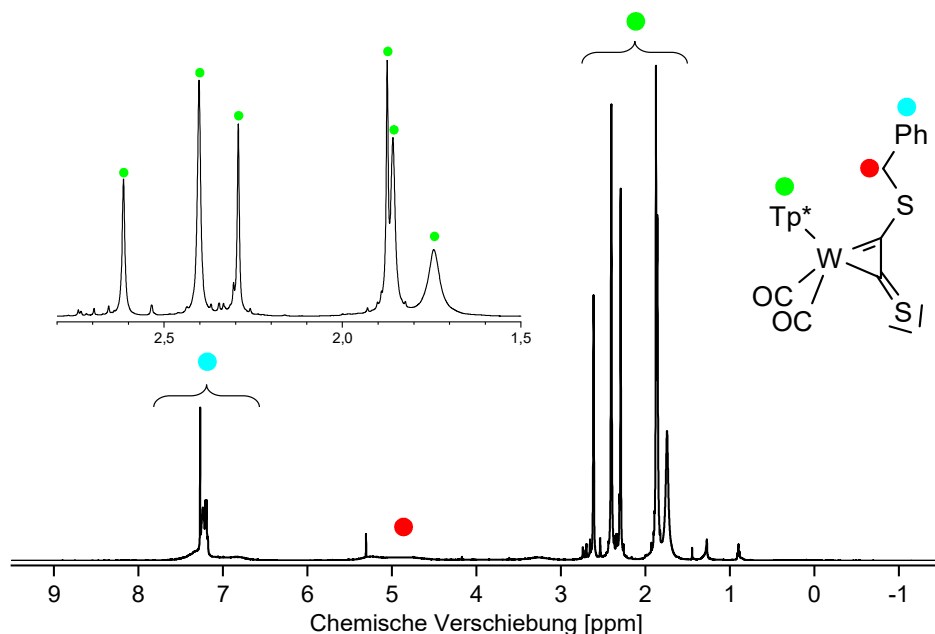
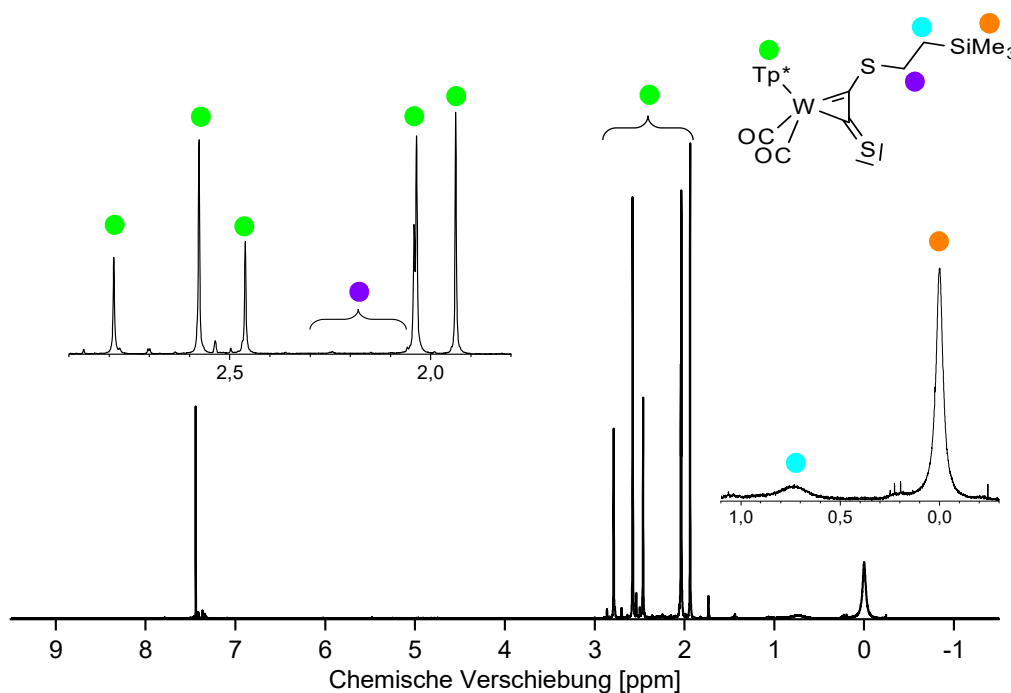


Abbildung 27, links: Molekülstruktur der Verbindung 9 im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.149(2), W1-C2 2.024(2), C1-C2 1.353(3), C1-S1 1.639(2), C2-S2 1.678(2), W1-C8 2.001(2), W1-C9 2.002(2), S1-C1-C2 146.4(2), C1-C2-S2 132.6(2), C8-W1-C9 85.44(9); rechts: gleiche Struktur entlang der Alkin-Wolfram-Achse betrachtet. Der Winkel zwischen der Ebene durch den *trans*-Pyrazolring und W1S1S2 beträgt  $7.6^\circ$



**Abbildung 28:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) mit dynamischer Verbreiterung des Methylsignals bei 1.74 ppm und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 4.80 ppm

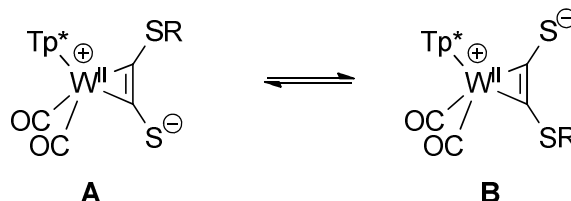
Während sich im Kristall die jeweils verbleibende Schutzgruppe in *anti*-Stellung zu den CO-Liganden befindet, deuten die NMR-Spektren auf eine schnelle Rotation des Alkins in Lösung hin (Abbildung 28 und Abbildung 29). So ist anstelle des doppelten Signalsatzes wie beim asymmetrisch substituierten Alkinkomplex **5**- $\text{PF}_6$  (Abbildung 17) ein einfacher mit teils deutlich verbreiterten Signalen zu beobachten. Diese Verbreiterung trifft bei **8** besonders die benzyliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe und die ihr räumlich am nächsten stehenden, äquivalenten Methylgruppen des  $\text{Tp}^*$ -Liganden (3-Position an den *trans*-CO-Pyrazolringen). Bei **9** ist eine ähnliche Verbreiterung für die Signale der Schutzgruppe, nicht aber für die  $\text{Tp}^*$ -Methylgruppe zu beobachten.



**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom  $\text{SiMe}_3$ -Signal (-0.17 ppm) über die beiden  $\text{CH}_2$ -Signale (0.57 ppm und 2.2 ppm) ist eine zunehmende dynamische Verbreiterung zu beobachten

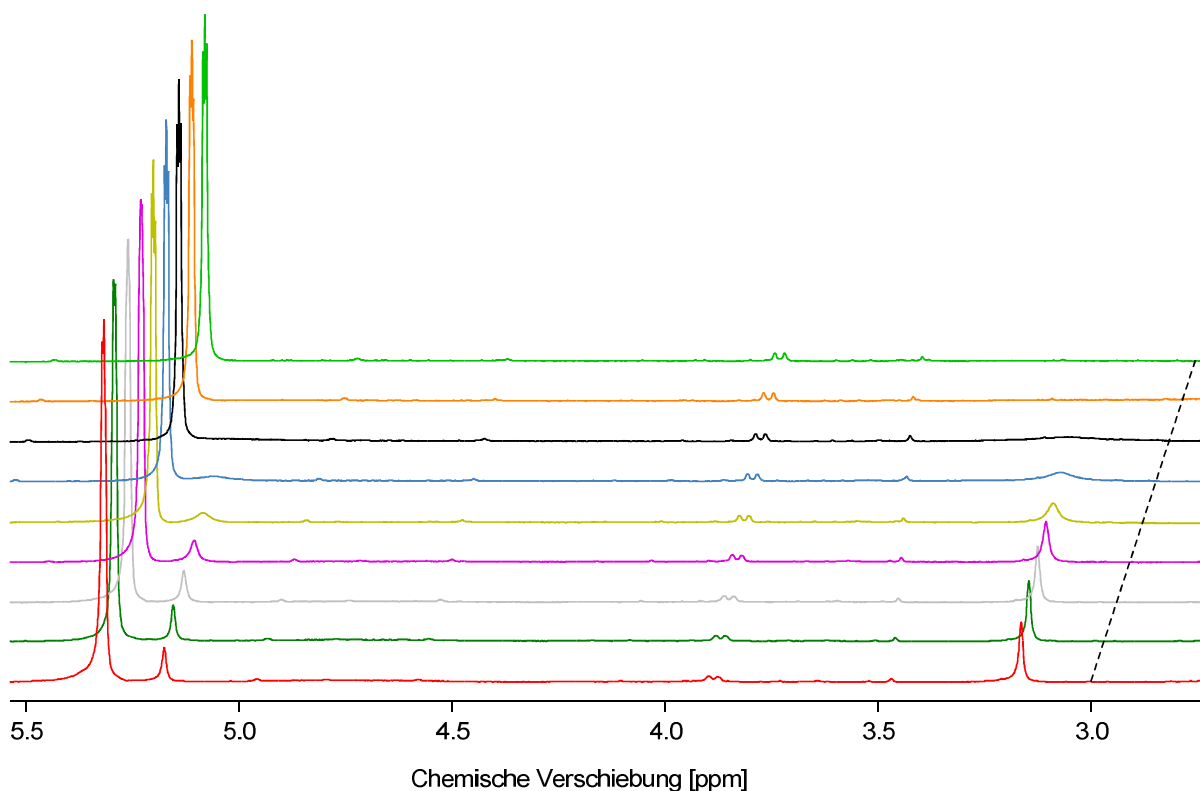


Offensichtlich wurde die Rotation der Alkinliganden (Schema 10) durch Abspaltung einer Schutzgruppe erheblich erleichtert (vgl. Abbildung 21). Zur Quantifizierung dieses Effekts wurden temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen von **9** durchgeführt. Wie schon bei der NMR-Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung von **5A** und **5B** bietet sich das intensive und relativ isolierte Signal der TMS-Gruppe als Sonde an.



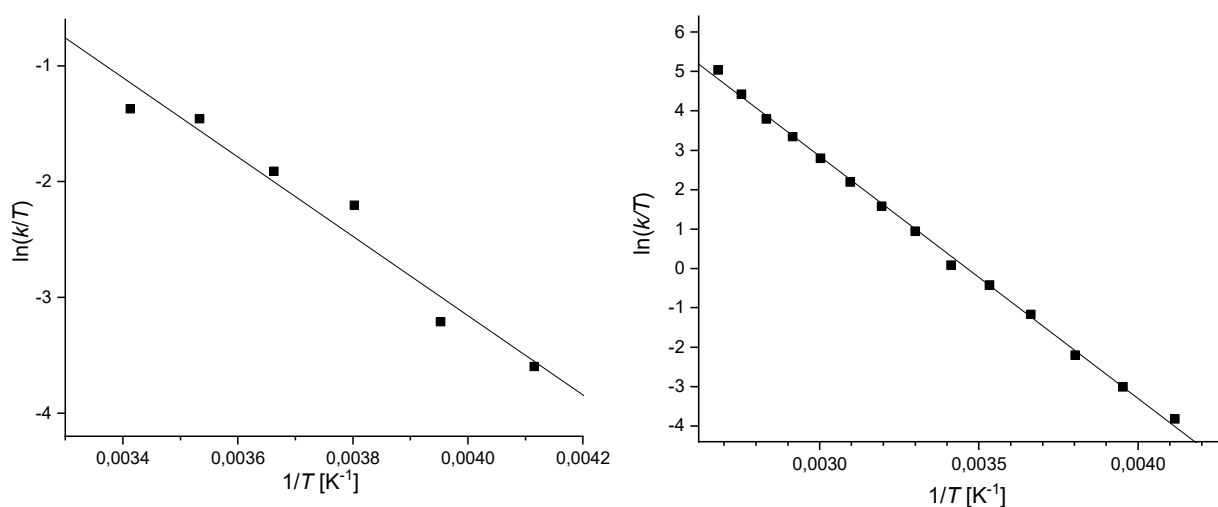
**Schema 10: Rotationsgleichgewicht des Alkinliganden an **8** (R = Bn) und **9** (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)**

Durch Variation der Messtemperatur lässt sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren **8A** und **8B** NMR-spektroskopisch verfolgen (Abbildung 30). Dazu eignen sich die Singulets der benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppe, die bei Raumtemperatur allerdings stark verbreitert sind. Mit sinkender Temperatur werden die Signale schmäler, da hier die Dynamik zu langsam wird, um auf der NMR-Zeitskala sichtbar zu sein. Stattdessen sind, wie bei den Raumtemperaturspektren von **5-PF<sub>6</sub>** (Abbildung 19), die Signale beider Isomere klar unterscheidbar. Diese Beobachtungen sind typisch für ein temperaturabhängiges NMR-Experiment. Dynamiken, die relativ zur NMR-Zeitskala sehr langsam oder sehr schnell ablaufen, liefern scharfe Signale. Dazwischen ist jedoch ein Koaleszenzverhalten mit starker Verbreiterung der Signale zu beobachten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **8** in höhersiedenden NMR-Lösungsmitteln wie Toluol und DMSO konnten keine Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.



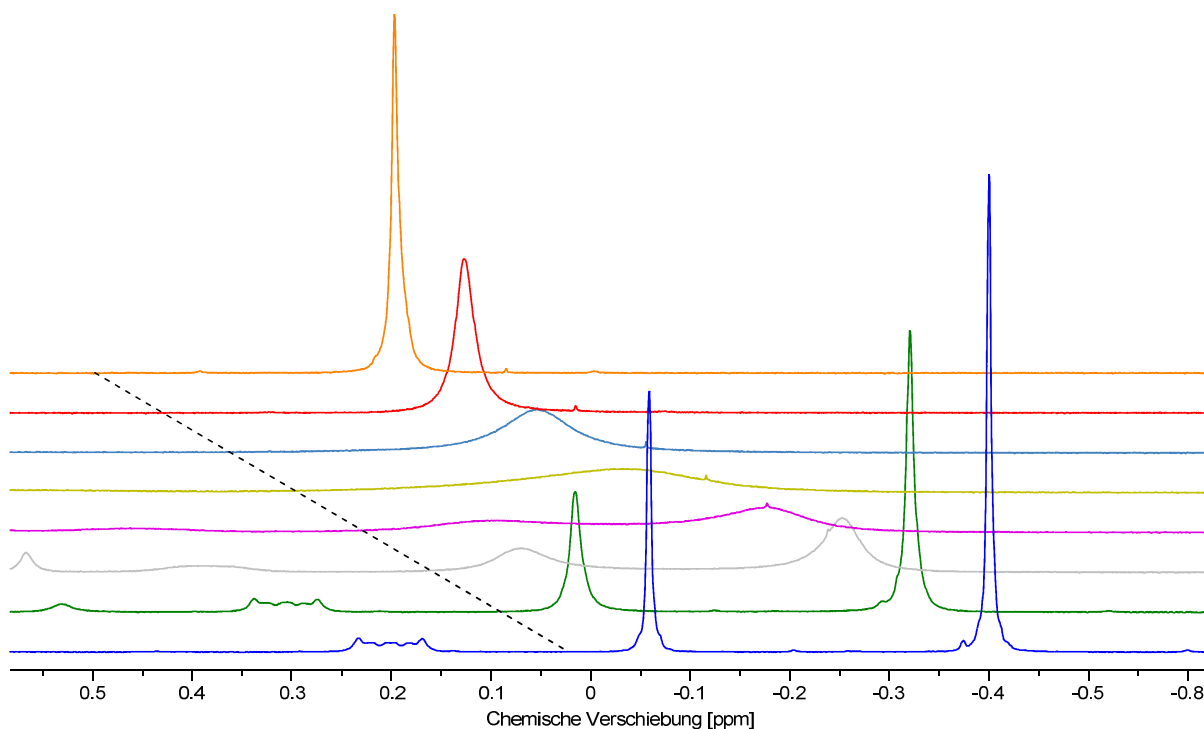
**Abbildung 30: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 MHz). Temperatur von oben nach unten: 25 °C, 20 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C, -30 °C, -40 °C und -45 °C**

Allerdings können schon die vorliegenden Spektren genutzt werden, um mittels Linienformanalyse die zugrunde liegende Dynamik zu untersuchen. Dazu wird ein Spinsystem simuliert,<sup>[117]</sup> das einen Ausschnitt des Moleküls darstellen soll – in diesem Fall lediglich die benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppen im Austausch zwischen den beiden Isomeren. Durch Anpassung der Austauschgeschwindigkeit wird das berechnete Spektrum dem gemessenen angepasst, woraus sich die Geschwindigkeitskonstante für die jeweilige Temperatur ergibt. Deren Variation in Abhängigkeit der Temperatur kann nun, wie bei der Reaktionsverfolgung von 5-PF<sub>6</sub>, in einem Eyring-Plot aufgetragen werden (Abbildung 31 links) Wie zu erwarten, ergibt die Auftragung eine deutlich geringere Rotationsbarriere von 61.2 kJ/mol. Neben dem offensichtlich geringeren sterischen Anspruch des Alkins in Folge der Abspaltung einer der Schutzgruppen kommen dafür auch elektronische Ursachen in Frage. Die verstärkte Rückbindung vom Alkin zum Wolfram, die aus dem IR-Spektrum zu erkennen ist, hat möglicherweise deutlichen Einfluss auf die Energie des Übergangszustands der Rotation.



**Abbildung 31 links: Eyring-Plot der Alkinrotation von 8 mit Ausgleichsgerade ( $m = -3427$  K;  $b = 10.55$ ;  $R^2 = 0.954$ ). Daraus ergeben sich  $\Delta H^\ddagger = 28.50$  kJ/mol,  $\Delta S^\ddagger = -109.83$  J/molK und  $\Delta G^\ddagger_{298K} = 61.23$  kJ/mol; rechts: Eyring-Plot der Alkinrotation von 9 mit Ausgleichsgerade ( $m = -6152$  K;  $b = 21.30$ ;  $R^2 = 0.998$ ). Daraus ergeben sich  $\Delta H^\ddagger = 51.15$  kJ/mol,  $\Delta S^\ddagger = -20.45$  J/molK und  $\Delta G^\ddagger_{298K} = 57.22$  kJ/mol**

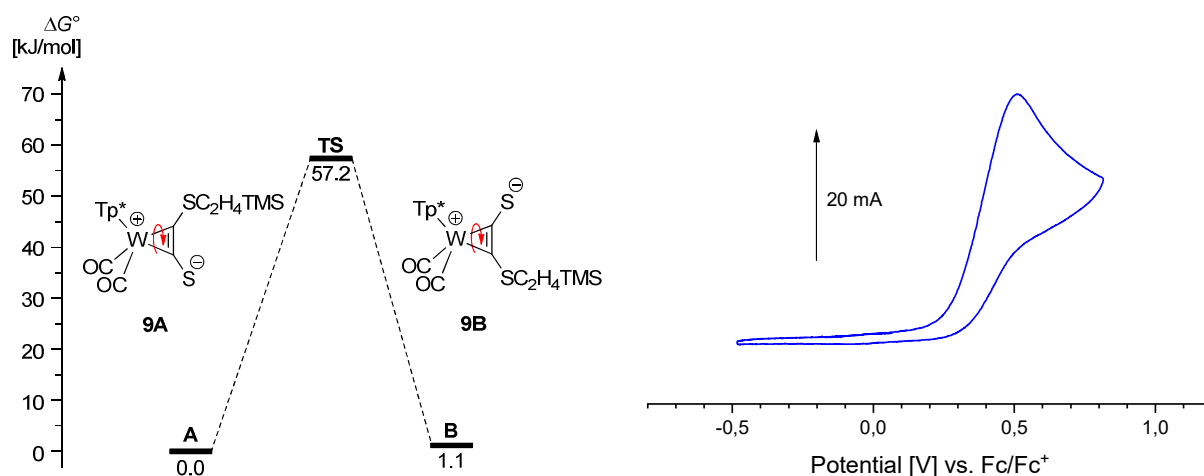
Ein ähnliches Verhalten ist auch für 9 zu beobachten. Hier können die deutlich intensiveren Signale der neun TMS-Protonen verwendet werden. Bei Raumtemperatur geben beide Isomere unterschiedliche aber deutlich verbreitertes Signale (Abbildung 29). Durch die hinreichende Löslichkeit in deuteriertem Toluol konnten Messungen in einem größeren Temperaturbereich durchgeführt werden (Abbildung 32). Hier zeigte sich das typische Verhalten dynamischer Systeme mit getrennten, schmalen Signalen bei tiefen Temperaturen, die bei höherer Temperatur zusammenlaufen und für hohe Temperaturen ein gemeinsames, schmales Signal geben.



**Abbildung 32:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9** in Toluol- $\text{D}_8$ . Temperatur von oben nach unten: 70 °C, 50 °C, 30 °C, 20 °C, 10 °C, 0 °C, -20 °C und -60 °C

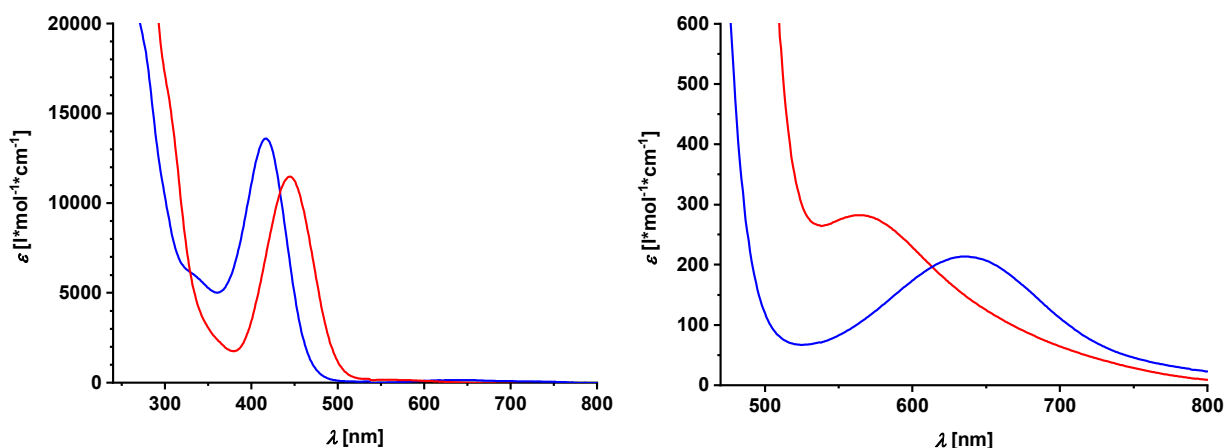
Auch hier ergibt die Auftragung der durch Linienformanalyse ermittelten Austauschraten im Eyring-Plot (Abbildung 31 rechts) die Rotationsbarriere, welche mit 57.2 kJ/mol etwas niedriger als für **8** liegt – ein Unterschied, der auf die sterischen Unterschiede der Schutzgruppen zurückzuführen sein wird.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** bei -60 °C fällt außerdem auf, dass die beiden Isomere in unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Wie bei **5**- $\text{PF}_6$  besteht also ein energetischer Unterschied zwischen den beiden Rotationsisomeren. Auch hier ist die *trans*-Ständigkeit der Schutzgruppe bevorzugt, wobei der energetische Unterschied mit 1.1 kJ/mol erheblich kleiner ist (Abbildung 33, links).



**Abbildung 33 links:** Energieniveaus der Alkinrotation von **9**;  $\Delta G^\circ$  für die Isomere **A** und **B** sowie für die Übergangszustand **TS**, jeweils als Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ; **rechts:** Cyclovoltammogramm von **9** mit chemisch irreversibler Oxidation bei 517 mV gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$

Diese Rotationsbarriere resultiert bei Raumtemperatur in der diskutierten Verbreiterung bestimmter NMR-Signale. Andere spektroskopische Methoden wie IR und UV/VIS sollten hier durch ihre deutlich kürzeren Resonanzzeiten ( $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ ) in der Lage sein, die beiden Isomere zu unterscheiden.<sup>[114], S. 285 f.</sup> In den gemessenen IR-Spektren (Abbildung 25) ist aber keine entsprechende Aufspaltung der CO-Valenzbanden zu beobachten. Das zeigt, dass der Einfluss der Alkinstellung auf die elektronische Situation am Wolfram und die Rückbindung zu den CO-Liganden in Relation zur Linienbreite der Bande zu gering ist, um hier ins Gewicht zu fallen.



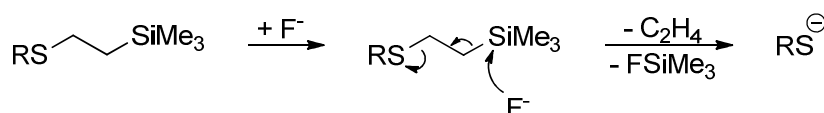
**Abbildung 34:** UV/VIS-Spektren von **5-PF<sub>6</sub>** (blau) und **9** (rot), rechts im Ausschnitt. Absorptionsmaxima bei 636 nm und 417 nm (blau) bzw. 567 nm und 445 nm (rot)

Das Gleiche gilt für die UV/VIS-Messungen (Abbildung 34). In Analogie zu den zweifach geschützten Alkinkomplexen **4-PF<sub>6</sub>** und **5-PF<sub>6</sub>** sind zwei Absorptionsbanden zu beobachten, die jedoch deutlich verschoben sind. Auffällig ist die Rotverschiebung der LMCT-Bande von 417 nm zu 445 nm. Dies lässt sich gut über eine Anhebung des hauptsächlich am Schwefel lokalisierten HOMO-1 (vgl. Abbildung 23) durch die erhöhte Ladungsdichte am Schwefel erklären. Die Blauverschiebung der schwächeren Bande zeigt den Einfluss, den die stärkere Rückbindung vom Schwefel auf die hauptsächlich am Wolfram lokalisierten Orbitale hat.

Cylcovoltametrische Messungen (Abbildung 33 rechts) zeigen, dass die Monothiolatkomplexe deutlich leichter zu oxidieren sind als die zweifach geschützten Vorgängerverbindungen. Das entspricht schon deshalb den Erwartungen, da **8** und **9** im Gegensatz zu den kationischen Komplexen **4-PF<sub>6</sub>** und **5-PF<sub>6</sub>** Neutralverbindungen sind. Anders als bei der kationischen Vorgängerverbindung (Abbildung 24) ist die hier beobachtete Oxidation aber chemisch irreversibel, was auf die Bildung eines Disulfid-verbrückten Dimers hindeutet.<sup>[116]</sup> Die Erhöhung der Reaktivität des Komplexes durch die Entfernung der Schutzgruppe entspricht insgesamt den Erwartungen. Schließlich soll die Sulfid-Funktion soll als Ligand und damit als Lewis-Base fungieren. Eine Reduktion konnte im Messbereich (bis -1.5 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) nicht beobachtet werden.

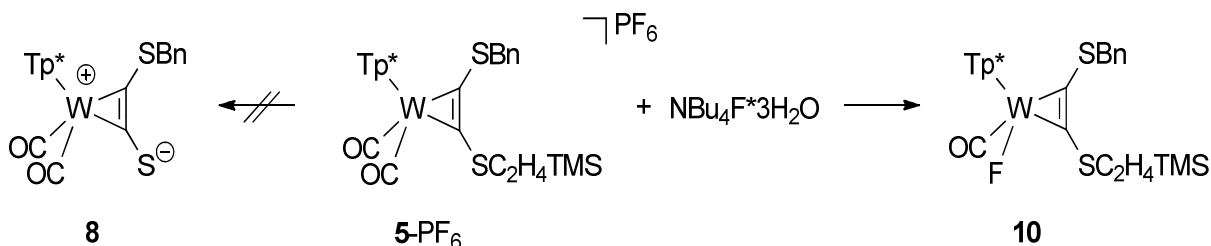
## 2.1.4 Reaktivität der zweifach geschützten Alkinkomplexe mit Fluorid

Die Schutzgruppen an **5-PF<sub>6</sub>** sind orthogonal, sollten sich also grundsätzlich in beliebiger Reihenfolge entfernen lassen. Im Gegensatz zur reaktiv abzusplittenden Benzylgruppe wird die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe in dieser Position typischerweise mit Fluorid entfernt (Schema 11). Dieses greift am Silizium an. Die Schutzgruppe zerfällt zu Trimethylfluorsilan sowie Ethen und das Thiolat bleibt zurück.<sup>[22,81,118]</sup>



Schema 11: Entfernung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe mit Fluorid

Tatsächlich führte die Umsetzung des Komplexes **5-PF<sub>6</sub>** mit Fluorid (Schema 12) aber nicht zur bekannten Verbindung **8**. Stattdessen wurde einer der Carbonylliganden durch Fluorid ausgetauscht und der Neutralkomplex **10** in hoher Ausbeute erhalten. Im IR-Spektrum zeigte sich schon nach wenigen Minuten ein vollständiger Umsatz.



Schema 12: Reaktivität von **5-PF<sub>6</sub>** mit Fluorid. Anstelle der Entfernung der Schutzgruppe kommt es zum Ligandenaustausch

Als Monocarbonylkomplex weist **10** eine einzelne CO-Valenzbande auf, die gegenüber den Banden von **5-PF<sub>6</sub>** zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (Abbildung 35). Diese Verschiebung ist zum einen auf die Veränderung der Ladung durch den eingeführten anionischen Liganden zurückzuführen. Zum anderen konkurriert das Fluorid als  $\pi$ -Donor-Ligand nicht mit den Akzeptor-Liganden Carbonyl und Alkin um Elektronendichte der besetzten d-Orbitale am Wolfram.

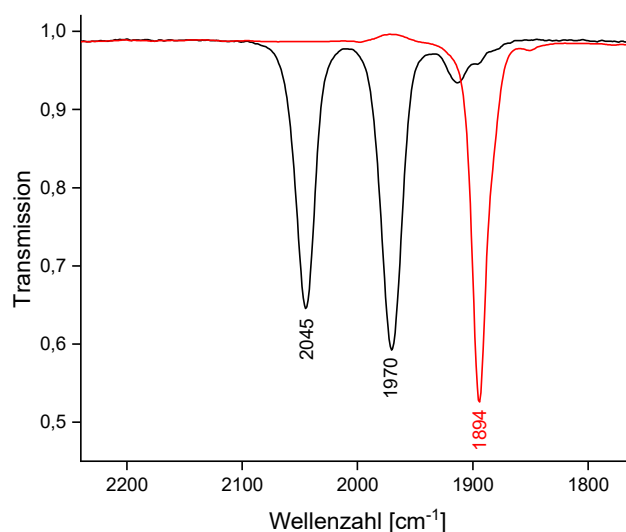
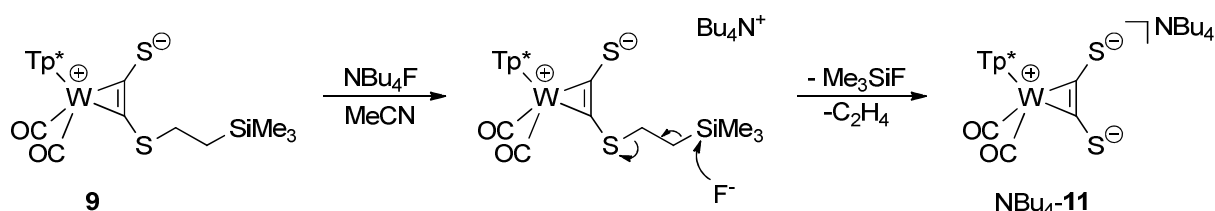


Abbildung 35: IR-Reaktionsverfolgung des Ligandenaustauschs von **5-PF<sub>6</sub>** (schwarz) zu **10** (rot) in THF

Eine vergleichbare Reaktivität ist von ähnlichen Komplexen bekannt.<sup>[119]</sup> Besonders an elektronenarmen Wolframkomplexen (positiv geladen, hohe Oxidationsstufe, Akzeptorliganden) kann einer der Carbonylliganden leicht durch einen anderen, typischerweise anionischen, Liganden ausgetauscht werden.<sup>[96]</sup> Eine hohe Frequenz der IR-Valenzbanden ist dabei ein Indikator für einen leicht zu substituierenden Carbonylliganden. Im Hinblick auf das IR-Spektrum von **10** wäre daher der Austausch des verbleibenden Carbonylliganden gegen ein weiteres Fluorid sehr viel schwerer zu realisieren. Eine solche Substitution ist in der Literatur für ein vergleichbares System zwar bekannt, erfordert aber die Oxidation zu Wolfram(IV), etwa durch den Einsatz einer F<sup>-</sup>-Quelle.<sup>[97]</sup>

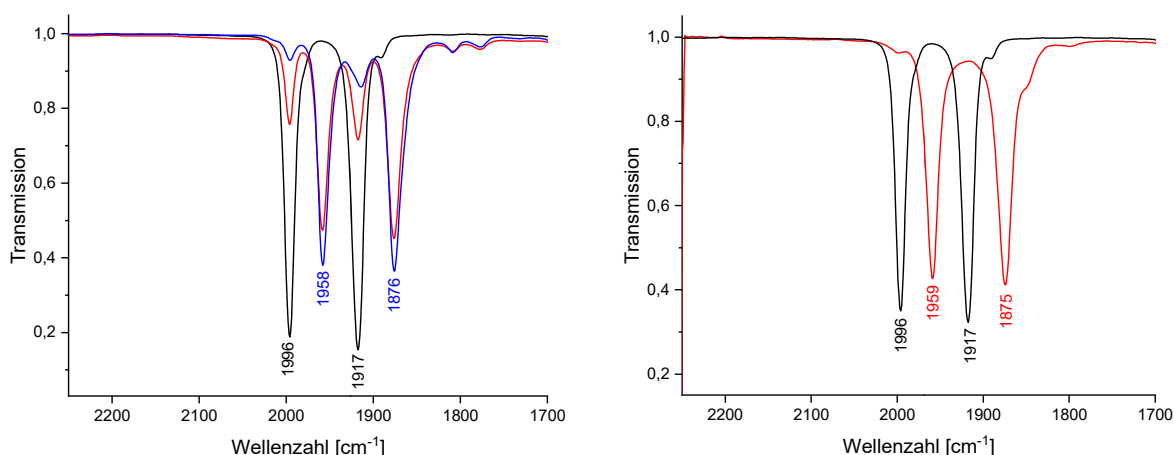
### 2.1.5 Entfernung der zweiten Schutzgruppe zum acdt-Komplex

Ausgehend vom elektronenreicheren Neutralkomplex **9** war die Abspaltung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe jedoch problemlos möglich. Bei Raumtemperatur war die Bildung einer Dicarbonylspezies mit deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen CO-Valenzbanden zu beobachten. Die Reaktion in THF nach Schema 13 lief am Neutralkomplex relativ langsam aber letztendlich in hoher Ausbeute ab (Abbildung 36 links). Für analoge anionische Komplexe in der Literatur ist diese Reaktivität nicht gegeben.<sup>[22]</sup> Zusammen mit der oben beschriebenen Bildung des Fluoridkomplexes zeigt das, dass die Abspaltung dieser Schutzgruppe am Komplex gewissen Einschränkungen in Bezug auf die elektronische Situation am Wolfram unterworfen ist. Der Angriff des Fluorids am Wolfram ist dabei vor allem für elektronenarme Dicarbonylkomplexe ein Problem. Die zu geringe Reaktivität des Fluorids mit der Schutzgruppe stört hingegen bei anionischen Komplexen, wie sie durch den Austausch eines Carbonyls gegen einen anionischen Liganden entstehen.



**Schema 13: Synthese von NBu<sub>4</sub>-11 durch Abspaltung der verbleibenden Schutzgruppe von 9**

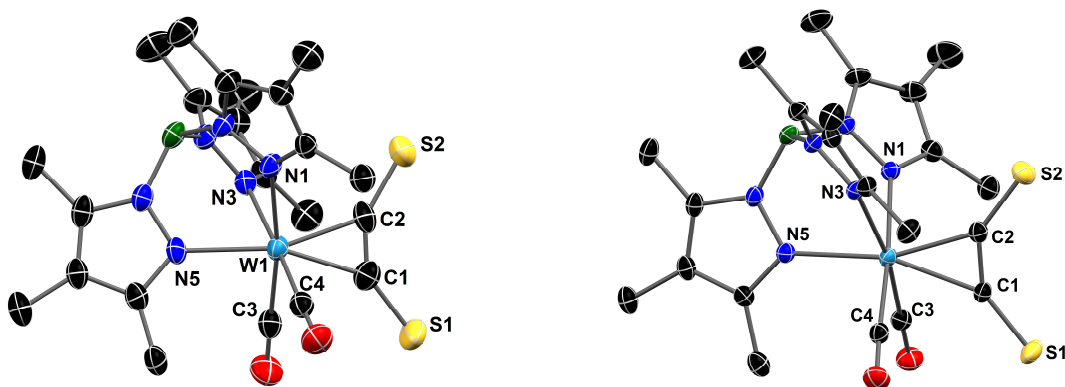
Eine Steigerung von Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz konnte durch Änderung der Reaktionsbedingungen erreicht werden. In Acetonitril unter Rückfluss waren bereits nach 90 min ein guter Umsatz und eine hohe Ausbeute zu beobachten (Abbildung 36 rechts). Der entstehende Acetylenedithiolatkomplex ist unter Schutzgas zu handhaben und konnte durch Kristallisation in guter Ausbeute erhalten werden. Anders als das Tp'-Analogon<sup>[104]</sup> ist dieser Komplex in Ansätzen von mehreren hundert Milligramm und als makroskopisch kristalline Probe darstellbar.



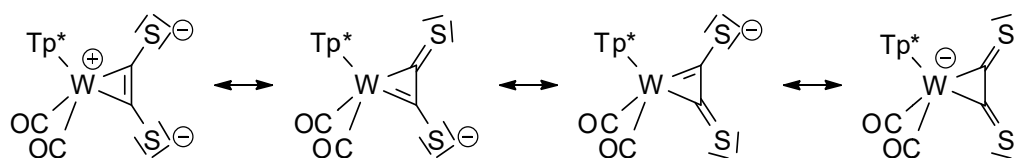
**Abbildung 36: IR-Verfolgung der Abspaltung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe.** Links in THF bei Raumtemperatur das Edukt (schwarz), Rohprodukt nach einem Tag (rot) und Produkt (blau). Rechts unter Rückfluss in Acetonitril das Edukt (schwarz) und das Rohprodukt nach 90 min unter Rückfluss (rot)

Dadurch konnte hier zum ersten Mal ein Alkin-Komplex des Acetylendithiolats am W(CO)<sub>2</sub>-Baustein röntgenkristallographisch untersucht werden. Tatsächlich wurden Kristalle aus zwei verschiedenen Lösungsmittelsystemen (THF/Pentan und Acetonitril/Diethylether) untersucht. Neben Unterschieden im co-kristallisierten Lösungsmittel lassen sich hier signifikanten Abweichungen mancher Bindungslängen und Winkel am Komplex beobachten (Abbildung 37). Diese Unterschiede betreffen speziell den Acetylendithiolatliganden, insbesondere die C-C-Bindungslänge, eine der S-C-Bindungslängen und einen der SCC-Bindungswinkel. Das zeigt die Flexibilität der koordinativen Bindung des Acetylendithiolat zum Wolfram (Schema 14) – hier an der Wechselwirkung mit co-kristallisiertem Lösungsmittel.

Anders als bei den teilweise geschützten Komplexen **8** und **9** wird die Abwinklung der Schwefel-Substituenten in **11**<sup>-</sup> (35°-40°) nicht vom sterischen Anspruch der Schutzgruppen oder deren intermolekularer Wechselwirkungen beeinflusst, sondern ist auf die intrinsischen Orbital-Wechselwirkungen des Metalls mit dem Alkin zurückzuführen (vgl. Abbildung 2). Diese Winkel und die Bindungslängen ermöglichen im Vergleich mit entsprechenden zweikernigen Komplexen einen tieferen Einblick in die Bindungssituation des verbrückenden acdt-Liganden.

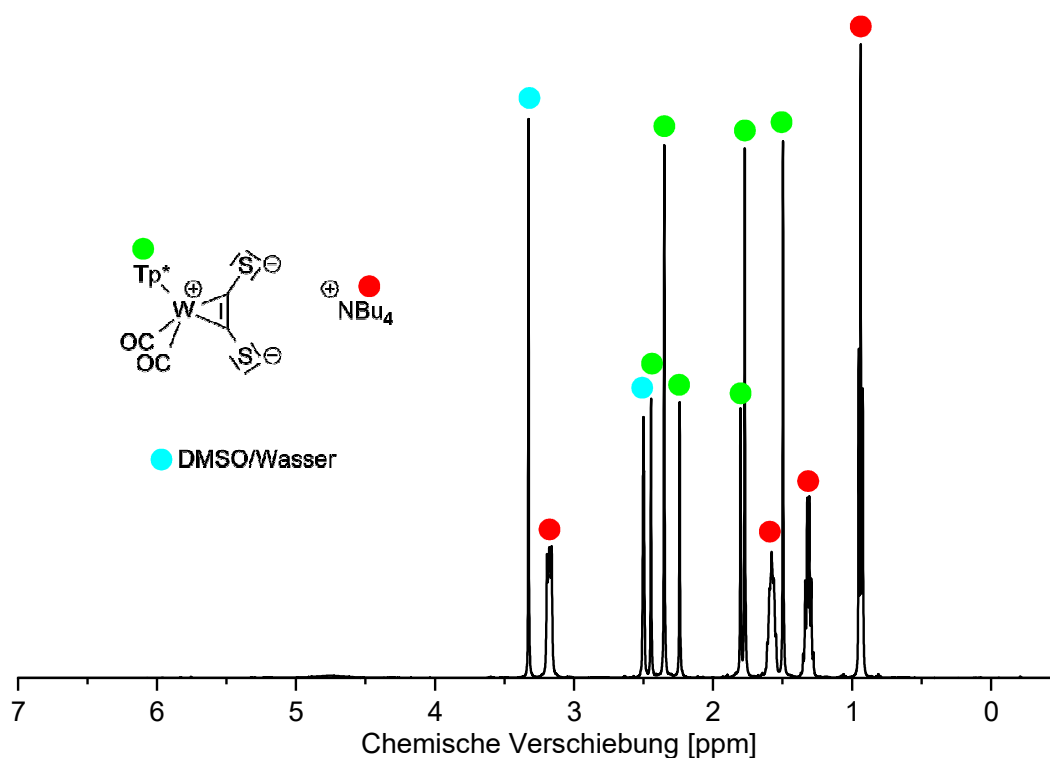


**Abbildung 37: Molekülstruktur der Verbindung NBu<sub>4</sub>-11 im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungs-ellipsoiden, kristallisiert aus THF/Pentan (links) und Acetonitril/Diethylether (rechts)** Lösungsmittelmoleküle, Gegenion und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): links: W1-C1 2.125(4), W1-C2 2.071(5), C1-C2 1.281(7), C1-S1 1.673(5), C2-S2 1.664(6), W1-C3 1.989(5), W1-C4 1.972(5), S1-C1-C2 144.3(4), C1-C2-S2 144.4(4), Ebenenwinkel *trans*-Pyrazol/W1-S1-S2 13.3°; rechts: W1-C1 2.142(3), W1-C2 2.056(3), C1-C2 1.348(4), C1-S1 1.647(3), C2-S2 1.655(3), W1-C3 1.990 (3), W1-C4 1.972(3), S1-C1-C2 144.3(3), C1-C2-S2 140.4(3), Ebenenwinkel *trans*-Pyrazol/W1-S1-S2 11.8°



**Schema 14: Mesomere Grenzformeln des Acetylendithiolatkomplexes 11<sup>-</sup>**

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 38) spricht für eine hohe Reinheit der gewonnenen Probe. Abgesehen davon können wenige Erkenntnisse gewonnen werden, da durch Entfernung der Schutzgruppen nur noch die <sup>1</sup>H-Kerne am Tp\*-Liganden verbleiben. In deren chemischer Verschiebung unterscheidet sich NBu<sub>4</sub>-**11** nicht signifikant von den einfach geschützten Neutralkomplexen **8** und **9**. Als Teil des Zuschauerliganden sind die Tp\*-Signale also kein geeigneter Indikator für die elektronische Situation des Komplexes. Sie zeigen in ihrer Intensität aber wieder das bekannte 2:1 Muster, das auf eine C<sub>5</sub>-Symmetrie in Lösung schließen lässt.



**Abbildung 38: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von NBu<sub>4</sub>-**11** (DMSO-D<sub>6</sub>, 500 MHz)**

So wie bei dem symmetrisch substituierten Alkinkomplex **4**-PF<sub>6</sub> gibt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des acdt-Komplexes NBu<sub>4</sub>-**11** keinen Aufschluss über die Rotation des Alkinliganden. Stattdessen bietet sich dazu <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie an. Wie bereits diskutiert, lässt sich der *trans*- und *cis*-ständige Alkin-Kohlenstoff anhand der <sup>13</sup>C-Verschiebung unterscheiden (vgl. Abbildung 16), vorausgesetzt die Messung erfolgt unterhalb der Koaleszenztemperatur. Für temperaturabhängige NMR-Messungen sind <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgrund von natürlicher Häufigkeit und Empfindlichkeit vorzuziehen.



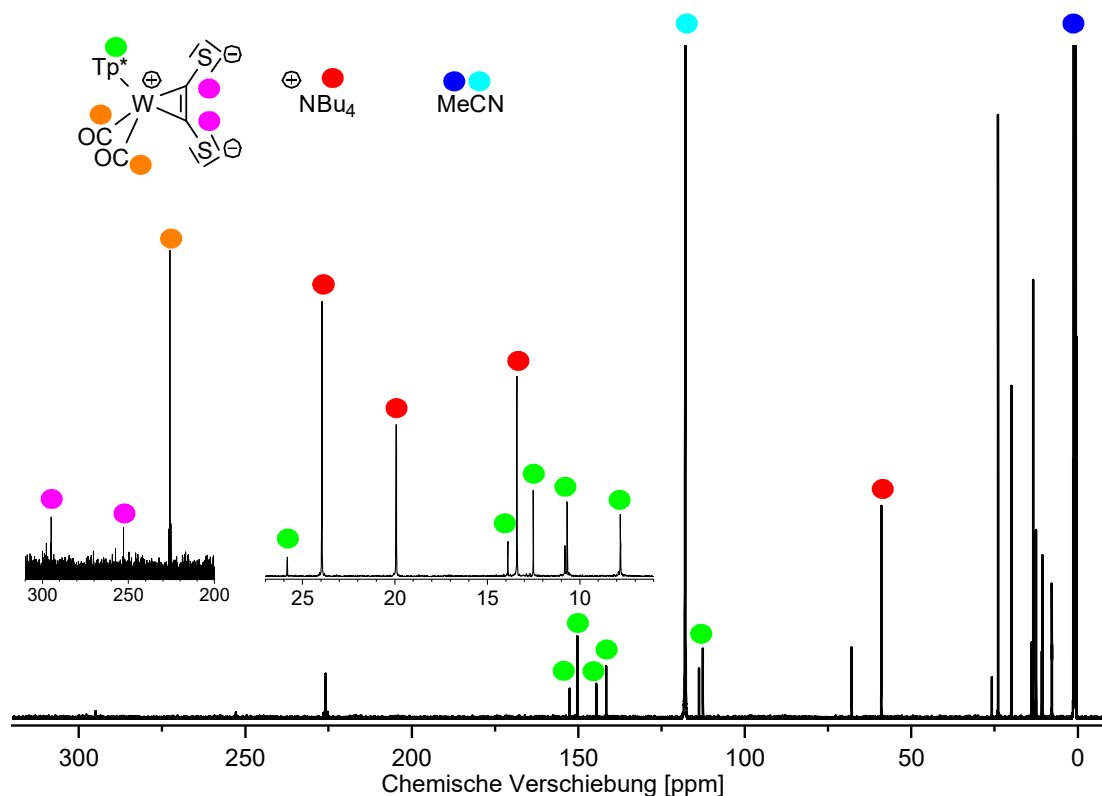


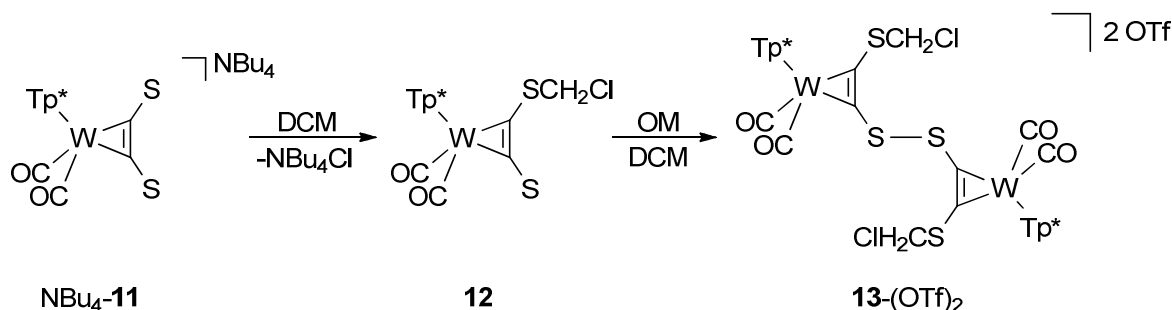
Abbildung 39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{NBu}_4\text{-11}$  ( $\text{MeCN-D}_3$ , 125.8 MHz)

Das gilt besonders bei Hochtemperaturmessungen, da hier erhöhte Messzeiten zu einer Zersetzung der Probe führen können. Durch die Entfernung der Schutzgruppen besitzt der Alkinligand in  $\text{NBu}_4\text{-11}$  jedoch keine  $^1\text{H}$ -Kerne mehr, sodass hier die  $^{13}\text{C}$ -Signale herangezogen werden müssen. Tatsächlich zeigt das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum in  $\text{MeCN-D}_3$  zwei Signale bei 296 ppm und 254 ppm, die sich den Alkinkernen zuordnen lassen (Abbildung 39). Diese Signale liegen bei Raumtemperatur also deutlich unterhalb der Koaleszenz, was durch deren Abstand im Spektrum zu erklären ist. Neben der temperaturabhängigen Austauschgeschwindigkeit  $k$  werden dynamische NMR-Spektren maßgeblich von  $\Delta\nu$ , der Differenz der Resonanzfrequenzen der austauschenden Signale, bestimmt. Letztere ist hier mit 5300 Hz erheblich höher als etwa für die TMS-Signale der Schutzgruppe von **9** (102 Hz), weshalb ein Koaleszenzverhalten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für  $\text{NBu}_4\text{-11}$  entsprechend der Näherung  $k_{\text{Koal}} \approx 2.22 \Delta\nu$  erst bei deutlich höheren Temperaturen zu erwarten ist.

Um dem nachzugehen, wurden temperaturabhängige NMR-Messungen in  $\text{DMSO-D}_6$  vorgenommen, da hier deutlich höhere Temperaturen erreicht werden können als in Acetonitril. Der Wechsel des Lösungsmittels führt aber dazu, dass die beiden Signale im Tieffeld schon bei Raumtemperatur nicht mehr zu beobachten sind. Ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Rotationsbarriere ist durchaus plausibel, vor allem in Hinblick auf die Variation der Bindungslängen aus den Kristallstrukturen (Abbildung 37). Allerdings ist selbst bei einer Erhöhung der Messtemperatur auf 100 °C oder sogar 130 °C kein gemitteltes Signal zu beobachten. Auch sonst verändert sich die Lage der Signale im Spektrum kaum. Mit der Zeit (ca. sechs Stunden Messung bei 100 °C-130 °C) treten zusätzliche Signale unterhalb von 155 ppm auf, die bei der Abkühlung erhalten bleiben. Dabei handelt es sich vermutlich um Zersetzungsprodukte des Komplexes. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht ähnlich aus, wobei hier auch kein dynamisches Verhalten zu erwarten war. Die Frage der Alkinrotation konnte somit nicht abschließend geklärt werden. Der  $\text{acdt}^{2-}$ -Ligand ist NMR-spektroskopisch nur schwer zugänglich und die Bindung zum Wolfram empfindlich gegenüber Einflüssen des Mediums.

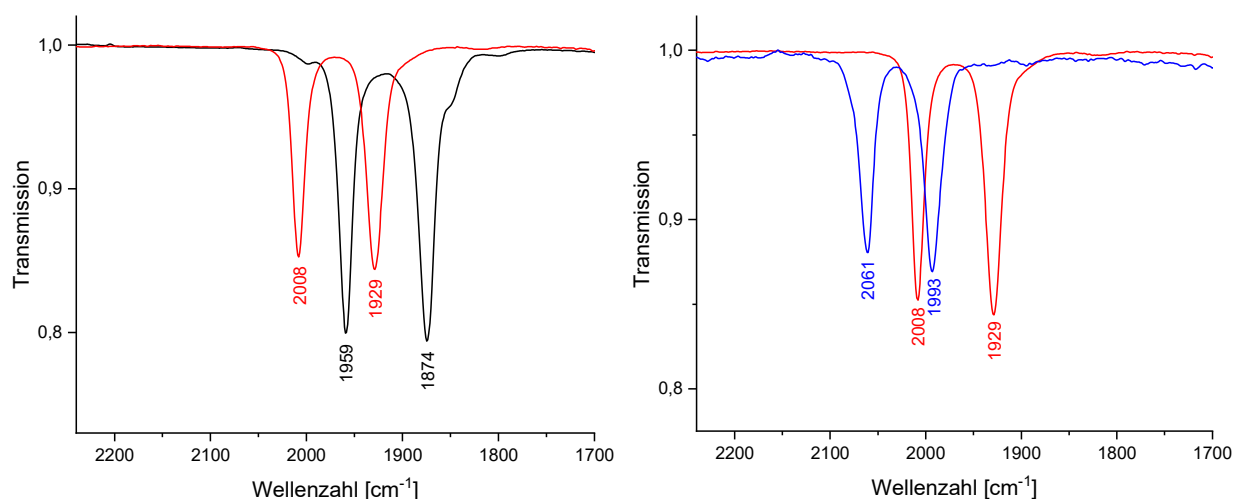
## 2.1.6 Reaktivität des acdt-Komplexes

Die Reaktionsbedingungen der Synthese zeigen bereits, dass  $\text{NBu}_4\text{-11}$  unter Sauerstoffausschluss in THF stabil ist. Das Gleiche gilt in Acetonitril sogar unter Rückfluss und in Gegenwart von Wasser (ca. vier Äquivalente Wasser im Fluoridsalz). Gerade für die Komplexierung reaktionsträger Metalle wie etwa Ruthenium(II) ist das von Vorteil.



**Schema 15: Nukleophiler Angriff des acdt-Komplexes auf Dichlormethan und anschließende Oxidation zum disulfidverbrückten Dimer, OM =  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{OTf}$**

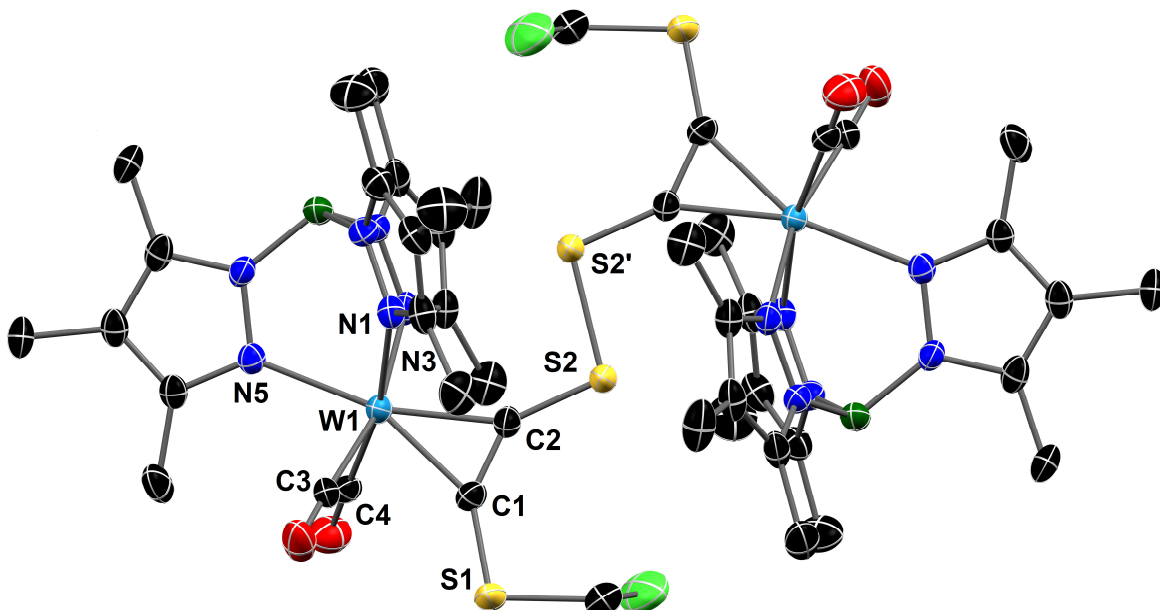
Halogenierte Lösungsmittel können hingegen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. So bildet  $\text{NBu}_4\text{-11}$  in Dichlormethan zunächst eine rotbraune Lösung. Die Farbe verschiebt sich bei Raumtemperatur aber innerhalb weniger Minuten ins Grüne. Diese Farbe bleibt erhalten, wenn die Lösung eingeeengt und der Rückstand in Acetonitril gelöst wird. Im Vergleich zu  $\text{NBu}_4\text{-11}$  ist dabei eine deutliche Verschiebung der CO-Valenzbanden zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Das grüne Reaktionsprodukt ist in dieser Hinsicht mit den einfach geschützten Komplexen **8** und **9** vergleichbar. Es ist davon auszugehen, dass  $\text{NBu}_4\text{-11}$  mit einem Äquivalent Dichlormethan in einer nukleophilen Substitution reagiert hat (Schema 15). Das Produkt **12** ist nicht nukleophil genug, auch über das zweite Schwefelzentrum einen solchen Angriff durchzuführen.



**Abbildung 40, links: IR-Spektren der Reaktion von  $\text{NBu}_4\text{-11}$  (schwarz, in Acetonitril) zu **12** (rot, in Dichlormethan); rechts: IR-Spektren der anschließenden oxidativen Dimerisierung von **12** (rot), zu **13** (blau), jeweils in DCM**

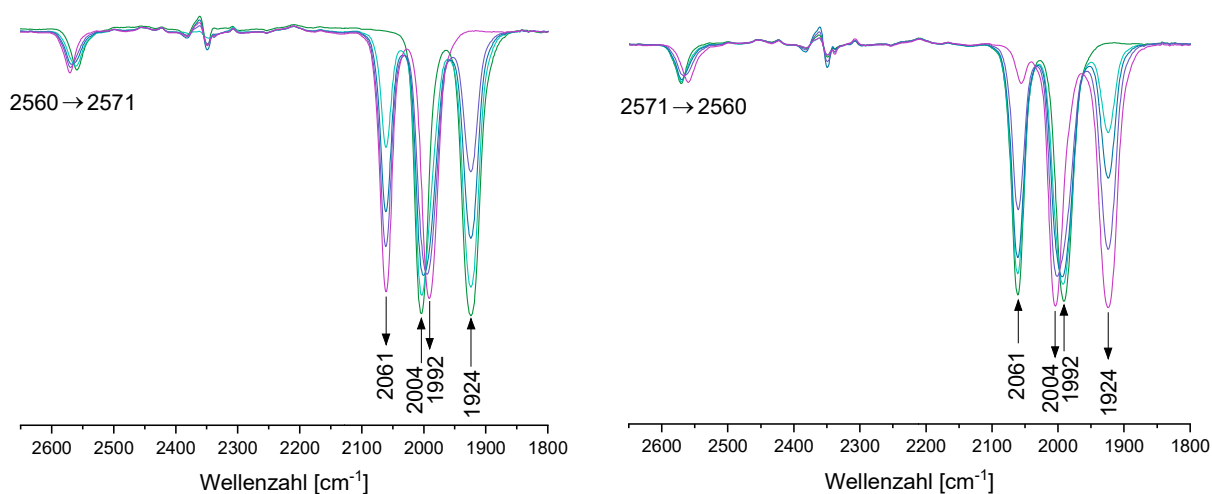
Stattdessen war es möglich, aus zwei Molekülen **12** durch Oxidation mit  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{OTf}$  ein Disulfidverbrücktes Dimer zu bilden (Schema 15). Das so gebildete Dikation ließ sich mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchen (Abbildung 41). Die ermittelte Struktur ist hinsichtlich Bindungslängen und -winkel der Wolfram-Dithioalkin-Einheit mit dem zweifach geschützten Komplex

4-PF<sub>6</sub> vergleichbar. Das gleiche gilt für die Lage der CO-Valenzbanden im IR-Spektrum (Abbildung 40, rechts).



**Abbildung 41:** Molekülstruktur der Verbindung 13-(OTf)<sub>2</sub> im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die Struktur ist inversionssymmetrisch. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.040(4), W1-C2 2.045(4), C1-C2 1.337(6), C1-S1 1.690(5), C2-S2 1.669(5), S2-S2' 2.131(2), W1-N1 2.194(4), W1-N3 2.157(4), W1-N5 2.184(3), W1-C3 2.052(5), W1-C4 2.034(5), S1-C1-C2 144.2(4), C1-C2-S2 138.9(4), Ebenenwinkel *trans*-Pyrazol/W1-S1-S2 16.4°

Die Oxidation von **12** zum **13**<sup>2+</sup> kann auch elektrochemisch durchgeführt werden und ist chemisch reversibel. Bei 200-1100 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> wird **12** quantitativ oxidiert. Die Verschiebung der CO- und BH-Valenzschwindungen lässt sich dabei spektroelektrochemisch verfolgen (Abbildung 42). Bei -400 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> lässt sich die Reaktion anschließend wieder umkehren.



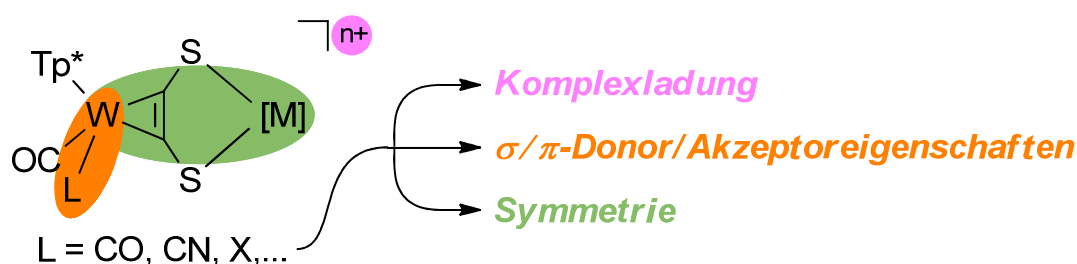
**Abbildung 42:** SEC von **12** in 1,2-Dichlorethan, Oxidation (links) bei 200-1100 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>, Reduktion bei -400 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>

Für den anionischen Acetylendithiolatkomplex  $\text{NBu}_4\text{-11}$  sollte eine solche Dimerisation schon bei deutlich geringeren Potentialen möglich sein. Tatsächlich wurde eine zweifache Verbrückung zu einem Dimer mit achtegliedriger  $\text{C}_4\text{S}_4$ -Einheit als stabilisierte, gewissermaßen geschützte Form des acdt-Komplexes erwogen, die durch Übertragung von vier Elektronen wieder gespalten werden könnte. Durch die oben beschriebene Syntheseroute ist  $\text{NBu}_4\text{-11}$  aber als hinreichend stabiler Synthesebaustein verfügbar, sodass ein solcher verbrückender Achtring zwar interessant, für die Synthese von acdt-verbrückten Komplexen aber nicht von Bedeutung ist.

## 2.2 Cyanidkomplexe

Die Variation der Rückgratliganden am Wolfram ist eine Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften acdt-verbrückter Komplexe zu variieren. Nicht nur die Ladung des Liganden sondern auch die Donor- und Akzeptoranteile der Bindung zum Wolfram haben deutlichen Einfluss auf die elektronische Situation am Metall und im Ligandensystem. Entsprechende Studien an Phosphor- und Schwefel-substituierten Wolframalkinkomplexen zeigen deutliche Einflüsse auf die CO-Valenzschwingung, das Potential der  $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$ -Oxidation und Eigenschaften des Liganden wie die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.<sup>[102]</sup>

Cyanid bietet sich als zum Carbonyl isoelektronischer Ligand an. Beide sind Starkfeldliganden, die als terminale Liganden *end-on* über das Kohlenstoffatom binden und primär als  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren agieren.<sup>[120]</sup> Dabei ist Cyanid allgemein ein stärkerer  $\sigma$ -Donor und schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als Carbonyl. Da sowohl der verbleibende Carbonylligand als auch das Alkin in Akzeptor-Wechselwirkungen mit besetzten d-Orbitalen am Wolfram eingebunden sind, hat diese Variation des Liganden Einfluss auf die Struktur des Komplexes.<sup>[95]</sup> Darüber hinaus verändert der Ligandenaustausch die Ladung des Komplexes, was allgemein Redoxpotentiale herabsetzten sollte. Vor diesem Hintergrund wäre der direkte Vergleich von zwei verbrückten Komplexen, die sich nur durch einen Carbonyl/Cyanid-Austausch unterscheiden, von besonderem Interesse.



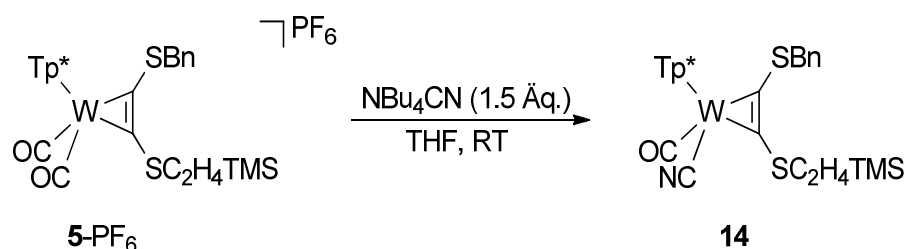
**Abbildung 43:** Einfluss des 2-Elektronen-Donorliganden  $\text{L}$  am Wolfram auf Eigenschaften der Komplexe

Zur Darstellung dieser Komplexe kommen verschiedene Syntheserouten in Frage, die im Folgenden erprobt wurden. Ziel ist dabei die Darstellung eines vielseitig einsetzbaren Bausteins für die Synthese der entsprechenden acdt-verbrückter Komplexe in Analogie zum Dicarbonylkomplex  $\text{NBu}_4\text{-11}$ .

### 2.2.1 Ligandenaustausch am Bis(thio)alkinkomplex

Eine mögliche Syntheseroute ist die Einführung eines Cyanids an einem der bereits dargestellten Dicarboxylkomplexe. Von dort aus müssten eventuell vorhandene Schutzgruppen schrittweise entfernt werden. Besonders einfach sollte der Ligandenaustausch bei den zweifach geschützten Komplexen **4**-PF<sub>6</sub> und **5**-PF<sub>6</sub> sein, bei denen die  $\pi$ -Rückbindung vom verhältnismäßig elektronenarmen Wolfram zum Carbonyl schwächer ist als bei den elektronenreicheren Folgeverbindungen. In Analogie zur Bildung des Fluoridkomplexes **10** könnte hier ein Austausch unter relativ milden Bedingungen erfolgen.

Verglichen damit lief die Einführung von Cyanid – ausgehend von einer Literaturvorschrift<sup>[22]</sup> – bei Raumtemperatur langsamer ab, war aber nach drei Stunden vollständig (Schema 16). Der luftstabile Neutralkomplex **14** konnte säulenchromatographisch gereinigt und als türkisgrüner Feststoff isoliert werden.



Schema 16: Austausch eines Carbonylliganden am Wolfram gegen Cyanid

Die Reaktion ließ sich IR-spektroskopisch verfolgen, wobei das Produkt, wie zu erwarten, eine einzelne, zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene CO-Valenzbande aufweist (Abbildung 44). Darüber hinaus ist bei höheren Wellenzahlen die CN-Valenzbande zu erkennen. Dabei ist die Intensität der CN-Bande deutlich niedriger, was allgemein für terminale Cyanidliganden gilt. Das ist auf das geringere Dipolmoment des Liganden zurückzuführen<sup>[121]</sup> und spiegelt sich für ähnliche Komplexe in der Literatur wider.<sup>[22,122,123]</sup> Verglichen mit dem Fluoridkomplex **10** ist die verbleibende CO-Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben (1926 cm<sup>-1</sup> statt 1894 cm<sup>-1</sup>, siehe Abbildung 35), was den Erwartungen ausgehend von den  $\pi$ -Donor/Akzeptor-Eigenschaften der beiden Liganden entspricht. Die Größenordnung des Effekts ist vergleichbar mit literaturbekannten Komplexen.<sup>[53,98]</sup>

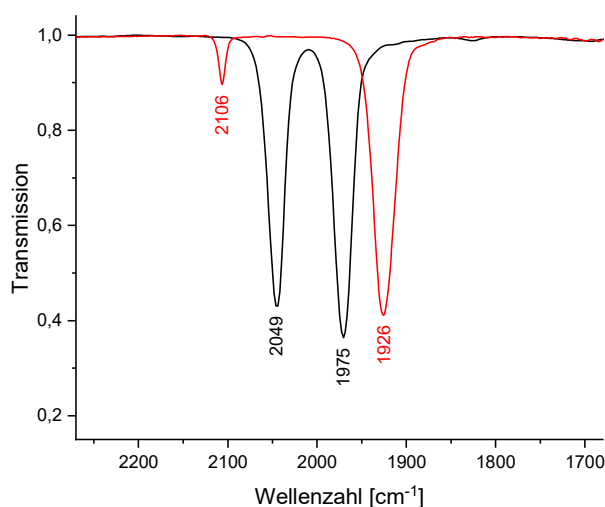
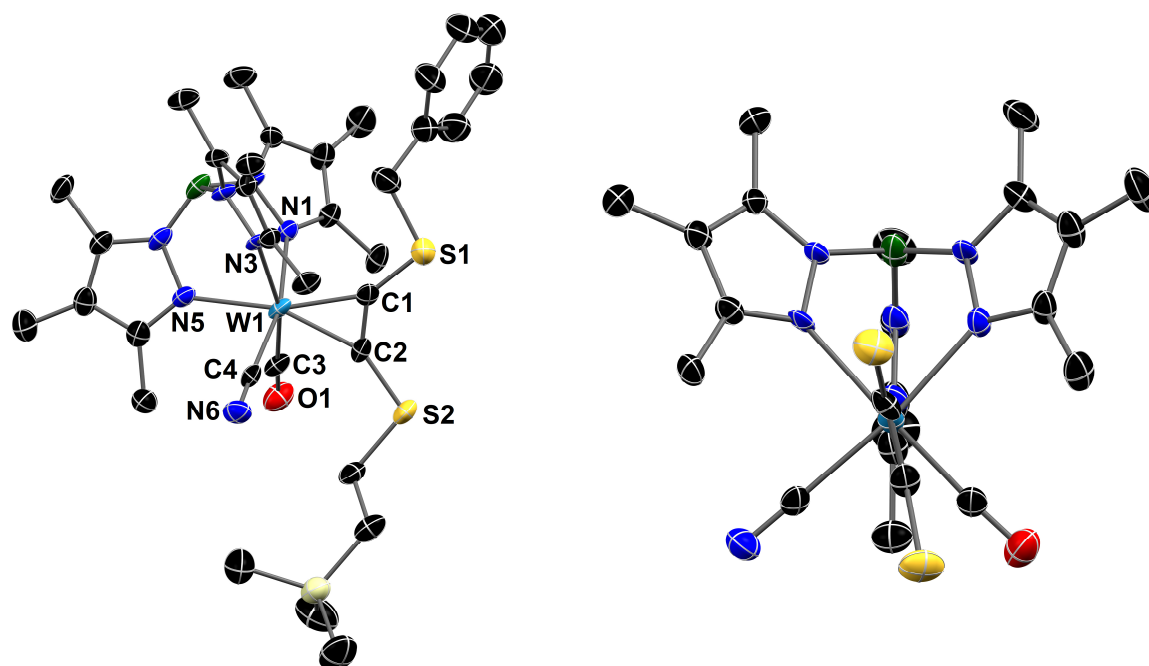


Abbildung 44: IR-Spektren von **5**-PF<sub>6</sub> (schwarz) und dem daraus dargestellten **14** (rot)

Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 45) zeigt eine Struktur sehr ähnlich zum Dicarbonylkomplex **4**-PF<sub>6</sub> (Abbildung 14). Die Einführung des Cyanidliganden resultiert allerdings in einer signifikanten Verkürzung der verbleibenden W-CO-Bindungslänge von 2.028(2)/2.045(2) Å auf 1.977(6) Å. Signifikant ist auch die Vergrößerung des Winkels zwischen den beiden 2-Elektronen-Donoren von 86.22(7)° auf 92.0(3)°. Diese Strukturunterschiede zeigen ebenso wie das IR-Spektrum die Wechselwirkung der beiden  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden in der Koordinationssphäre. Ein vergleichbarer Einfluss auf die Bindungen zum und innerhalb des Alkinliganden ist nicht zu beobachten. Im Vergleich mit **4**-PF<sub>6</sub> ist außerdem eine Angleichung der Abwinklung der Schwefelsubstituenten vom Alkin von 142.5(1)°/136.2(1)° auf 137.7(6)°/137.3(7)° zu beobachten, was aber eine Folge der unterschiedlichen Schutzgruppen der Komplexe **14** und **4**-PF<sub>6</sub> sein kann.



**Abbildung 45:** Molekülstruktur der Verbindung **14** im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Dargestellt ist das S-Isomer, das gemeinsam mit einem Äquivalent des R-Isomers in der Elementarzelle vorliegt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.044(8), W1-C2 2.039(9), C1-C2 1.329(8), C1-S1 1.677(7), C2-S2 1.702(8), W1-N1 2.193(6), W1-N3 2.225(5), W1-N5 2.207(8), W1-C3 1.977(6), W1-C4 2.146(8), C3-O1 1.151(8), C4-N6 1.14(1), S1-C1-C2 137.7(6), C1-C2-S2 137.3 (7), C3-W1-C4 92.0(3), Ebenenwinkel *trans*-Pyrazol/W1-S1-S2 13.4°

Der Ligandenaustausch führt zu einem Bruch der virtuellen C<sub>5</sub>-Symmetrie, die die entsprechenden Dicarbonylkomplexe in Lösung zeigen. Für **14** liegt am Wolfram ein chirales Zentrum vor. Die Enantiomere kristallisieren gemeinsam. Neben dem in Abbildung 45 dargestellten S-Isomer liegt also das entsprechende R-Isomer in der gleichen Elementarzelle vor.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 46) zeigt sich das besonders an den Signalen der benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppen. Anstelle der für die Dicarbonylkomplexe beobachteten Singulets (Abbildung 15) kommt es hier zu Kopplungen zwischen den diastereotopen Protonen. Ebenso typisch für diese AB-Systeme ist der ausgeprägte Dacheffekt,<sup>[124], S. 208</sup> der besonders für die benzyliche CH<sub>2</sub>-Gruppe auftritt (5.05/5.01 ppm). Für die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit (etwa 0.2-0.6 ppm) der anderen Schutzgruppe resultiert der Symmetriebruch in einer komplexeren Aufspaltung, da hier zwei Paare diastereotoper Protonen

koppeln. Darüber hinaus sind wie beim Dicarbonylkomplex **5**-PF<sub>6</sub> Signalsätze für beide Rotationsisomere zu beobachten. Das System befindet sich also deutlich unterhalb der Koaleszenz.

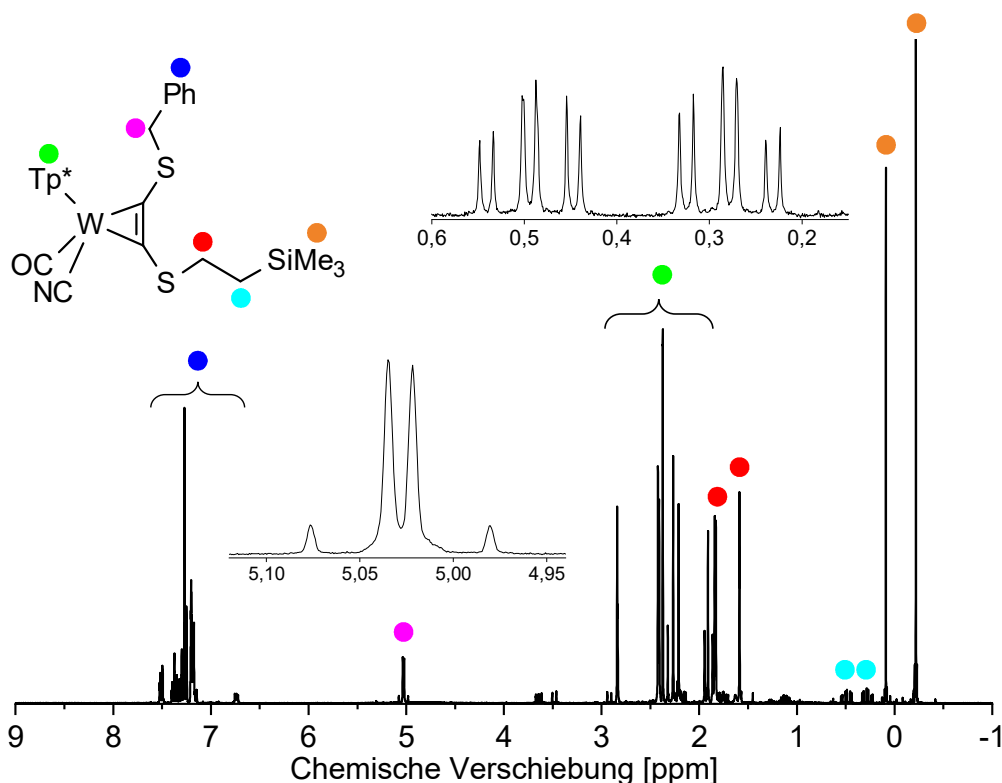


Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **14** in CDCl<sub>3</sub>

Die beobachtete Farbverschiebung durch den Ligandenaustausch spiegelt sich im UV/VIS-Spektrum in einer Blauverschiebung der beiden ausgeprägten Banden wider (Abbildung 47). Entspreche die Bande bei 622 nm einem klassischen metallzentrierten d-d-Übergang (Abbildung 23), so wäre stattdessen eine Rotverschiebung erwarten, da Cyanid eine schwächere Ligandenfeldaufspaltung verursachen sollte als Carbonyl. Das hier betrachtete System ist aber entscheidend durch die Konkurrenz der Akzeptorliganden geprägt, was auch in der Änderung der Struktur Ausdruck findet.

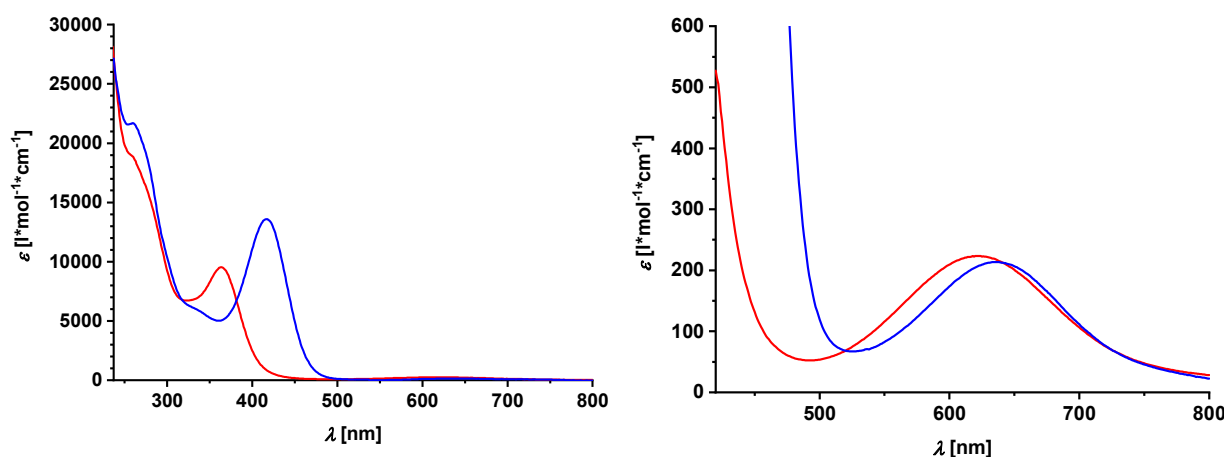
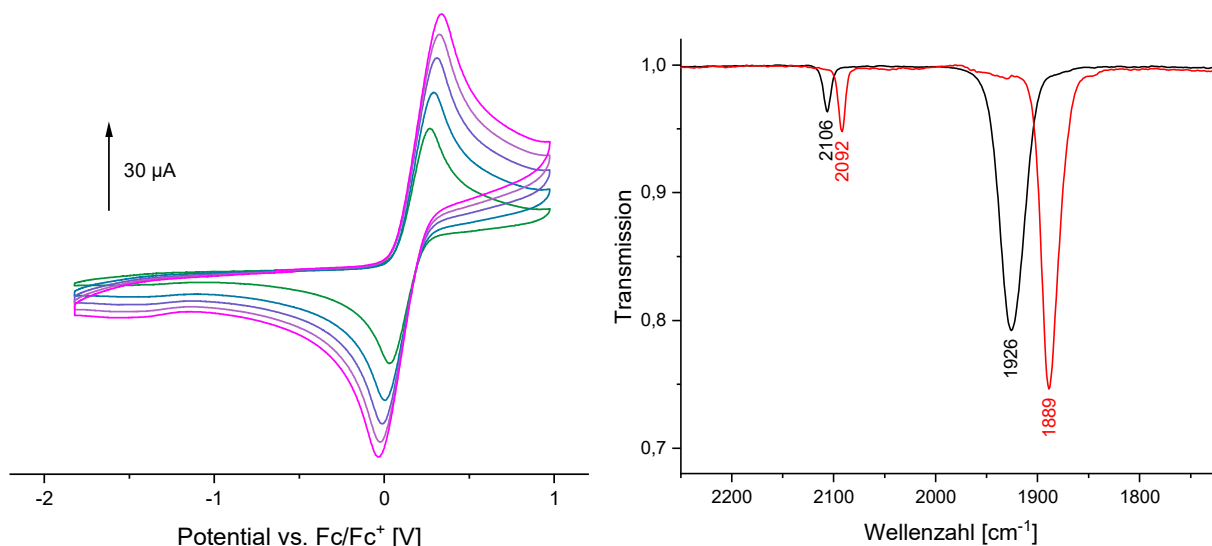


Abbildung 47: UV/VIS-Spektren von **5**-PF<sub>6</sub> (blau, 417/636 nm) und **14** (rot, 364/622 nm) in DCM, rechts als Ausschnitt

Die Blauverschiebung der zweiten Bande ist deutlich ausgeprägter. Ausgehend von den zugrunde liegenden Orbitalen aus der DFT-Rechnung für **4**-PF<sub>6</sub> (Abbildung 23) lässt sich das über eine Anhebung des LUMO erklären. Diese resultiert aus der im Vergleich zum Carbonyl höheren  $\sigma$ -Basizität und geringeren  $\pi$ -Azidität des Cyanids.



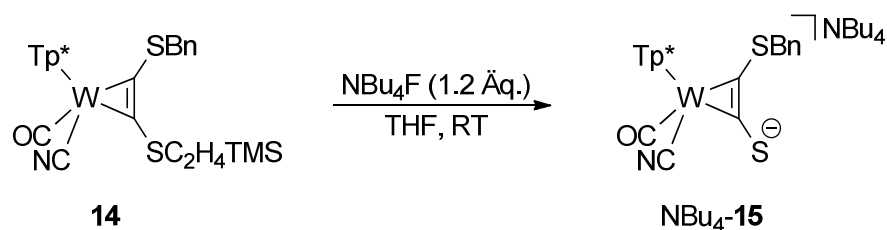
**Abbildung 48** links: Cyclovoltammogramme von **14** mit Scanraten (von grün nach magenta) von 100 mV/s, 200 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s und 500 mV/s,  $E_{1/2} = 152$  mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>; rechts: IR-Spektren von **14** (schwarz) und NBu<sub>4</sub>-**15** (rot), jeweils in THF

Wie zu erwarten, führen der Austausch des neutralen Carbonyls gegen das anionische Cyanid und die damit einhergehende Ladungsänderung des Komplexes zu einer Absenkung der Redoxpotentiale. Die chemisch reversible Oxidation von **14** im Cyclovoltammogramm (Abbildung 48 links) erfolgt bei einem um 970 mV niedrigeren Potential als für **5**-PF<sub>6</sub> (Abbildung 24). Dieser ausgeprägte Einfluss des Ligandenaustauschs auf das Redoxverhalten macht den Vergleich entsprechender mehrkerniger Komplexe besonders interessant. Für die reduktive Abspaltung der Benzylschutzgruppe sollte die Verschiebung allerdings kein Problem darstellen, da mit Kaliumgraphit ein hinreichend starkes Reduktionsmittel verwendet wird.<sup>[125]</sup>

### 2.2.2 Abspaltung der Schutzgruppen

Anders als beim Dicarbonyl-Analogon **5**-PF<sub>6</sub> war die Entfernung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe von **14** möglich, ohne dass ein der Verbindung **10** vergleichbarer Fluoridkomplex gebildet wurde (Schema 17). Durch die schwächere  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft des Cyanids erfährt der verbleibende Carbonylligand eine deutlich stärkere  $\pi$ -Rückbindung. Die Abspaltung der Schutzgruppe mit Fluorid erfolgte bei Raumtemperatur und war bereits nach einer Stunde vollständig abgeschlossen. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnte das Produkt NBu<sub>4</sub>-**15** in Form von gelbbraunen Kristallen isoliert werden.



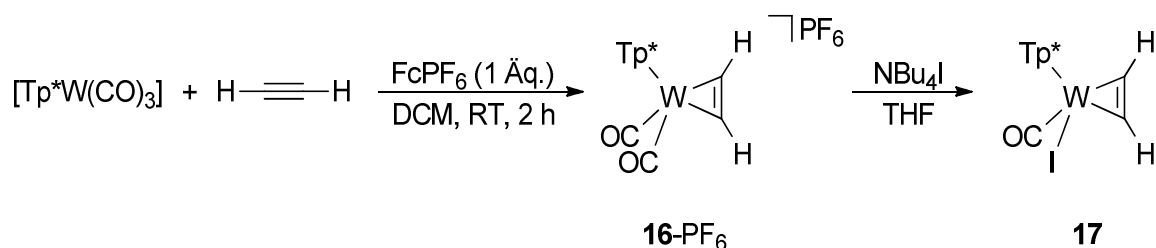


**Schema 17: Entfernung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe von 14 mit Fluorid**

Die IR-Verfolgung der Reaktion (Abbildung 48 rechts) zeigt eine Verschiebung der CO-Valenzbande zu niedrigerer Wellenzahl. Diese Verschiebung ist schwächer ausgeprägt als bei der Entfernung der ersten Schutzgruppe von **5**-PF<sub>6</sub> und deutlich eher vergleichbar mit der anschließenden Entfernung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe von **9**, wobei es sich bei Letzterem ebenso wie bei **14** um einen Neutralkomplex handelt. Die Verschiebung der CN-Valenzbande ist deutlich schwächer, was sich mit den Literaturangaben für vergleichbare Komplexe deckt.<sup>[22]</sup>

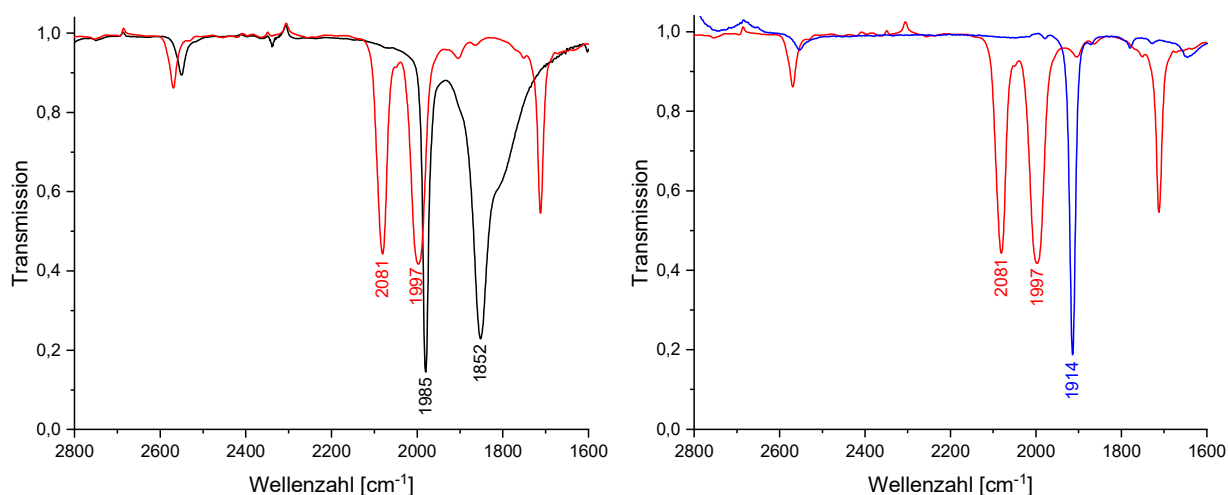
### 2.2.3 Ligandenaustausch am Acetylenkomplex

Eine Alternative zur Koordination eines Alkins mit geschützten Thiolgruppen ist die Einführung von Donoren ausgehend vom entsprechenden Acetylenkomplex. Diese Route wird etwa für die Synthese analoger Phosphan-substituierter Alkin Komplexe verwendet, da die freien Liganden bevorzugt *end-on* über ein Phosphoratom koordinieren.<sup>[29,94]</sup> Die Koordination erfolgte in Analogie zu den Thioalkinen. Allerdings wurde gasförmiges Acetylen kontinuierlich in die Lösung eingetragen, wodurch keine eindeutige Stöchiometrie gewährleistet werden konnte (Schema 18). Der *facial* koordinierenden Tp\*-Ligand verhinderte dabei die Koordination weiterer Äquivalente Acetylen.



**Schema 18: Koordination von Acetylen und anschließender Ligandenaustausch**

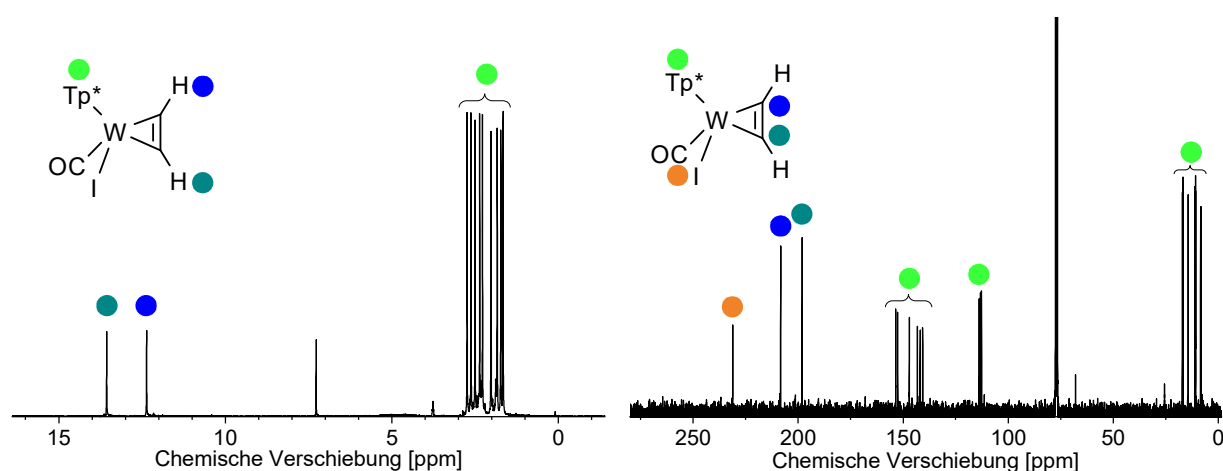
Die Reaktion lief vollständig ab, wodurch der Acetylenkomplex **16**-PF<sub>6</sub> in Lösung erhalten wurde. Auffällig war dabei die Lage der CO-Streckschwingungsbanden bei ausgesprochen hohen Wellenzahlen (Abbildung 49). Verglichen mit den schwefelsubstituierten Alkinliganden in **4**-PF<sub>6</sub> und **5**-PF<sub>6</sub> ist Acetylen als π-Akzeptor eine stärkere Konkurrenz zu den CO-Liganden. Das geht mit einer geringen Substitutionsstabilität der Carbonylliganden einher, weshalb **16**-PF<sub>6</sub> ohne vorherige Isolierung mit Tetrabutylammoniumiodid umgesetzt wurde.<sup>[94]</sup> Durch anschließendes Waschen mit Methanol wurde der luftstabile Neutralkomplex **17** als türkisgrüner Feststoff isoliert.



**Abbildung 49: IR-Spektren der Reaktion von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  (schwarz) zu  $16\text{-PF}_6$  (rot) und weiter zu  $17$  (blau)**

Die Verschiebung der CO-Bande zu niedrigerer Wellenzahl ist vergleichbar mit der bei der Einführung des Fluorids am Bis(thio)alkinokomplex  $5\text{-PF}_6$  (Abbildung 35). In beiden Fällen führte zusätzlich zur Ladungsänderung vom Kation zum Neutralkomplex der Austausch eines  $\pi$ -Akzeptor- gegen einen  $\pi$ -Donorliganden zu einer Stärkung der  $\pi$ -Rückbindung zum verbleibenden Carbonylliganden. Die Einführung des stärkeren  $\pi$ -Donors Iodid hat dabei einen signifikant größeren Einfluss auf die entsprechende Kraftkonstante als die des schwächeren  $\pi$ -Donors Fluorid ( $-201 \text{ N/m}$  im Vergleich zu  $-187 \text{ N/m}$ ).

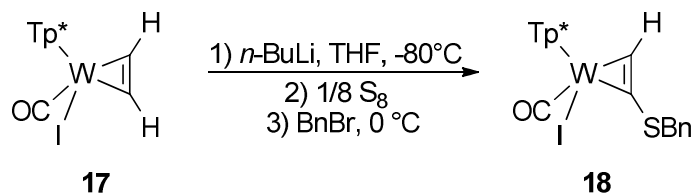
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt klar getrennte Signale für die unterschiedlich abgeschirmten Acetylenprotonen (Abbildung 50 links). Bei Raumtemperatur ist die Rotation des Alkins also zu langsam, um einen Effekt auf das Spektrum zu haben. Der geringe sterische Anspruch des Acetylens macht deutlich, dass für die Hemmung der Rotation elektronische Ursachen mitentscheidend sind. In Analogie zu den bereits diskutierten Komplexen **10** und **14** mit Fluorid bzw. Cyanid resultiert der Bruch der  $C_5$ -Symmetrie in Sätzen mit jeweils neun Signalen für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne des  $\text{Tp}^*$ -Liganden.



**Abbildung 50: NMR-Spektren (links  $^1\text{H}$ , rechts  $^{13}\text{C}$ ) von  $17$  in  $\text{CDCl}_3$**

## 2.2.4 Schwefeleinführung am Acetylenkomplex

In Analogie zu literaturbekannten Synthesen von phosphorsubstituierten Alkinen ausgehend von **17**<sup>[29,94,123]</sup> konnte eine Benzylsulfanylfunktion am Alkinliganden eingeführt werden. Durch schrittweise Umsetzung mit *n*-BuLi, elementarem Schwefel und Benzylbromid (Schema 19) konnte so wie beim Aufbau der alkylierten Thioalkine **1**, **2**, und **3** (Schema 4) der Monothioalkinkomplex **18** dargestellt werden.



Schema 19: Einführung einer Benzylsulfanylfunktion am Acetylenkomplex

Tatsächlich sind sich **17** und **18** in der Lage der CO-Valenzbanden zu ähnlich, um die sich überlagernden Banden aufzulösen (Abbildung 51 links). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der säulenchromatographischen Fraktion zeigte, dass noch signifikant **17** enthalten war (Abbildung 51 rechts). Eine saubere Abtrennung konnte nicht erreicht werden und auch durch Anpassungen der Synthese konnte kein reines **18** erhalten werden.

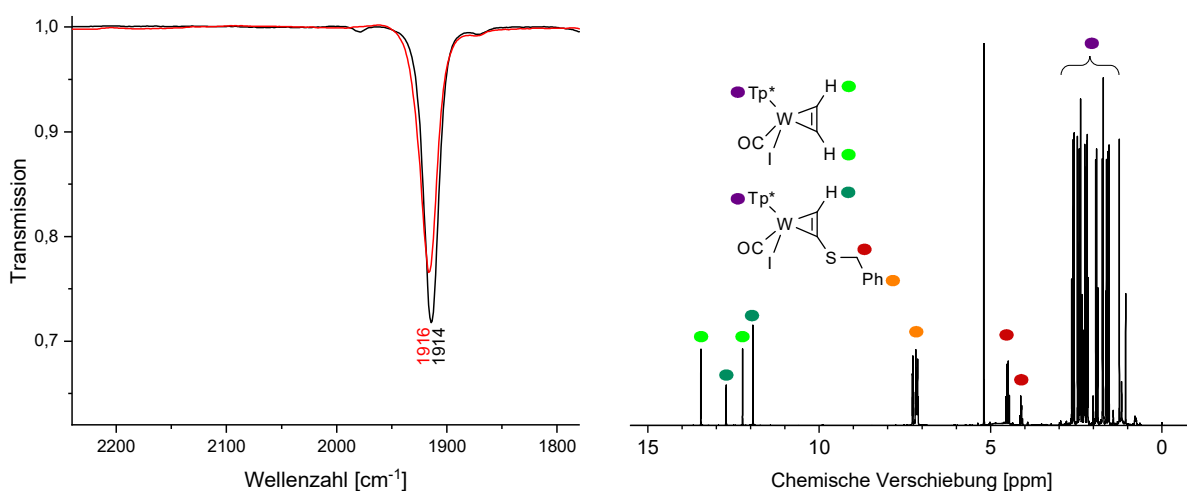
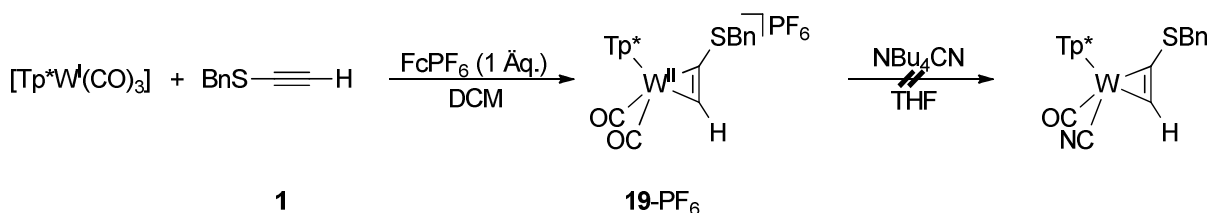


Abbildung 51, links: IR-Spektren in THF von **17** (schwarz) und einem Gemisch von **17** und **18** (rot); rechts: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Produktfraktion in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Im Tieffeld sind die beiden Alkin-Protonen von **17** und von den beiden Rotationsisomeren von **18** zu erkennen

## 2.2.5 Koordination eines Monothioalkins

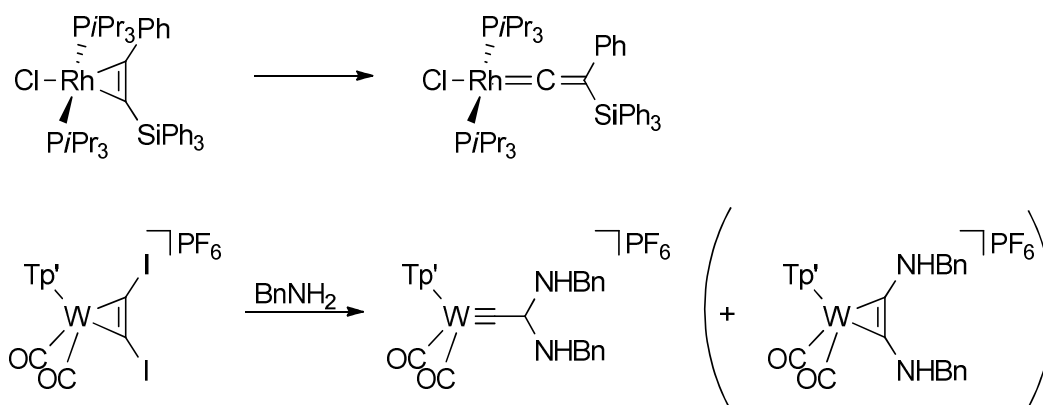
Eine dritte Möglichkeit ist die Darstellung eines Komplexes ausgehend vom Monothioalkin **1** mit [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] zum Dicarboxylkomplex **19**-PF<sub>6</sub> (Schema 20). Das IR-Spektrum (Abbildung 52 links) zeigt die beiden Carbonylbanden, erwartungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen als für den Acetylenkomplex **16**-PF<sub>6</sub> aber bei höheren als für die Bis(thio)alkinkomplexe **4**-PF<sub>6</sub> und **5**-PF<sub>6</sub>.



**Schema 20: Koordination von 1 am Wolfram und versuchte Umsetzung mit Cyanid**

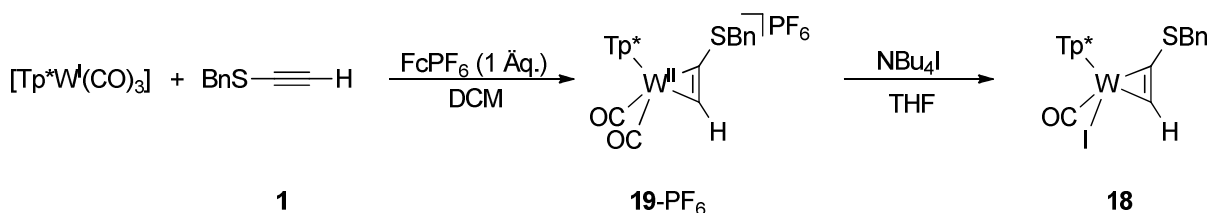
Die anschließende Umsetzung mit Tetrabutylammoniumcyanid führte jedoch nicht zu einer Farbverschiebung zu türkis-grün, wie es für den Ligandenaustausch zu erwarten wäre (vgl. Abbildung 47). Stattdessen wurde die Lösung fast unmittelbar rot. Das IR-Spektrum zeigte verschiedene, sich teilweise überlagernde CO- und CN-Valenzbanden.

Das Monothioalkin in **19-PF<sub>6</sub>** ist also deutlich empfindlicher gegenüber Nebenreaktionen als das analoge Bisthioalkin in **5-PF<sub>6</sub>**, was möglicherweise durch das elektronenärmere Wolframzentrum bedingt ist. Eine Erklärung dafür ist eine *side-on/end-on* Umlagerung des Alkinliganden. Besonders verbreitet ist solches Verhalten bei terminalen Alkinen, die als 2-Elektronen-Donoren koordinieren und die zu Vinylidenkomplexen umlagern können (Schema 21).<sup>[126,127]</sup> Bei 4-Elektronen-Donor-Alkinen ist eine vergleichbare Umlagerung von stickstoffsubstituierten Alkinen bekannt, wobei hier anstelle des Vinylidenkomplexes der bindungsisomere Carbeniumcarbinkomplex entsteht.<sup>[50]</sup>



**Schema 21: Literaturbekannte Umlagerungen von Alkinen zu Vinyliden-<sup>[126]</sup> und Carbeniumcarbinkomplexen<sup>[50]</sup>**

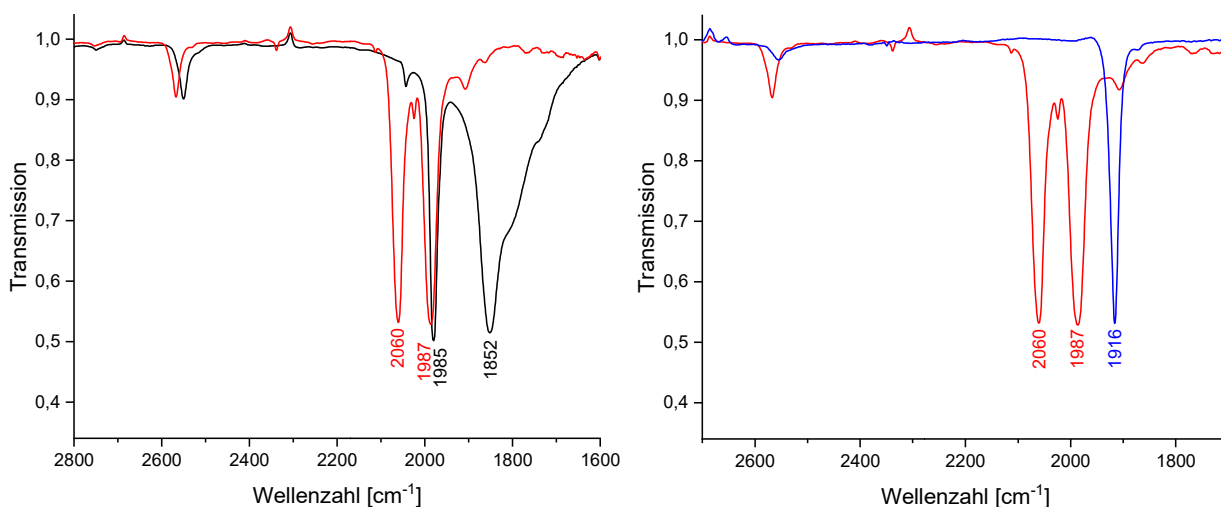
Um dieses Problem zu umgehen, wurde **19-PF<sub>6</sub>** wie der Acetylenkomplex **16-PF<sub>6</sub>** ohne vorherige Aufreinigung mit Tetrabutylammoniumiodid umgesetzt, um den entsprechenden Iodidkomplex **18** zu erhalten (Schema 22). Für den Mono(thio)alkinkomplex läuft allerdings auch diese Reaktion deutlich weniger selektiv ab. Erst durch eine zweistufige Säulenchromatographie konnte der Komplex als türkis-grüner Feststoff isoliert werden.



**Schema 22: Darstellung des Mono(thio)alkinkomplexes 19-PF<sub>6</sub> und anschließender Austausch eines der Carbonylliganden gegen Iodid**

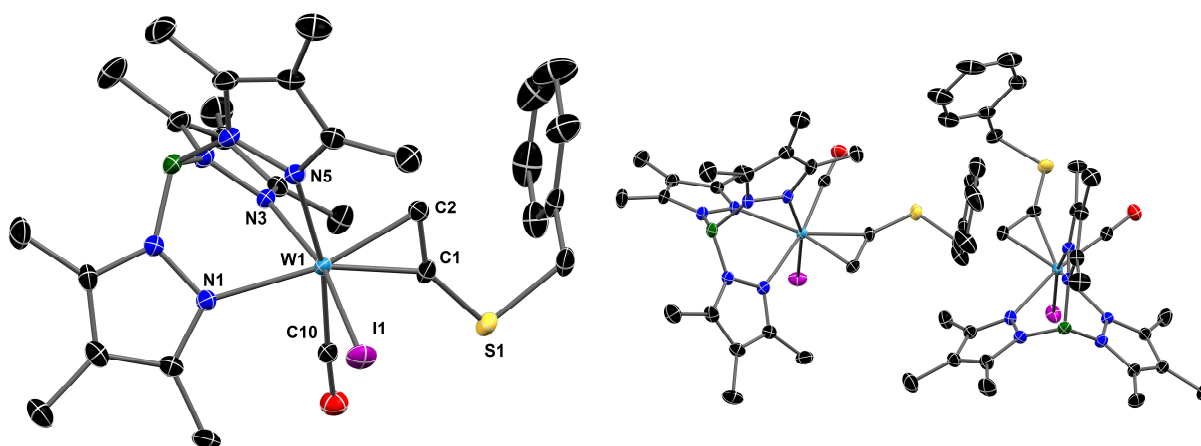
Dieser zeigt im IR-Spektrum (Abbildung 52, rechts) eine CO-Valenzbande, welche durch den Ligandenaustausch deutlich zu niedrigerer Wellenzahl verschoben ist. Die zugrunde liegende

Veränderung der CO-Kraftkonstante durch die Einführung des Iodids ist signifikant schwächer als bei der Darstellung des Acetylenkomplexes **17** (-170 N/m statt -201 N/m), was auf einen Einfluss der SBn-Gruppe auf das  $\pi$ - und  $\delta$ -Akzeptorverhalten des Alkinliganden schließen lässt.



**Abbildung 52:** IR-Reaktionsverfolgung der Synthese von **19-PF<sub>6</sub>** (rot) aus **[Tp\*W(CO)<sub>3</sub>]** (schwarz), rechts die weitere Umsetzung zu **18** (blau)

Die von **18** gewonnenen Kristalle waren sehr verwachsen. Die aus der Messung ermittelte Struktur (Abbildung 53) konnte nur teilweise verfeinert werden, beweist aber die Identität der Verbindung. Die asymmetrische Substitution des Wolframs resultiert in Enantiomeren, die in der asymmetrischen Einheit über ein Inversionszentrum verbunden sind. In der Molekülstruktur sind intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring der Schutzgruppe und einem *trans*-Iodid-ständigen Pyrazolring zu beobachten, vergleichbar mit der Struktur von **8** (Abbildung 26). Die Abwinklung des benzylierten Schwefels vom Alkin ist allerdings deutlich schwächer als im Dicarbonylkomplex **8**.



**Abbildung 53** links: Molekülstruktur der Verbindung **18** (teilweise gelöst) im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.058, W1-C2 2.010, C1-C2 1.306, C1-S1 1.696, W1-C10 1.963, W1-I1 2.793, W1-N1 2.243, W1-N3 2.174, W1-N5 2.256, S1-C1-C2 144.5; rechts: Größerer Ausschnitt aus der Elementarzelle der gleichen Molekülstruktur. Jeweils ein S- und ein R-konfiguriertes Molekül mit  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Benzyl und Pyrazol

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 54) zeigt die Signale, die bereits im Produkt/Edukt-Gemisch (Abbildung 51 rechts) zu sehen waren, allerdings ohne die Signale des dort enthaltenen **16**-PF<sub>6</sub>. Wie für **14** resultiert der Ligandenaustausch in einem Bruch der C<sub>5</sub>-Symmetrie, der sich in neun Methylsignalen und diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen zeigt. Die Isomere zeigen bei Raumtemperatur scharfe Signale ohne erkennbare Dynamik. Wie schon bei **16**-PF<sub>6</sub> ist der Unterschied der Isomere für die Alkin-Protonen besonders ausgeprägt. Das Integralverhältnis der Isomerensignale zeigt mit 1:2 keinen signifikanten Unterschied von dem im Produkt/Edukt-Gemisch (Abbildung 51 rechts), obwohl **18** jeweils auf unterschiedlichen Wegen dargestellt wurde. Wird die Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert, so ist keine signifikante Veränderung des Signalverhältnisses zu beobachten. Es ist also davon auszugehen, dass beide Isomere im Gleichgewicht vorliegen.

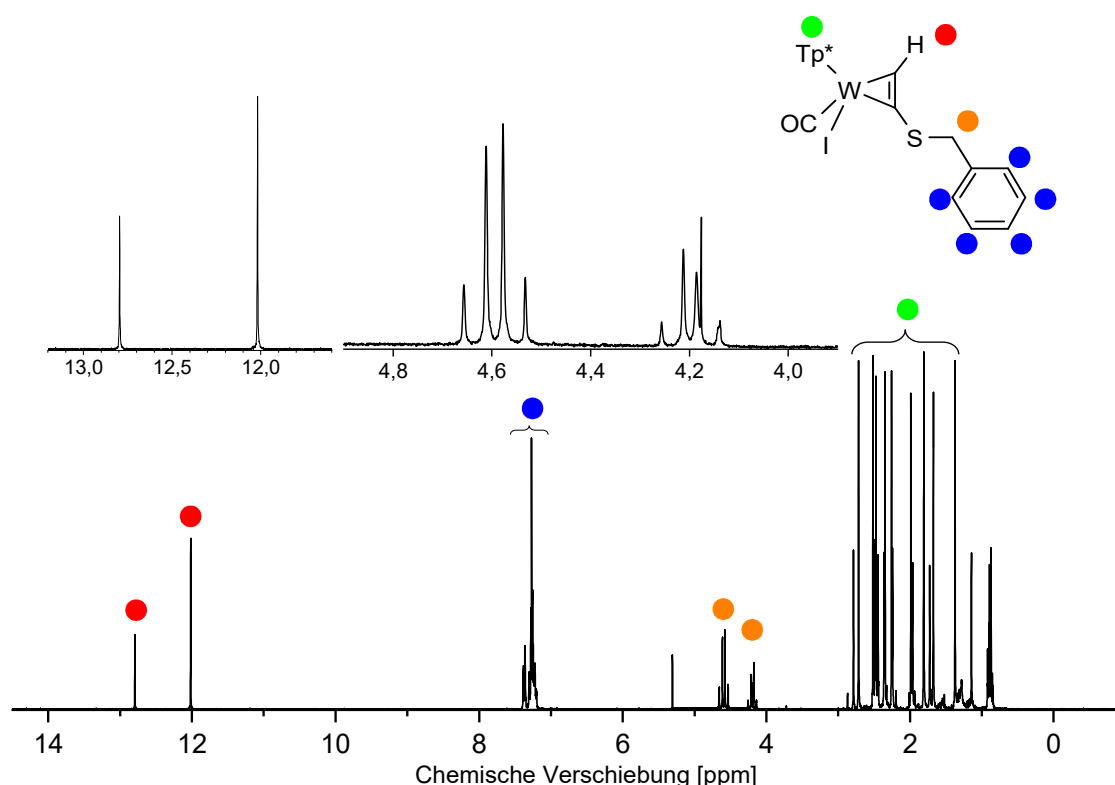


Abbildung 54:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** in  $\text{CDCl}_3$  mit doppeltem Signalsatz für die beiden unterscheidbaren Isomere mit einem Integralverhältnis von 1:2.05

Dieser Austausch lässt sich mittels [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ]-EXSY-NMR-Spektroskopie bereits bei Raumtemperatur nachweisen. Hier zeigen die Signale des Alkinprotons in den beiden Rotationsisomeren Korrelations-signale, die den Austausch bei Raumtemperatur belegen (Abbildung 55). Eine Erhöhung der Temperatur führte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einer erheblichen Verbreiterung der Signale der Alkinprotonen (Abbildung 56), wobei auch bei 100 °C noch keine Koaleszenz erreicht war.

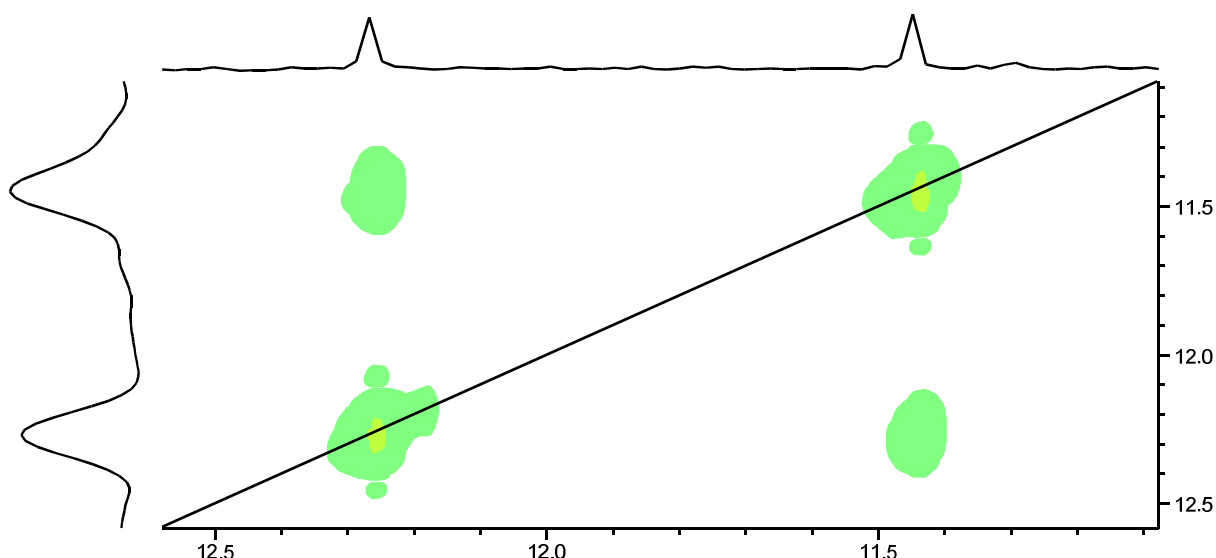


Abbildung 55:  $[^1\text{H}-^1\text{H}]$ -EXSY-NMR-Spektrum von **18** in Toluol- $\text{D}_8$ , Ausschnitt mit den Austauschsignalen der Alkin-Protonen

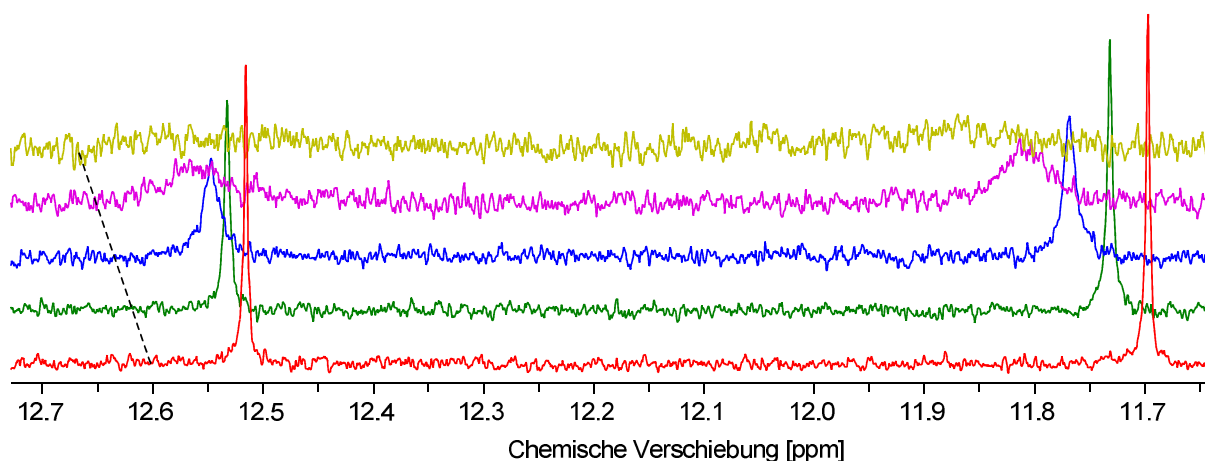


Abbildung 56: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **18** in Toluol- $\text{D}_8$  (250 MHz). Temperatur von oben nach unten: 100 °C, 80 °C, 60 °C, 40 °C, 25 °C

Die mittels Linienformanalyse ermittelten Austauschraten wurden in einem Eyring-Plot aufgetragen (Abbildung 57 links). Die daraus bestimmte Rotationsbarriere ist mit 70.7 kJ/mol deutlich größer als in den beiden Monothiolatkomplexen **8** und **9** (61.2 bzw. 57.2 kJ/mol), aber signifikant niedriger als im zweifach geschützten **5-PF<sub>6</sub>** (84.2 kJ/mol). Da der sterische Anspruch des Alkinprotons in **18** geringer als der der Thiolatfunktion in **8** und **9** ist, liegen diesem Unterschied elektronische Effekte zugrunde. So handelt es sich bei **5-PF<sub>6</sub>**, **8** und **9** um Dicarboxylkomplexe. Das Iodid als Ligand in **18** verstärkt offenbar die  $\pi$ -Rückbindung zum Alkin, welche die Rotationsbarriere erhöht. Für die noch höhere Barriere in **5-PF<sub>6</sub>** sind wahrscheinlich sterische Gründe ursächlich. Eine weiterführende Diskussion der Rotationsbarrieren in den unterschiedlichen Komplexen erfolgt in Kapitel 2.6.

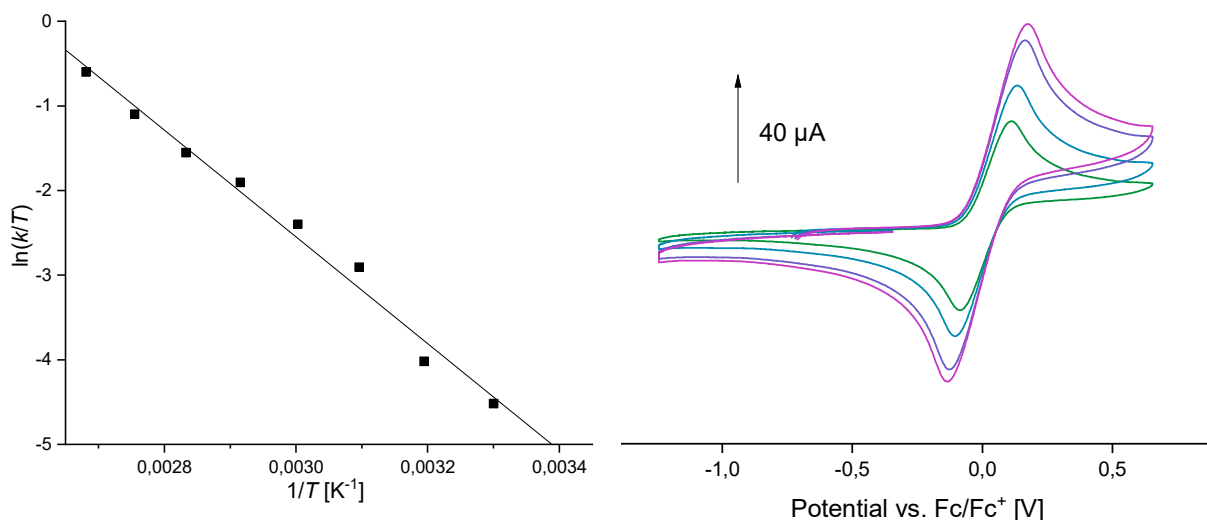


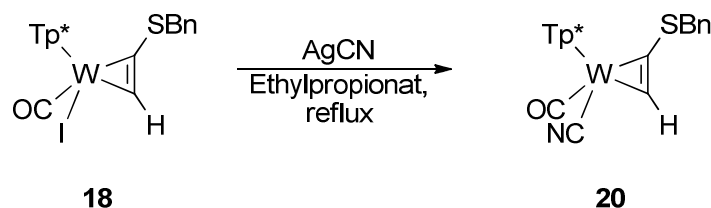
Abbildung 57 links: Eyring-Plot der Alkinrotation von **18** mit Ausgleichsgerade ( $m = -6309 \text{ K}$ ;  $b = 16.38$ ;  $R^2 = 0.9862$ ). Daraus ergeben sich  $\Delta H^\ddagger = 52.45 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -61.37 \text{ J/molK}$  und  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 70.74 \text{ kJ/mol}$ ; rechts: Cyclovoltammogramme von **18** mit Scanraten (von grün nach magenta) von  $100 \text{ mV/s}$ ,  $200 \text{ mV/s}$ ,  $400 \text{ mV/s}$  und  $500 \text{ mV/s}$  –  $E_{1/2} = 13 \text{ mV}$  gegen  $\text{Fc/Fc}^+$

Cyclovoltametrische Messungen zeigen eine chemisch reversible Oxidation sehr nah am  $\text{Fc/Fc}^+$ -Potential und damit signifikant niedriger als bei **5**- $\text{PF}_6$  (Abbildung 24). Iodid als  $\pi$ -Donor-Ligand resultiert auch in vergleichbaren Komplexen in einem niedrigeren Potential der  $\text{W(II)/W(III)}$ -Oxidation als ein  $\pi$ -Akzeptor-Ligand wie Cyanid.<sup>[98]</sup>

Das UV/VIS-Spektrum von **18** wird unten gemeinsam mit dem der Folgeverbindung diskutiert (Abbildung 63).

## 2.2.6 Ligandenaustausch Iodid gegen Cyanid

Im nächsten Schritt wurde der Iodid-Ligand mit Silbercyanid gegen Cyanid ausgetauscht (Schema 23). Diese Reaktion kann unter Rückfluss in Ethylacetat durchgeführt werden.<sup>[94]</sup> Durch den Wechsel auf das höher siedende Ethylpropionat ließ sich die Reaktionszeit deutlich verkürzen.<sup>[123]</sup> Das tiefblaue Produkt ist luftstabil und konnte säulenchromatographisch aufgereinigt werden.

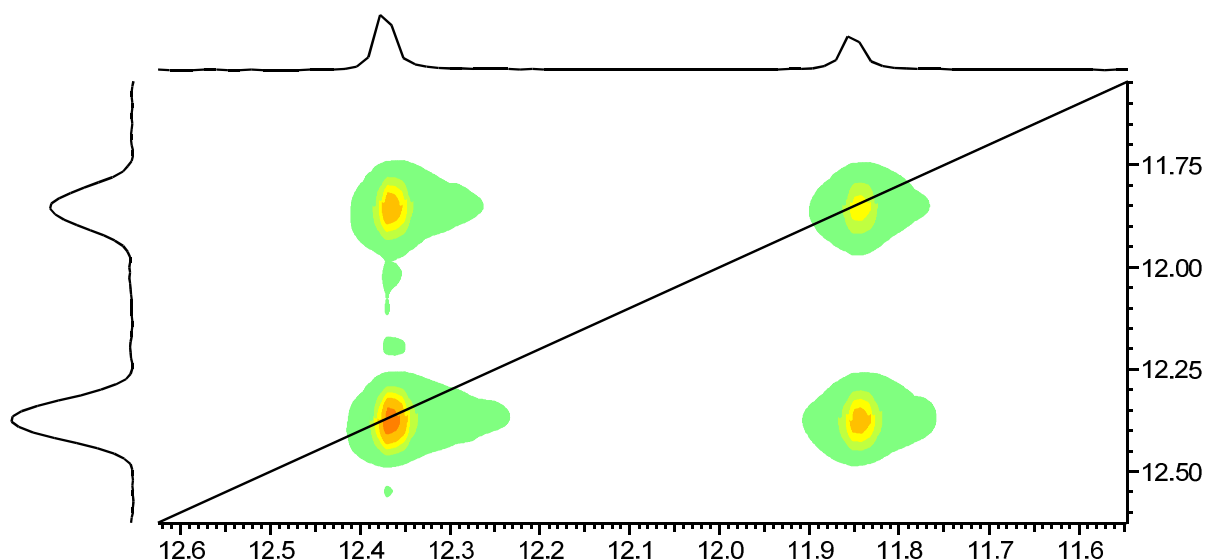


Schema 23: Austausch des Iodidliganden gegen Cyanid

Der Vergleich der IR-Spektren von **18** und **20** (Abbildung 58) zeigt neben der zusätzlichen, sehr viel schwächeren CN-Valenzbande eine Verschiebung der CO-Valenzbande um  $11 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen. Diese kann durch den Austausch des  $\pi$ -Donors Iodid gegen den  $\pi$ -Akzeptor Cyanid und die daraus folgenden Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonyl erklärt werden.



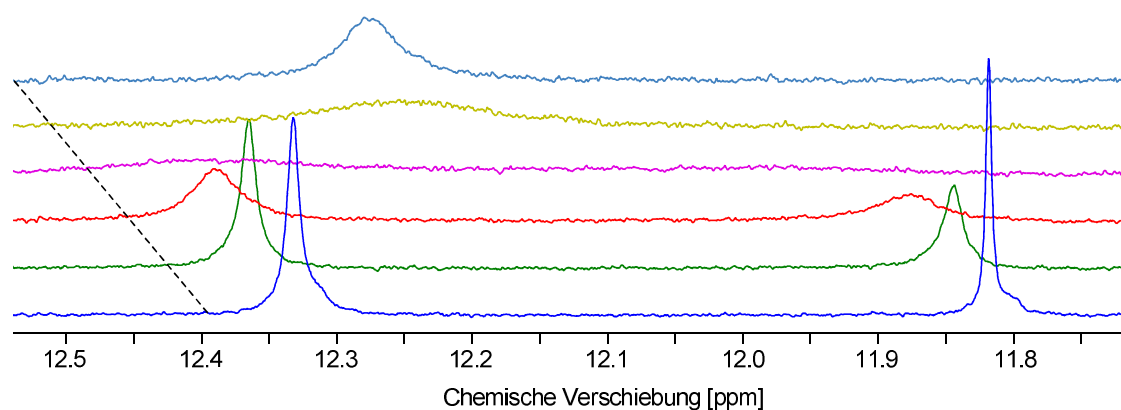




**Abbildung 60:** [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ]-EXSY-NMR-Spektrum von **20** in Tol- $\text{D}_8$ , Ausschnitt mit den Austauschsignalen der Alkin-Protonen

Wie für **18** zeigt das [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ]-EXSY-NMR-Spektrum von **20** bei Raumtemperatur Austauschsignale für das Alkin-Proton der beiden Isomere (Abbildung 60), die auf die Rotation des Alkinliganden hinweisen.

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen geben anhand der Signale der Alkinprotonen einen Einblick in diese Dynamik (Abbildung 61). Schon bei Raumtemperatur sind die Signale dynamisch verbreitert, bei  $0^\circ\text{C}$  sind sie erheblich schmäler. Im Vergleich mit **18** (Abbildung 56) wurde die Koaleszenztemperatur durch den Ligandenaustausch signifikant herabgesetzt. Zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  laufen die beiden Signale zu einem zusammen, das bei  $100^\circ\text{C}$  deutlich erkennbar aber noch signifikant verbreitert ist.



**Abbildung 61:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **20** in Toluol- $\text{D}_8$  (250 MHz). Temperatur von oben nach unten:  $100^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$

Linienformanalyse und Auftragung der Austauschraten nach Eyring (Abbildung 62 links) ergeben eine Rotationsbarriere  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$  von  $67.97\text{ kJ/mol}$ , niedriger als bei **18** ( $70.74\text{ kJ/mol}$ , Abbildung 57 links). Hier verringert Cyanid als schwacher  $\pi$ -Akzeptor im Unterschied zum  $\pi$ -Donor Iodid die Rückbindung zum Alkin, womit die Barriere in **20** kleiner ausfällt als in **18**. Für einen Überblick über die Rotationsbarrieren der hier dargestellten Komplexe und eine Diskussion der Ursachen siehe Kapitel 2.6.

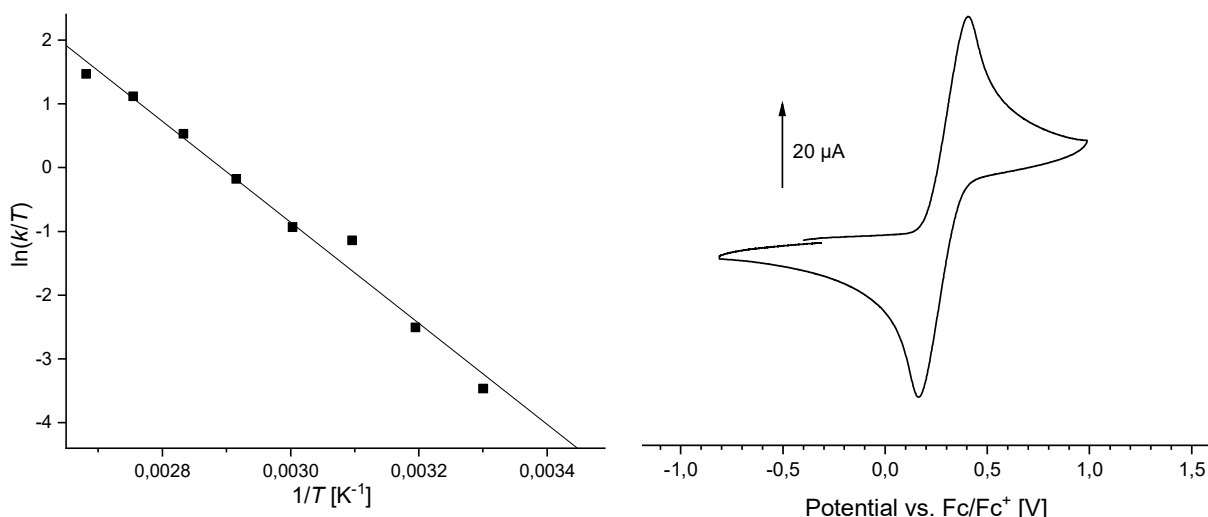


Abbildung 62 links: Eyring-Plot der Alkinrotation von **20** mit Ausgleichsgerade ( $m = -7192 \text{ K}$ ;  $b = 22,90$ ;  $R^2 = 0.9839$ ). Daraus ergeben sich  $\Delta H^\ddagger = 65.85 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -7.14 \text{ J/molK}$  und  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 67.97 \text{ kJ/mol}$ ; rechts: Cyclovoltammogramm von **20**,  $E_{1/2} = 285 \text{ mV}$  gegen  $\text{Fc/Fc}^+$

Der Ligandenaustausch resultiert außerdem in einer Erhöhung des Potentials der chemisch reversiblen Oxidation um 270 mV (Abbildung 62 rechts, vgl. Abbildung 57 rechts). Dieser Unterschied zeigt die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft des Cyanids im Vergleich zum Iodid und entspricht in seiner Stärke sehr gut vergleichbaren Wolfram(II)-Komplexe mit dppa-Liganden.<sup>[98]</sup>

Das Redoxpotential von **20** liegt 0,13 V höher als das des Bis(thio)alkin-Cyanid-Komplexes **14** (Abbildung 48 links). Die CO-Valenzbanden der beiden Komplexe unterscheiden sich hingegen nicht signifikant in ihrer Lage. Das deutet darauf hin, dass die zusätzliche Elektronendichte der  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS}$ -Einheit zu einer besseren Stabilisierung der oxidierten Spezies, formal ein 17-Valenzelektronen-Wolfram(III)-Komplex, führt.

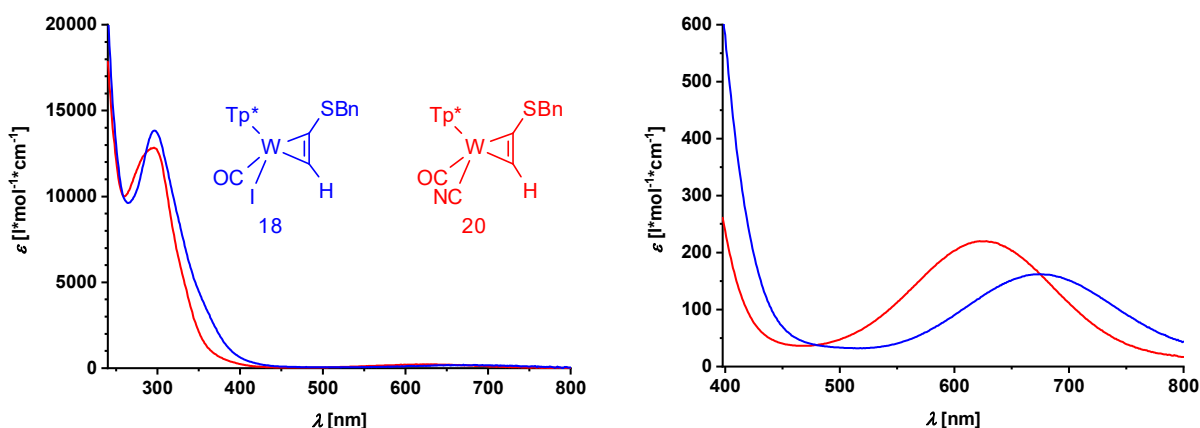
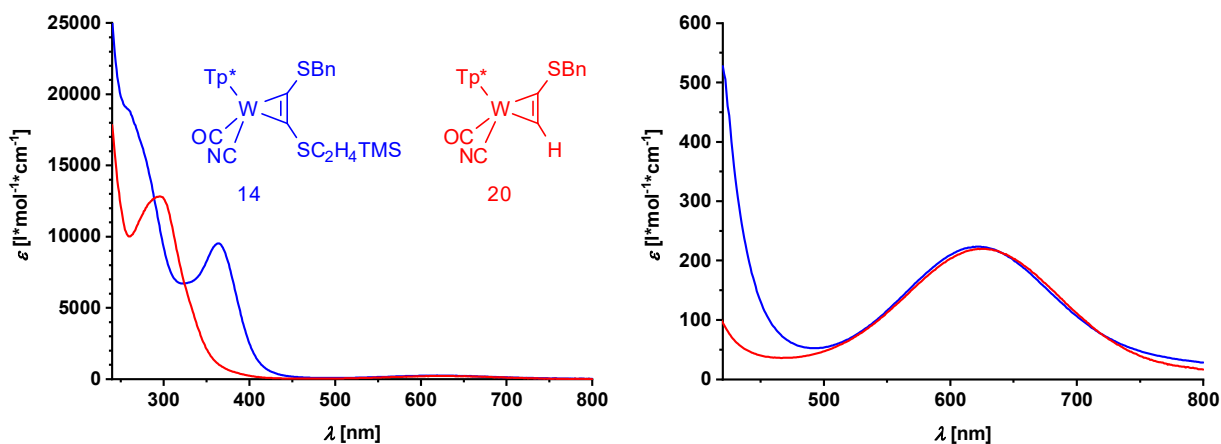


Abbildung 63: UV/VIS-Spektren von **18** (blau, 297/675 nm) und **20** (rot, 296/628 nm) in DCM, rechts als Ausschnitt

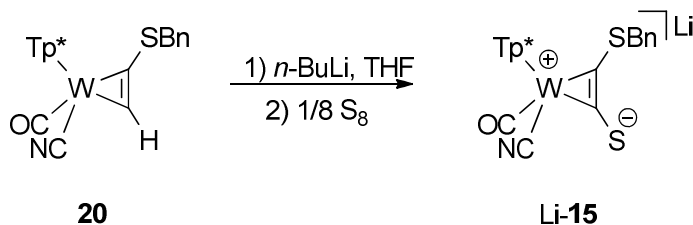
Das UV/VIS-Spektrum von **20** (Abbildung 63) zeigt die beiden für die Wolfram-Alkin-Komplexe üblichen Banden. Der Austausch von Iodid gegen Cyanid führt hier zu einer Verschiebung der Bande im sichtbaren Bereich von 675 nm zu 628 nm. Diese passt zur beobachteten Farbverschiebung und deckt sich mit den Erwartungen für den Austausch des Schwachfeldliganden Iodid durch den Starkfeldliganden Cyanid. Ausgehend von den DFT-berechneten Orbitalen von **4-PF<sub>6</sub>** (Abbildung 23) wird der zugrunde liegende Übergang einem metallzentrierten d-d-Übergang zugeordnet.



**Abbildung 64:** UV/VIS-Spektren von **14** (blau, 364/622nm) und **20** (rot, 296/628 nm) in DCM, rechts als Ausschnitt

Beim Vergleich von **20** mit dem Bis(thio)alkinkomplex **14** lässt sich die Auswirkung des Substituenten am Alkin (H oder SBn) auf das UV/VIS-Spektrum erkennen (Abbildung 64). Die Banden des metall-zentrierten Übergangs unterscheiden sich nur geringfügig in Lage und Intensität. Demgegenüber wird die Bande des LMCT-Übergangs durch die zusätzliche Alkylthiogruppe zu deutlich höherer Wellenlänge verschoben, was durch die zusätzliche Schwefel-zentrierte Elektronendichte erklärt werden kann und die Charakteristik der Bande als  $\delta\pi$ -LMCT beweist.

## 2.2.7 Einführung des zweiten Schwefeldonors

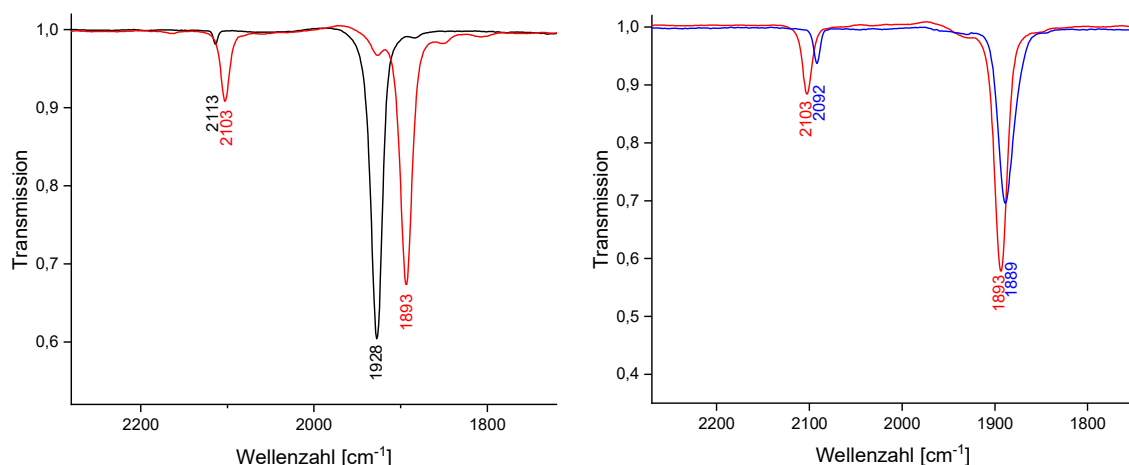


**Schema 24:** Deprotonierung von **20** mit anschließender Einführung des zweiten Schwefelatoms

Der zweite Schwefelsubstituent konnte direkt am Komplex eingeführt werden. Durch Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit elementarem Schwefel (besser dosierbar als Lösung in THF) entstand der Komplex **Li-15** (Schema 24). Um einen hohen Umsatz zu erreichen, war ein gewisser Überschuss an Schwefel erforderlich. Da sich dieser im Gegensatz zu **Li-15** gut in Toluol löst,<sup>[128]</sup> ließ sich das Produkt gut aufreinigen. Auch farbintensive Nebenprodukte konnten so entfernt werden.

Das IR-Spektrum zeigte eine Verschiebung von beiden Valenzbanden zu niedrigeren Wellenzahlen (Abbildung 65 links). Dieser Effekt ist bei der CN-Schwingung schwächer ausgeprägt als bei der CO-Schwingung. Da die Verschiebung auf die  $\pi$ -Rückbindung zwischen Ligand und Metall zurückzuführen ist, war auch zu erwarten, dass der Effekt mit der  $\pi$ -Akzeptor-Stärke abnimmt.

Außerdem fällt auf, dass die Intensität der CN-Valenzbande im Vergleich zum Edukt erheblich zugenommen hat. Vergleichbare Effekte sind von mehrkernigen Komplexen bekannt, bei denen das Cyanid über den Stickstoff an ein weiteres Metallzentrum koordiniert.<sup>[129]</sup> Die daraus resultierende Ladungsverschiebung führt zu einer Vergrößerung des  $(\delta\mu/\delta r)^2$ -Terms und damit zu einer intensiveren Bande.<sup>[114], S. 106</sup> Das spricht dafür, dass das Lithium-Ion in Lösung mit dem Cyanid-Stickstoff wechselwirkt. Ein ähnlicher Intensitätsunterschied ist zwischen Li-**15** und NBu<sub>4</sub>-**15** zu beobachten (Abbildung 65 rechts). Darüber hinaus hat der Wechsel des Kations einen signifikanten Einfluss auf die Lage der Banden. Sowohl die CO- als auch die CN-Valenzbande sind deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das zeigt den Unterschied zwischen dem harten Li<sup>+</sup> und dem weichen NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>, von denen letzteres deutlich schlechter mit **15**<sup>-</sup> wechselwirkt.



**Abbildung 65, links: IR-Spektren von **20** (schwarz) und Li-**15** (rot) in THF; rechts: IR-Spektren von Li-**15** (rot) und NBu<sub>4</sub>-**15** (blau) in THF**

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Li-**15** nur einen Signalsatz (Abbildung 65 rechts). Vergleichbar mit den einfach alkylierten Dicarbonylkomplexen **8** und **9** spricht das für eine Absenkung der Rotationsbarriere, durch die die Koaleszenztemperatur unter die Raumtemperatur sinkt. Die Signale der diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen unterscheiden sich, verglichen mit den entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signalen von **20** (Abbildung 59, beide Spektren bei 500 MHz gemessen), deutlich stärker in ihrer chemischen Verschiebung ( $\Delta\delta = 0.25$  ppm statt  $\Delta\delta = 0.05$  ppm). Außerdem sind sie etwas verbreitert, was auf die Rotationsdynamik zurückzuführen sein könnte.

Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (Abbildung 67) belegen die deutliche Absenkung der Rotationsbarriere durch die Einführung des zweiten Schwefels. Die Signale der diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen sind bei Raumtemperatur verbreitert und werden bei Erhöhung der Temperatur schmaler. Die Absenkung der Temperatur führt zur Verbreiterung der Signale mit einer Koaleszenztemperatur zwischen -20 °C und -30 °C. Die Rotationsbarriere ist zu gering, um durch Temperatursenkung sauber getrennte Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Rotationsisomere zu erhalten. Ohne deren Abstand  $\Delta\delta$  sind eine Linienformanalyse und damit die genaue Bestimmung der Rotationsbarriere nicht möglich.

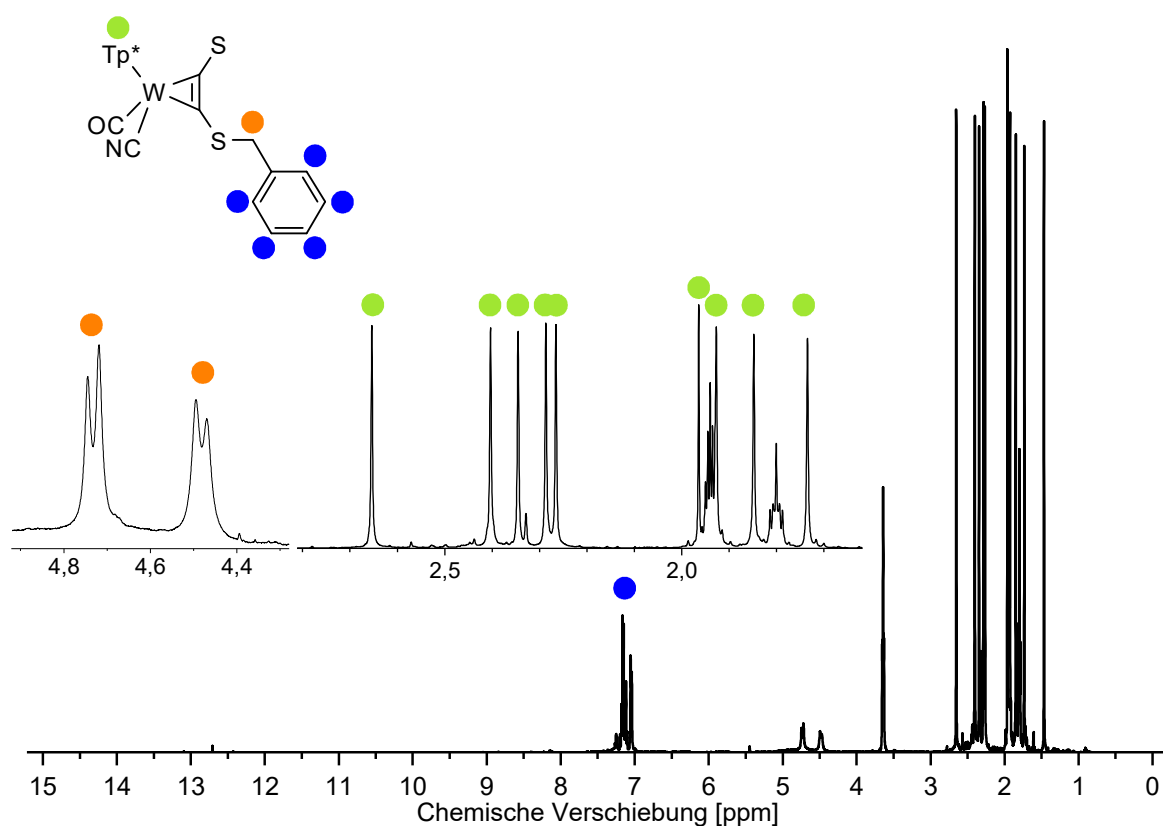


Abbildung 66:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Li-15 in  $\text{MeCN-D}_3$  mit THF-Spuren (500 MHz)

Deren offensichtliche Absenkung gegenüber **20** passt aber zu den Beobachtungen für die oben diskutierten Dicarbonylkomplexe. Dort führte die Entfernung einer Schutzgruppe vom Schwefel zu einer Absenkung der Rotationsbarriere von 84.2 kJ/mol (**4**-PF<sub>6</sub>) auf 57.2 kJ/mol (**9**). Anders als dort, ist diese Erhöhung der Elektronendichte des Alkinliganden hier nicht mit einer Verringerung des sterischen Anspruchs verbunden. Die Verringerung der Rotationsbarriere von **20** zu Li-15 lässt sich deshalb klar auf die Thiolat-Donorfunktion und damit auf elektronische Effekte zurückzuführen.

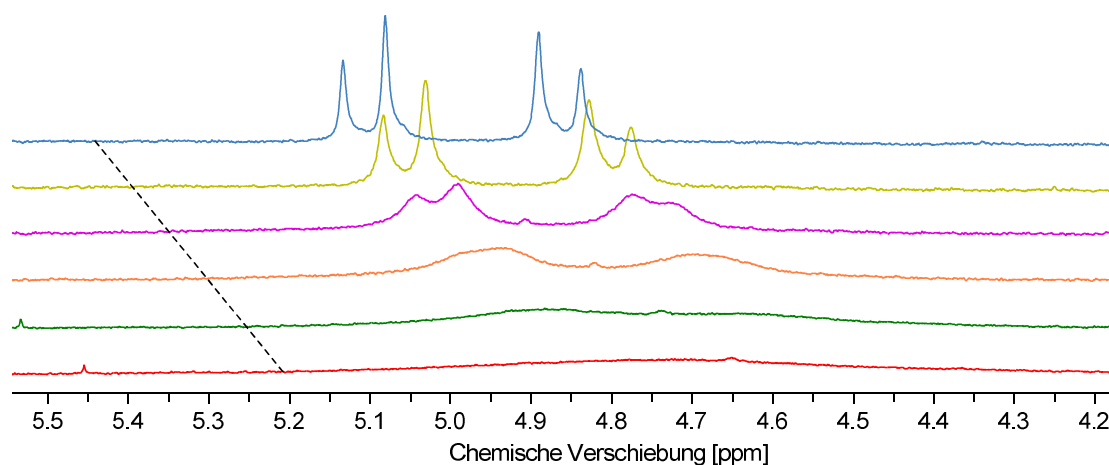
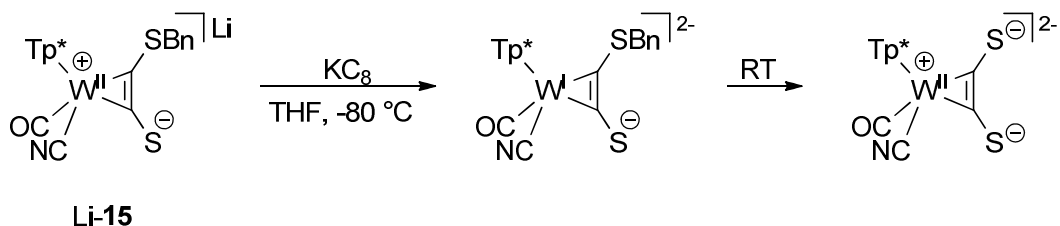


Abbildung 67: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Li-15 in  $\text{MeCN-D}_3$  (250 MHz). Temperatur von oben nach unten: 40 °C, 20 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C, -30 °C

Die Entfernung der verbleibenden Benzylschutzgruppe (Schema 25) konnte weder bei Li-**15** noch bei NBu<sub>4</sub>-**15** realisiert werden. Bei der Umsetzung mit Kaliumgraphit bei -80 °C verfärbte sich die Lösung des jeweiligen Edukts graubraun. Das IR-Spektrum zeigte eine Mischung sich überlagernder Signale im Bereich der CO-Valenzbanden und aus der Lösung konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.

Kaliumgraphit sollte ein hinreichend starkes Reduktionsmittels sein, um das anionische **15**<sup>-</sup> zu reduzieren. Deshalb ist anzunehmen, dass der erste Schritt die 1-Elektron-Reduktion zum Dianion ist. Dass dieses nicht IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, spricht für eine hohe Reaktivität. Möglicherweise ist die dianionische Spezies auch bei tiefen Temperaturen zu reaktiv, um den entsprechenden Acetylendithiolat-Komplex als Produkt zu erhalten.



**Schema 25: Versuchte reduktive Abspaltung der Benzylschutzgruppe von Li-15**

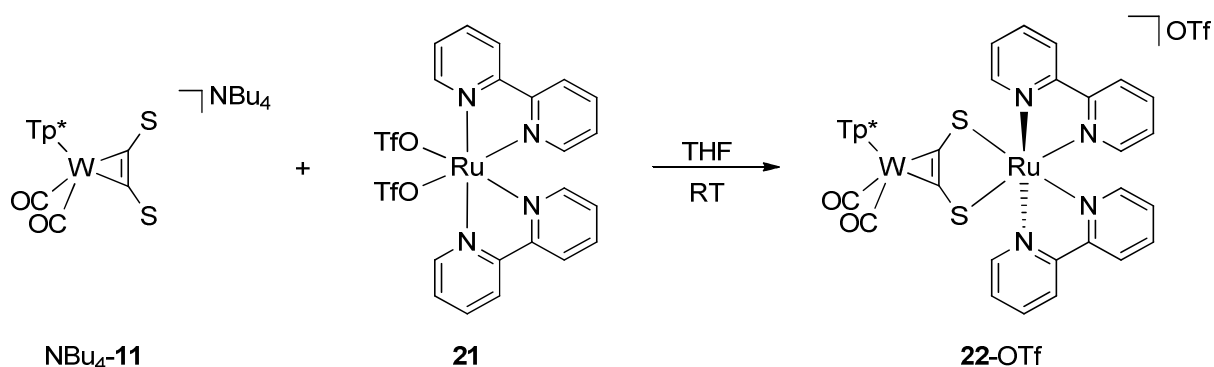
Allerdings ist dieser Syntheseschritt für die Darstellung acdt-verbrückter Komplexe nicht zwingend erforderlich. So sind Komplexe bekannt, in denen einfach über alkyliertes acdt ein weiteres Metall verbrückend koordiniert werden kann.<sup>[106,115]</sup> Auch die Abspaltung der verbleibenden Schutzgruppe vom verbrückten Komplex wurde berichtet.<sup>[22]</sup>

## 2.3 Zweikernige Komplexe mit Platinmetallen

### 2.3.1 Ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridin)

Für die Bildung neuer acdt-verbrückter Komplexe wurde mit der Kombination des dargestellten Wolfram-acdt-Bausteins mit einer Ru(II)(bpy)<sub>2</sub>-Einheit begonnen. Ruthenium(II)-Polypyridin-komplexe, allen voran mit 2,2'-Bipyridin (bpy), sind weit verbreitet in der Koordinationschemie. Ein großes Spektrum solcher Komplexe ist bekannt und wurde intensiv hinsichtlich photochemischer und photophysikalischer<sup>[130]</sup> sowie elektrochemischer Eigenschaften untersucht.<sup>[131]</sup> Zudem kann das Bipyridin-Motiv vielfältig variiert werden,<sup>[132]</sup> wodurch unter anderem der Aufbau supramolekularer Strukturen möglich ist.<sup>[133]</sup>

Vergleichbare Komplexe mit organischen Dithioliganden wie Thioethern<sup>[134]</sup>, Dithiocarbamaten<sup>[135]</sup> und Dithiolaten<sup>[136]</sup> sind bekannt und wurden insbesondere in Hinblick auf ihre redox- und photokatalytische Reaktivität untersucht.<sup>[137]</sup> Die Verbrückung zu einem zusätzlichen Metallzentrum über acdt<sup>2-</sup> erweitert diese Komplexe um Metall-Metall-Wechselwirkungen.



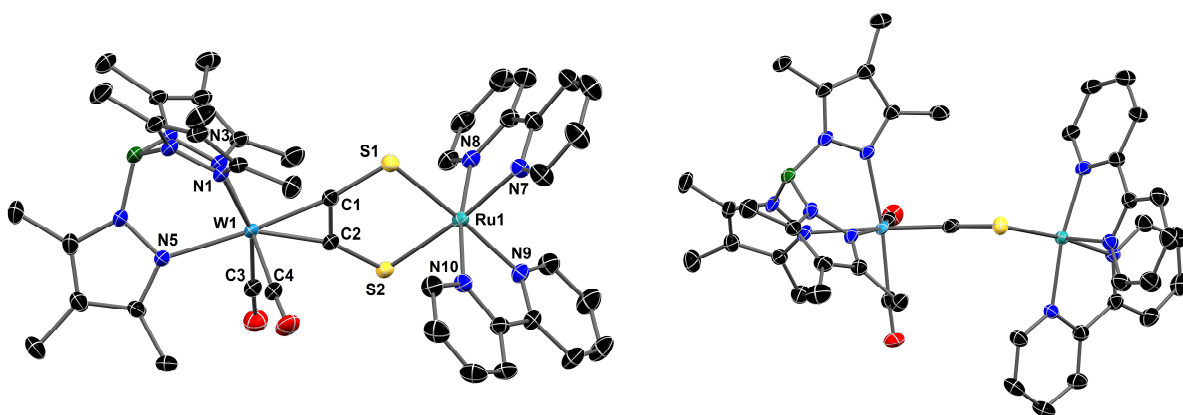
**Schema 26: Darstellung des verbrückten Komplexes 22-OTf aus den acdt-Komplex NBu<sub>4</sub>-11**

Dabei musste berücksichtigt werden, dass der Ligandenaustausch am Ruthenium(II) aufgrund der *low spin*-d<sup>6</sup>-Konfiguration verhältnismäßig langsam abläuft. Deshalb wurde als Ruthenium-Precursor der reaktivere Bistriflat-Komplex **21** anstelle des Dichlorido-Analogons verwendet.<sup>[105,138,139]</sup> Trotzdem musste die Reaktionsmischung über Nacht gerührt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen (Schema 26). Über Säulenchromatographie und anschließende Kristallisation konnte der verbrückte Komplex **22-OTf** isoliert werden. Der intensiv blaue Feststoff kann an Luft gehandhabt werden – im Gegensatz etwa zum analogen bdt-Komplex, bei dem eine schrittweise Oxidation der Schwefeldonoren zu den entsprechenden Sulfoxiden beschrieben wurde.<sup>[140]</sup> Es gelang, den Komplex **22-OTf** in Form von Einkristallen zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Molekülstruktur (Abbildung 68) zeigt die chelatisierende Koordination des Rutheniums über beide Schwefeldonoren. Unter Berücksichtigung der bpy-Liganden liegt am Ruthenium eine näherungsweise oktaedrische Koordinationsgeometrie mit drei zweizähligen Liganden vor. Die Carbonylliganden am Wolfram sind so ausgerichtet, dass einer in der Ebene des acdt liegt (CO<sub>||</sub>), während der andere senkrecht zu dieser Ebene steht (CO<sub>⊥</sub>).

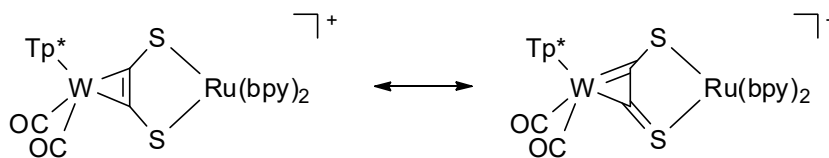


Im Vergleich mit der Struktur von  $\text{NBu}_4\text{-11}$  (Abbildung 37 rechts) ist eine signifikante Verlängerung der C1-C2-Alkinbindung zu beobachten. Gleichzeitig kommt es zu einer signifikanten Verkürzung der W-C1- und der W-C2-Bindung und der C-S-Bindungen. Für die Abwinklung der Schwefel-Donoren vom Alkin kann eine signifikante Vergrößerung von  $140^\circ/144^\circ$  auf  $120.6^\circ/128.7^\circ$  beobachtet werden. Die Winkel liegen näher an den  $120^\circ$ , die für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff zu erwarten sind. Dieser Unterschied im Vergleich zu  $\text{NBu}_4\text{-11}$  ist auf die chelatisierende Bindung des Rutheniums zurückzuführen, durch die ein nahezu planarer Fünfring mit einer Innenwinkelsumme von  $538.7^\circ$  und einem Bisswinkel, der mit  $86.65(2)^\circ$  signifikant unterhalb von  $90^\circ$  liegt, gebildet wird.



**Abbildung 68:** Molekülstruktur der Verbindung **22-OTf** im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Gegenion und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): W1-C1 2.040(2), W1-C2 2.048(3), C1-C2 1.378(3), C1-S1 1.682(2), C2-S2 1.673(3), W1-N1 2.223(2), W1-N3 2.200(2), W1-N5 2.229(2), W1-C3 1.993(2), W1-C4 2.014(2), Ru1-S1 2.3993(8), Ru1-S2 2.3880(6), Ru1-N7 2.054(2), Ru1-N8 2.055(2), Ru1-N9 2.068(2), Ru1-N10 2.079(2), S1-C1-C2 120.6(2), C1-C2-S2 128.7(2), C3-W1-C4 89.60(9), C1-S1-Ru1 102.75(7), C2-S2-Ru1 99.95(7), S1-Ru1-S2 86.65(2), N8-Ru1-N10 170.78(7), Ebenenwinkel W1-S1-S2/Ru1-S1-S2  $11.9^\circ$

Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden C-C-S-Winkel signifikant ( $120.6(2)^\circ/128.7(2)^\circ$ ), ebenso die C-S-Ru-Winkel ( $102.75(7)^\circ/99.95(7)^\circ$ ). Diese Unterschiede können über sterische Einflüsse der Liganden am Wolfram aber auch über die mesomeren Grenzformeln in Schema 27 erklärt werden, die für vergleichbare Komplexe (Abbildung 76) diskutiert wurde.<sup>[21]</sup> Anders als dort beschrieben, konnte für **22-OTf** kein signifikanter Unterschied der C-S-Bindungslängen festgestellt werden. Dafür besteht ein signifikanter Unterschied der Ru-S-Bindungen, wobei die kürzere Ru-S-Bindung zum stärker abgewinkelten Schwefeldonor gehört.

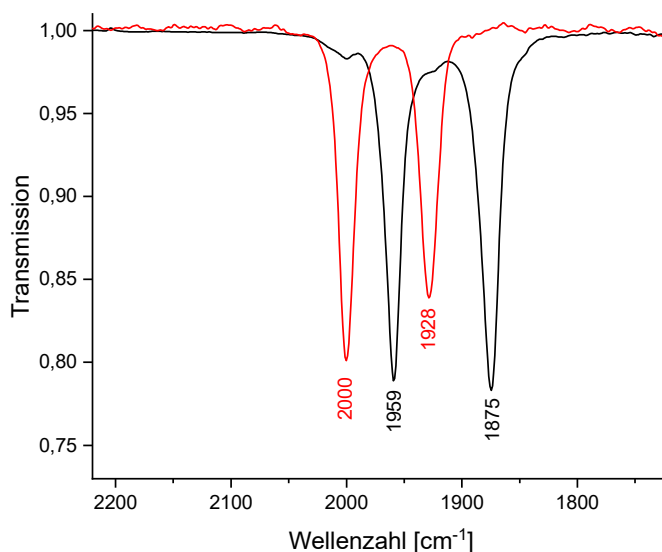


**Schema 27:** Mesomere Grenzformeln für **22-OTf**

Die Betrachtung der Struktur entlang der Schwefel-Schwefel-Achse (Abbildung 68 rechts) zeigt weitere Besonderheiten. So ist die W-acdt-Ru-Brücke nicht planar sondern bei den Schwefel-Donoren um  $11.9^\circ$  abgewinkelt. Auch sind die bpy-Liganden infolge ihrer Bisswinkel signifikant von Wolfram weg gebogen – der Winkel der beiden *trans* zu einander stehenden Stickstoff-Zentren N8 und N10 am Ruthenium beträgt nur  $170.8^\circ$ .

In der statischen Molekülstruktur von **22**<sup>+</sup> sind beide Metallzentren chiral. Die oktaedrische Koordinationsumgebung am Ruthenium mit den drei zweizähligen Chelatliganden führt zur Ausbildung von  $\Lambda/\Delta$ -Isomeren. In der Elementarzelle liegt das in Abbildung 68 dargestellte  $\Lambda$ -Isomer gemeinsam mit der  $\Delta$ -Form vor. Die Ausrichtung der Liganden am Wolfram zueinander resultiert in einem weiteren chiralen Zentrum, solange CO<sub>||</sub> und CO<sub>⊥</sub> unterscheidbar sind. Durch Rotation des Alkins am Wolfram um 90° könnte es in Lösung zu einer Angleichung der Carbonylliganden kommen. Das chirale Zentrum am Ruthenium bliebe aber auch von einer Rotation um 180° unbeeinflusst. Die Position der CO-Liganden, von denen einer in der W-acdt-Ebene liegt, während der andere senkrecht dazu steht, führt zu einem Bruch der Symmetrie, die die signifikant verschiedenen Intensitäten der Carbonylbanden (Abbildung 69) erklären könnte. Für symmetrische Dicarbonylkomplexe ist ein solches Spektrum Indikator für einen Winkel unter 90° zwischen den Carbonylliganden.<sup>[99], S. 283 ff.</sup> Eine solche Geometrie ist zumindest im Festkörper nicht zu beobachten (89.60(9)°, s. Abbildung 68 rechts, vgl. Tabelle 2).

Bei der Darstellung von **22**-OTf aus NBu<sub>4</sub>-**11** war eine Verschiebung der CO-Valenzbanden um 41 cm<sup>-1</sup> bzw. 53 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen zu beobachten (Abbildung 69), was einer Erhöhung der CO-Kraftkonstante um 69 N/m entspricht. Die Elektronendichte der terminalen Thiolatgruppen, die in NBu<sub>4</sub>-**11** durch mesomere Effekte deutlich zum Wolfram verschoben ist (vgl. Schema 14), ist nun Teil der koordinativen Bindung zum Ruthenium. Daran zeigt sich die elektronische Flexibilität des Brückenliganden.



**Abbildung 69:** IR-Verfolgung der Umsetzung von NBu<sub>4</sub>-**11** (schwarz) zu **22**-OTf (rot) in Dichlormethan

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 70) sind aufgrund des chiralen Rutheniumzentrums neun sich teilweise überlagernden Signalen für die diastereotopen Methylgruppen des Tp\*-Liganden zu beobachten, ähnlich wie bei den bereits diskutierten C<sub>5</sub>-symmetrischen Monocarbonylkomplexen (etwa **17**, Abbildung 50). Es fällt allerdings auf, dass die beiden bpy-Liganden chemisch äquivalent erscheinen. Ein einzelner dieser Liganden sollte acht <sup>1</sup>H-Signale aufweisen, da *trans*-S- und *trans*-N-Pyridin chemisch nicht äquivalent sind. Zusätzlich wäre aber zu erwarten, dass die beiden bpy-Liganden durch ihre unterschiedliche Stellung zu den Liganden am Wolfram ebenfalls nicht äquivalent sind.

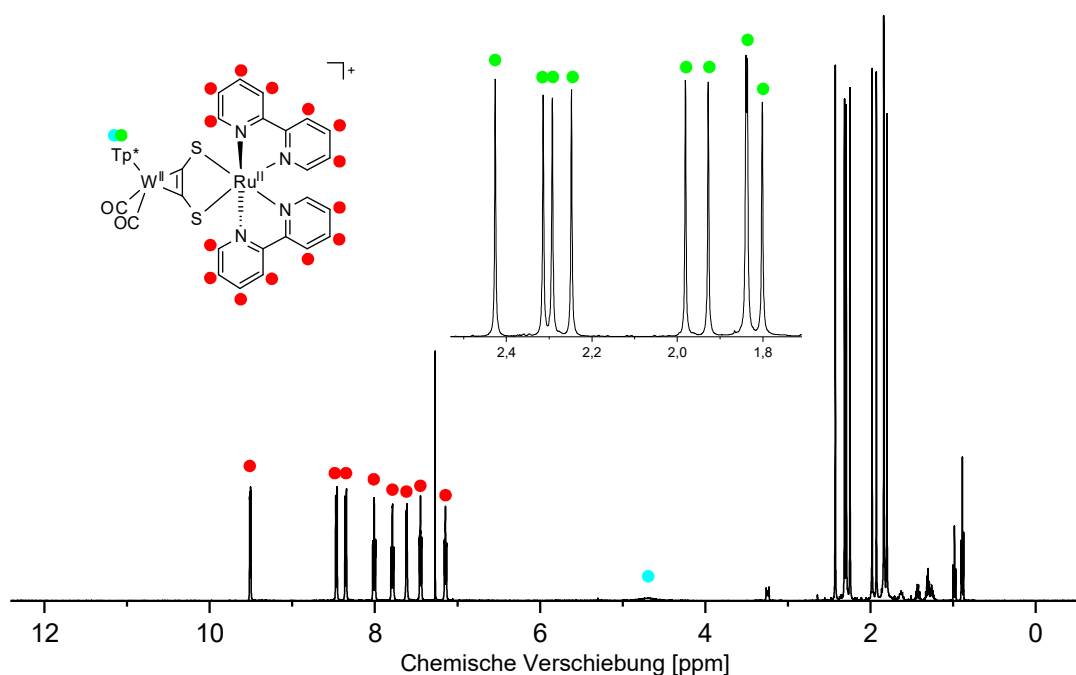


Abbildung 70:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von 22-(OTf) in  $\text{CDCl}_3$

Diese Beobachtung kann mittels temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen erklärt werden (Abbildung 71). Bei tiefen Temperaturen spalten sich die Signale im Tieffeld tatsächlich auf und 16 unterschiedlich bpy-Protonen können beobachtet werden. Oberhalb der Koaleszenz ist die Alkinrotation am Wolfram zu schnell, um beide bpy-Liganden NMR-spektroskopisch zu unterscheiden. Bei den Signalen des  $\text{Tp}^*$ -Liganden ist keine solche Aufspaltung zu beobachten, lediglich eine Verschiebung der Signale gegeneinander, wie sie unabhängig von dynamischen Prozessen vorkommt.<sup>[141]</sup> Die Ausrichtung des Alkins zu den beiden Carbonylliganden ist im Gegensatz zur beobachteten  $180^\circ$ -Drehung zu schnell, um hier beobachtet zu werden.

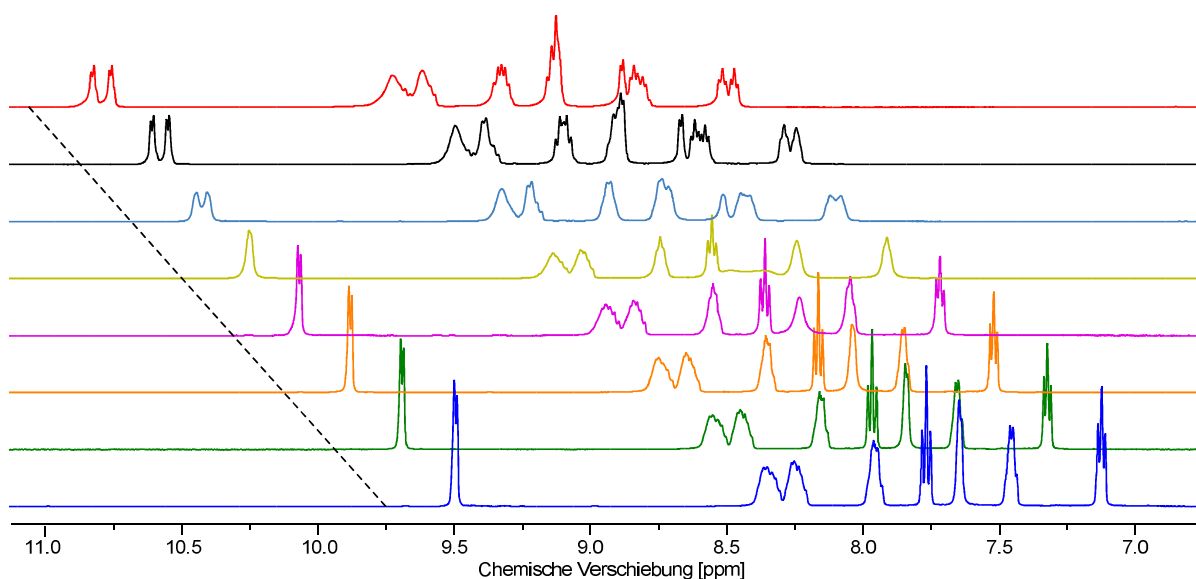
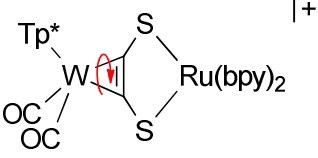
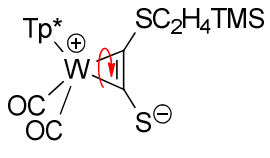


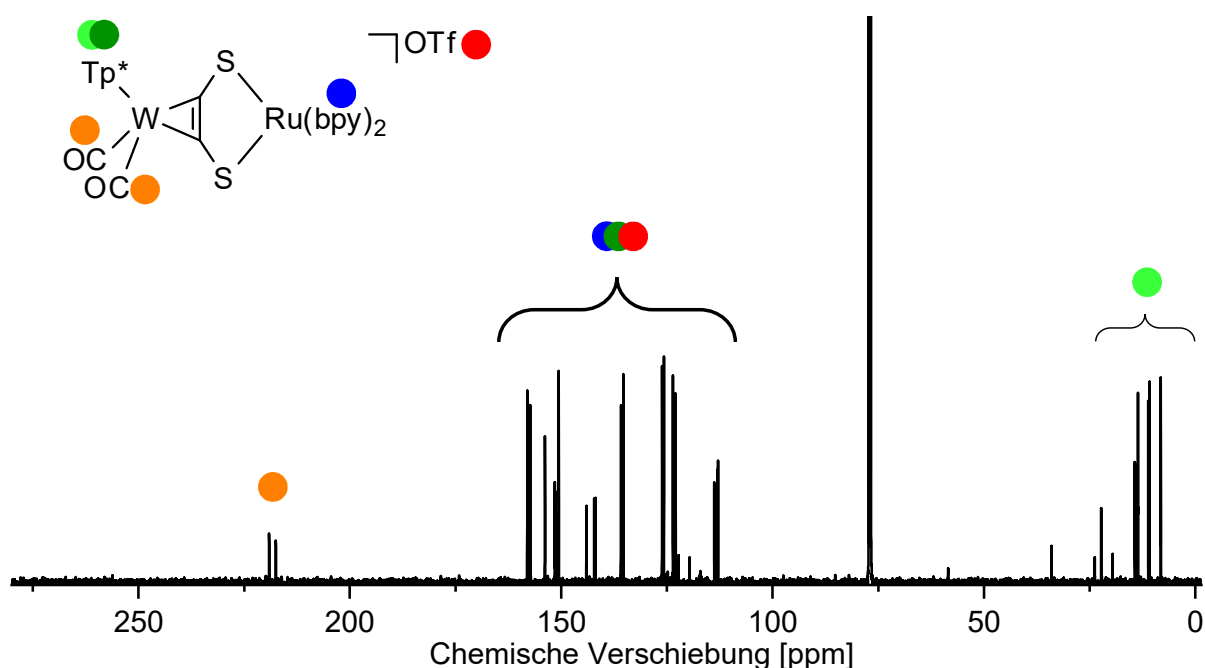
Abbildung 71: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 22-(OTf) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Temperatur von oben nach unten:  $-80^\circ\text{C}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$

Die Linienformanalyse anhand des Signals bei 9.5 ppm (Abbildung 71) ergibt eine Rotationsbarriere von 46.5 kJ/mol, die deutlich niedriger ausfällt, als für den einfach geschützten Komplex **9** (Tabelle 2). Zwischen beiden Komplexen besteht nur ein geringer Unterschied in der Lage der CO-Valenzbanden. Die elektronische Situation am Wolfram und damit die Wolfram-Alkin-Bindung sollten also ähnlich sein. Die S-Donoren sind durch die Koordination des Rutheniums in **22-OTf** deutlich stärker abgewinkelt (größerer *bend-back*-Winkel). Deshalb ist anzunehmen, dass der geringere sterische Anspruch, der auch auf die Abspaltung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS-Schutzgruppe zurückgeführt werden kann, Ursache für die leichtere Rotation ist.

**Tabelle 2: Vergleich 22-OTf und 9 in Hinblick auf die Rotation des Alkinliganden am Wolfram**

	 <b>22<sup>+</sup></b>	 <b>9</b>
$\Delta G^{\ddagger\circ}$	46.5 kJ/mol	57.2 kJ/mol
S-Alkin-Winkel	120.6(2)/128.7(2)°	132.6(2)/146.4(2)°
$\tilde{\nu}_{CO}$	2000/1928 cm <sup>-1</sup>	1996/1918 cm <sup>-1</sup>
$k_{CO}$	1556 N/m	1549 N/m

Die Rotation des Alkins am Wolfram sollte bei weiteren verbrückten Komplexen berücksichtigt werden. Eine NMR-spektroskopisch Untersuchung dieser Dynamik setzt dabei geeignete NMR-aktive Kerne in den Liganden des über die Schwefeldonoren gebunden Metalls voraus, deren Umgebung sich bei der Rotation verändert.



**Abbildung 72: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125.8 MHz) von 22-OTf in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur**

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum hat die Rotation des Alkins am Wolfram Auswirkungen auf die Signale verschiedener Liganden. Bei Raumtemperatur (Abbildung 72) sind keine Signale für das Alkin zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwei Signale bei 272 ppm und 259 ppm (Abbildung 73). Diese weit ins Tieffeld verschobenen Signale sind bei Raumtemperatur stark verbreitert und daher nicht vom Rauschen zu unterscheiden. Darüber hinaus ist bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Aufspaltung der Signale der bpy-Liganden in Analogie zum temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abbildung 71) zu beobachten. Bei Raumtemperatur sind diese Signale, anders als die des Alkins, deutlich oberhalb der Koaleszenz, was auf den geringeren Unterschied der chemischen Verschiebung zurückzuführen ist.

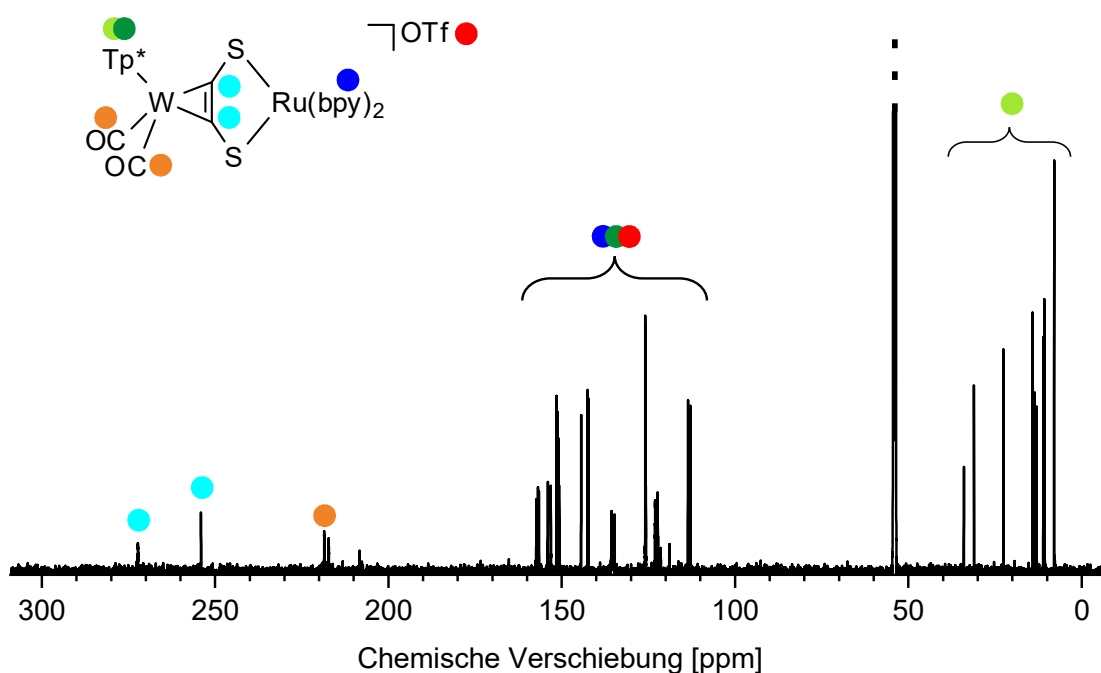
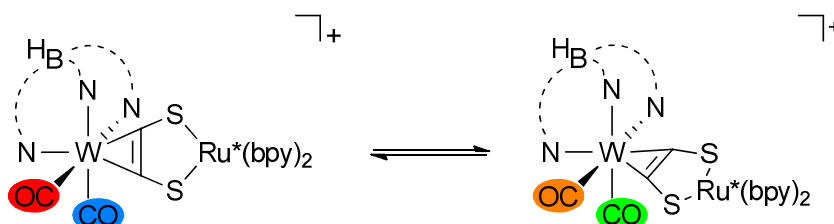
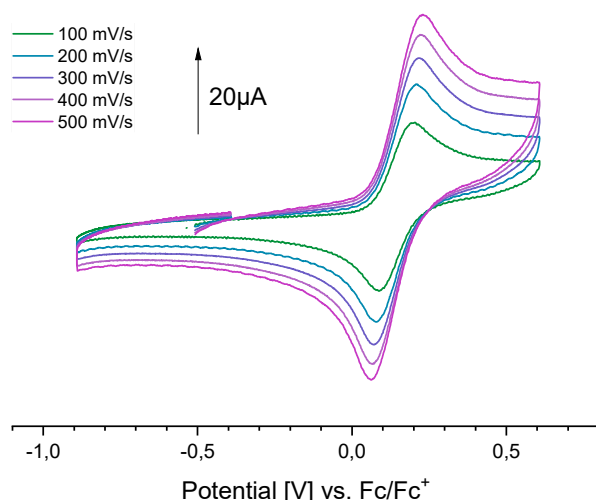


Abbildung 73:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125.8 MHz) von 22-OTf in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Signale der CO-Liganden verändern sich durch die Temperaturänderung kaum. Lediglich eine leichte Verbreiterung ist zu beobachten. Möglicherweise ist diese auf die oben erwähnte  $90^{\circ}$ -Rotation des Alkins zurückzuführen. Durch das chirale Zentrum am Ruthenium bleiben die CO-Liganden oberhalb der Koaleszenz unterscheidbar. Eine hinreichende Verlangsamung der Rotation um  $90^{\circ}$  würde zwei Rotationsisomere spektroskopisch unterscheidbar machen und in einem Spektrum mit vier CO-Signalen resultieren (Schema 28).



Schema 28: Rotation des Alkins am Wolfram in 22-OTf um  $90^{\circ}$ . Oberhalb der Koaleszenz kommt es deshalb zu einer Angleichung der CO-Liganden (rot und orange, blau und grün), die diastereotopen CO-Liganden bleiben hingegen unterscheidbar



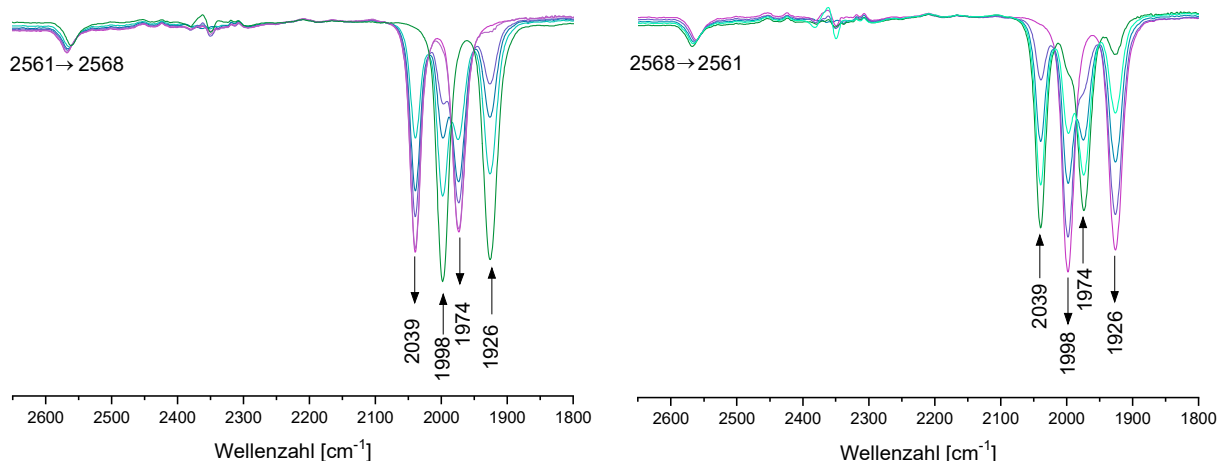
**Abbildung 74:** CV-Messung von **22-OTf** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in DCM (AE: C; GE: Pt, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>, LM: 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), chemisch reversible Oxidation bei 142 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>

Der Komplex zeigt im CV-Experiment eine chemisch reversible Oxidation bei 142 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> (Abbildung 74). Einkernige Ru(II)(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Komplexe (L<sub>2</sub> ≜ zwei einzähnige oder ein zweizähnig chelatisierender Ligand) werden typischerweise ohne direkte Beteiligung der Liganden am Ruthenium oxidiert. Das Potential variiert dabei in Abhängigkeit der Donor- und Akzeptoreigenschaften der Liganden. Die so gebildeten Ru(III)-Komplexe sind stabil gegen Ligandenaustausch.<sup>[131]</sup> Sollte die Oxidation von **22**<sup>+</sup> also Ruthenium-zentriert ablaufen, ist das von Vorteil für die Isolierung und Charakterisierung des Produkts.

**Tabelle 3:** Redoxpotentiale für verschiedene Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplexe. Umrechnung der Potentiale nach PAVLISHCHUCK und ADDISON<sup>[142]</sup>

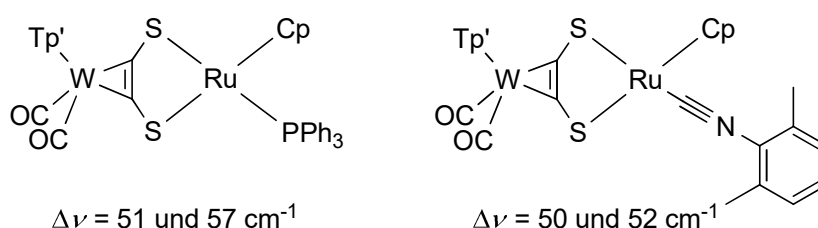
Komplex	E <sub>1/2</sub> [V] vs. Fc/Fc <sup>+</sup>	Quelle
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	+1.5	[131]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	+1.04	[136]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	+0.17	[136]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	+0.03	[131]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> )]	-0.3	[143]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (SPh) <sub>2</sub> ]	-0.53	[144]
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (SEt) <sub>2</sub> ]	-0.72	[144]

Das Standardelektrodenpotential für die Oxidation von Ru(II)-Komplexen der Form Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> ist stark abhängig von den Eigenschaften der Liganden L (Tabelle 3). Für den Dichloridokomplex wird ein Potential vom +0.03 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> berichtet, für den Akzeptorliganden Carbonyl der deutlich höhere Wert von +1.5 V.<sup>[131]</sup> Für Komplexe, bei denen L<sub>2</sub> einen Dithioliganden darstellt, variieren die Werte ebenfalls abhängig von den Eigenschaften der Schwefel-Donoren – von Potentialen um +1.1 V für Thioether<sup>[136]</sup> über -0.3 V für Dithiolen-<sup>[143]</sup> bis etwa -0.6 V für Bis-Thiolat-Komplexe<sup>[144]</sup>. Hier variiert neben der Donorstärke der Schwefelzentren auch die Ladung des resultierenden Komplexes. Das Standardelektrodenpotential von **22-OTf** ist daher gut vergleichbar mit dem entsprechender Dithiocarbamatkomplexe, für die Werte um 0.17 V angegeben sind.<sup>[136]</sup> Das Potential passt insofern zu einer Ruthenium-zentrierten Oxidation ohne unmittelbar Beteiligung des Wolframs.



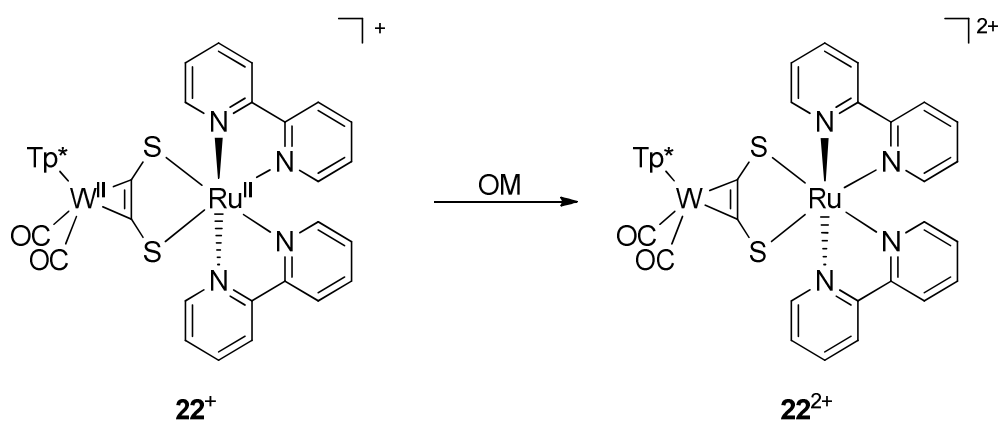
**Abbildung 75: SEC von 22-(OTf) in 1,2-Dichlorethan, Oxidation (links) bei 400 mV vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, anschließend Reduktion (rechts)**

Einen tieferen Einblick lieferte die spektroelektrochemische IR-Messung (SEC). **22-OTf** wird bei 400 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> quantitativ anodisch oxidiert (Abbildung 75), wobei die Carbonylbanden eine Verschiebung um 43 cm<sup>-1</sup> bzw. 48 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen erfahren. Das ist ein weiteres Indiz in der Frage, wo die Oxidation stattfindet. So wurden für ähnliche Wolfram-Ruthenium-Komplexe (Abbildung 76) bei der Oxidation eine Verschiebung zu höherer Wellenzahl um 50 cm<sup>-1</sup> bis 57 cm<sup>-1</sup> beobachtet, was als eine primär Ruthenium-zentrierte aber signifikant delokalisierte Oxidation gewertet wurde.<sup>[24]</sup>



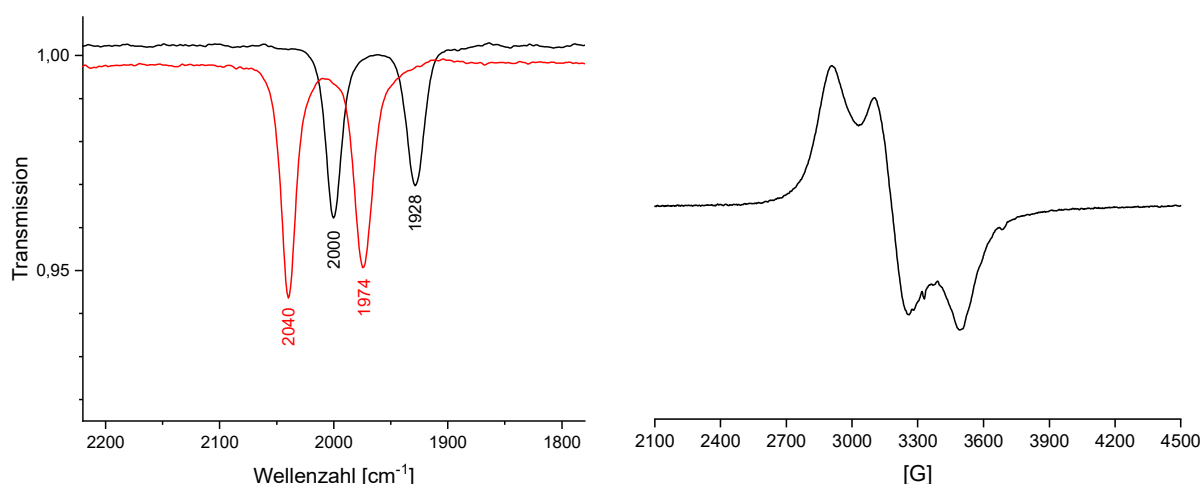
**Abbildung 76: Acetylendithiolat-verbrückte Komplexe nach SEIDEL und die Verschiebungen der CO-Valenzbanden, die infolge einer 1-Elektronen-Oxidation beobachtet wurden<sup>[24]</sup>**

Bei einem anderen vergleichbaren Komplex sind ein W(II) und ein Ru(II)-Zentrum über ein S,P-substituiertes Alkin verbrückt. Je nach Stellung des asymmetrisch substituierten Alkins am Wolfram führte die erste Oxidation zu einer W<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>- oder einer W<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Spezies. Für die Oxidation des Wolframs wurde eine Verschiebung zu höherer Wellenzahl um 166 cm<sup>-1</sup> und für die des Rutheniums eine um 33 cm<sup>-1</sup> berichtet.<sup>[107]</sup> Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich um einen Monocarbonylkomplex der Form [TpW(CO)L(Alkin)] handelt, bei denen – insbesondere wenn L kein  $\pi$ -Akzeptor-Ligand ist – die Verschiebung der CO-Valenzbande deutlich stärker ausfällt.<sup>[102]</sup> Bei den analogen Dicarbonylkomplexen wird die für Rückbindungen verfügbare Elektronendichte zwischen den Liganden aufgeteilt. Die W<sup>II</sup>/W<sup>I</sup>-Reduktion von **4**-PF<sub>6</sub> zu **6** etwa führt zu einer Verschiebung um 105 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 25). Der hier beobachtete Shift deutet deshalb darauf hin, dass die Oxidation aus einem primär am Ruthenium lokalisierten Orbital erfolgt, wobei eine Delokalisation über das Acetylendithiolat zum Wolfram offensichtlich ist.



**Schema 29: Stöchiometrische Oxidation von 22-OTf mit  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{OTf}$  oder  $\text{AcFcBF}_4$  (OM)**

Die oxidierte Spezies kann anschließend wieder reduziert werden und die Spektren zeigen jeweils isosbestisches Verhalten für die CO-Valenzbanden. Beides spricht für die Stabilität der oxidierten Spezies, womit eine stöchiometrische Oxidation mit anschließender Isolierung des Produkts lohnenswert sein sollte. Tatsächlich konnte **22**-OTf sowohl mit  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{OTf}$  als auch mit  $\text{AcFcBF}_4$  quantitativ oxidiert werden (Schema 29). Das IR-Spektrum (Abbildung 77 links) zeigt dabei die gleichen Banden wie die SEC.



**Abbildung 77 links: IR-Spektrum der Oxidation von  $22^{+}$  (schwarz) zu  $22^{2+}$  (rot) mit  $\text{AcFcBF}_4$  in Dichlormethan; rechts: EPR-Spektrum von  $22\text{-(OTf)}_2$  in DCM bei 100 K, g-Werte: 2.29, 2.10 und 1.91**

Vom Oxidationsprodukt  $22^{2+}$  wurde ein X-Band EPR-Spektrum in gefrorener Dichlormethan-Lösung aufgenommen (Abbildung 77 rechts). Das rhombische Spektrum zeigt g-Werte von 2.29, 2.10 und 1.91. Das ungepaarte Elektron zeigt damit eine relativ hohe g-Wert-Anisotropie im Vergleich mit literaturbekannten  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}_2]$ -Komplexen<sup>[145]</sup>, was auf einen deutlichen Metallcharakter hindeutet. Jedoch sind in Dichlormethan weder die Hyperfeinkopplung zu den Metallkernen noch die Superhyperfeinkopplung zu den Stickstoffdonoren der Liganden aufgelöst. Diese Beobachtungen lassen sich über die berechnete Spindichteverteilung (Abbildung 78 links) erklären. Demnach befindet sich das ungepaarte Elektron primär am Ruthenium. Neben einer Delokalisation in den Liganden ist signifikante Spindichte an Wolfram zu erkennen. Das erklärt den ausgeprägten Metallcharakter und die für eine Ru-Oxidation starke Verschiebung der CO-Banden am Wolfram.



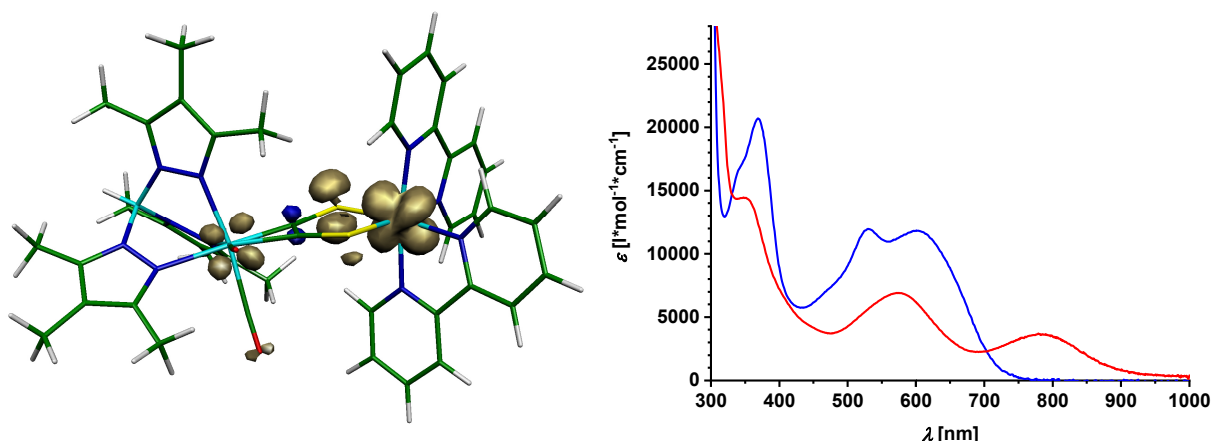


Abbildung 78 links: Berechnete Spindichtevertellung von  $22^{2+}$  auf der Basis der optimierten Geometrie (BP86-Funktional, def2-TZVP-Basissatz, ECPs für W und Ru), berechnet mit PBE0-Funktional als globale  $\alpha/\beta$ -Differenz-Spindichte; rechts: UV/VIS-Spektren von 22-OTf (blau) und 22-(OTf)<sub>2</sub> (rot) in Dichlormethan

Auch das UV/VIS-Spektrum veränderte sich in Folge der Oxidation deutlich (Abbildung 78 rechts). Auffällig ist im Vergleich mit  $22^+$  die Bande bei 782 nm, gerade an der Grenze des sichtbaren Bereichs. Diese Bande kann dem Intervallenz-Übergang in das hauptsächlich am Ruthenium lokalisierte SOMO zugeordnet werden, der bereits für einen der in Abbildung 76 gezeigten Komplexen diskutiert wurde.<sup>[21]</sup>

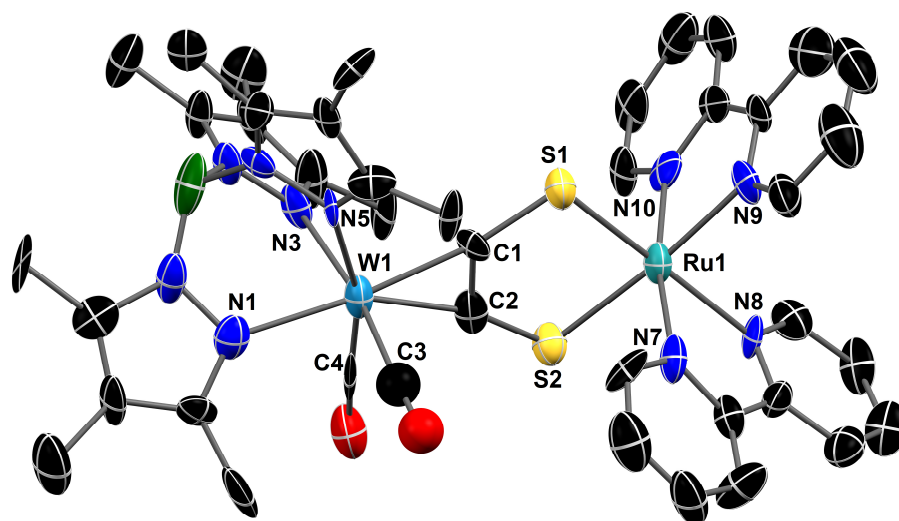


Abbildung 79: : Molekülstruktur der Verbindung 22 mit OTf und  $\text{BF}_4^-$  als Gegenionen (teilweise gelöst) im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Partielle Besetzung des OTf und des  $\text{BF}_4^-$  und größere Mengen fehlgeordneten Lösungsmittels resultieren in erheblicher Restelektronendichte, die aufgrund der Auflösung ( $2\theta \approx 43^\circ$ ) nicht mittels SQUEEZE herausgerechnet werden konnte. Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): W1-C1 2.031, W1-C2 2.053, C1-C2 1.391, C1-S1 1.689, C2-S2 1.682, Ru1-S1 2.307, Ru1-S2 2.373, S1-C1-C2 122.1, S2-C2-C1 126.4, Ru1-S1-C1 102.2, Ru1-S2-C2 98.8, S1-Ru1-S2 89.2, Ebenenwinkel W1-S1-S2/Ru1-S1-S2  $11.9^\circ$

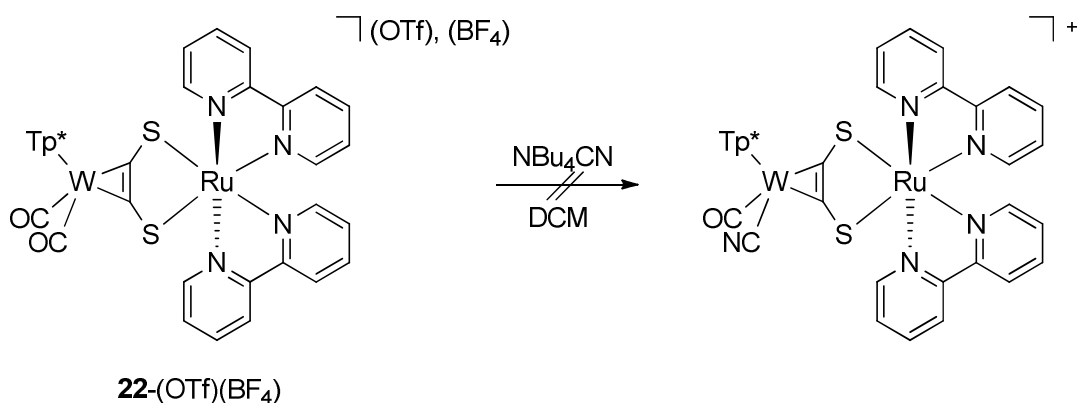
Von  $22-(\text{BF}_4)(\text{OTf})$  konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Molekülstruktur (Abbildung 79) zeigt im Vergleich mit  $22-(\text{OTf})$  (Abbildung 68) trotz erheblicher Restelektronendichte durch Fehlordnung von Lösungsmittelmolekülen und partielle Besetzung mit den Anionen eine Verkürzung der Ru1-S1-Bindung von 2.3993(8) Å auf 2.3074 Å. Diese Verkürzung korreliert mit DFT-optimierte Strukturen für  $22^+$  und  $22^{2+}$  (Tabelle 4). Das gleiche gilt für die Vergrößerung des S1-Ru1-S2-Winkels und den zunehmenden Unterschied der W-Alkin-Bindungs-

längen infolge der Oxidation. Das zeigt passend zur diskutierten Spektroskopie den Einfluss der Oxidation auf das gesamte W-acdt-Ru-System.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von  $22^+$  und  $22^{2+}$  aus den gemessenen Molekülstrukturen (Abbildung 68 und Abbildung 79) und DFT-Rechnungen. (BP86-Funktional, def2-TZVP-Basissatz und ECPs für W und Ru)

	$22^+$		$22^{2+}$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
<b>W1-C1</b>	2.040(2)	2.0545	2.0310	2.0559
<b>W1-C2</b>	2.048(3)	2.0651	2.0533	2.0772
<b>C1-C2</b>	1.378(3)	1.3780	1.3906	1.3754
<b>C1-S1</b>	1.682(2)	1.6863	1.6888	1.6927
<b>C2-S2</b>	1.673(3)	1.6791	1.6817	1.6790
<b>Ru1-S1</b>	2.3993(8)	2.3943	2.3074	2.3203
<b>Ru1-S2</b>	2.3880(6)	2.4003	2.3725	2.3910
<b>S1-C1-C2</b>	120.6(2)	122.62	122.05	121.58
<b>C1-C2-S2</b>	128.7(2)	128.29	126.37	127.80
<b>S1-Ru1-S2</b>	86.65(2)	87.98	89.18	88.70
<b>Ru1-S1-S2-C2</b>	169.10(9)	166.93	168.11	168.93

Die CO-Valenzbanden von  $22^{2+}$  liegen mit  $2040\text{ cm}^{-1}$  und  $1974\text{ cm}^{-1}$  nicht weit unter denen der kationischen Alkinkomplexe **4**-PF<sub>6</sub> ( $2050/1974\text{ cm}^{-1}$ ) und **5**-PF<sub>6</sub> ( $2049/1975\text{ cm}^{-1}$ ), bei denen der Austausch eines der Carbonylliganden realisiert werden konnte. Der entsprechende Ligandenaustausch an  $22^{2+}$  würde einen zweikernigen Komplex mit Cyanid zugänglich machen und damit die Schutzgruppenprobleme aus Kapitel 2.2 umgehen. Eine Umsetzung des mit Acetylferrocenium oxidierten  $22^+$  mit Tetrabutylammoniumcyanid führte allerdings zu keiner entsprechenden Veränderung der CO-Valenzbanden (Schema 30).

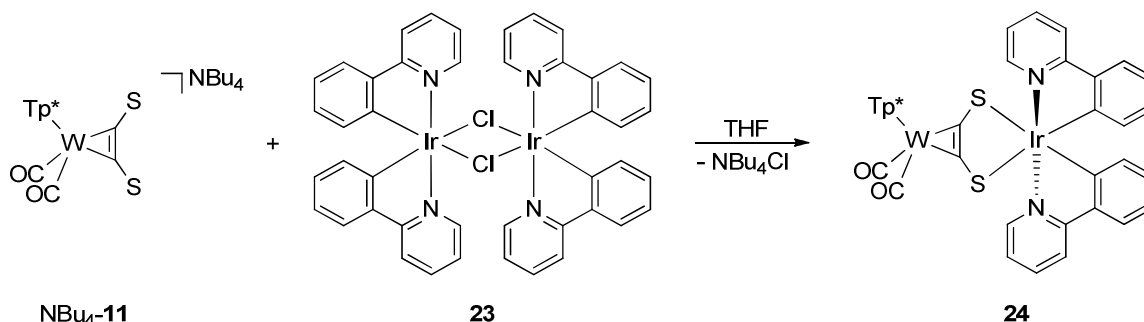


**Schema 30:** Versuchter Ligandenaustausch an  $22^{2+}$

### 2.3.2 Iridium (III)-bis(2-phenylpyridin)

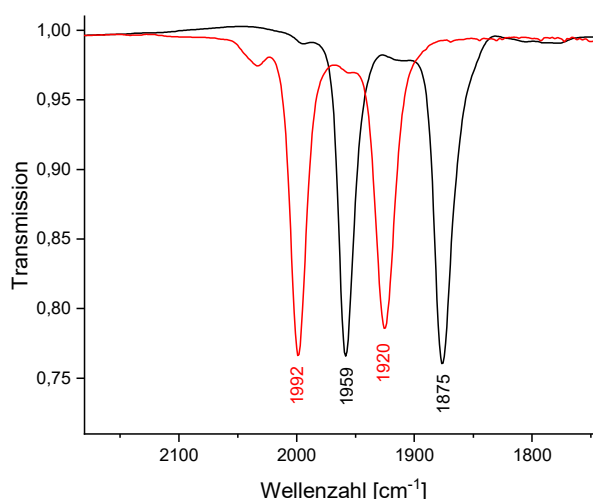
Ein weiterer zweikerniger Komplex konnte durch den Austausch der Ru(bpy)<sub>2</sub>-Einheit durch den Ir(ppy)<sub>2</sub>-Baustein erhalten werden. 2-Phenylpyridin (ppy) fungiert hier als zyklometallisierendes

Analogon zu bpy. Iridium(III)-Komplexe mit ppy-Liganden werden in Analogie zu Ruthenium(II) mit bpy häufig im Kontext photophysikalischer Studien verwendet.<sup>[146]</sup>



**Schema 31: Darstellung des verbrückten Komplexes 24 aus dem Acetylendithiolatkomplex NBu<sub>4</sub>-11**

Die Umsetzung mit dem literaturbekannten Iridiumprecursor **23** (Schema 31) lief verglichen mit der Bildung des Ru(II)-Komplexes **22**-OTf deutlich schneller ab. Bereits nach einer Stunde zeigten die CO-Valenzbanden vollständigen Umsatz an (Abbildung 80). Die CO-Banden des Komplexes **24** sind im Vergleich mit **22**-OTf um 8 cm<sup>-1</sup> zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Trotz der unterschiedlichen Ladung der Komplexe ist die elektronische Situation am Wolfram ähnlich.



**Abbildung 80: IR-Verfolgung der Umsetzung von NBu<sub>4</sub>-11 (schwarz) zu 24 (rot) in THF**

Aus dem intensiv roten, luftstabilen Produkt konnten Einkristalle gewonnen werden. Deren Untersuchung bestätigte die Bildung des angestrebten Neutralkomplexes **24** (Abbildung 81). Die geringere Symmetrie von ppy verglichen mit bpy ermöglicht zusätzlich zur  $\Lambda/\Delta$ -Isomerie (beide Enantiomere kristallisieren gemeinsam) die Bildung von geometrischen Isomeren am Iridium. Von **24** wurde aber nur die Spezies beobachtet, bei der die Pyridin-N-Zentren in *trans*-Stellung zueinander stehen. Im Vergleich zum einkernigen Acetylendithiolat-Komplex NBu<sub>4</sub>-11 sind eine Verlängerung der C-C-Alkinbindung von 1.281(7) Å auf 1.371(8) Å und eine Verkürzung einer der W-C-Bindungen von 2.125(4) Å auf 2.037(7) Å zu beobachten. Durch die Chelatisierung des Iridiums kommt es zu einer Verkleinerung der C-C-S-Winkel von 140.4(3)° und 144.3(3)° auf 130.1(5)° und 122.8(5)°. So entsteht ein Fünfring aus Acetylendithiolat und Iridium. Dessen Innenwinkelsumme liegt mit 538.5° signifikant unter der theoretischen Innenwinkelsumme eines planaren Fünfrings von 540°. Tatsächlich ist die Brücke bei den Schwefeldonoren um etwa 12° abgewinkelt (Abbildung 81 rechts). Der Bisswinkel des Dithiolats ist signifikant kleiner und die Schwefel-Metall-Bindungen signifikant länger als in **22**-OTf.

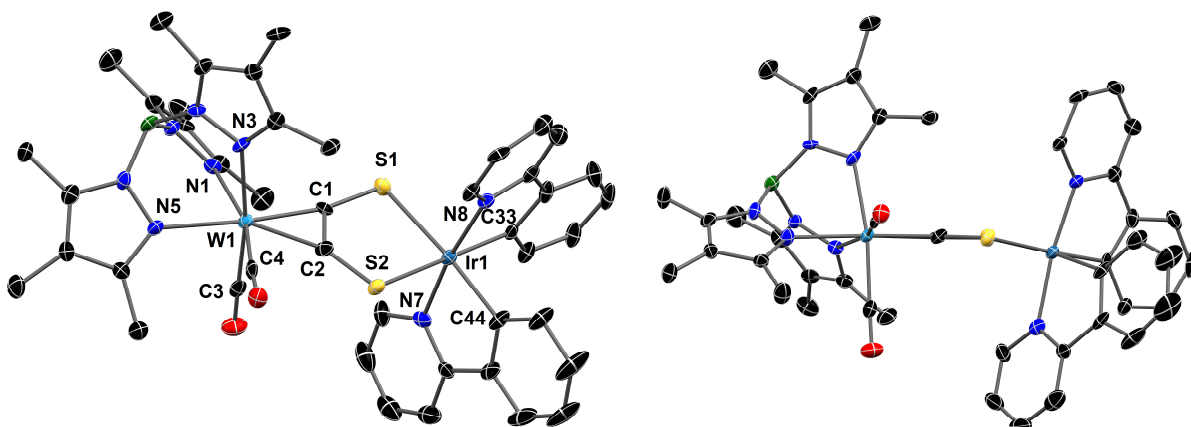


Abbildung 81: Molekülstruktur der Verbindung **24** im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.053(7), W1-C2 2.037(7), C1-C2 1.371(8), C1-S1 1.679(7), C2-S2 1.681(5), W1-N1 2.196(5), W1-N3 2.228(5), W1-N5 2.239(5), W1-C3 1.998(6), W1-C4 2.011(7), Ir1-S1 2.479(2), Ir1-S2 2.446(2), Ir1-N7 2.067(5), Ir1-N8 2.040(5), Ir1-C33 2.012(6), Ir1-C44 2.023(7), S1-C1-C2 122.8(5), C1-C2-S2 130.1(5), S1-Ir1-S2 86.20(5), C1-S1-Ir1 98.7(2), C2S2Ir1 100.7(2), N7-Ir1-N8 172.4(2), Ir1-S1-S2-C2 168.6(3), Ir1-S2-S1-W1 167.93(6), Ebenenwinkel W1-S1-S2/Ir1-S1-S2 12.1°

Die Chiralität von **24** zeigt sich auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 82). Anders als in den einkernigen Dicarbonylkomplexen sind die *trans*-CO-ständigen Pyrazolringe nicht äquivalent, weshalb neun Signale für die Methylgruppen im Tp\*-Liganden zu unterscheiden sind. Noch deutlicher als in **22-OTf** ist hier die Äquivalenz der beiden ppy-Liganden bei Raumtemperatur zu erkennen.

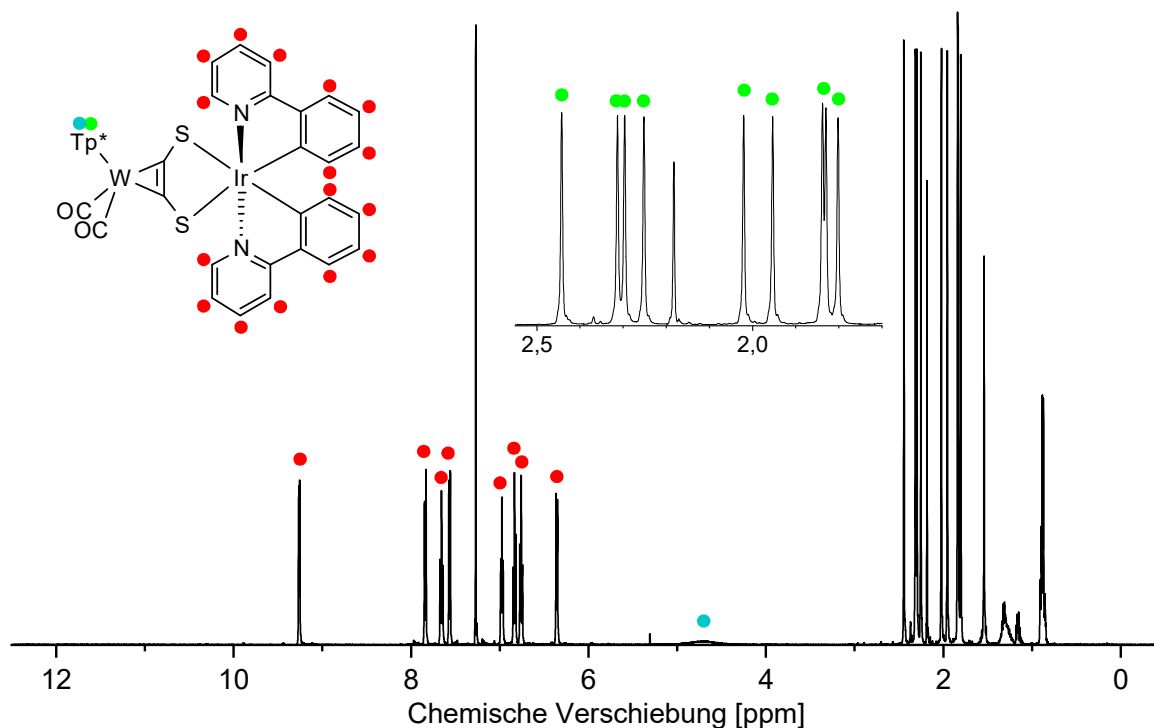
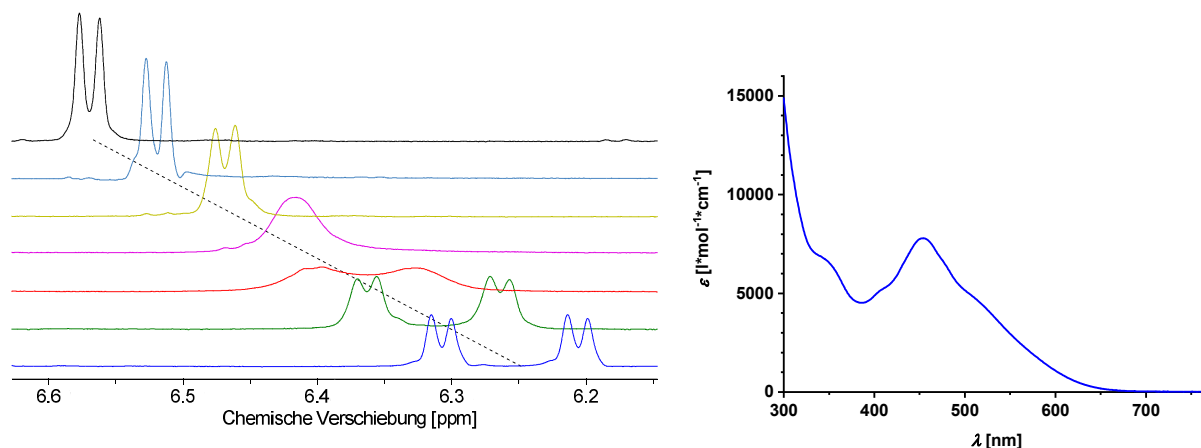


Abbildung 82:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **24** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur. Hervorgehoben sind die acht Signale der ppy-Liganden (rot), die neun Signale der Methylgruppen am Tp\* (grün) und das verbreiterte Singulett des hydridischen Wasserstoffs am Bor (blau)

Die Signale für die acht unterscheidbaren  $^1\text{H}$ -Kerne am ppy spalten unterhalb von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  jeweils in zwei auf (Abbildung 83 links), wenn die Alkinrotation soweit verlangsamt wird, dass beide ppy-Liganden auf der NMR-Zeitskala unterschieden werden können. Aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnte mittels Linienformanalyse und Eyring-Plot eine Rotationsbarriere von  $48.8\text{ kJ/mol}$  ermittelt werden. Dieser Wert lag geringfügig über den  $46.5\text{ kJ/mol}$  für **22-OTf**, was die elektronische und sterische Ähnlichkeit der Komplexe weiter belegt.



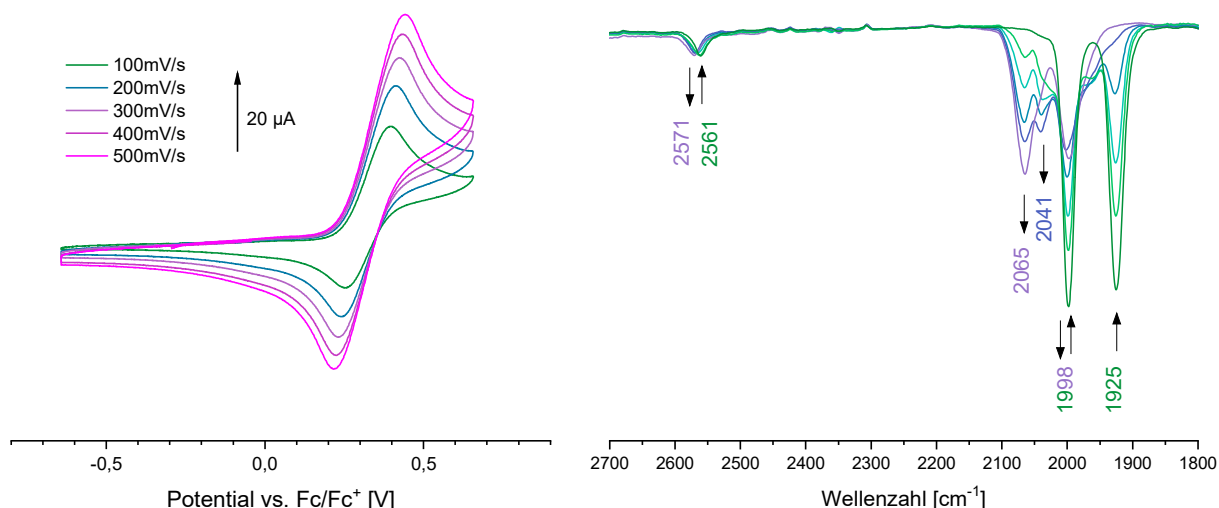
**Abbildung 83, links:** Ausschnitt der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz) von **24** in  $\text{CDCl}_3$ . Temperatur von oben nach unten:  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ; **rechts:** UV/VIS-Spektrum von **24** ( $454\text{ nm}$ ) in Dichlormethan

Im UV/VIS-Spektrum zeigt **24** ebenso wie **22-OTf** mehrere Absorptionsbanden (Abbildung 83 rechts). Hier kommt es allerdings zu einer erkennbaren Überlagerung von Banden im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei  $454\text{ nm}$ , was der intensiv roten Farbe des Komplexes entspricht. Die einkernigen Wolfram-Alkin-Komplexe (Kapitel 2.1 und 2.2) weisen ebenfalls intensive Absorptionsbanden ( $\epsilon \approx 10^4\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) auf. Diese konnten einem *charge-transfer*-Übergang von den Schwefelsubstituenten am Alkin auf das Wolfram zugeordnet werden und treten zwischen  $440\text{ nm}$  und  $290\text{ nm}$  auf. Die Wolfram-zentrierten Übergänge bei höheren Wellenlängen sind deutlich weniger intensiv ( $\epsilon \approx 300\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabelle 5: UV/VIS-spektroskopische Absorptionsmaxima von zwei Iridium(III)-(ppy) $_2$ -Komplexen mit bdt-Liganden nach Yip<sup>[147]</sup>**

$\lambda\text{ [nm]}$	$\epsilon\text{ [10}^3\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]}$	$\lambda\text{ [nm]}$	$\epsilon\text{ [10}^3\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]}$
445	1.87	370	4.57
381	7.35	295	17.89
300	32.38	262	36.37

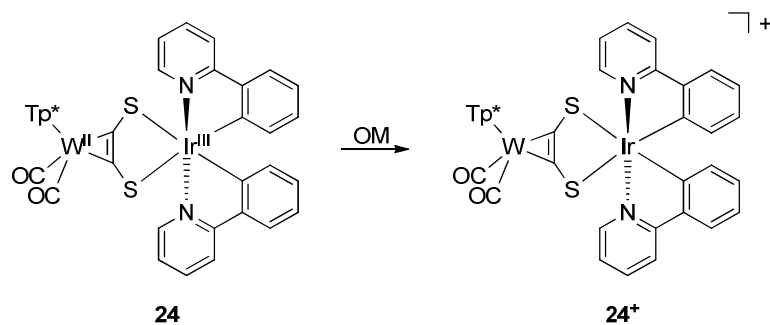
Auch literaturbekannte Iridiumkomplexe mit ppy und Dithioliganden (Tabelle 5) zeigen intensive Absorptionsbanden unterhalb von 450 nm, die MLCT-Übergängen vom Iridium auf den ppy-Liganden zugeordnet wurden.<sup>[147]</sup> Damit verglichen sind die intensiven Banden im verbrückten Komplex **24** deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Aufgrund der hohen Intensität ist von *charge-transfer*-Übergängen auszugehen. Neben Übergängen von den Thiolaten auf die Wolfram-Tp\*-Dicarbonyl-Einheit, die schon für die einkernigen Komplexe beobachtet werden konnten, kommen solche von den Thiolaten in  $\pi^*$ -Orbitale der ppy-Liganden in Frage. Eine Überlagerung dieser Banden erklärt das gemessene Spektrum.



**Abbildung 84** links: CV-Messung von **24** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in DCM (AE: C; GE: Pt, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>, LM: 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), chemisch reversible Oxidation bei 327 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>; rechts: SEC-IR in 1,2-Dichlorethan bei 600 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>

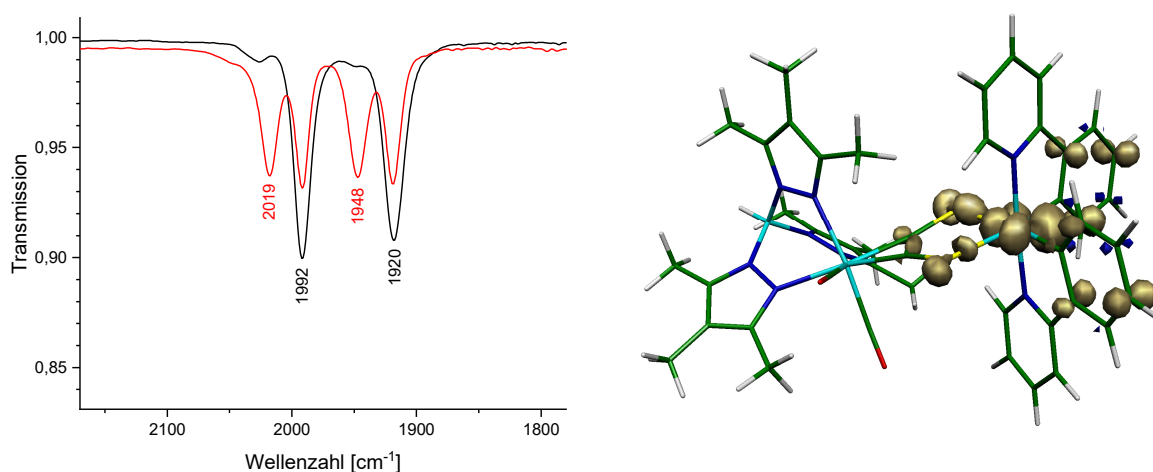
Im Cyclovoltammogramm ist eine chemisch reversible Oxidation bei 327 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> zu beobachten (Abbildung 84 links). Das Redoxpotential ist damit fast 200 mV höher als bei der ersten Oxidation des einfach positiv geladenen **22**-OTf, obwohl es sich bei **24** um einen Neutralkomplex und nicht um ein Kation handelt.

Mittels SEC-Messung wurde die Oxidation IR-spektroskopisch verfolgt, wobei sich die Bande der symmetrischen Schwingung des Edukts mit der der asymmetrischen des Produkts überlagert. Auffällig war außerdem die Ausbildung eines Zwischenprodukts mit zwei Banden, von denen eine bei 2041 cm<sup>-1</sup> gut zu erkennen ist. Die andere liegt teilweise überlagert bei etwa 1962 cm<sup>-1</sup>. Diese Banden gingen beim Voranschreiten der Oxidation wieder zurück und könnten zu einem Zwischenprodukt der Oxidation gehören, das weiter oxidiert wird. Eine andere Erklärung wäre die Bildung eines Nebenprodukts, das sich anschließend – vielleicht in Folge einer weiteren Oxidation – zersetzt. Anschließend konnte das Oxidationsprodukt bei 100 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> wieder reduziert werden. Es bilden sich die Banden des Edukts **24** wieder aus, wobei deren verringerte Intensität auf einen Verlust von Substanz in Nebenreaktionen schließen lässt.



**Schema 32: Versuchte stöchiometrische Oxidation von 24**

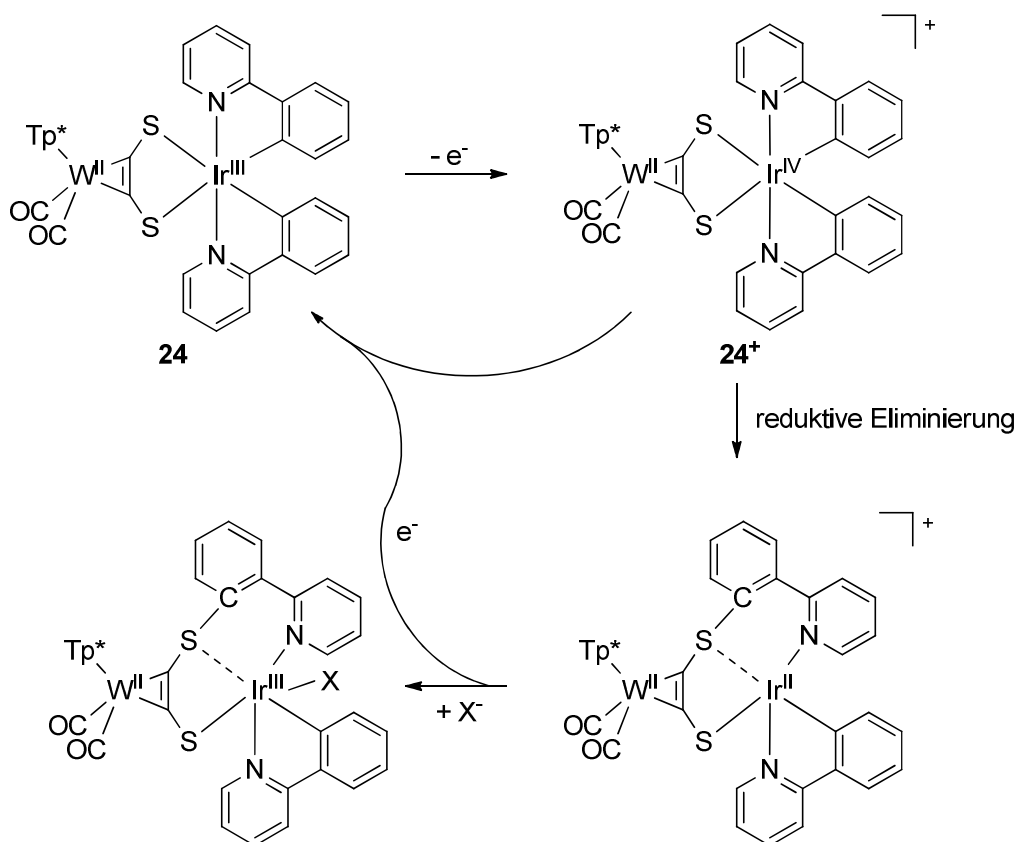
Anders als bei **22**-OTf ließen sich die Ergebnisse der SEC-Messung nicht durch chemische Oxidation reproduzieren. Die Umsetzung mit einem Äquivalent Diacetylferrocenium – ausgehend vom CV ein geeignetes Oxidationsmittel – resultiert im IR-Spektrum in Abbildung 85 (links), das den Anschein einer teilweisen Oxidation erweckt. Zugabe weiteren Oxidationsmittels führt zwar zum Rückgang der Eduktbanden, nicht aber zu einem weiteren Anstieg der Banden bei  $2019\text{ cm}^{-1}$  und  $1948\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der neuen Banden stimmt aber mit keinem der Oxidationsprodukte aus der SEC-Messung (Abbildung 84 rechts) überein. Es ist also eher von einer Zersetzung auszugehen, auch weil die Mischung keine signifikante Aktivität im EPR-Spektrum zeigt, dem IR-Spektrum nach aber stabil ist. Trotz verschiedener Versuche konnte keiner der zugrunde liegenden Komplexe isoliert werden. Auch ein Wechsel des Oxidationsmittels zu Nitrosyltetrafluoroborat, Thianthreniumtetrafluoroborat oder  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3(\text{OTf})$  führte zum gleichen Ergebnis. In keinem der Fälle konnte die Spezies aus der SEC-Messung beobachtet oder ein stabiles Oxidationsprodukt isoliert werden.



**Abbildung 85 links: IR-Verfolgung der Umsetzung von 24 mit  $\text{Ac}_2\text{FcBF}_4$  zum Gemisch (rot) gemessen in THF; rechts: Berechnete Spindichteverteilung von  $24^+$ , auf der Basis der optimierten Geometrie (BP86-Funktional, def2-TZVP-Basissatz, ECPs für W und Ir), berechnet mit PBE0-Funktional als globale alpha/beta-Differenz-Spindichte**

Eine Erklärung für das Oxidationsverhalten bietet die berechnete Spindichteverteilung von  $24^+$  (Abbildung 85 rechts). Anders als beim Ruthenium(III)-Komplex  $22^{2+}$  (Abbildung 78 links) ist die Spindichte nicht zum Wolfram sondern zu den acdt- und ppy-Liganden delokalisiert. Primär ist sie allerdings am Iridium lokalisiert, das als Iridium(IV) im Vergleich mit dem Ruthenium(III) in  $22^{2+}$  deutlich reaktiver ist. Eine mögliche Erklärung für die beobachteten CO-Banden sind die Reaktionen in Schema 33. Die oxidierte Spezies  $24^+$  reagiert teilweise in einer reduktiven Eliminierung, bei der eine C-S-Bindung zwischen acdt und ppy geknüpft wird. Reagiert der resultierende Ir(II)-Komplex weiter, so entsteht durch Koordination eines zusätzlichen 2-Elektronen-Donors ( $\text{BF}_4^-$  oder daraus abstrahiertes F) und Übertragung eines Elektrons auf verbleibendes  $24^+$  ein Gemisch aus **24** und

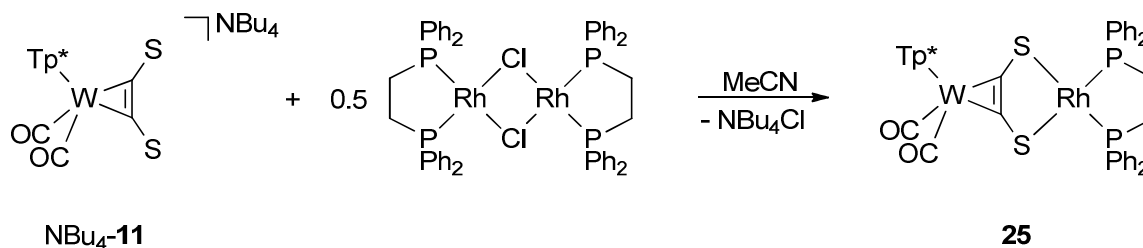
einem neuen Wolfram(II)-Iridium(III)-Komplex. Das erklärt sowohl die CO-Banden von **24** als auch die neuen Banden bei  $2019\text{ cm}^{-1}$  und  $1948\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 85 links). Die oxidative Kupplung mit ppy erhöht die Akzeptoreigenschaften des acdt-Liganden und schwächt damit die  $\pi$ -Rückbindung zu den Carbonylen.



**Schema 33:** Vermutetes Oxidationsverhalten von **24**. Reduktive Eliminierung eines Teils vom **24<sup>+</sup>** führt zu einem Ir(II)-Komplex mit 17 Valenzelektronen am Iridium. Durch Koordination eines zusätzlichen Liganden ( $X = F^-$ ,  $BF_4^-$ ) und unter Oxidation durch verbleibendes **24<sup>+</sup>** entsteht ein Gemisch von zwei Dicarboxylkomplexen

### 2.3.3 Rhodium(I)(bis(diphenylphosphanyl)ethan)

Durch die Koordination eines Rh(dppe)-Bausteins an **11<sup>+</sup>** konnte ein weiterer zweikerniger Komplex erhalten werden. Ähnliche Rhodium(I)-Komplexe sind bereits mit organischen Dithiolen-<sup>[148]</sup> und Dithiocarbamatliganden<sup>[149]</sup> bekannt, typischerweise mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung am Rhodium. Rhodiumkomplexe mit Diphosphanliganden wie dem hier verwendeten 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) finden breite Anwendung in der Katalyse.<sup>[150]</sup>



**Schema 34:** Darstellung des verbrückten Komplexes **25** aus den Acetylendithiolatkomplex **NBu<sub>4</sub>-11**



Für die Verknüpfung des Wolfram-acdt-Bausteins wurde der Rhodium-Precursor als Chlorid-verbrücktes Dimer eingesetzt (Schema 34). Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in Acetonitril ab und ist nach zwei Stunden beendet. Das Produkt, der intensiv violette Komplex **25**, fällt aus und kann deshalb direkt abfiltriert und durch Kristallisation aus THF/Hexan gereinigt werden. Die so gewonnenen Kristalle eigneten sich für die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 86). Die Verkürzung der W-C-Bindungen zum Alkin ist anders als bei **22**-OTf und **24** für beide Bindungen signifikant und damit ausgeprägter. Die Vergrößerung des *bend-back*-Winkels durch die Chelatisierung ist vergleichbar, der gebildete Fünfring aber deutlich planarer. Das ist sowohl direkt in der Molekülstruktur (Abbildung 86 rechts) als auch an der Innenwinkelsumme, die mit 539.8° nicht signifikant von einem regulären Fünfeck (540°) abweicht, zu erkennen. Dafür liegt der Rhodium-dppe-Fünfring in einer deutlich erkennbaren *half chair*<sup>[151]</sup> Konformation vor. Hier ist die Innenwinkelsumme mit 521.5° deutlich kleiner. Die Koordinationsumgebung des Rhodiums weicht erkennbar von der quadratisch planaren Geometrie ab, was in einem tau-Parameter von  $\tau_4' = 0.100$  Ausdruck findet.<sup>[152]</sup>

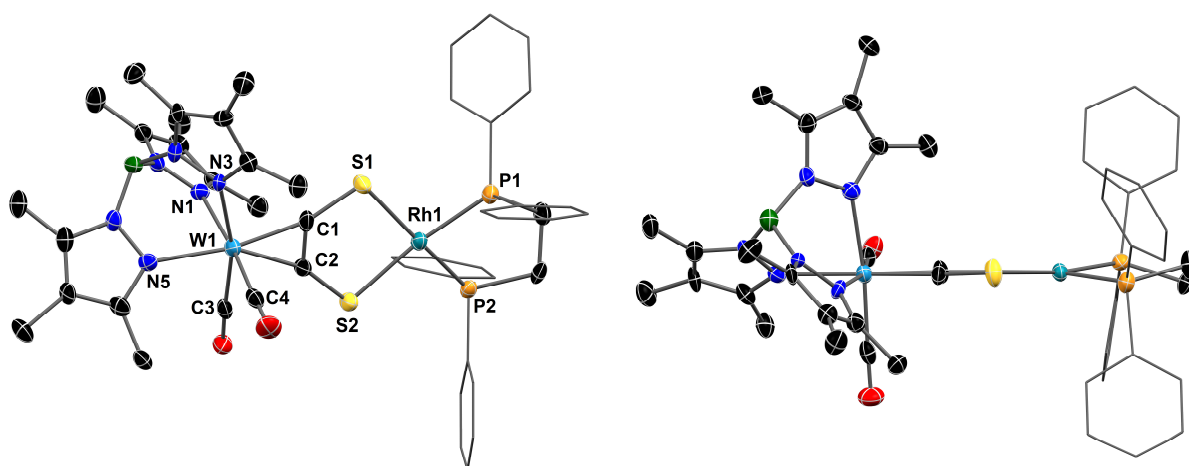


Abbildung 86: Molekülstruktur der Verbindung **25** im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungs-ellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C1 2.014(7), W1-C2 2.056(6), C1-C2 1.35(1), C1-S1 1.706(7), C2-S2 1.672(6), W1-N1 2.203(5), W1-N3 2.201(6), W1-N5 2.244(5), W1-C3 2.001(7), W1-C4 2.027(9), Rh1-S1 2.379(2), Rh1-S2 2.379(2), S1-C1-C2 122.3(6), C1-C2-S2 129.9(6), C1-S1-Rh1 98.0(3), C2-S2-Rh1 100.2(3), S1-Rh1-S2 89.36(7), S2-Rh1-P2 90.66(7), P2-Rh1-P1 85.36(7), P1-Rh1-S1 95.39(7), S1-Rh1-P2 173.27(7), S2-Rh1-P1 172.12(7), Rh1-P1-C17 110.4(3), Rh1-P2-C18 110.2(2), P1-C17-C18 108.4(5), P2-C18-C17 107.1(5), Rh1-S1-S2-C2 179.9(3), Rh1-S1-S2-W1 179.14(7), Ebenenwinkel W1-S1-S2/Rh-S1-S2 0.9°

Da **25** aus der Reaktionslösung ausfällt, wurde das IR-Spektrum nicht aus der Reaktionslösung sondern aus wieder gelöstem Produkt gemessen. Die Verschiebung der CO-Valenzbanden zu höheren Wellenzahlen ist etwas geringer als bei **22**-OTf und etwas höher als bei **24**, die Unterschiede zwischen den S-koordinierten Metallen sind mit  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  relativ gering (Abbildung 87). Der Trend passt zur höheren Ladung des Ru(bpy)<sub>2</sub>-Fragments verglichen mit Ir(ppy)<sub>2</sub> und Rh(dppe) sowie zum weicheren Charakter von Rhodium(I) gegenüber Ruthenium(II) und Iridium(III).

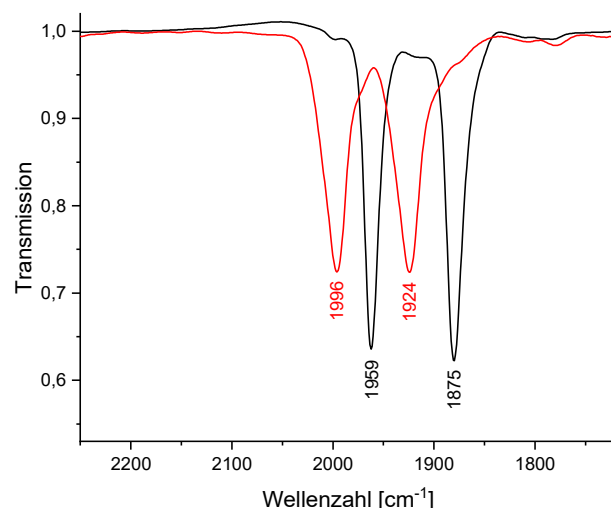


Abbildung 87: IR-Spektren des Edukts NBU<sub>4</sub>-11 in MeCN (schwarz) und des Produkts 25 in THF (rot)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 88) belegt die C<sub>s</sub>-Symmetrie von **25** in Lösung. Wie bei den C<sub>s</sub>-symmetrischen Dicarbonyl-Einkernern (etwa 4-PF<sub>6</sub>, Abbildung 12) sind hier sechs Signale mit Integralverhältnissen 2:1 zu erkennen, wobei es bei 1,83 ppm zu einer Überlagerung zweier Signale kommt. Auffällig ist, dass die CH<sub>2</sub>-Gruppen des dppe-Liganden ein gemeinsames Signal bilden, das durch die <sup>2</sup>J-Kopplung zum Phosphor zum Dublett aufgespalten ist. Diese Äquivalenz der Gruppen deutet auf eine schnelle Alkinrotation bei Raumtemperatur hin.

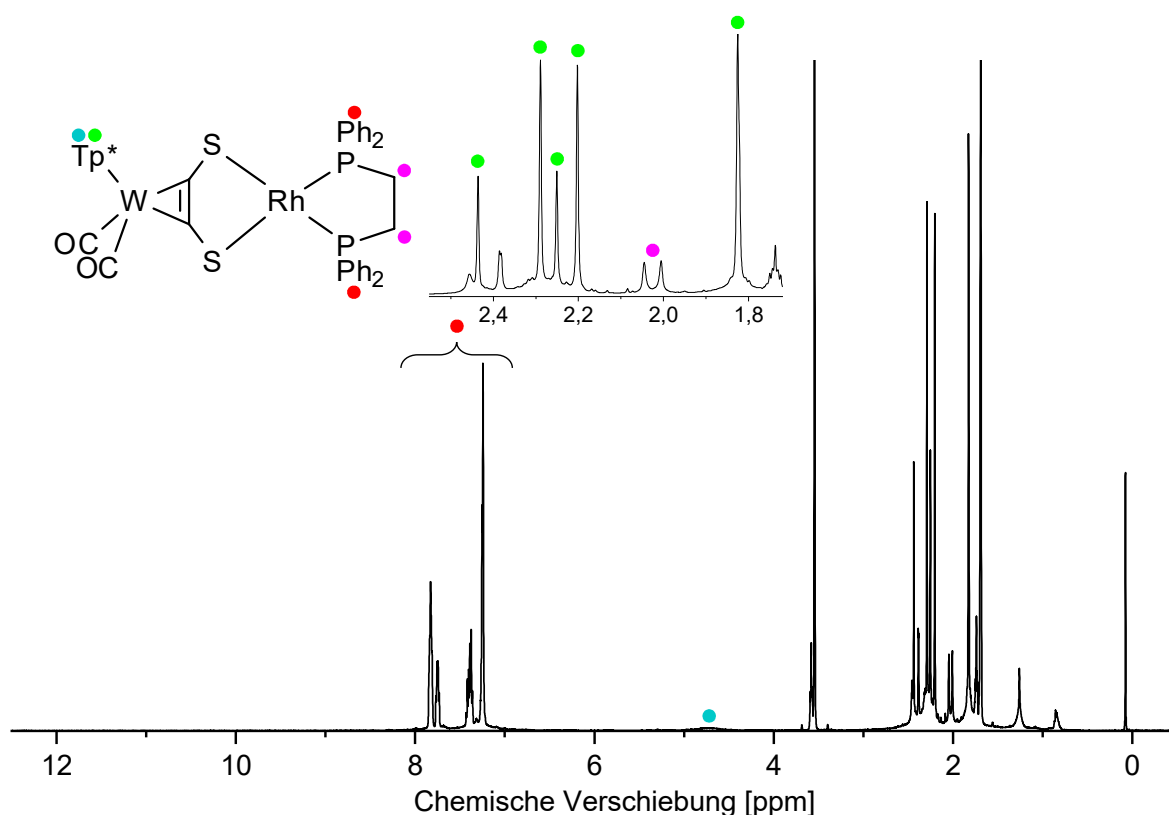


Abbildung 88: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz) von **25** in THF-D<sub>8</sub> bei Raumtemperatur. Hervorgehoben sind die Signale der Phenylgruppen (rot), das Dublett des dppe-Rückgrats (violett), die Methylsignale des Tp\* (mit äquivalenten *trans*-CO-Pyrazolringen) und das verbreiterte Singulett des hydridischen Wasserstoffs am Bor (blau)

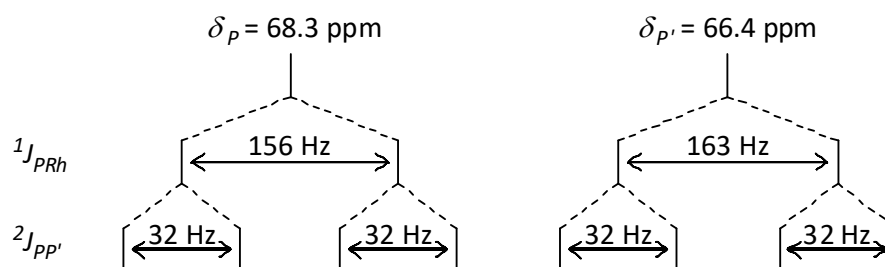


Abbildung 89: Kopplungsaufspaltung im  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 25 bei tiefen Temperaturen

Besser als dieses Dublett oder die Multipletts der Phenyl-Reste eignen sich die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale für eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren (Abbildung 90). Durch das asymmetrische Ligandenrückgrat am Wolfram sind die beiden Phosphorzentren chemisch nicht äquivalent. Bei Raumtemperatur ist im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 90) aber nur ein Dublett zu beobachten, das auf die Kopplung der Phosphorkerne mit dem Rhodium zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante von 160 Hz entspricht dabei der in vergleichbaren Komplexen.<sup>[149,153]</sup> Wie bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **22**-OTf und **24** ist diese Äquivalenz im Spektrum Folge der schnellen Rotation des Alkins am Wolfram. Bei tiefen Temperaturen ist diese langsamer und die beiden Phosphorzentren werden unterscheidbar (Abbildung 89). Zu den jeweiligen Kopplungen zum Rhodium kommen nun noch die  $^2J$ -Kopplung zwischen den Phosphoratomen und ein merklicher Dacheffekt dazu. Durch Linienformanalyse kann aus diesen Spektren eine Rotationsbarriere von 45.2 kJ/mol ermittelt werden, welche der in **22**-OTf und **24** sehr ähnlich ist.

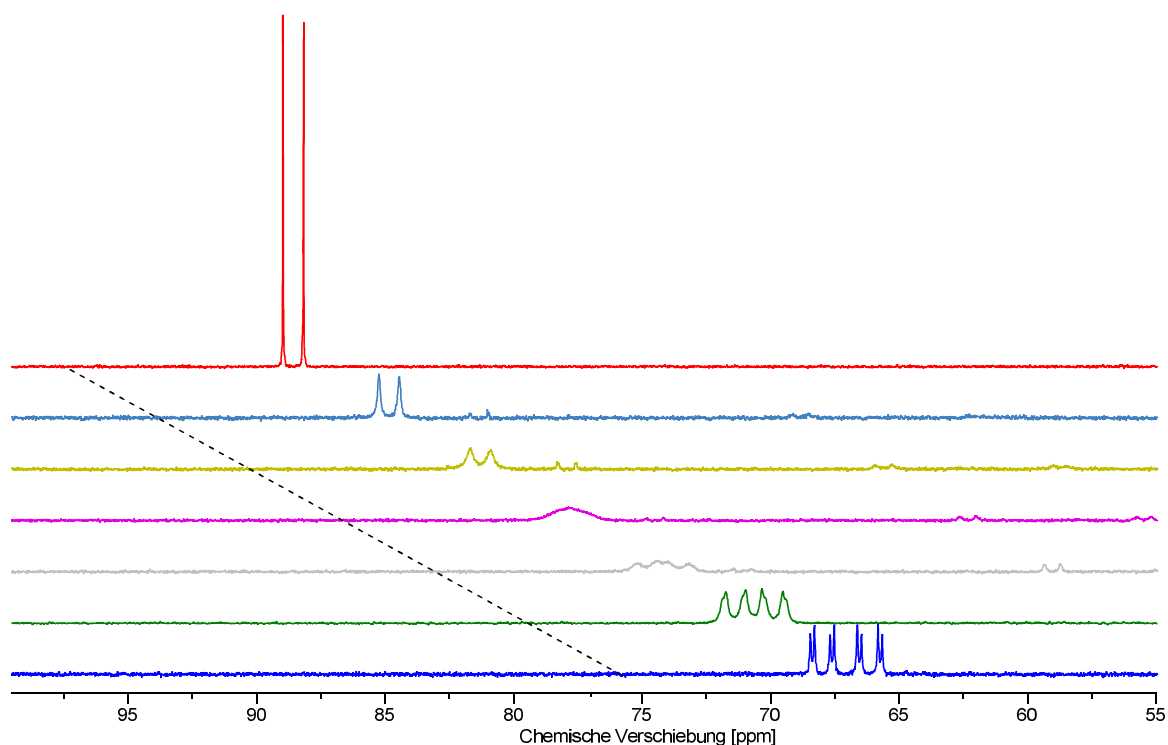


Abbildung 90: Temperaturabhängige  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von 25 in  $\text{THF-D}_8$ . Temperatur von oben nach unten: 25 °C, -20 °C, -30 °C, -40 °C, -50 °C, -60 °C, -70 °C, -80 °C

Die stärkere Abwinkelung der Thiolatfunktionen vom Alkin durch die Bildung des fünfgliedrigen Chelatrings verringert in den drei Komplexen deutlich die sterische Hemmung der Alkinrotation. Zur Betrachtung möglicher elektronischer Ursachen können der Wolfram-Alkin-Bindungsabstand und die CO-Kraftkonstante herangezogen werden, die aber keine Korrelation mit der Rotationsbarriere

zeigen (Tabelle 6). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die Alkinrotation die elektronische Situation des Übergangszustands entscheidend ist, während die Energie der CO-Streckschwingung den Grundzustand beschreibt. Elektronische Unterschiede der Übergangszustände können also vorliegen, auch wenn sie aus den Daten der Komplexe im Grundzustand nicht ersichtlich sind.

**Tabelle 6: Rotationsbarriere, mittlerer W-C<sub>Alkin</sub>-Bindungsabstand und CO-Kraftkonstante der zweikernigen Komplexe 22-OTf, 24 und 25**

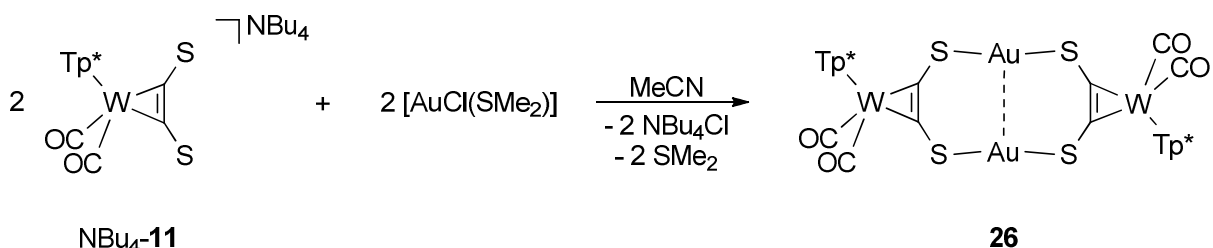
Verbindung	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ [kJ/mol]	$\bar{d}_{WC}$ [Å]	$k_{CO}$ [N/m]
22-OTf	46.5	2.045	1560
24	48.8	2.044	1547
25	45.2	2.035	1556

## 2.4 Mehrkernige Komplexe mit Münzmetallen

Im Anschluss an die bisher beschriebenen Komplexe mit Platinmetallen beschäftigt sich dieses Kapitel mit der verbrückenden Koordinierung von Münzmetallen der Oxidationsstufe I. Die oft beobachtete lineare Koordinationsgeometrie d<sup>10</sup>-konfigurierter Metallzentren kann durch die  $\kappa^2$ -S,S'-Chelatisierung mit Acetylendithiolat nicht erreicht werden. Stattdessen könnten solche Komplexe über d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen stabilisiert werden.<sup>[154,155]</sup> Tatsächlich ist bereits ein achtkerniger Komplex mit Kupfer(I) bekannt, in dem vier Wolfram-Acetylendithiolat-Bausteine um einen Cu<sub>4</sub>-Tetraeder angeordnet sind.<sup>[24]</sup> Ausgehend von NBu<sub>4</sub>-**11** wurden Versuche mit Silber(I) und Gold(I) unternommen.

### 2.4.1 Gold(I)-Biskomplex

Durch die Umsetzung von NBu<sub>4</sub>-**11** mit [AuCl(SMe<sub>2</sub>)], einem verbreiteten Gold(I)-Precursor, konnte der vierkernige Komplex **26** dargestellt werden, in dem zwei Gold(I)-Zentren die Wolfram-Acetylendithiolat-Bausteine verbrücken (Schema 35).



**Schema 35: Darstellung des Goldkomplexes 26 ausgehend von NBu<sub>4</sub>-11**

Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur in Acetonitril und war bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Das Produkt fiel größtenteils aus der Lösung aus, was mit einem Rückgang der zugehörigen CO-Valenzbanden des Produkts einherging. Anstelle einer Reaktionsverfolgung sind in Abbildung 91 die reinen IR-Spektren von NBu<sub>4</sub>-**11** und **26** in jeweils geeigneten Lösungsmitteln dargestellt. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ist um 10-20 cm<sup>-1</sup> stärker als bei der Darstellung der zuvor diskutierten Komplexe **22-OTf**, **24** und **25**, was über den erwartbaren Effekt des Lösungsmittelwechsels hinausgeht und mit der ausgeprägten Thiophilie von Gold erklärt werden kann.

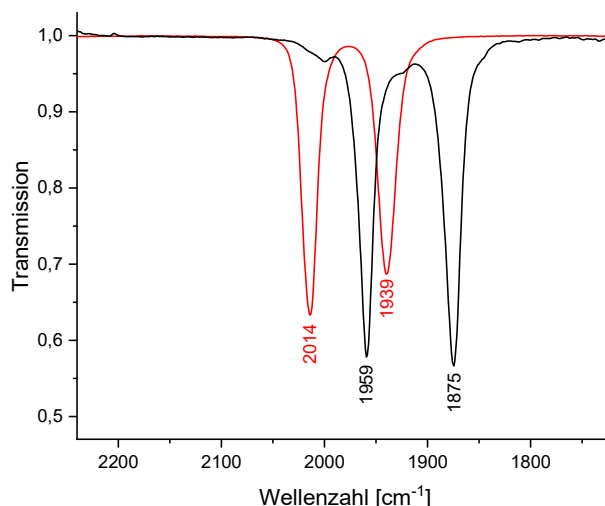


Abbildung 91: IR-Spektren von NBu<sub>4</sub>-11 in MeCN (schwarz) und 26 in DCM (rot)

Durch Abgießen des Überstands, mehrmaliges Waschen mit Acetonitril und Säulenchromatographie konnte das intensiv rote Produkt gereinigt werden. Aus dem luftstabilen Feststoff konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, die die Struktur als vierkernigen Neutralkomplex bestätigte (Abbildung 92). Dieses Strukturmotiv ermöglicht eine lineare Koordinationsumgebung der Goldzentren und ist von vergleichbaren Au(I)-Komplexen bekannt.<sup>[156,157]</sup> Bei zweizähligen Liganden, deren Geometrie keinen Bisswinkel nahe 180° zulässt, kann so trotzdem eine lineare Koordinationsgeometrie erreicht werden. Darüber hinaus ist in der Struktur eine signifikante Bindung zwischen den beiden Gold-Atomen zu erkennen, die beide aus ihrer linearen Koordinationsgeometrie heraus verschoben sind. Außerdem ist eine Verdrehung der Wolfram-Alkin-Einheiten gegeneinander zu beobachten (Abbildung 93), die einen geringeren Gold-Gold-Abstand ermöglicht.

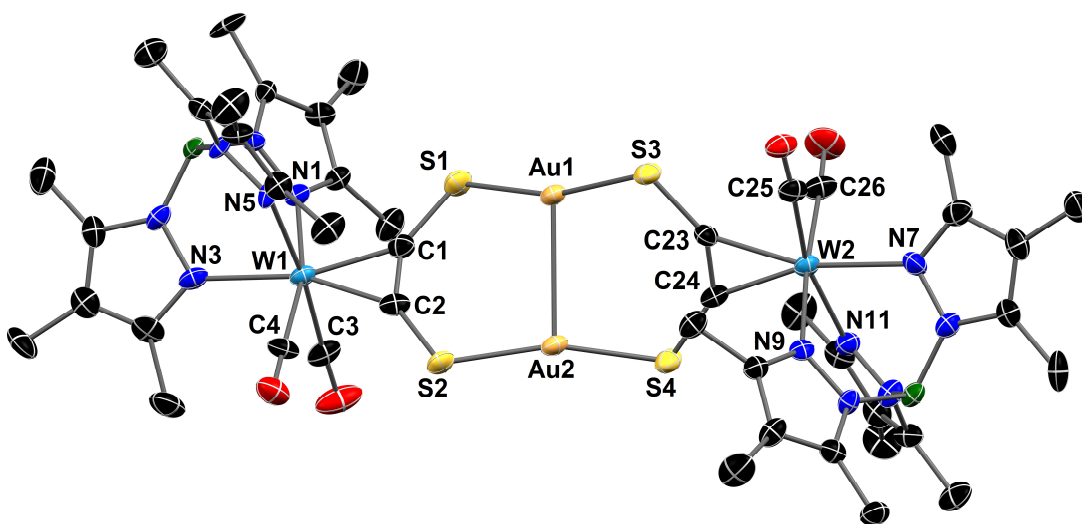
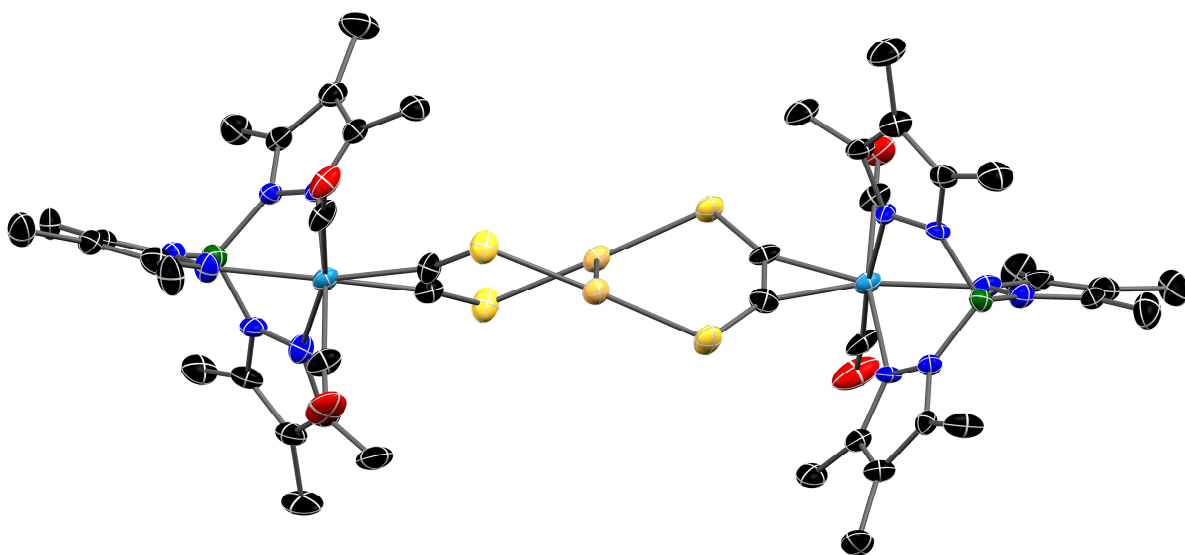


Abbildung 92: Molekülstruktur der Verbindung 26 (S<sub>a</sub>-Isomer) im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Au1-Au2 2.9219(6), Au1-S1 2.302(3), Au1-S3 2.301(3), Au2-S2 2.294(3), Au2-S4 2.279(3), W1-C1 2.02(1), W1-C2 2.06(1), W2-C23 2.06(1), W2-C24 2.02(1), C1-C2 1.31(2), C23-C24 1.34(2), C1-S1 1.68(1), C2-S2 1.69(1), C23-S3 1.70(1), C24-S4 1.69(2), W1-N1 2.19(1), W1-N3 2.22(1), W1-N5 2.21(1), W2-N7 2.21(1), W2-N9 2.211(9), W2-N11 2.205(8), W1-C3 2.00(1), W1-C4 2.02(1), W2-C25 2.02(1), W2-C26 1.99(1), S1-Au1-S3 164.0(1), S2-Au2-S4 163.8(1), S1-C1-C2 140(1), S2-C2-C1 143(1), S3-C23-C24 142(1), S4-C24-C23 142(1), C1-S1-Au1 110.3(5), C2-S2-Au2 108.1(4), C23-S3-Au1 108.3(4), C24-S4-Au2 110.3(5), S1-Au1-Au2 97.06(8), S2-Au2-Au1 97.39(8), S3-Au1-Au2 98.78(7), S4-Au2-Au1 98.75(9), Ebenenwinkel W1-C1-C2/W2-C23-C24 59.2°

Der Gold-Gold-Abstand liegt mit 292 pm signifikant unter dem van-der-Waals-Abstand (332 pm), was für aurophile Wechselwirkungen spricht. Diese Anziehung zwischen formal positiv geladenen Gold(I)-Zentren konnte seit ihrer Erstbeschreibung durch SCHMIDTBAUER 1988<sup>[158]</sup> als eine durch relativistische Effekte verstärkte van-der-Waals-Wechselwirkung erklärt werden.<sup>[159]</sup> Energetisch liegen aurophile Wechselwirkungen in der Größenordnung von 30 kJ/mol und sind dementsprechend mit starken Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar. Inzwischen ist eine große Bandbreite aurophiler Verbindungen bekannt, von Bis-Gold-Komplexen mit zweizähligen Liganden in Analogie zu **26**<sup>[160]</sup> bis zu Supramolekülen in ein, zwei oder drei Dimensionen.<sup>[161]</sup>

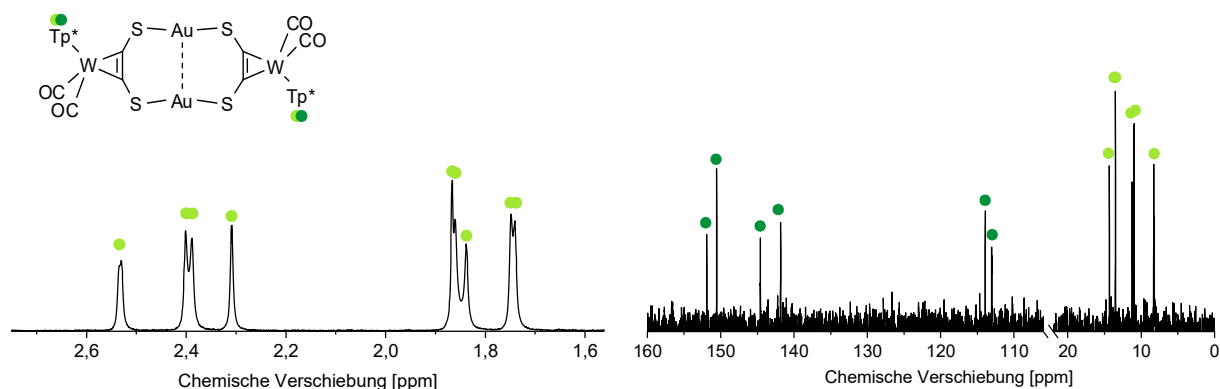
Ein deutlicher Unterschied zu den Molekülstrukturen von **22-OTf**, **24** und **25** ist beim acdt-Liganden zu beobachten. Die *bend-back*-Winkel sind erheblich kleiner und unterscheiden sich nicht signifikant von denen in NBu<sub>4</sub>-**11**. Das spricht dafür, dass die stärkere Abwinklung in den zweikernigen Komplexen auf die sterischen Anforderungen der Chelatisierung und nicht auf elektronische Ursachen zurückzuführen ist. Auch sind die Schwefel-Metallbindungen in **26** signifikant kürzer als in **22-OTf**, **24** und **25**, was ebenfalls sterische begründet werden kann. So sind die gebildeten Sechsringe mit der relativ langen Gold-Gold-Bindung weniger gespannt als die fünfgliedrigen Ringe in den zweikernigen Komplexen.

Die Verdrehung der acdt-Einheiten gegeneinander bricht die C<sub>s</sub>-Symmetrie und resultiert in einer chiralen Achse. In der Elementarzelle liegen sowohl das abgebildete S<sub>a</sub>-Isomer als auch der entsprechend R<sub>a</sub>-konfigurierte Komplex vor. Vor dem Hintergrund der oben erwähnten Stärke aurophiler Wechselwirkungen<sup>[34], S. 249</sup> ist davon auszugehen, dass die Enantiomere in Lösung einem dynamischen Gleichgewicht unterliegen und eine Trennung des Racemats deshalb schwer zu realisieren wäre.



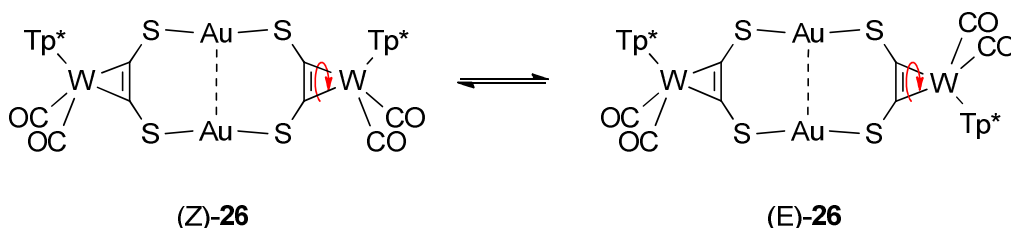
**Abbildung 93: Molekülstruktur der Verbindung 26 (S<sub>a</sub>-Isomer) mit deutlich erkennbarer Verdrehung der C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>-Einheit. Ebenenwinkel Au1-Au2-S1-S3/Au1-Au2-S2-S4 46.3°**

Der Bruch der C<sub>s</sub>-Symmetrie führt, wie schon bei **22-OTf** und **24**, zu neun unterscheidbaren Signalen für die Methylgruppen der Tp\*-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 94). Im Gegensatz dazu sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur jeweils sechs Signale für die Methyl- und Pyrazolkohlenstoffatome zu erkennen. Hier kommt es vermutlich zu einer Überlagerung der Signale, die anders als im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht aufgelöst wurde.



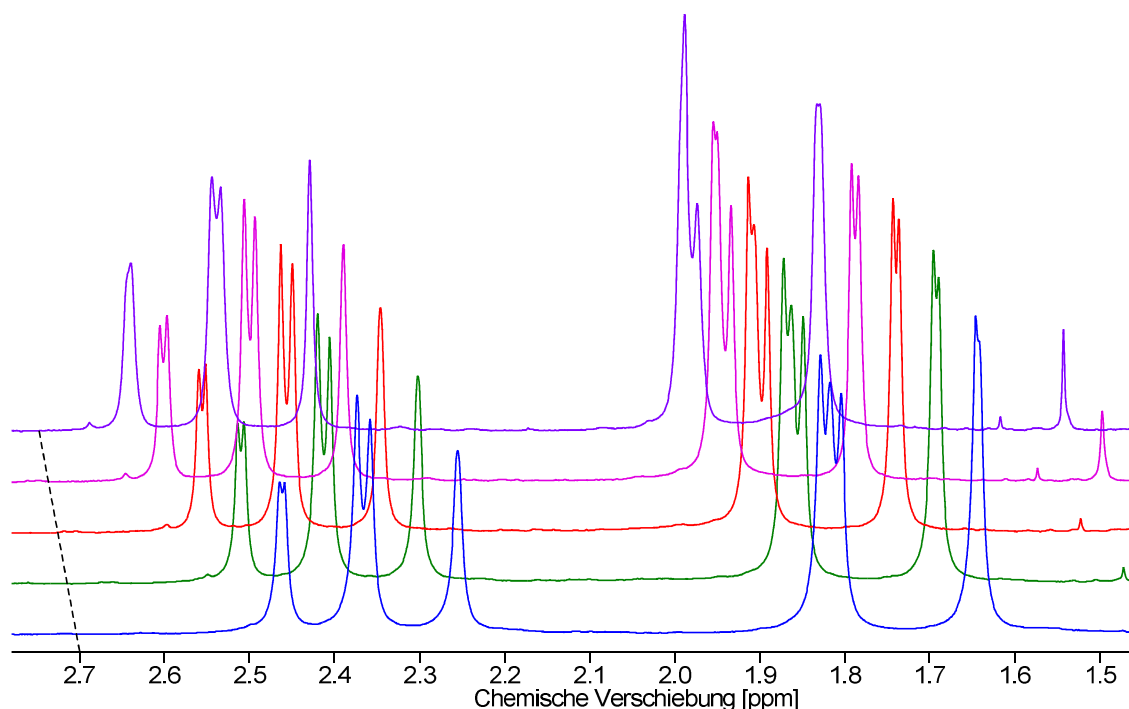
**Abbildung 94:** NMR-Spektren (links  $^1\text{H}$ , rechts  $^{13}\text{C}$ ) von 26 in  $\text{CDCl}_3$ . Die Methylsignale sind hellgrün, die Pyrazolsignale dunkelgrün markiert

Die im Festkörper vorliegende Struktur, in der die beiden  $\text{Tp}^*$ -Liganden *trans* zueinander stehen (E-Isomer), könnte durch Rotation einer der Wolfram-Alkin-Bindungen in die entsprechende (Z)-Form umgewandelt werden (Schema 36). Ausgehend von den bisher diskutierten verbrückten Komplexen ist anzunehmen, dass diese Rotation bei Raumtemperatur schnell abläuft. Sind beide Formen über die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylgruppen unterscheidbar, sollte eine Abkühlung der Probe hier genauso zu einer Verbreiterung und schließlich Aufspaltung der Signale führen.



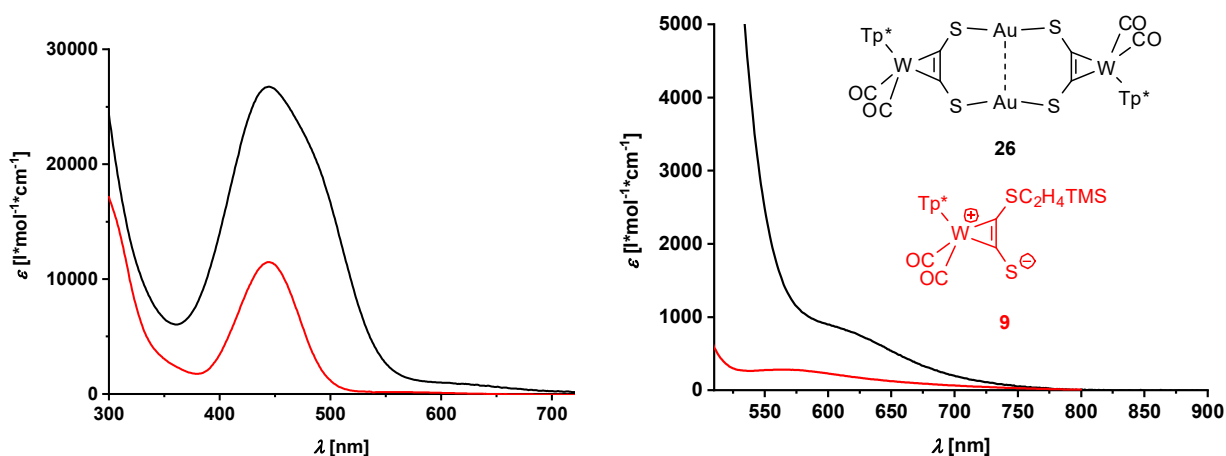
**Schema 36:** Isomerengleichgewicht durch Rotation entlang einer Wolfram-Alkin-Bindung

Ein solches Verhalten konnte in den Tieftemperaturmessungen (Abbildung 95) allerdings nicht bestätigt werden. Hier ist lediglich die übliche Verschiebung der Signale gegeneinander zu beobachten. Auffällig ist allerdings, dass eines der neun Signale (je nach Temperatur zwischen 2.47 ppm und 2.53 ppm) eine schwache aber deutlich Aufspaltung zum Dublett zeigt. Dieser Effekt zeigt keinen klaren Trend in Abhängigkeit von der Temperatur und ist deshalb wohl nicht auf dynamische Prozesse zurückzuführen. Möglicherweise ist die Verbindung in Lösung weniger symmetrisch als angenommen. Ohne ein Inversionszentrum sind die beiden  $\text{Tp}^*$ -Liganden nicht äquivalent, was diese Abweichung in der chemischen Verschiebung einer der Methylgruppen zur Folge haben könnte.



**Abbildung 95: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **26** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Temperatur von oben nach unten: 25 °C, 10 °C, -10 °C, -30 °C und -50 °C**

Der intensiven Farbe von **26** liegt eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich zugrunde (Abbildung 96). Der Form nach handelt es sich dabei um eine Überlagerung von mindestens zwei Banden, wobei nur ein Absorptionsmaximum bei 445 nm zu beobachten ist. Bei höheren Wellenlängen ist mindestens eine deutlich erkennbare Schulter ohne abgegrenztes Maximum zu erkennen.



**Abbildung 96: UV/VIS-Spektren von **26** (schwarz) und **9** (rot), beide als Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , in zwei Ausschnitten**

Das Extinktionsmaximum von  $27000 \text{ l·mol}^{-1}\text{·cm}^{-1}$  ist erheblich intensiver als bei den bisher diskutierten Komplexen. Dass **26** zwei Wolfram-Zentren enthält, relativiert den Unterschied zu den einkernigen Komplexen. So zeigt der Spektrenvergleich mit **9** eine gute Übereinstimmung der Banden bei 445 nm und der Schultern bei höheren Wellenlängen. Diese Banden könnten in Lage und Intensität über die oben diskutierten LMCT- und MC-Übergänge (Abbildung 23) erklärt werden. Eine Literaturrecherche zeigt, dass vergleichbare aurophile Digold(I)-Komplexe oft intensive Absorptionsbanden zwischen 300 nm und 460 nm aufweisen. Die zugrunde liegenden Übergänge sind dabei stark von den verwendeten Liganden abhängig.<sup>[157,162]</sup>



Während für andere Gold(I)-Komplexe, insbesondere solche mit aurophilen Wechselwirkungen<sup>[163]</sup>, oft Lumineszenz beschrieben wurde<sup>[164]</sup>, konnte für **26** kein solches Verhalten beobachtet werden.

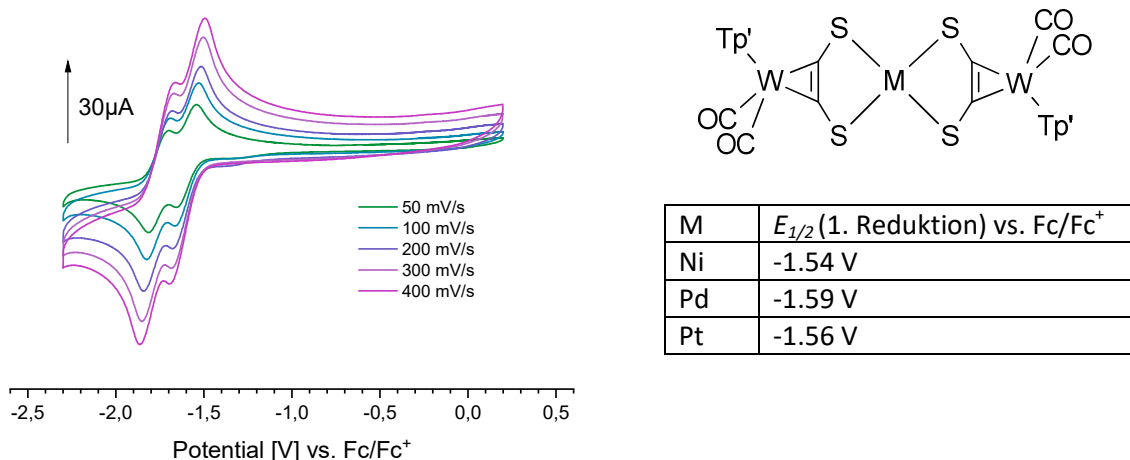
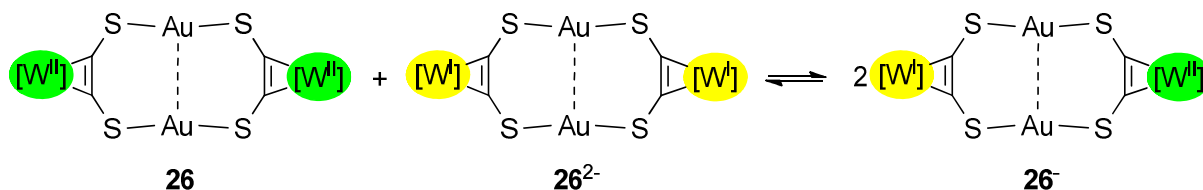


Abbildung 97 links: CV von **26** in DCM, chemisch reversible Reduktionen bei -1.59 V und -1.76 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>; rechts: Dreikernige acdt-verbrückte Komplexe mit den Redoxpotentialen des ersten W<sup>I</sup>/W<sup>II</sup>-Übergangs<sup>[28]</sup>

Bei -1.59 V und -1.76 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> sind zwei reversible Reduktionsbanden zu beobachten (Abbildung 97 links). Diese sind den W<sup>II</sup>/W<sup>I</sup>-Übergängen zuzuordnen. Dass diese Reduktionen sukzessive ablaufen, zeigt die elektronische Kooperation beider Wolfram-Zentren über die acdt-Au<sub>2</sub>-acdt-Brücke. Ein ähnliches Oxidationsverhalten konnte bereits für analoge Tp'-Komplexe beobachtet werden, bei denen anstelle einer Au<sub>2</sub>-Einheit ein einzelnes Nickel(II)-, Palladium(II)- oder Platin(II)-Zentrum von zwei Wolfram-acdt-Einheiten koordiniert wurden (Abbildung 97 rechts).<sup>[28]</sup> Für diese Komplexe wurde die erste Reduktion bei -1.54 V bis -1.59 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> beobachtet, eine zweite folgte jeweils 250 mV tiefer. Dass der Abstand der beiden Reduktionssignale für **26** mit 170 mV signifikant kleiner ist, deutet auf eine schwächere Wechselwirkung der beiden Wolframzentren bedingt durch den größeren Abstand hin. Neben den Reduktionsprozessen ist für **26** eine deutlich schwächere, chemisch irreversible Oxidation bei 0.58 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup> zu beobachten.



Schema 37: Komproportionierungsgleichgewicht von **26** und **26<sup>2-</sup>** mit der gemischtvalenten Verbindung **26<sup>-</sup>**

Die Differenz der beiden Reduktionssignale im Cyclovoltammogramm gibt einen Einblick in das Komproportionierungsgleichgewicht von **26**, **26<sup>-</sup>** und **26<sup>2-</sup>** (Schema 37). Ausgehend von der NERNST-Gleichung kann daher die Gleichgewichtskonstante der Komproportionierungsreaktion  $K_K$  berechnet werden.<sup>[58]</sup> Der ermittelte Wert von 760 belegt, dass das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der gemischtvalenten Spezies **26<sup>-</sup>** liegt:

$$E_{26^-/26}^0 + 0.059 \text{ V} * \lg \left( \frac{[\text{26}]}{[\text{26}^-]} \right) = E_{26^{2-}/26^-}^0 + 0.059 \text{ V} * \lg \left( \frac{[\text{26}^-]}{[\text{26}^{2-}]} \right)$$

$$E_{26^-/26}^0 - E_{26^{2-}/26^-}^0 = 0.059 \text{ V} * \lg \left( \frac{[\text{26}^-]^2}{[\text{26}^-] * [\text{26}^{2-}]} \right) = 0.059 \text{ V} * \lg(K_K)$$

$$K_K = 10^{\frac{E_{26^+/26}^0 - E_{26^{2+}/26^+}^0}{0.059 \text{ V}}} \approx 760$$

Für einen vergleichbaren  $\text{Au}_2$ -Komplex mit organischen Dithiocarbamat-Liganden wurde eine Reaktivität mit Halogenen beschrieben.<sup>[165]</sup> Dabei kam es zu einer zweifachen Oxidation des Komplexes und der Koordination der Halogenide an die Goldzentren. Tatsächlich konnte bei der Umsetzung von **26** mit einem Äquivalent  $\text{I}_2$  eine Verschiebung der CO-Valenzbanden von  $2014 \text{ cm}^{-1}$  und  $1940 \text{ cm}^{-1}$  zu  $2045 \text{ cm}^{-1}$  und  $1976 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (Abbildung 98). Für die reine Elektronenoxidation von **26** zu **26<sup>+</sup>**, die im CV beobachtet werden konnte, ist das Potential  $\text{I}^-/\text{I}_2$  zu gering.<sup>[34], S. 677</sup> Deshalb kann von einer Beteiligung des Iodids – etwa durch Koordination am Gold – ausgegangen werden. Das Produkt dieser Reaktion konnte allerdings nicht weiter charakterisiert werden.

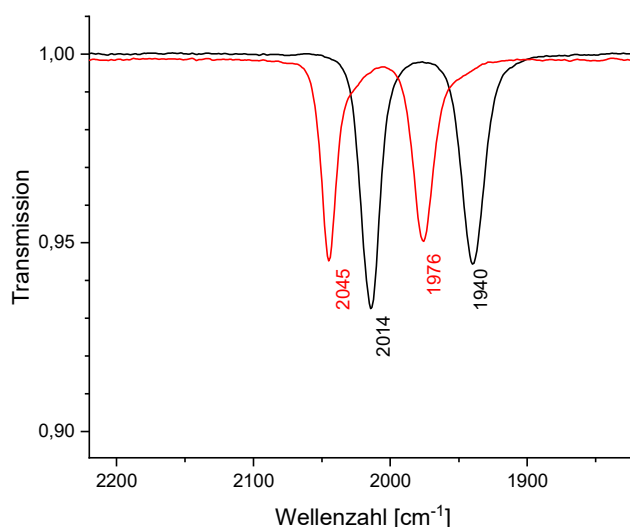
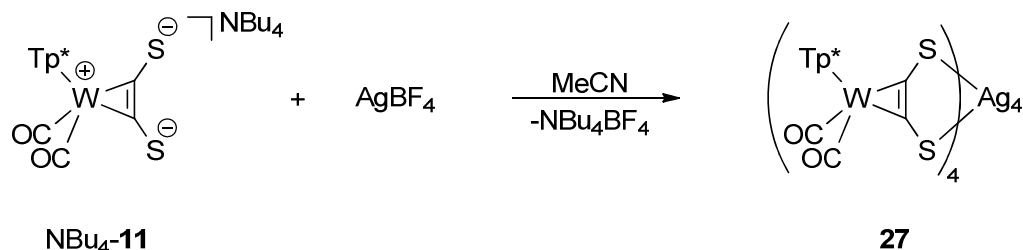


Abbildung 98: IR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von **26** (Eduktspektrum, schwarz) mit einem Äquivalent  $\text{I}_2$  (Rohprodukt, rot)

#### 2.4.2 Achtkerniger Silber(I)-Komplex

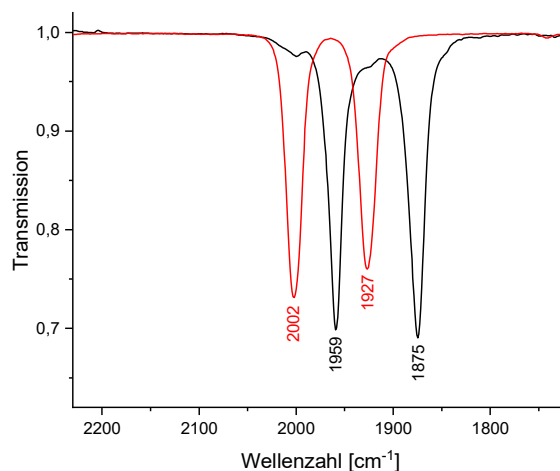
Auch mit Silber(I) konnte ein mehrkerniger Komplex dargestellt werden. Dazu wurde der acdt-Komplex  $\text{NBu}_4$ -**11** in Acetonitril mit Silber(I)-Tetrafluorborat in Acetonitril umgesetzt (Schema 38).



Schema 38: Darstellung des achtkernigen Silber(I)-Komplexes **27**

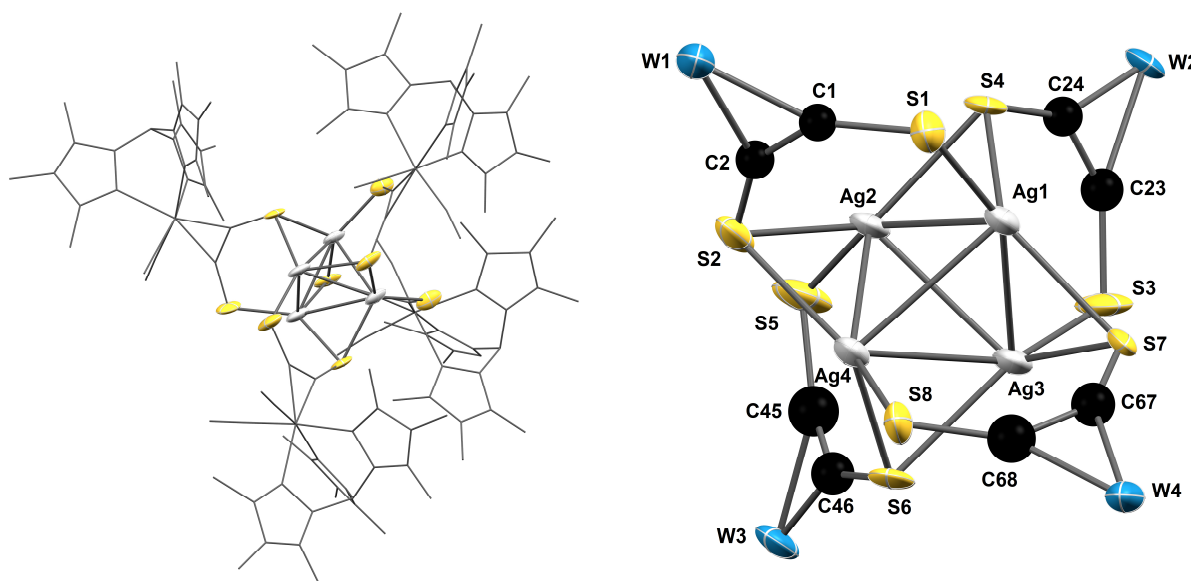
Wie bei der Synthese von **26** kam es zu einem raschen Farbumschlag nach rot, woraufhin das Produkt langsam aus der Lösung ausfiel. Der luftstabile rote Feststoff konnte säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Wieder in THF gelöst zeigt das IR-Spektrum (Abbildung 99) die typische Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, die jedoch signifikant schwächer ausgeprägt ist als bei der

vergleichbaren Goldverbindung **26** (Abbildung 91). Dieser Unterschied kann daraus resultieren, dass Silber(I) härter und damit weniger thiophil ist als Gold(I).



**Abbildung 99:** IR-Spektren der Darstellung von **27**, NBu<sub>4</sub>-11 in MeCN (schwarz) und Produkt **27** in THF (rot)

Im Gegensatz zu **26** besteht **27** aus einem Ag<sub>4</sub>-Tetraeder, der von vier Wolfram-acdt-Einheiten umgeben ist (Abbildung 100). Von den Schwefelatomen des acdt sitzt dabei jeweils eines über einer Ecke und das andere über einer der gegenüberliegenden Kanten des Tetraeders. In der Literatur sind vergleichbare Silber(I)-Komplexe bekannt, in denen ein Ag<sub>4</sub>-Tetraeder von sechs<sup>[166]</sup> oder acht<sup>[154,167]</sup> Schwefelzentren mehrzähliger Schwefelliganden umgeben ist. Dem liegen argentophile Wechselwirkungen zugrunde, abgeleitet vom bereits diskutierten Phänomen der Aurophilie.



**Abbildung 100:** Molekülstruktur der Verbindung **27** (teilweise gelöst), links der gesamte achtkernige Komplex mit den Tp\*W(CO)<sub>2</sub>-Gruppen als Wireframe, rechts im Ausschnitt der zentrale Ag<sub>4</sub>-Tetraeder mit den umgebenden W(acdt)-Einheiten. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ag1-Ag2 3.115, Ag1-Ag3 2.974, Ag1-Ag4 2.954, Ag2-Ag3 2.930, Ag2-Ag4 3.008, Ag3-Ag4 3.112, Ag1-S1 2.500, Ag1-S4 2.612, Ag1-S7 2.5231, Ag2-S2 2.663, Ag2-S4 2.5016, Ag2-S5 2.497, Ag3-S3 2.4343, Ag3-S6 2.4995, Ag3-S7 2.688, Ag4-S2 2.515, Ag4-S6 2.604, Ag4-S8 2.4957, S1-C1-C2 136.96, S2-C2-C1 148.35, S3-C23-C24 141.49, S4-C24-C23 135.34, S5-C45-C46 145.06, S6-C46-C45 136.55, S7-C67-C68 142.74, S8-C68-C67 139.47

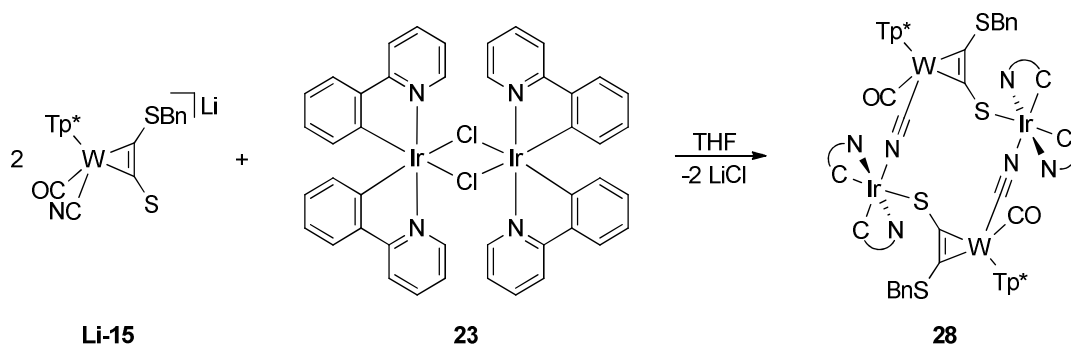
Als Kriterium für das Vorliegen von Argentophilie wird wie für die Aurophilie ein Abstand unterhalb des van-der Waals-Abstands (344 pm) angesehen.<sup>[168]</sup> Dieser Wert ist in der Tat größer als für Gold (322 pm). Tatsächlich zeigt sich dieses Größenverhältnis in verschiedenen Verbindungen von Silber(I)

und Gold(I), was sowohl auf die Lanthanoiden-Kontraktion als auch auf relativistische Kontraktion zurückgeführt wird.<sup>[169]</sup> Für **27** liegen die Silber-Silber-Abstände alle unterhalb dieser Schwelle. Die Struktur ist der des bereits erwähnten Komplexes mit Kupfer sehr ähnlich, die um einen durch  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen stabilisierten  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder aufgebaut ist. Für diesen wurde der gleiche Koordinationsmodus wie für **27** beschrieben, bei dem je ein Schwefelzentrum des Acetylendithiolats  $\kappa^1$  und das andere  $\mu^2$  koordiniert.<sup>[24]</sup>

Bei den *bend-back*-Winkeln der Thiolate fällt auf, dass die *syn*-ständigen Thiolate (*syn* zu den CO-Liganden am jeweiligen Wolfram) schwächer abgewinkelt sind ( $32^\circ$ - $39^\circ$ ), als die *anti*-ständigen ( $41^\circ$ - $45^\circ$ ). Das ist unabhängig von ihrem Bindungsmodus, also ob sie an ein oder zwei Silberatome koordinieren. Damit sind sie mit dem freien Acetylendithiolatkomplex  $\text{NBu}_4$ -**11** vergleichbar ( $36^\circ$ - $40^\circ$ , Abbildung 37). Die Koordination des  $\text{Ag}_4$ -Tetraeders erzwingt keinen so kleinen Bisswinkel wie der Chelat-Fünfring in **22-OTf**, **24** und **25**, sodass bei der Koordination keine stärkere Abwinklung erfolgt.

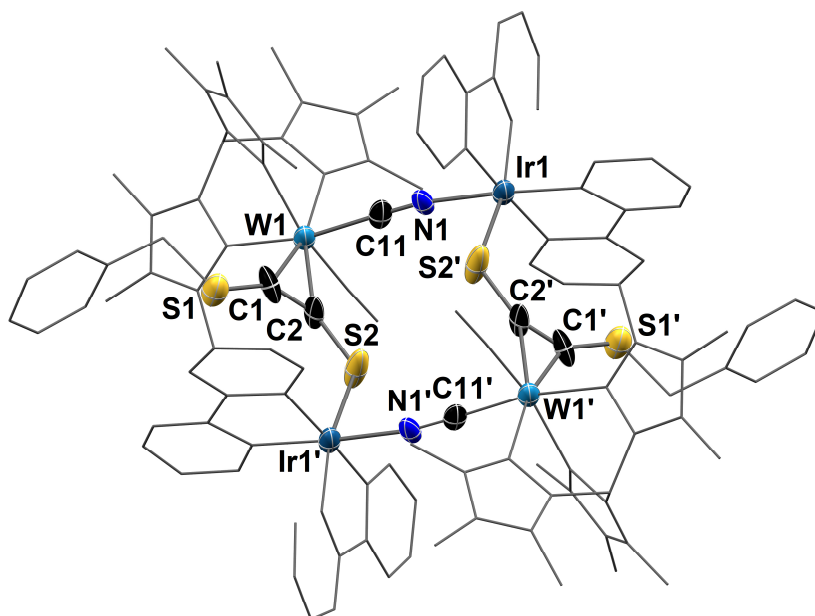
## 2.5 Verbrückte Komplexe mit Cyanid

In Kapitel 2.2.7 sind die Synthese des einfach geschützten Cyanidkomplexes **15**<sup>-</sup> als Lithiumsalz und die Schwierigkeiten bei der Abspaltung der verbleibenden Benzylschutzgruppe beschrieben. In vergleichbaren Umsetzungen hat es sich als zweckdienlich erwiesen, zuerst ein zweites Metall zu koordinieren und danach die Benzylgruppe reduktiv zu entfernen.<sup>[107]</sup> Die Reaktion von  $\text{Li-15}$  mit den Iridium-Precursor **23** lief bei Raumtemperatur ab (Schema 39), wobei innerhalb von 30 min eine rotbraune Lösung entstand. Über Nacht fielen aus der Lösung Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalytik eigneten.



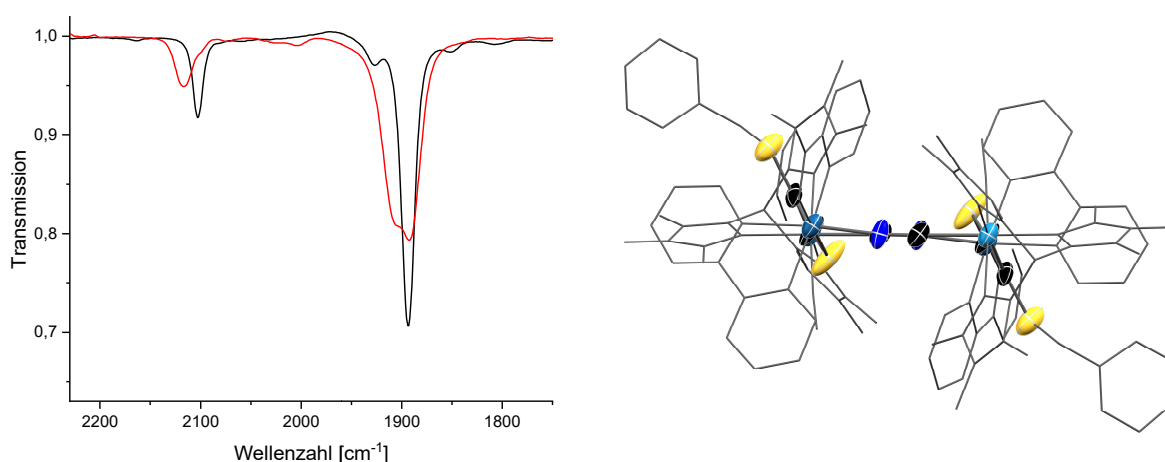
Schema 39: Darstellung des vierkernigen Komplexes **28**

Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von **28** ermittelt werden (Abbildung 101). In dem vierkernigen Komplex sind sowohl über die Thiolatfunktion als auch den Cyanid-Stickstoff  $\text{Ir}(\text{ppy})_2$ -Einheiten koordiniert, wodurch ein vierkerniger Komplex um einen zwölfgliedrigen Ring entsteht. Die benzylgeschützten Schwefelfunktionen sind nicht an der Koordination beteiligt. Während der *bend-back*-Winkel der geschützten Schwefelsubstituenten dem in den Münzmetallkomplexen **26** und **27** ähnelt, ist der des koordinierenden Schwefels erheblich kleiner. Die Abwinklung ist geringer als etwa für den einkernigen acdt-Komplex  $\text{NBu}_4$ -**11**, was dafür spricht, dass der kleinere Winkel hier durch die sterischen Anforderungen des gebildeten Zwölfrings bestimmt wird.



**Abbildung 101: Molekülstruktur der Verbindung 28 (teilweise gelöst) im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): W1-C2 2.106, S2-C2 1.695, Ir1-S2 2.442, N1-Ir1 2.108, C11-N1 1.169, W1-C11 2.111, S1-C1-C2 140.9, C1-C2-S2 148.1, S2-Ir1-N1 85.9, C2-W1-C11 84.9**

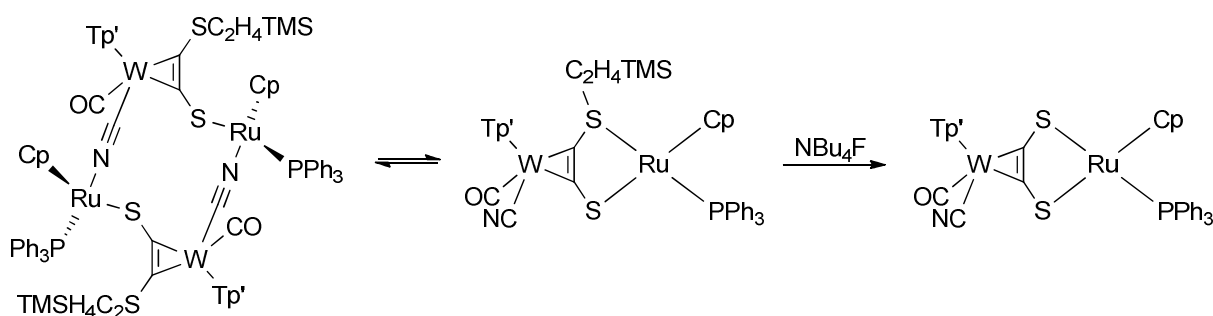
In der Seitenansicht der Molekülstruktur (Abbildung 102 rechts) ist die Verdrehung des Zwölfrings zu erkennen. Während die Metallzentren und die verbrückenden Cyanidliganden näherungsweise in einer Ebene liegen, sind die Dithioalkine erkennbar dagegen verdreht. Die Thiolatfunktionen, die an die Iridiumzentren koordinieren, stehen dadurch über- bzw. unterhalb dieser Ebene. Am Iridium besteht zwischen dem Thiolat- und dem Cyanidliganden in Abweichung von der Oktaedergeometrie ein Winkel von 85.9°



**Abbildung 102 links: IR-Verfolgung der Darstellung von 28 (rot) aus Li-15 (schwarz) in THF; rechts: Molekülstruktur von 28 (aus Abbildung 101) entlang der Wolfram-Iridium-Achse**

Eine Abspaltung der verbleibenden Benzylschutzgruppen gelang auch hier nicht. Die Umsetzung mit Kaliumgraphit führte laut IR-Spektrum zu einer Mischung überlagernder Banden im CO-Bereich. Ein definiertes Reaktionsprodukt war nicht zu isoliert. Hier könnte ein Wechsel der verwendeten Schutzgruppe zielführend sein. Von einem vergleichbaren vierkernigen Komplex mit Ruthenium ließ sich die verbleibenden  $C_2H_4TMS$ -Schutzgruppen mit Fluorid abspalten, wodurch ein zweikerniger acdt-Komplex erhalten wurde (Schema 40).<sup>[22]</sup> Die zugrundeliegende Syntheseroute beruhte auf der

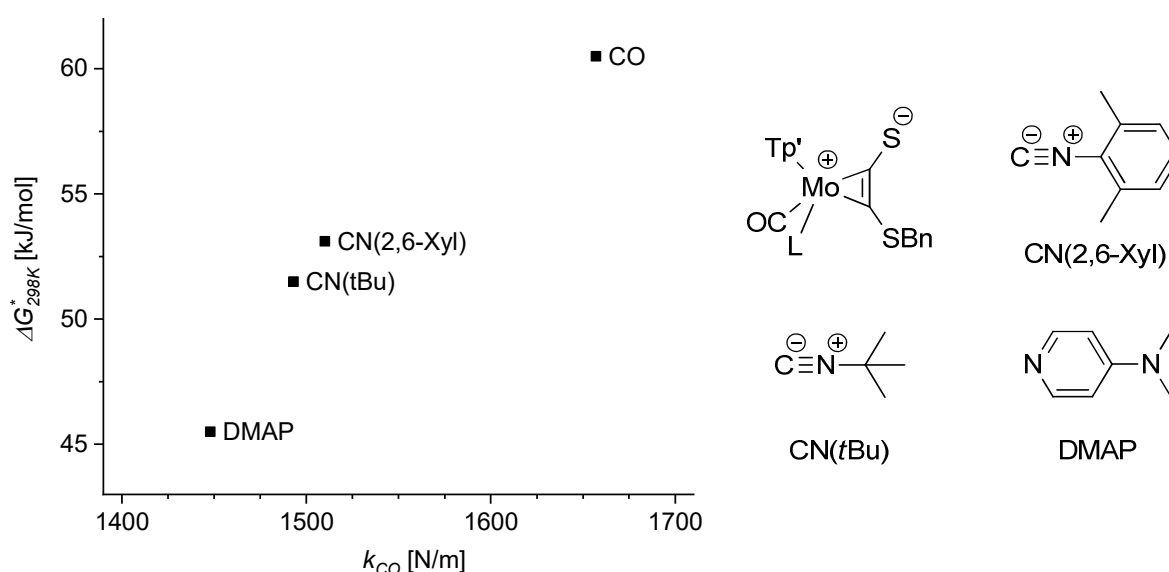
Verwendung eines Dithioalkins mit zwei  $\text{C}_2\text{H}_4\text{TMS}$ -Schutzgruppen. Die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute würde die Verwendung von  $\text{HC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS}$ , einem Ethynylsulfid in Analogie zu **1**, nahelegen, für das bisher allerdings keine Synthesevorschrift vorliegt.



**Schema 40:** Die Entfernung der  $\text{C}_2\text{H}_4\text{TMS}$ -Schutzgruppen von einem der Verbindung **28** vergleichbaren vierkernigen Komplex liefert einen acdt-verbrückten Komplex mit Cyanidliganden<sup>[22]</sup>

## 2.6 Vergleich der Rotationsbarrieren

Die Rotationsbarrieren werden, wie bereits diskutiert, von elektronischen und sterischen Faktoren beeinflusst. Viele Reaktionsschritte beeinflussen sowohl die sterischen als auch die elektronischen Gegebenheiten des Komplexes, sodass beide Effekte nicht ohne weiteres isoliert betrachtet werden können. Als weiterer Indikator für die elektronische Situation am Wolfram kann allerdings die IR-Bande der CO-Valenzschwingung genutzt werden. Deren Lage ist von der  $\pi$ -Rückbindung mit dem Wolfram abhängig. Diese Bindung steht in Wechselwirkung mit den anderen Akzeptorliganden am Wolfram, etwa Iodid, Cyanid und insbesondere dem Alkin, weil diese auf Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen am  $d^4$ -Wolframzentrum angewiesen sind. Deshalb sollte die CO-Kraftkonstante ein Indikator für die elektronische Situation am Wolfram, auch in Bezug auf die Wolfram-Alkin-Bindung, sein.



**Abbildung 103:** Molybdän(II)-Komplexe nach SEIDEL<sup>[23]</sup>, Auftragung der Rotationsbarriere gegen die Kraftkonstante der CO-Bindung für verschiedene Liganden L

Tatsächlich zeigen ältere Untersuchungen an vier, den hier untersuchten Komplexen sehr ähnlichen Molybdän(II)komplexe mit einfach alkyltem Dithioliganden, eine Korrelation von Rotationsbarrieren und CO-Valenzbande (Abbildung 103). Bei Variation des Liganden L korreliert eine hohe CO-Kraftkonstante, welche ein elektronenarmes Metallzentrum indiziert, mit einer hohen Barriere der Alkinrotation.<sup>[23]</sup>

Die gleiche Auftragung für die in dieser Arbeit dargestellten Komplexe (Abbildung 104) zeigt aber, dass sich dieser Zusammenhang hier nur schwer anwenden lässt. Während **5**<sup>+</sup> die höchste Kraftkonstante und Rotationsbarriere ausweist, besteht für die übrigen Dicarboxylkomplexe **8**, **9**, **22**, **25** und **27** kein erkennbarer Zusammenhang dieser Größen. Letztere zeigen sehr ähnliche CO-Kraftkonstanten, unterscheiden sich aber deutlich hinsichtlich der Rotationsbarriere. Diesen Unterschieden liegen sterische Effekte zugrunde, die einen signifikanten Einfluss auf die Alkinrotation, nicht aber auf die CO-Schwingungen haben. Die S,S-Chelatisierung des zweiten Metallzentrums in **22**, **25** und **27** resultieren in einer Vergrößerung der *bend-back*-Winkel der Schwefeldonoren vom Alkin und einer daraus folgenden Verringerung der sterischen Abstoßung zu den Tp\*- und CO-Liganden. Die Komplexe **18** und **20**, die aufgrund des Austauschs eines der  $\pi$ -aziden Carbonyl gegen Iodid bzw. Cyanid eine deutlich niedrigere CO-Kraftkonstante zeigen, haben gleichzeitig eine höhere Rotationsbarriere als die sterisch ähnlichen Dicarboxylkomplexe **8** und **9**.

Auch die Unterschiede von **18** und **20** können auf elektronische Ursachen zurückgeführt werden. So resultiert der Austausch des  $\pi$ -Donors Iodid gegen den schwachen  $\pi$ -Akzeptor Cyanid in einer Schwächung der Rückbindungen zum Alkin und zum Carbonyl, was sowohl eine höhere Rotationsbarriere als auch eine höhere CO-Kraftkonstante zur Folge hat.

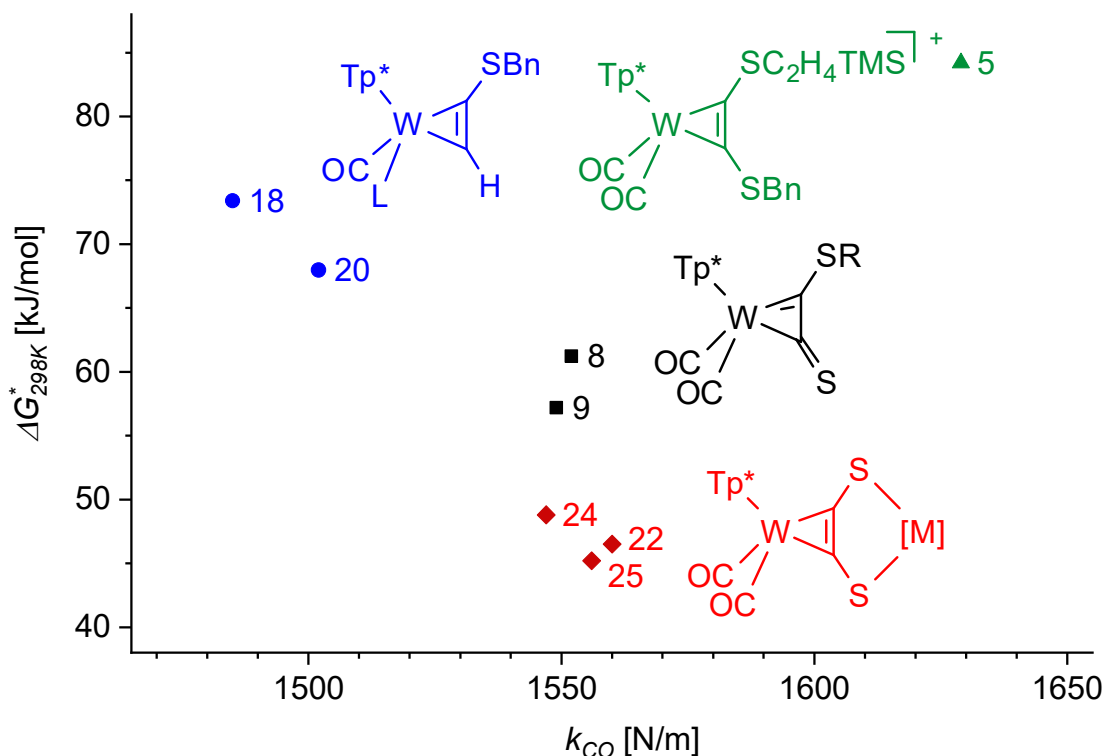


Abbildung 104: Auftragung der Rotationsbarriere gegen die Kraftkonstante der CO-Bindung für verschiedene Wolfram(II)-Alkin-Komplexe; **8** R = Bn, **9** R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS, **18** L = I, **20** L = CN, **22**<sup>+</sup> [M] = Ru(bpy)<sub>2</sub>, **24** [M] = Ir(ppy)<sub>2</sub>, **25** [M] = Rh(dppe)

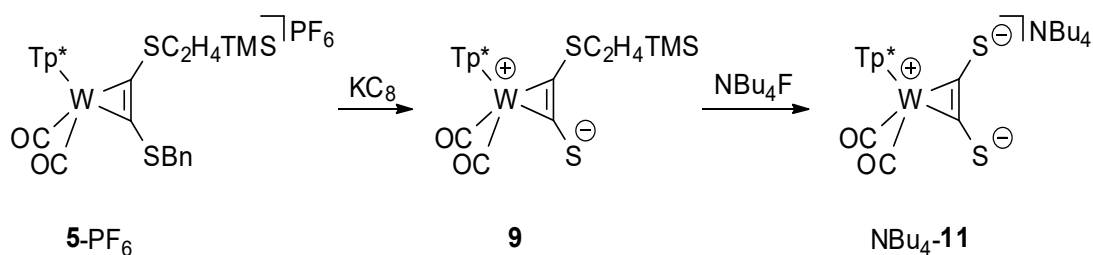
Insgesamt zeigt sich aber, dass der Zusammenhang von CO-Kraftkonstante und Rotationsbarriere keiner einfachen Abhängigkeit unterliegt. Mögliche Ursachen sind zum einen das Wechselspiel aus Sterik und Elektronik. Da die Akzeptorliganden mit besetzten d-Orbitalen des Wolframs wechselwirken, wird die Ausrichtung des Alkins von den beiden 2-Elektronen-Donor-Liganden beeinflusst. Unter Berücksichtigung dieser Bindung ist es – im Gegensatz zur oben diskutierten  $C_s$ -Symmetrie der Dicarbonylkomplexe – bevorzugt, wenn einer der 2-Elektronen-Donor-Liganden in der Alkinebene liegt. Quantenchemische Rechnungen für den Monocarbonylkomplex  $[H_3W(CO)(HCCH)]$  zeigen etwa, dass diese Geometrie energetisch günstiger ist, als eine Ausrichtung senkrecht zur Alkinebene.<sup>[95]</sup> Daraus lässt sich ableiten, dass zusätzlich zu der in dieser Arbeit untersuchten Rotation des Alkins um  $180^\circ$  auch eine Rotation zwischen den beiden 2-Elektronen-Donoren um  $90^\circ$  relevant ist, die in dem hier untersuchten Temperaturbereich allerdings nicht NMR-spektroskopisch festzustellen war.

Ein tiefergehendes Problem ist aber, dass sich die diskutierten Größen auf unterschiedliche Konformere beziehen. So bezieht sich die CO-Kraftkonstante auf das Molekül im Grundzustand, das heißt auf die diskutierten Rotationsisomere. Die Rotationsbarriere hingegen beruht aber auf der Freien Enthalpie des Übergangszustands (TS etwa in Abbildung 21 rechts), bzw. auf deren Differenz zum Grundzustand.



### 3. Zusammenfassung

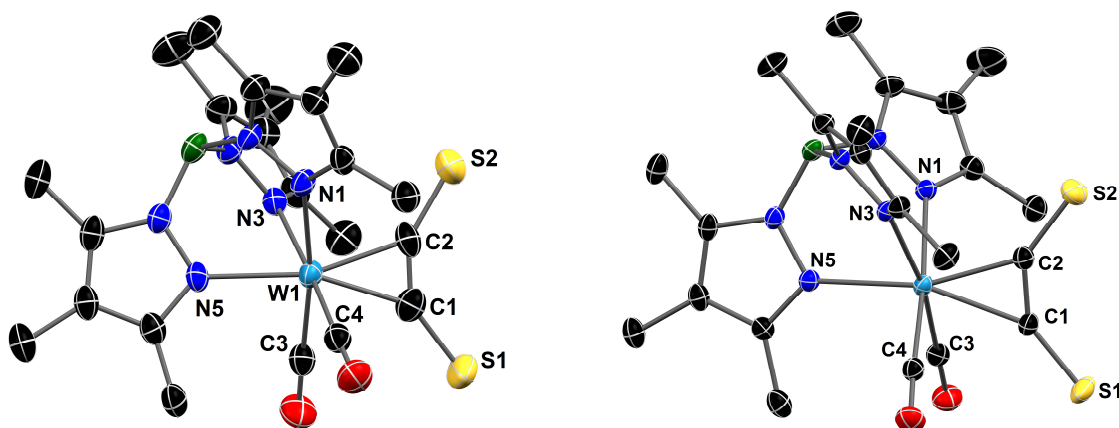
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Komplexe mit Acetylendithiolat (acdt) als kurzem, direktionalen Brückenliganden darzustellen und zu charakterisieren. Dabei lag ein besonderer Schwerpunkt auf der Darstellung eines einkernigen acdt-Komplexes, in welchem der Ligand *side-on* über das Alkin ans Wolfram koordiniert, sodass die beiden abgewinkelten Thiolatfunktionen für die Koordination eines weiteren Metallzentrums zur Verfügung stehen. Ein solcher Komplex mit zwei Carbonylliganden war bisher nur in kleinen Mengen dargestellt und nach geringfügiger Aufreinigung direkt zu verbrückten Komplexen umgesetzt worden. Aus diesem Grund lagen keine röntgenkristallographischen Untersuchungen entsprechender einkerniger Dicarbonylkomplexe vor.



**Schema 41: Synthese des Wolfram-acdt-Komplexes NBu<sub>4</sub>-11 durch schrittweise Abspaltung orthogonaler Schutzgruppen**

Es konnte eine Syntheseroute für den schrittweisen Aufbau eines solchen Komplexes unter Verwendung orthogonaler Schutzgruppen entwickelt werden (Schema 41), wobei der Ansatz im letzten Schritt auf eine Produktmenge von 400 mg skaliert werden konnte. Dieses Produkt wurde in Form makroskopischer Kristalle erhalten, ist unter Sauerstoffausschluss über Monate lagerbar und steht nun als gut zugänglicher Baustein für den Aufbau verbrückter Komplexe zur Verfügung.

Aus NBu<sub>4</sub>-**11** konnten abhängig von den Lösungsmitteln sogar zwei Molekülstrukturen mit signifikanten Unterschieden in relevanten Bindungslängen erhalten werden (Abbildung 105). Diese Strukturinformationen sind von besonderer Bedeutung als Vergleichswerte für die Interpretation der Strukturen mehrkerniger Komplexe. Darüber hinaus liefern die Kristalle einen Beleg für die Reinheit der gewonnenen Proben sowie für die elektronische Flexibilität des acdt-Liganden und seiner Bindung zum Wolfram.



**Abbildung 105: Molekülstrukturen der Verbindung NBu<sub>4</sub>-11, kristallisiert aus THF/Pentan (links) und Acetonitril/Diethylether (rechts), mit signifikanten Unterschieden von C1-C2 (1.281(7)/1.348(4) Å), C1-S1 (1.673(5) Å/1.647(3) Å) und S2-C2-C1 (144.4(4)°/140.4(3)°)**

Der Wolfram-acdt-Komplex  $\text{NBu}_4\text{-11}$  ist in THF und Acetonitril unter Rückfluss über Stunden stabil und eignet sich daher für die Umsetzung mit reaktionsträgeren Metallprecursoren wie dem  $d^6$ -konfigurierten  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$ . So konnten mehrere zweikernige Komplexe dargestellt werden, in denen ein Atom eines der Platinmetalle Ruthenium, Iridium und Rhodium über die Thiolat-funktionen chelatisierend gebunden ist (Abbildung 106). Der Vergleich der Molekülstrukturen mit denen des einkernigen Komplexes  $\text{NBu}_4\text{-11}$  zeigt eine signifikante Verkürzung der Wolfram-Alkin-Bindungen bei gleichzeitiger Verlängerung der C-C-Bindung innerhalb des Alkins. Beide stellen Indikatoren für eine gefestigte Bindung des Alkinliganden an das Wolfram dar. Darüber hinaus führt die chelatisierende Koordination der Metalle über beide Schwefeldonoren zu deren stärkerer Abwinklung vom Alkin, wodurch jeweils ein gespannter Fünfring entsteht.

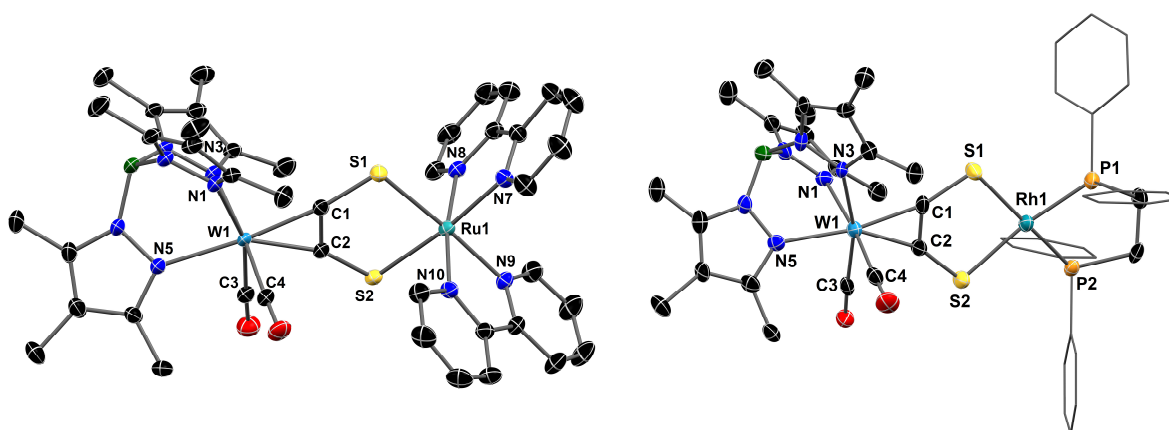
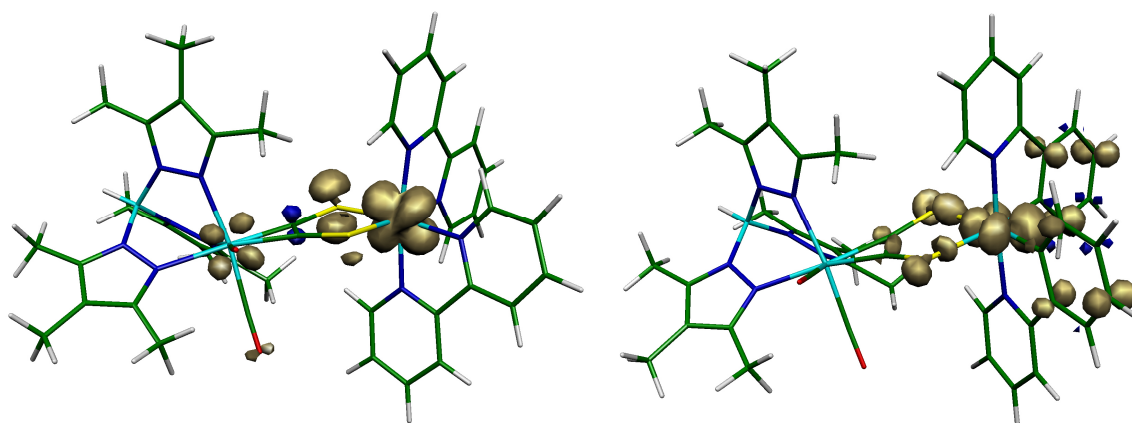


Abbildung 106: Molekülstrukturen der Verbindungen **22-OTf** (links) und **25** (rechts)

Die Oxidation des verbrückten Ruthenium-Komplexes  $\mathbf{22}^+$  gelang sowohl elektrochemisch als auch stöchiometrisch mit geeigneten Oxidationsmitteln. Die Verschiebung der CO-Valenzbanden im IR-Spektrum zeigte dabei eine Oxidation primär am Ruthenium mit signifikanter Beteiligung des Wolframs an (Tabelle 7). Dieses Ergebnis konnte durch EPR-spektroskopische Messungen und eine berechnete Spindichtevertellung (Abbildung 107 links) weiter untermauert werden. Die beiden Oxidationsstufen des Komplexes zeigen im Festkörper signifikante Unterschiede in verschiedenen Bindungslängen und -winkeln der Wolfram-acdt-Ruthenium-Einheit.

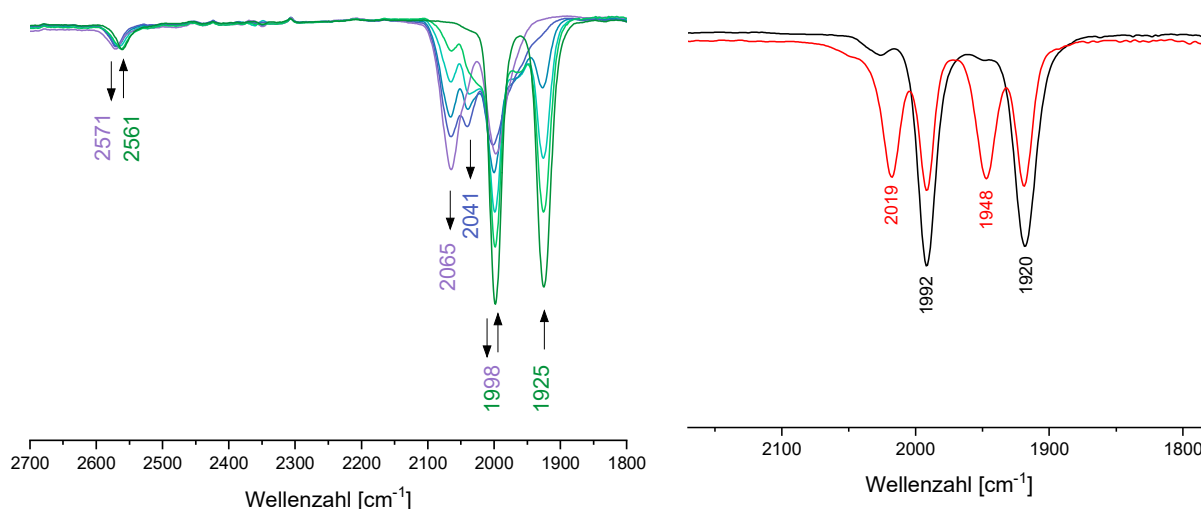
Tabelle 7: Ausgewählte spektroskopische Daten, Bindungslängen und -winkel von  $\mathbf{22}^+$  und  $\mathbf{22}^{2+}$

	<b>22<sup>+</sup></b>		<b>22<sup>2+</sup></b>	
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	2000 $\text{cm}^{-1}$ , 1928 $\text{cm}^{-1}$		2040 $\text{cm}^{-1}$ , 1974 $\text{cm}^{-1}$	
$k_{\text{CO}}$	1560 N/m		1629 N/m	
$\lambda_{\text{max}}$	369 nm, 531 nm, 601 nm		348 nm, 575 nm, 785 nm	
	<b>gemessen</b>	<b>berechnet</b>	<b>gemessen</b>	<b>berechnet</b>
W1-C1	2.040(2) Å	2.0545 Å	2.0310 Å	2.0559 Å
W1-C2	2.048(3) Å	2.0651 Å	2.0533 Å	2.0772 Å
Ru1-S1	2.3993(8) Å	2.3943 Å	2.3074 Å	2.3203 Å
Ru1-S2	2.3880(6) Å	2.4003 Å	2.3725 Å	2.3910 Å
S1-Ru1-S2	86.65(2)°	87.98°	89.18°	88.70°



**Abbildung 107:** Berechnete Spindichteverteilungen von  $22^{2+}$  (links) und  $24^{+}$  (rechts), auf der Basis der optimierten Geometrie (BP86-Funktional, def2-TZVP-Basisatz, ECPs für W, Ru und Ir), berechnet mit PBE0-Funktional als globale alpha/beta-Differenz-Spindichte

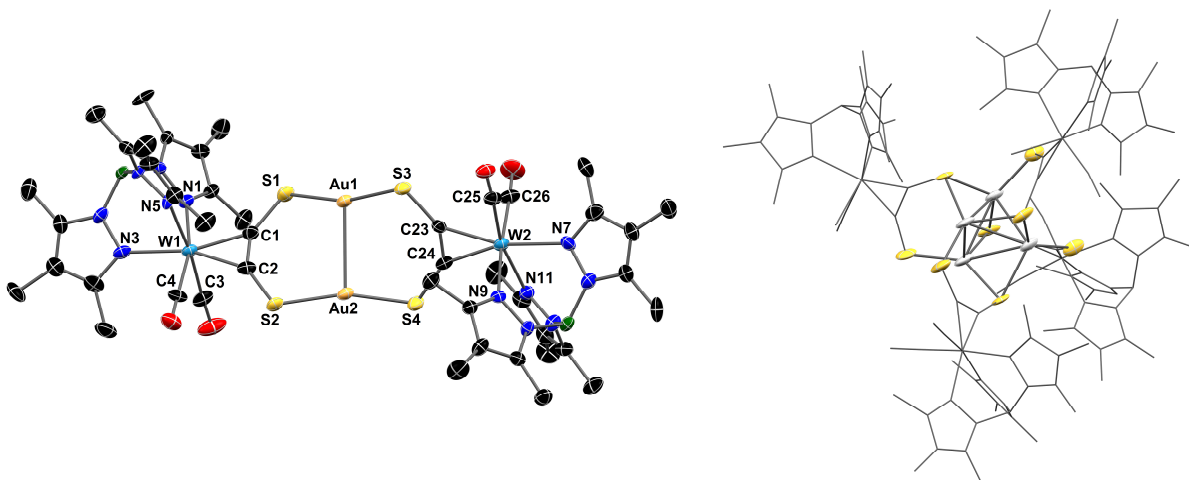
Das Oxidationsverhalten des Iridium(ppy)<sub>2</sub>-Analogons **24** erwies sich als weniger eindeutig. Bei der anodischen Oxidation konnte eine vollständige Umsetzung mit Verschiebung der CO-Valenzbanden um etwa 70 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Die stöchiometrische Oxidation mit einem Äquivalent 1,1'-Diacetylferrocenium resultierte hingegen in einem Gemisch von **24** und einem Produkt, dessen CO-Banden um etwa 28 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (Abbildung 108). Die berechnete Spindichte von  $24^{+}$  ist, anders als bei  $22^{2+}$ , nicht zum Wolfram, sondern deutlich zu den Diarylliganden delokalisiert (Abbildung 107 rechts). Daher ist von Folgereaktionen der Oxidation wie etwa einer reduktiven Eliminierung auszugehen.



**Abbildung 108 links:** Spektroelektrochemische IR-Spektren der Oxidation von **24** an einer Platin-Anode in 1,2-Dichlorethan bei 600 mV gegen Fc/Fc<sup>+</sup>; **rechts:** IR-Verfolgung der Umsetzung von **24** (schwarz) mit Ac<sub>2</sub>FcBF<sub>4</sub> zu einem Gemisch (rot) gemessen in THF

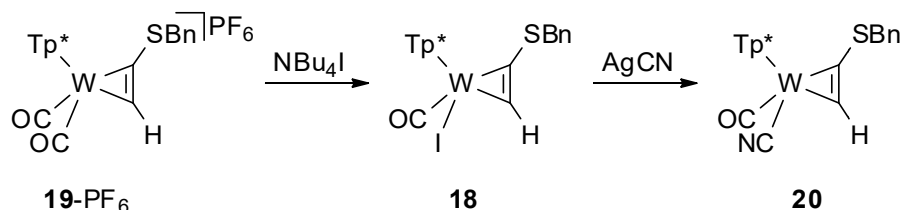
Durch Umsetzung mit Münzmetallprecursoren konnten darüber hinaus andere Verbrückungsmodi erzielt werden. So resultierte die bevorzugt lineare Koordinationsumgebung von Gold(I) in der Darstellung des Digoldkomplexes **28**, in dem zwei Wolfram-acdt-Einheiten an eine Au<sub>2</sub>-Einheit gebunden sind. Die Struktur des Komplexes (Abbildung 109) ist deutlich durch aurophile Wechselwirkungen geprägt. Im Gegensatz dazu konnte mit Silber(I) ein achtkerniger Komplex um eine tetraedrische Ag<sub>4</sub>-Einheit dargestellt werden, welche durch argentophile Wechselwirkungen stabilisiert wird und mit einem literaturbekannten Kupfer(I)-Komplex vergleichbar ist.<sup>[24]</sup> In beiden Verbindungen weisen die Schwefeldonoren am Alkin deutlich geringere *bend-back*-Winkel auf als in

den zweikernig verbrückten Komplexen mit Platinmetallen. Zurückzuführen ist das auf die Erhöhung der Ringgröße im  $\kappa^1, \kappa^1$ -Bindungsmodus bei der Koordination der Au<sub>2</sub>- bzw. Ag<sub>4</sub>-Einheiten von fünf auf sechs.



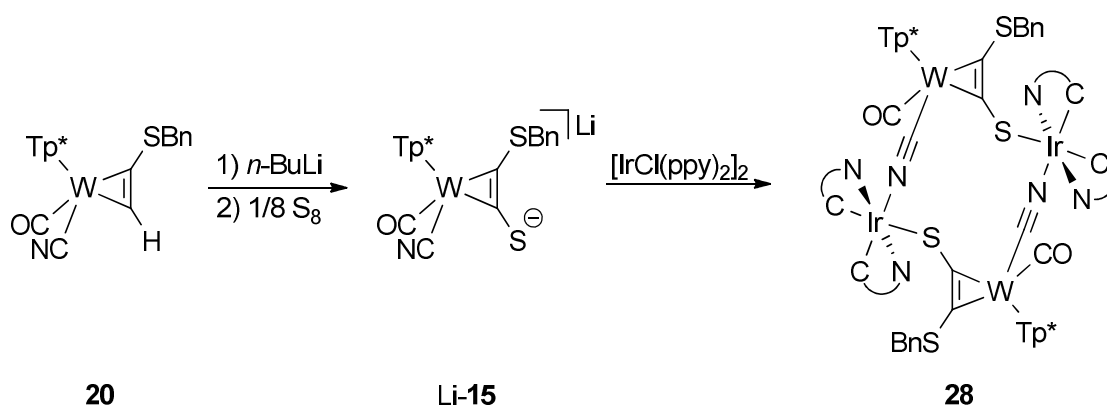
**Abbildung 109:** Molekülstrukturen des Digoldkomplexes 26 (links) und des Tetrasilberkomplexes 27 (rechts, Ausschnitt mit dem zentralen Ag<sub>4</sub>-Tetraeder; an den vier Wolframzentren koordinieren jeweils noch Tp\* und zwei Carbonylliganden)

Aufbauend auf den neuen Dicarboxylkomplexen konnte eine Reihe iodid- und cyanidhaltiger Analoga dargestellt werden (Schema 42). Die dazu erforderliche Substitution eines der Carbonylliganden ist nur an hinreichend elektronenarmen Komplexen möglich, bei denen die  $\pi$ -Rückbindung schwach genug ist, wofür die Lage der CO-Valenzbanden ein guter Indikator ist. Dieser Ligandenaustausch konnte für verschiedene kationische Alkinkomplexe realisiert werden, bei denen die Thiolatfunktionen anschließend durch Einführung von Schwefel oder Abspaltung von Schutzgruppen bereitgestellt werden mussten. Dazu wurden verschiedene Syntheserouten entwickelt, durch die ein Cyanidkomplex mit einfach geschütztem Dithioalkin dargestellt werden konnte. Durch vergleichende Untersuchungen der Verbindungen mit unterschiedlichen Substitutions- und Koordinationsmustern gelang die zweifelsfreie Zuordnung der dominanten metallzentrierten und *charge-transfer*-Übergänge.



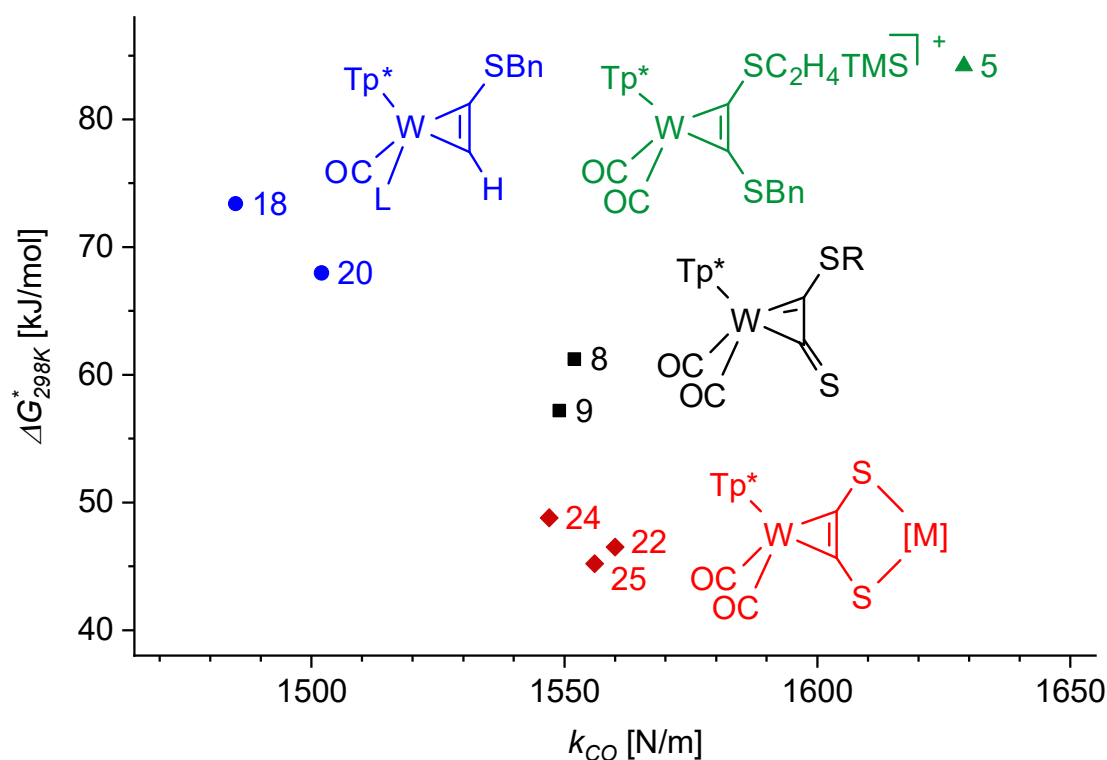
**Schema 42:** Ligandenaustausch am Wolfram-Alkin-Komplex

Der noch einfach geschützte Komplex Li-15 bildete mit einem Iridium(ppy)<sub>2</sub>-Precursor die vierkernige Verbindung 28, bei der der Wolfram-Alkin-Baustein sowohl über das Thiolat als auch *end-on* über den Cyanid-Stickstoff koordiniert (Schema 43). Hier könnte eine Variation der verwendeten Schutzgruppe den Zugang zu zweikernigen verbrückten Komplexen ermöglichen. Diese sind für den Vergleich mit den hier beschriebenen Dicarboxylkomplexen von Interesse, wodurch der Einfluss des Carbonyl/Cyanid-Austauschs auf das Verhalten entsprechender Komplexe erforscht werden könnte.



**Schema 43: Synthese des Cyanidkomplexes Li-15 und Umsetzung zum vierkernig verbrückten Komplex 28**

Für die überwiegende Zahl der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplexe konnte gezeigt werden, dass die Rotation des Alkinliganden am Wolfram gehemmt ist, was auf die  $\pi$ - und  $\delta$ -symmetrischen Anteile der koordinativen Bindung und auf sterische Wechselwirkungen mit den übrigen Liganden am Wolfram zurückzuführen ist. Durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen und in einem Fall eine  $^1\text{H}$ -NMR-verfolgte Isomerisierungsreaktion konnte die Rotationsbarriere für acht der hier dargestellten Komplexe bestimmt werden (Abbildung 110). Als Ursache für die beobachteten Unterschiede dominieren teils sterische, teils elektronische Effekte.



**Abbildung 110: Auftragung der Rotationsbarriere gegen die Kraftkonstante der CO-Bindung für verschiedene Wolfram(II)-Alkin-Komplexe; 8 R = Bn, 9 R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS, 18 L = I, 20 L = CN, 22<sup>+</sup> [M] = Ru(bpy)<sub>2</sub>, 24 [M] = Ir(ppy)<sub>2</sub>, 25 [M] = Rh(dppe)**

## 4 Anhang

### 4.1 Arbeitstechniken, Analysemethoden und verwendete Geräte

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die Trocknung erfolgte bei chlorierten Lösungsmitteln und Acetonitril mit  $\text{CaH}_2$ . THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Aliphaten wurden einer Ketyltrocknung unterzogen. Toluol wurde von Natrium abdestilliert. DMF wurde über Molsieben erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Synthesen von (2-Bromethyl)trimethylsilan<sup>[170]</sup>, von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ <sup>[94]</sup>, sowie von Ferroceniumhexafluorophosphat<sup>[171]</sup>, Kaliumgraphit<sup>[172]</sup>,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3(\text{OTf})$ <sup>[173]</sup>, Tetrabutylammoniumcyanid<sup>[174]</sup>,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ <sup>[175]</sup>,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$ <sup>[139]</sup>, Acetylferroceniumtetrafluoroborat<sup>[171]</sup>,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ <sup>[176]</sup>, 1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat<sup>[177]</sup>, Thianthreniumtetrafluoroborat<sup>[178]</sup>,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ <sup>[179]</sup> und  $[\text{Rh}(\text{dppe})\text{Cl}]_2$ <sup>[180]</sup> erfolgten ausgehend von den angezeigten Literaturvorschriften. Weitere Ausgangsverbindungen wurden im Chemikalienhandel erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

**NMR-Spektren** wurden auf Bruker-Spektrometern des Typs AVANCE 250 II, AVANCE 300 III und AVANCE 500 NEO aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösemittel ( $^{13}\text{C}$ :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta_{\text{ref}} = 54.0$  ppm,  $\text{CD}_3\text{Cl}$   $\delta_{\text{ref}} = 77.0$  ppm,  $\text{MeCN-D}_3$   $\delta_{\text{ref}} = 57.0$  ppm,  $\text{DMSO-D}_6$   $\delta_{\text{ref}} = 39.5$  ppm,  $\text{THF-D}_8$   $\delta_{\text{ref},1} = 25.4$  ppm,  $\delta_{\text{ref},2} = 67.6$  ppm) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln ( $^1\text{H}$ :  $\text{CHDCl}_2$   $\delta_{\text{ref}} = 5.32$  ppm,  $\text{CHD}_2\text{Cl}$   $\delta_{\text{ref}} = 7.27$  ppm,  $\text{HD}_2\text{CCN}$   $\delta_{\text{ref}} = 1.94$  ppm,  $\text{DMSO-D}_5$   $\delta_{\text{ref}} = 2.50$  ppm,  $\text{THF-D}_7$   $\delta_{\text{ref},1} = 1.73$  ppm,  $\delta_{\text{ref},2} = 3.58$  ppm,  $\text{Tol-D}_7$   $\delta_{\text{ref},1} = 2.09$  ppm,  $\delta_{\text{ref},2} = 6.98$  ppm,  $\delta_{\text{ref},3} = 7.00$  ppm,  $\delta_{\text{ref},4} = 7.09$  ppm) oder extern kalibriert ( $^{31}\text{P}$ : 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\delta_{\text{ref}} = 0$  ppm;  $^{19}\text{F}$ :  $\text{CFCl}_3$   $\delta_{\text{ref}} = 0$  ppm,  $^{29}\text{Si}$ :  $\text{SiMe}_4$   $\delta_{\text{ref}} = 0$  ppm). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. NMR-Signale wurden anhand experimenteller Daten (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Integrale) zugeordnet.

**IR-Spektren** von kristallinen Proben wurden mittels ATR-Messungen auf einem Bruker Alpha-II-Spektrometer mit ATR-Einheit gemessen. Für die Messung kristalliner Proben in Form von KBr-Presslingen und für Messungen in Lösung wurde ein Bruker Alpha-T-Spektrometer verwendet. Für flüssige Proben wurde dafür eine Lösungsmittelzelle mit Fenstern aus KBr-Einkristallen verwendet.

**UV/VIS-Spektren** wurden an einem Agilent Cary 60 Spektrometer und die Lumineszenz-Messungen an einem Agilent Cary Eclipse Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden in Quarzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen und für die Lumineszenz-Messungen vorher durch Einleiten von Argon für 2 min entgast.

**Elementaranalysen** wurden mithilfe eines Elementar Vario Micro Cube CHNS-Analysators erhalten.

**Cyclovoltametrische Messungen** wurden an einem Ametek VersaStat 3 Potentiostaten vorgenommen. Dabei kam ein Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Graphit-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode und einer  $\text{Ag}/\text{AgBF}_4$ -Referenzelektrode zu Einsatz. Die Probe wurde in

einer Leitsalzlösung von 0.1 mol/l  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  im jeweiligen Lösungsmittel verwendet. Zur Kalibrierung wurde abhängig von der Lage des Redoxpotentials der Probe  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ,  $\text{AcFc}/\text{AcFc}^+$  oder  $\text{Ac}_2\text{Fc}/\text{Ac}_2\text{Fc}^+$  als interner Standard verwendet. Die so erhaltenen Werte wurden in Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  umgerechnet.<sup>[142,171]</sup>

**Spektroelektrochemische Messungen** wurden in einer präparierten IR-Zelle mit Fenstern aus KBr-Einkristallen, einer Platinnetz-Arbeits Elektrode, einer Platinnetz-Gegenelektrode und einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode in einer 0.25 mol/l  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ -Leitsalzlösung in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Dazu wurden ein Bruker Alpha-T-Spektrometer und ein Ametek VersaStat 3 Potentiostat verwendet.

**Massenspektren** wurden mit einem Advion Expression L Compact Massenspektrometer mit Quadrupol-Analysator aufgenommen. Für ASAP-Messungen wurden kristalline Proben, ESI-Messungen Lösungen in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan verwendet.

**Röntgenstrukturanalysen** wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Die Messungen wurden auf einem Apex Kappa-II CCD-Diffraktometer oder einem D8 QUEST Einzelkristalldiffraktometer mit monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) oder  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) bei Temperaturen von 123 K, 150 K oder 173 K durchgeführt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-2013) gelöst<sup>[181]</sup> und durch *full-matrix least-square* Prozeduren (SHELXL-2013) verfeinert.<sup>[182]</sup> Bei einzelnen Strukturen, die etwa aufgrund von Verzwillingung oder Fehlordnungen nur teilweise gelöst werden konnten, wurde auf eine Angabe der Standardabweichung für ermittelte Bindungslängen und -winkel verzichtet. Diese Werte wurden mit entsprechender Vorsicht diskutiert und interpretiert.

**DFT Rechnungen** wurden mit Hilfe des ORCA-Programmpakets Version 4.1.1 durchgeführt.<sup>[183]</sup> Die Geometrie wurde ohne Vereinfachung und Symmetriebeschränkungen in der Gasphase mit dem BP86-Funktional optimiert.<sup>[184]</sup> Quasirelativistische effektive Kernpotentiale wurden für Wolfram, Ruthenium und Iridium benutzt.<sup>[185]</sup> Für alle anderen Elemente fand ein *split valence triple zeta*-Basissatz (def2-TZVP) der Ahlrichs-Gruppe Anwendung.<sup>[186]</sup> Die Dispersion wurde über eine atompaarweise Dispersionskorrektur mit dem Becke-Johnson-Dämpfungsschema (D3BJ) berücksichtigt.<sup>[187]</sup> Die TD-DFT Rechnungen wurden mit dem B3LYP Funktional in Kombination mit *split valence triple zeta*-Basissätzen, wie oben erwähnt, durchgeführt.

## 4.2 Berechnung der Kraftkonstanten aus den IR-Daten

Der einfachste Fall liegt bei Monocarbonylkomplexen vor, aus deren einziger CO-Valenzbande entsprechend der Gleichung für den harmonischen Oszillator<sup>[99], S. 283</sup> direkt auf die Kraftkonstante  $k$  geschlossen werden kann.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = \mu(2\pi c\tilde{\nu})^2$$

Dur Einsetzen der jeweiligen reduzierten Masse  $\mu$  wurden so die Kraftkonstanten für die CO- ( $\mu = 1.139 \cdot 10^{-26}$  kg) bzw. die CN-Bindung ( $1.074 \cdot 10^{-26}$  kg) der entsprechenden Komplexe (Tabelle 8) berechnet.

**Tabelle 8: CO- und CN-Kraftkonstanten der Monocarbonylkomplexe**

Verbindung	Probenform	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{CO}$ [N/m]	$\tilde{\nu}_{CN}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{CN}$ [N/m]
<b>10</b>	THF	1894	1450	-	-
<b>14</b>	DCM	1926	1499	2106	1689
NBu <sub>4</sub> - <b>15</b>	THF	1889	1442	2092	1667
Li- <b>15</b>	THF	1893	1448	2103	1684
<b>17</b>	THF	1994	1607	-	-
<b>18</b>	THF	1917	1485	-	-
<b>20</b>	THF	1928	1502	2113	1701

Für die Berechnung der Kraftkonstante der CO-Bindung in Komplexen mit mehr als einem Carbonyl-liganden wurden das Modell verwendet, das von COTTON und KRAIHANZEL beschrieben wurde.<sup>[100]</sup> Dabei gehen sie von oktaedrischen Komplexen aus, deren verbleibende Koordinationsstellen durch gleiche, einzähnige Liganden besetzt sind. In Tabelle 9 sind die Formeln für die hier relevanten Komplexe aufgeführt, *cis*-Dicarbonyle und *fac*-Tricarbonyle. Die beiden Schwingungsmoden entsprechen den zwei gemessenen Banden wobei die höher symmetrische Schwingung ( $A_1$ ) bei höheren Wellenzahlen angeregt wird, als die niedriger symmetrische ( $B_1$  bzw.  $E$ ).<sup>[99], S. 284f.</sup>

**Tabelle 9: CO-Valenzschwingungen von Di- und Tricarbonylkomplexen nach COTTON und KRAIHANZEL**

Molekül	Symmetrie des Moleküls	Symmetrie der CO-Streckschwingungsmode	Säkulärgleichung
<i>cis</i> -ML <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k + k_c}{\mu}\right)$
		B <sub>1</sub>	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k - k_c}{\mu}\right)$
<i>fac</i> -ML <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	A <sub>1</sub>	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k + 2k_c}{\mu}\right)$
		E	$\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2 \left(\frac{k - k_c}{\mu}\right)$

Daraus kann die Gleichung zur Berechnung der Kraftkonstante  $k$  aus der Lage der beiden CO-Valenzbanden im *cis*-Dicarbonylkomplex hergeleitet werden, mit der die Kraftkonstanten in Tabelle 10 berechnet wurden.



$$k + k_c = \mu(2\pi c\tilde{\nu}_{A_1})^2$$

$$k - k_c = \mu(2\pi c\tilde{\nu}_{B_1})^2$$

$$k = \frac{\mu(2\pi c\tilde{\nu}_{A_1})^2 + \mu(2\pi c\tilde{\nu}_{B_1})^2}{2}$$

$$k = \mu(2\pi c)^2 \frac{(\tilde{\nu}_{A_1})^2 + (\tilde{\nu}_{B_1})^2}{2}$$

Tabelle 10: CO-Kraftkonstanten der Dicarbonylkomplexe

Verbindung	Probenform	$\tilde{\nu}_{CO, A1} [cm^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{CO, B1} [cm^{-1}]$	$k_{CO} [N/m]$
4-PF <sub>6</sub>	THF	2047	1973	1634
5-PF <sub>6</sub>	THF	2044	1970	1629
6	THF	1958	1860	1474
7	THF	1956	1858	1471
8	THF	1998	1920	1552
9	THF	1996	1918	1549
NBu <sub>4</sub> -11	THF	1959	1876	1487
12	DCM	2008	1929	1567
13-(OTf) <sub>2</sub>	DCM	2061	1993	1661
16-PF <sub>6</sub>	DCM	2081	1997	1681
19-PF <sub>6</sub>	DCM	2060	1987	1656
22-OTf	THF	2000	1928	1560
22-(OTf) <sub>2</sub>	THF	2040	1974	1629
24	THF	1992	1920	1547
25	THF	1996	1927	1556
26	DCM	2014	1939	1580
27	THF	2002	1927	1560

Für die in der Synthese der Alkinkomplexe relevanten *fac*-Tricarbonyle lässt sich die entsprechende Gleichung wie folgt herleiten. Damit wurden die Kraftkonstanten in Tabelle 11 berechnet.

$$k + 2k_c = \mu(2\pi c\tilde{\nu}_{A_1})^2$$

$$k - k_c = \mu(2\pi c\tilde{\nu}_E)^2$$

$$k = \frac{\mu(2\pi c\tilde{\nu}_{A_1})^2 + 2\mu(2\pi c\tilde{\nu}_E)^2}{3}$$

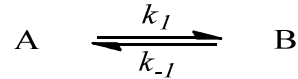
$$k = \mu(2\pi c)^2 \frac{(\tilde{\nu}_{A_1})^2 + 2(\tilde{\nu}_E)^2}{3}$$

Tabelle 11: CO-Kraftkonstanten der Tricarbonylkomplexe

Verbindung	Probenform	$\tilde{\nu}_{CO, A1} [cm^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{CO, E} [cm^{-1}]$	$k_{CO} [N/m]$
NEt <sub>4</sub> [Tp*W(CO) <sub>3</sub> ]	MeCN	1881	1744	1296
[Tp*W(CO) <sub>3</sub> ]	DCM	1985	1852	1455

### 4.3 Kinetik-Rechnungen

Zur Auswertung der Gleichgewichtskinetik der Alkinrotation (Seite 18 f.) wurde von einer Gleichgewichtsreaktion mit Hin- und Rückreaktion erster Ordnung ausgegangen. Diese werden durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und  $k_{-1}$  beschrieben.



Daraus ergeben sich die differentiellen Zeitgesetze.

$$\frac{d[A](t)}{dt} = k_{-1}[B](t) - k_1[A](t)$$

$$\frac{d[B](t)}{dt} = k_1[A](t) - k_{-1}[B](t)$$

Mit den Anfangskonzentrationen  $[A]_0$  und  $[B]_0$  ergibt sich

$$\frac{d[A](t)}{dt} = k_{-1}([A]_0 + [B]_0) - (k_1 + k_{-1})[A](t)$$

Als Lösung der inhomogenen Differentialgleichung ergibt sich unter der Annahme  $[B]_0 = 0$  (die Reaktion beginnt also mit reinem A, dann stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht ein) das Folgende:

$$[A](t) = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 + \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Da die Exponentialfunktion für große  $t$  gegen 0 geht, entspricht der erste Summand der Gleichgewichtskonzentration  $[A]_{GGW}$ . Ist diese bekannt (etwa durch Untersuchung der Reaktion im Gleichgewicht), kann sie direkt abgezogen werden.

$$[A](t) - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 = [A](t) - [A]_{GGW} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Andernfalls wird ausgenutzt, dass die folgende Linearisierung nur für die passende Gleichgewichtskonstante funktioniert. Die Messwerte werden in der Linearform (s.u.) aufgetragen und  $[A]_{GGW}$  wird so gewählt, dass sich eine Gerade ergibt. Durch Logarithmieren der Gleichung ergibt sich die Linearform:

$$\ln([A](t) - [A]_{GGW}) = \ln\left(\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0\right) - (k_1 + k_{-1})t$$

Aus der Auftragung von  $\ln([A](t) - [A]_{GGW})$  gegen die Zeit ergibt sich eine Gerade mit der Steigung  $-(k_1 + k_{-1})$ . Der Achsenabschnitt entspricht dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration von B, die aber bereits bekannt sein sollte ( $[A]_{GGW} = [A]_0 - [A]_{GGW}$ ).

$k_1$  und  $k_{-1}$  lassen sich nun mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante  $K$  aus der Geradensteigung  $-(k_1 + k_{-1})$  ausrechnen.

$$\frac{[B]_{GGW}}{[A]_{GGW}} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$-(k_1 + k_{-1}) = k_1 + \frac{k_1}{K}$$

$$k_1 = \frac{-(k_1 + k_{-1})}{1 + \frac{1}{K}} = \frac{-(k_1 + k_{-1})}{1 + \frac{[A]_{GGW}}{[B]_{GGW}}}$$

Für die Auswertung der Daten aus der NMR-Verfolgung ist anzumerken: Anstelle von Konzentrationen (in mol/l) wurden hier Molenbrüche ( $x$ , einheitslos) verwendet. Da die Summe der Konzentrationen von A und B konstant bleiben sollte, können  $[A]$  und  $[B]$  gegen  $x_A$  und  $x_B$  ausgetauscht werden.

$$x_A = \frac{[A]}{[A] + [B]}$$

Für die Auswertung ist das einfacher, da sich der Molenbruch auch ohne internen Standard aus dem Integralverhältnis berechnen lässt. In die obige Gleichung werden für  $[A]$  und  $[B]$  dann die entsprechenden Integrale eingesetzt.

**Tabelle 12: Auswertung der Alkinrotation an 5-PF<sub>6</sub> bei 25 °C mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie**

<b>t (h)</b>	<b>Integral<sub>A</sub><sup>1</sup></b>	<b><math>x_A</math></b>	<b><math>x_A - x_{A, GGW}</math></b>	<b><math>\ln(x_A - x_{A, GGW})</math></b>
<b>0</b>	61.10	0,9839	0,2779	-1,281
<b>0.55</b>	46.91	0,9791	0,2731	-1,298
<b>1.08</b>	37.54	0,9741	0,2681	-1,317
<b>1.63</b>	29.96	0,9677	0,2617	-1,341
<b>2.18</b>	26.81	0,9640	0,2580	-1,355
<b>2.72</b>	23.21	0,9587	0,2527	-1,376
<b>3.27</b>	20.56	0,9536	0,2476	-1,396
<b>3.82</b>	19.15	0,9504	0,2444	-1,409
<b>4.37</b>	16.75	0,9437	0,2377	-1,437
<b>5.38</b>	14.56	0,9357	0,2297	-1,471
<b>6.40</b>	12.73	0,9272	0,2212	-1,509
<b>7.42</b>	11.46	0,9197	0,2137	-1,543
<b>8.43</b>	10.49	0,9130	0,2070	-1,575
<b>9.45</b>	9.70	0,9065	0,2005	-1,607
<b>10.47</b>	8.60	0,8958	0,1898	-1,662
<b>11.48</b>	8.14	0,8906	0,1846	-1,690
<b>12.52</b>	7.62	0,8840	0,1780	-1,726
<b>13.53</b>	7.34	0,8801	0,1741	-1,748
<b>14.55</b>	6.57	0,8679	0,1619	-1,821
<b>15.57</b>	6.41	0,8650	0,1590	-1,839
<b>16.58</b>	5.74	0,8516	0,1456	-1,927
<b>17.6</b>	5.69	0,8505	0,1445	-1,934
<b>18.62</b>	5.29	0,8410	0,1350	-2,002

<sup>1</sup> relativ zu Integral<sub>B</sub>

Tabelle 13: Auswertung der Alkinrotation an 5-PF<sub>6</sub> bei 35 °C mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

<b>t (h)</b>	<b>Integral<sub>A</sub><sup>2</sup></b>	<b>x<sub>A</sub></b>	<b>x<sub>A</sub>-x<sub>A, GGW</sub></b>	<b>ln(x<sub>A</sub>-x<sub>A, GGW</sub>)</b>
0	71,96	0,9863	0,2763	-1,286
0,52	26,69	0,9639	0,2539	-1,371
1,03	16,15	0,9417	0,2317	-1,462
1,57	12,6	0,9265	0,2165	-1,530
2,08	9,97	0,9088	0,1988	-1,615
2,62	8,44	0,8941	0,1841	-1,692
3,17	7,42	0,8812	0,1712	-1,765
3,65	6,45	0,8658	0,1558	-1,859
4,18	5,94	0,8559	0,1459	-1,925
4,7	5,41	0,8440	0,1340	-2,010
5,22	5,02	0,8339	0,1239	-2,088
5,75	4,67	0,8236	0,1136	-2,175
6,27	4,41	0,8152	0,1052	-2,252
6,78	4,23	0,8088	0,0988	-2,315
7,32	4,09	0,8035	0,0935	-2,369

Tabelle 14: Auswertung der Alkinrotation an 5-PF<sub>6</sub> bei 45 °C mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

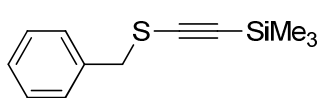
<b>t (h)</b>	<b>Integral<sub>A</sub><sup>2</sup></b>	<b>x<sub>A</sub></b>	<b>x<sub>A</sub>-x<sub>A, GGW</sub></b>	<b>ln(x<sub>A</sub>-x<sub>A, GGW</sub>)</b>
0	33,52	0,9710	0,2610	-1,343
0,10	20,25	0,9529	0,2429	-1,415
0,20	14,56	0,9357	0,2257	-1,488
0,30	11,99	0,9230	0,2130	-1,546
0,42	10,11	0,9100	0,2000	-1,609
0,52	8,69	0,8968	0,1868	-1,678
0,62	7,78	0,8861	0,1761	-1,737
0,72	7,00	0,8750	0,1650	-1,802
0,83	6,39	0,8646	0,1547	-1,866
0,92	5,94	0,8559	0,1459	-1,925
1,02	5,53	0,8469	0,1369	-1,989
1,12	5,20	0,8387	0,1287	-2,050
1,23	4,85	0,8291	0,1191	-2,128
1,33	4,69	0,8243	0,1143	-2,169
1,43	4,41	0,8152	0,1052	-2,252
1,53	4,24	0,8092	0,0992	-2,311
1,63	4,05	0,8020	0,0920	-2,386
1,73	3,93	0,7972	0,0872	-2,440
1,83	3,82	0,7925	0,0825	-2,495
1,95	3,66	0,7854	0,0754	-2,585
2,05	3,57	0,7812	0,0712	-2,643
2,15	3,55	0,7802	0,0702	-2,656

Die Auftragung von ln(x<sub>A</sub>-x<sub>A, GGW</sub>) gegen t ergibt den jeweiligen Eyring-Plot in Abbildung 20 (rechts, Seite 18).

<sup>2</sup> relativ zu Integral<sub>B</sub>

## 4.4 Synthesevorschriften

### BnSC<sub>2</sub>TMS



30.7 ml Trimethylsilylacetylen (218 mmol) werden in 210 ml trockenem Diethylether gelöst und bei -80 °C langsam mit 96 ml einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung (1.1 Äq.) versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten bei -80 °C gerührt, dann werden 6.93 g Schwefel (1 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird weitere 15 min gerührt, dann wird das Kältebad entfernt und die Mischung gerührt, bis das Schwefelpulver vollständig konsumiert ist. Die Mischung wird mit einem Eisbad auf 0 °C gebracht und 25 ml Benzylbromid (1 Äq.) werden zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die Lösung wird weitestgehend eingengt und die zurückbleibende Suspension mehrfach mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Filtration und Entfernung des Pentans im Vakuum wird das Produkt mittels Destillation (65 °C, 0.01 mbar) als farblose Flüssigkeit abgetrennt.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>SSi (M = 220.41 g/mol)

Ausbeute 29.8 g (62%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 7.31-7.22 (mult, 5 H, Ph-H), 3.87 (s, 2 H, SCH<sub>2</sub>Ph), 0.10 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

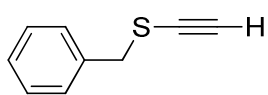
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): δ (ppm) = 136.4 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 128.8, 128.5, 127.9 (Ar-CH), 102.1, 94.8 (Alkin-C), 39.9 (SCH<sub>2</sub>Ph), 0.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

#### CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 65.39 H: 7.32 S: 14.55

gefunden C: 65.47 H: 7.36 S: 14.48

### HC<sub>2</sub>SBn (1)



29.8 g BnSC<sub>2</sub>TMS (135 mmol) werden in 75 ml THF gelöst und mit 200 mg NBu<sub>4</sub>F\*3H<sub>2</sub>O und 25 ml Methanol versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der flüssige, gelbliche Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan aufgenommen. Die Mischung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitestgehend entfernt. Aus der klaren, gelblichen Lösung wird das Produkt mittels Destillation (62 °C, 0.01 mbar) als farblose Flüssigkeit abgetrennt.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>S (M = 148.22 g/mol)

Ausbeute 19.2 g (96%)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.20 (mult, 5 H, Ph-H), 3.88 (s, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.76 (s, 1 H, CCH)

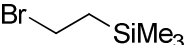
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 136.5 ( $\text{Ar-C}_{ipso}$ ), 129.0, 128.7, 127.8 (Ar-CH), 83.7, 74.2 (Alkin-C), 39.6 ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ )

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet: C: 72.93 H: 5.44 S: 21.63

gefunden C: 73.04 H: 5.47 S: 21.60

## BrC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS

 12 g feines Silicagel werden in einem 100 ml Schlenkkolben entgast und unter Argon in 55 ml DCM suspendiert. 4 ml Vinyltrimethylsilan (27 mmol) werden zugegeben und die Mischung im Kältebad auf -60 °C gekühlt. Über 45 min wird eine Lösung von 1.73 ml (18.2 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 14 ml DCM zugetropft. Die Mischung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht und dann noch einmal 15 min gerührt. Das Silicagel wird über Watte abfiltriert und gründlich mit DCM gewaschen. Die vereinigte Lösung wird mit 20 ml gesättigter wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum weitestgehend entfernt. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten, die möglichst frisch verwendet werden sollte.

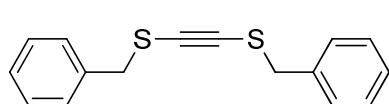
$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BrSi}$  (M = 181.15 g/mol)

Ausbeute 2.81 g (57%)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.58 (mult, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.38 (mult, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.05 (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ )

**$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 59.6 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.3 (mult,  $\text{SiMe}_3$ )

## BnSC<sub>2</sub>SBn (2)



9.72 g  $\text{HC}_2\text{SBn}$  (**1**, 65.6 mmol) werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei -80 °C langsam mit 29 ml einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung (1.1 Äq.) versetzt. Die Mischung wird 15 min bei -80 °C gerührt, dann werden 2.10 g Schwefel (1 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird weitere 15 min gerührt, dann wird das Kältebad entfernt und die Mischung gerührt, bis das Schwefelpulver vollständig konsumiert ist. Die Mischung wird mit einem Eisbad auf 0 °C gebracht und 7.8 ml Benzylbromid (1 Äq.) werden zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die braune Reaktionslösung wird gründlich mit Wasser und anschließend mit gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung

gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt, wobei das Produkt als orangebrauner Feststoff zurückbleibt.

$C_{16}H_{16}S_2$  (M = 270.41 g/mol)

Ausbeute 8.21 g (46%)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.32-7.18 (mult, 10 H, Ph-H), 3.80 (s, 4 H,  $SCH_2Ph$ )

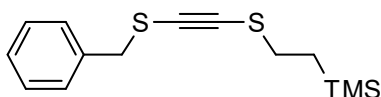
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 136.5 (Ar- $C_{ipso}$ ), 129.1, 128.5, 127.6 (Ar-C), 87.9 (Alkin-C), 41.4 ( $SCH_2Ph$ )

CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 71.06 H: 5.22 S: 23.72

gefunden C: 70.91 H: 5.28 S: 23.60

### BnSC<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS (3)



9.2 g  $HC_2SBn$  (**1**, 62 mmol) werden in 90 ml Diethylether gelöst und bei  $-80\text{ }^\circ C$  langsam mit 27 ml einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung (1.1 Äq.) versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ C$  gerührt, dann werden 1.99 g Schwefel (1 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird weitere 15 Minuten gerührt, dann wird das Kältebad entfernt und die Mischung gerührt, bis das Schwefelpulver vollständig konsumiert ist. Die Mischung wird mit einem Eisbad auf  $0\text{ }^\circ C$  gebracht und 9 ml  $BrC_2H_4TMS$  (1 Äq., möglichst frisch) werden zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird gründlich mit Wasser gewaschen, welches anschließend mit Diethylether extrahiert wird. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt bleibt als orangegelbe Flüssigkeit zurück.

$C_{14}H_{18}S_2Si$  (M = 278.51 g/mol)

Ausbeute 15.5 g (89%)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.10 (mult, 5 H, Ph-H), 3.85 (s, 2 H,  $SCH_2Ph$ ), 2.66-2.59 (mult, 2 H,  $SCH_2CH_2$ ), 0.87-0.80 (mult, 2 H,  $SCH_2CH_2$ ), -0.04 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ )

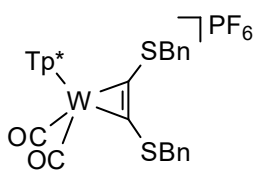
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  (ppm) = 136.6 (Ar- $C_{ipso}$ ), 129.1, 128.5, 127.6 (Ar-C), 88.5, 86.3 (Alkin-C), 41.5 ( $SCH_2Ph$ ), 33.1 ( $SCH_2CH_2$ ), 17.1 ( $SCH_2CH_2$ ), -1.8 ( $Si(CH_3)_3$ )

**CHN-Analyse (%):**

berechnet: C: 60.38 H: 6.51 S: 23.03

gefunden C: 57.54 H: 6.63 S: 22.74

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{SBn})](\text{PF}_6)$  (**4**-PF<sub>6</sub>)**



4.15 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  (6.84 mmol) werden gemeinsam mit 1.85 g  $\text{BnSC}_2\text{SBn}$  (**2**, 6.84 mmol) in 140 ml Dichlormethan suspendiert. 2.26 g Ferrocenium-Hexafluorophosphat (6.84 mmol) werden in vier Portionen über 45 min zugegeben. Die grüne Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit

3x40 ml Diethylether gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt (20 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Dichlormethan, später 10% Aceton in Dichlormethan), wodurch das Produkt als intensiv grüner Feststoff erhalten wird.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{PS}_2\text{W}$  (M = 994.50 g/mol)

Ausbeute 5.13 g (75%)

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2568 (m, BH), 2050 (s, CO), 1977 (s, CO)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2565 (m, BH), 2047 (s, CO), 1973 (s, CO)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.47-6.70 (mult, 10 H, Ar-H), 4.90 (s, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 3.12 (s, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 218.4, 214.2 (Alkin-C), 193.1 (WCO), 152.3, 150.4, 147.5, 144.5 (CCH<sub>3</sub>), 134.4, 133.2 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 129.2, 129.1, 129.1, 128.6, 128.5, 128.4 (Ar-CH), 115.7, 114.2 (CCH<sub>3</sub>), 43.7, 41.9 (SCH<sub>2</sub>), 14.9, 13.2, 11.5, 10.9, 8.2, 8.1 (CH<sub>3</sub>)

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda$  (nm) = 417, 636

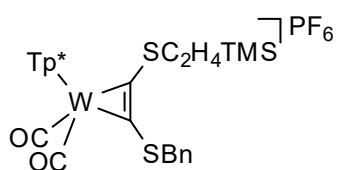
**CHN-Analyse (%):**

berechnet: C: 43.48 H: 4.26 N: 8.45 S: 6.45

gefunden C: 44.24 H: 4.62 N: 7.56 S: 7.82



**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})]\text{PF}_6$  (**5-PF<sub>6</sub>**)**



5.35 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  (8.8 mmol) werden gemeinsam mit 2.5 g  $\text{BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS}$  (**3**, 8.8 mmol) in 180 ml Dichlormethan suspendiert. 2.9 g Ferrocenium-Hexafluorophosphat (8.8 mmol) werden in vier Portionen über 45 min zugegeben. Die grüne Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 3x40 ml Diethylether gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt (20 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Dichlormethan, später 10% Aceton in Dichlormethan), wodurch das Produkt als intensiv grüner Feststoff erhalten wird.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{PS}_2\text{SiW}$  ( $M = 1004.61 \text{ g/mol}$ )      Ausbeute 6.44 g (73%)

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2565 (\text{m, BH}), 2049 (\text{s, CO}), 1975 (\text{s, CO})$

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2564 (\text{m, BH}), 2044 (\text{s, CO}), 1970 (\text{s, CO})$

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, A-Isomer):  $\delta (\text{ppm}) = 7.50\text{-}6.30$  (mult, 5 H, Ph-*H*), 4.92 (s, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.56 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.47 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.36 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.96-1.84 (mult, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.90 (s, 9 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.66 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.56-0.46 (mult, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), -0.20 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, B-Isomer):  $\delta (\text{ppm}) = 7.50\text{-}6.30$  (mult, 5 H, Ph-*H*), 3.72-3.64 (mult, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.16 (s, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.59 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.50 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.38 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.96 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.93 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.78 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.19-1.11 (mult, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.10 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz, A-Isomer):  $\delta (\text{ppm}) = 219.5, 214.3$  (Alkin-C), 193.2 (WCO), 152.2, 150.3, 147.3, 144.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 134.7 (Ar- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.2, 129.1, 129.0 (Ar-CH), 115.7, 115.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 43.5 ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 33.2 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 14.8, 13.0, 11.4, 11.0, 8.1, 8.0 ( $\text{CCH}_3$ ), -2.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

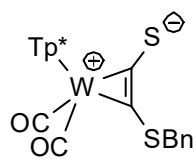
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz, B-Isomer):  $\delta (\text{ppm}) = 218.0, 214.4$  (Alkin-C), 193.7 (WCO), 152.2, 150.3, 147.4, 144.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 133.3 (Ar- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.5, 128.4, 128.3 (Ar-CH), 115.7, 115.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 41.8 ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 36.6 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 19.2 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 14.1, 13.2, 11.5, 10.9, 8.2, 8.1 ( $\text{CCH}_3$ ), -1.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda (\text{nm}) = 417, 636$

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 40.65	H: 4.82	N: 8.37	S: 6.38
gefunden	C: 40.48	H: 4.91	N: 8.28	S: 5.94

**$[(Tp^*)(CO)_2W(\eta^2-SC_2SBn)]$  (8)**



Eine Lösung von 1.92 g  $[Tp^*W(CO)_2(BnSC_2SBn)]PF_6$  (**4**-PF<sub>6</sub>, 1.93 mmol) in 60 ml THF wird bei -80 °C mit 340 mg Kaliumgraphit (2.52 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung verschiebt sich in wenigen Minuten von grün nach rot. Anschließend wird das Kältebad entfernt, die Mischung unter Rühren aus Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die gelbbraune Reaktionsmischung wird über ein Filterpapier filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel 1% THF in Toluol, später 2% THF in Toluol) und die gelbbraune Hauptfraktion eingengt. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in einer Mischung von Hexan und Dichlormethan gelöst, aus der es durch Verdunsten des Dichlormethans nahezu quantitativ ausfällt, wodurch das Produkt als intensiv gelbbrauner Feststoff erhalten wird.

$C_{29}H_{35}BN_6O_2S_2W$  (M = 758.41 g/mol)

Ausbeute 337 mg (20%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (m, BH), 1998 (s, CO), 1920 (s, CO)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.70-6.60 (mult, 5 H, Ar-H), 4.80 (br s, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.61 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>)

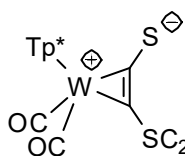
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz, -40 °C, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.40-6.70 (mult, 5 H, Ar-H), 3.18 (s, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz, -40 °C, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.40-6.70 (mult, 5 H, Ar-H), 5.18 (s, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 214.9 (WCO), 153.1, 144.0, 142.1, 129.2 (CCH<sub>3</sub>), 128.5, 127.1 (Ph-CH), 114.0, 112.8 (CCH<sub>3</sub>), 31.6 (SCH<sub>2</sub>), 14.3, 13.1, 11.2, 10.9, 8.3, 8.2 (CCH<sub>3</sub>)

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 45.93	H: 4.65	N: 11.08	S: 8.46
gefunden	C: 46.55	H: 4.79	N: 10.61	S: 8.25

$$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\eta^2\text{-SC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})] \quad (9)$$


Eine Lösung von 4.91 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})]\text{PF}_6$  (**5**-PF<sub>6</sub>, 4.98 mmol) in 160 ml THF wird bei -80 °C mit 860 mg Kaliumgraphit (6.36 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung verschiebt sich in wenigen Minuten von grün nach rot. Anschließend wird das Kältebad entfernt, die Mischung unter Rühren aus Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die gelbbraune Reaktionsmischung wird über ein Filterpapier filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (25 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel 1% THF in Toluol, später 2% THF in Toluol) und die gelbbraune Hauptfraktion eingengt. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in einer Mischung von Hexan und Dichlormethan gelöst, aus der es durch Verdunsten des Dichlormethans nahezu quantitativ ausfällt, wodurch das Produkt als intensiv gelbbrauner Feststoff erhalten wird.

$$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{BN}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{SiW} \text{ (M = 768.52 g/mol)}$$

Ausbeute 1.50 g (40%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2550 (m, BH), 1996 (s, CO), 1918 (s, CO)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2.62 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 0.57 (br mult, 2 H, CH<sub>2</sub>Si), -0.17 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

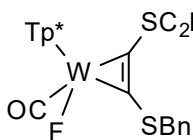
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz) δ (ppm) = 214.9 (WCO), 153.2, 150.5, 144.0, 142.0, 114.0, 112.6 (CCH<sub>3</sub>), 14.3, 12.9, 11.2, 10.9, 8.5 8.1 (CCH<sub>3</sub>), -2.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

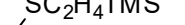
**UV/VIS (DCM):**  $\lambda$  (nm) = 417, 636

**CHN-Analyse (%):**

berechnet: C: 42.20 H: 5.38 N: 10.94 S: 8.34

gefunden C: 43.44 H: 5.64 N: 10.65 S: 8.41

$$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})\text{FW}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})] \quad (10)$$



 120 mg [Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(BnSC<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)]PF<sub>6</sub> (**5**-PF<sub>6</sub>, 120 μmol) werden gemeinsam mit 50 mg NBu<sub>4</sub>F\*3H<sub>2</sub>O (1.3 Äq.) in 8 ml THF gelöst. Die Mischung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (10 cm Länge, 2 cm Durchmesser, Laufmittel 1% Acetonitril in DCM) und die türkisgrüne Hauptfraktion wird zur Trockne eingeeengt.

$$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BFN}_6\text{OS}_2\text{SiW} \text{ (M = 850.64 g/mol)}$$

Ausbeute 88 mg (87%)

IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2546 (m, BH), 1894 (s, CO)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.51-6.70 (mult, 5 H, Ph-H), 4.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>Ph), 4.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.47 (td, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.0 Hz, 1 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.23 (td, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.0 Hz, 1 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.21 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.51-6.70 (mult, 5 H, Ph-H), 3.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>Ph), 2.65 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.12 (mult, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

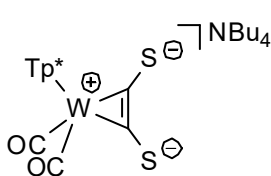
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, beide Isomere)  $\delta$  (ppm) = 156.3, 150.9, 150.5, 141.7, 141.6, 141.1, 141.0 (CCH<sub>3</sub>), 137.2, 136.8 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 129.2, 128.6, 128.5, 128.4, 127.4, 127.0 (Ar-CH), 113.0, 112.7, 112.6, 112.5 (CCH<sub>3</sub>), 40.7, 39.6 (SCH<sub>2</sub>Ph), 35.5, 30.2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 18.9, 16.8 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 13.8, 13.7, 13.5, 12.0, 11.9, 11.2, 11.0, 10.8, 10.7, 10.6, 8.3, 8.0, 7.8 (CCH<sub>3</sub>), -1.7, -2.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282.4 MHz, beide Isomere):  $\delta$  (ppm) = -81.7, -81.9 (WF)

#### CHN-Analyse (%):

berechnet:	C: 46.59	H: 5.69	N: 9.88	S: 7.54
gefunden	C: 47.81	H: 6.03	N: 9.68	S: 7.38

#### NBu<sub>4</sub>[(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>W(η<sup>2</sup>-acdt)] (NBu<sub>4</sub>-11)



452 mg [Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TMS)] (**9**, 588 μmol) werden gemeinsam mit 240 mg NBu<sub>4</sub>F\*3H<sub>2</sub>O (1.3 Äq.) in 30 ml Acetonitril gelöst. Die Mischung wird 50 min unter Rückfluss gekocht und anschließend zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird in 3 ml Acetonitril weitestgehend gelöst und mit 80 ml Diethylether überschichtet. Daraus kristallisiert das Produkt als dunkle, rötlich-grüne glänzende Kristalle aus.

C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W (M = 909.74 g/mol)

Ausbeute 376 mg (70%)

IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2536 (m, BH), 1959 (s, CO), 1876 (s, CO)

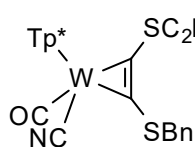
<sup>1</sup>H-NMR (MeCN-D<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.18 (mult, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.58 (mult, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.31 (mult, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (MeCN- $\text{D}_3$ , 125.8 MHz):  $\delta$  (ppm) = 295.8, 253.6 (WCS), 226.7 (WCO), 153.4, 151.1, 145.4, 142.4, 114.6, 113.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 59.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 24.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 14.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.3, 11.6, 11.5, 8.6, 8.5 ( $\text{CCH}_3$ )

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 50.17	H: 7.09	N: 10.78	S: 7.05
gefunden	C: 51.10	H: 7.38	N: 10.38	S: 6.84

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{CN})\text{W}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})]$  (14)**



Eine Lösung von 3.87 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})]\text{PF}_6$  (**5**- $\text{PF}_6$ , 3.85 mmol) in 400 ml THF wird mit einer Lösung von 1.59 g  $\text{NBu}_4\text{CN}$  (5.92 mmol) in 20 ml THF versetzt und 200 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei sind eine schwache Gasentwicklung und eine Farbverschiebung von grün zu türkisblau zu beobachten. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (25 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Toluol/Diethylether 1:1). Die türkisblaue Hauptfraktion wird aufgefangen und zur Trockne eingeeengt.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{BN}_7\text{OS}_2\text{SiW}$  (M = 857.66 g/mol)

Ausbeute 2.52 g (76%)

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2551 (m, BH), 2106 (s, CN), 1926 (s, CO)

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.54-6.70 (mult, 5 H, Ph-H), 5.05 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.01 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.84 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.91 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.84 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.83 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.59 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.19 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.76 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.49 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.28 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.22 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 7.54-6.70 (mult, 5 H, Ph-H), 3.68-3.60 (mult, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 3.48 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.92 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 2.84 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.41 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.94 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.86 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.84 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.59 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.17-1.07 (mult, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.09 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 239.8 (WCO), 205.5 (WCS), 194.1 (WCS), 152.6 (WCN), 151.1, 151.2, 148.4, 143.0, 141.9, 141.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.4, 128.7, 127.6 (CH), 113.4, 112.6, 112.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 41.5 ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 30.9 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 18.5 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 16.6, 15.5, 14.2, 13.3, 11.2, 10.9, 8.3, 8.2 ( $\text{CCH}_3$ ), -2.5 ( $\text{SiCH}_3$ )

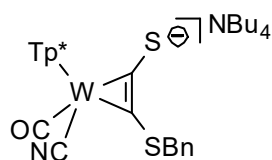
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125.8 MHz, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 238.4 (WCO), 204.2 (WCS), 195.8 (WCS), 152.6 (WCN), 152.4, 152.3, 148.6, 142.9, 142.1, 141.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.6, 128.5, 127.2 (CH), 113.4, 112.7, 112.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 40.3 ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 33.3 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.4, 15.3, 14.5, 13.4, 11.2, 10.9, 10.7, 8.2, 8.1 ( $\text{CCH}_3$ ), -1.7 ( $\text{SiCH}_3$ )

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda$  (nm) = 364, 622

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 47.61	H: 5.64	N: 11.43	S: 7.48
gefunden	C: 47.68	H: 5.36	N: 11.14	S: 7.32

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{CN})\text{W}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{S})]$   $\text{NBu}_4$ -(**15**)**



52 mg  $[(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{CN})\text{W}(\eta^2\text{-BnSC}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{TMS})]$  (**14**, 61  $\mu\text{mol}$ ) werden gemeinsam mit 20 mg  $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1 Äq.) in 8 ml THF gelöst. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte eingengt und mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet. Aus der Lösung fällt das Produkt in Form von gelblich braunen Kristallen aus.

$\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{BN}_8\text{OS}_2\text{W}$  ( $M = 998.88 \text{ g/mol}$ )

Ausbeute 41 mg (67%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2543 (m, BH), 2092 (s, CN), 1889 (s, CO)

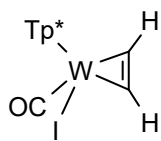
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{MeCN-}D_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.35-7.15 (mult, 5 H, Ph-*H*), 4.90 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.67 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (mult, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.84 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.88 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (mult, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.63 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (mult, 8 H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.11 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{MeCN-}D_3$ , 75.5 MHz)  $\delta$  (ppm) = 240.1 (WCO), 222.4 (WCS), 210.8 (WCS), 181.9 (WCN), 157.5, 153.2, 151.7, 143.5, 143.0, 142.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 141.6 ( $\text{Ar-}C_{\text{ipso}}$ ), 130.3, 129.6, 127.7 ( $\text{Ar-CH}$ ), 114.1, 113.7, 113.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 68.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 59.8 (t,  $^1J_{\text{CN}} = 2.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 35.5 ( $\text{SCH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 24.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 15.5, 15.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.2 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 11.6, 11.5, 11.4, 8.8, 8.6 ( $\text{CCH}_3$ ),

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 54.11	H: 7.16	N: 11.22	S: 6.42
gefunden	C: 55.05	H: 7.32	N: 10.92	S: 6.23

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})\text{IW}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  (17)**



4.15 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  (6.84 mmol) werden in 140 ml Dichlormethan suspendiert. Unter Rühren wird  $\text{C}_2\text{H}_2$  in die Lösung eingeleitet. Nach 10 min wird mit der Zugabe von 2.26 g Ferrocenium-Hexafluorophosphat (1 Äq.) in vier Portionen über 60 min begonnen. Nach weiteren 30 min wird der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Strom gestoppt und die grüne Mischung wird weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 3x20 ml Diethylether gewaschen. 4.57 g  $\text{NBu}_4\text{I}$  (1.8 Äq.) werden zugegeben, die Mischung wird in 160 ml THF suspendiert und bei Raumtemperatur 60 min gerührt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 80 ml Methanol suspendiert und filtriert. Anschließend wird der grüne Feststoff mehrfach mit Methanol gewaschen und an Luft getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BIN}_6\text{OW}$  ( $M = 704.06 \text{ g/mol}$ )

Ausbeute 2.84 g (59%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2554 (\text{m}, \text{BH}), 1914 (\text{s}, \text{CO})$

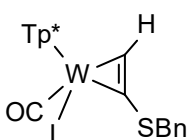
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta (\text{ppm}) = 13.57 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{CH}_{\text{syn}}), 12.37 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{CH}_{\text{anti}}), 2.74 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 2.62 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 2.50 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 2.36 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 2.27 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 2.02 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.83 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.73 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.66 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3)$

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta (\text{ppm}) = 231.1 (\text{WCO}), 208.3 (\text{WC}_{\text{anti}}\text{H}), 198.1 (\text{WC}_{\text{syn}}\text{H}), 153.6, 152.6, 147.1, 143.2, 141.9, 140.7, 113.8, 113.3, 112.7 (\text{CCH}_3), 17.2, 16.8, 14.4, 11.3, 10.9, 10.8, 8.5, 8.3, 8.2 (\text{CCH}_3)$

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 35.82	H: 4.29	N: 11.94
gefunden	C: 36.32	H: 4.27	N: 11.52

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})\text{IW}(\eta^2\text{-HC}_2\text{SBn})]$  (18)**



5.0 g  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  (8.2 mmol) werden gemeinsam mit 1.3 g  $\text{HC}_2\text{SBn}$  (1, 8.8 mmol) in 75 ml Dichlormethan suspendiert. 2.7 g Ferrocenium-Hexafluorophosphat (8.2 mmol) werden über 5 min zugegeben. Die grüne Mischung wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der tief grüne Rückstand wird zusammen mit 8.6 g  $\text{NBu}_4\text{I}$  (23.3 mmol) in 70 ml THF gelöst und 30 min unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in einem ersten Schritt säulenchromatisch gereinigt (10 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Dichlormethan). Die so gewonnene blaugrüne Hauptfraktion

wird eingeeengt und über eine zweite Säule gereinigt (25 cm, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1) und das Produkt als türkisgrüner Feststoff erhalten.

$C_{28}H_{36}BIN_6OSW$  (M = 826.25 g/mol)

Ausbeute 2.59 g (38%)

IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2554 (br, BH), 1917 (s, CO)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 12.20 (s, 1 H, WCH), 7.41-7.18 (mult, 5 H, Ar-H), 4.63 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 12.80 (s, 1 H, WCH), 7.41-7.18 (mult, 5 H, Ar-H), 4.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, A-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 234.1 (CO), 203.5 (WCS), 191.6 (WCH), 155.0, 154.1, 148.7, 144.7, 143.4, 142.3 (CCH<sub>3</sub>), 133.2 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 128.5, 128.1, 127.1 (Ph-CH), 113.4, 113.0, 112.1 (CCH<sub>3</sub>), 44.0 (CH<sub>2</sub>), 17.2, 16.8, 14.5, 11.3, 11.1, 10.9, 8.6, 8.4, 8.3 (CCH<sub>3</sub>)

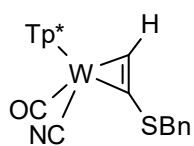
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, B-Isomer):  $\delta$  (ppm) = 232.9 (CO), 203.3 (WCS), 192.9 (WCH), 154.3, 153.9, 148.5, 144.8, 143.7, 142.8 (CCH<sub>3</sub>), 132.9 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 128.4, 128.0, 127.3 (Ph-CH), 113.2, 113.1, 112.3 (CCH<sub>3</sub>), 43.8 (CH<sub>2</sub>), 16.9, 16.7, 14.3, 11.2, 11.0, 10.9, 8.7, 8.6, 8.4 (CCH<sub>3</sub>)

CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 40.70 H: 4.39 N: 10.17 S: 3.88

gefunden: C: 39.75 H: 4.34 N: 9.54 S: 3.79

## [(Tp\*)(CO)(CN)W( $\eta^2$ -HC<sub>2</sub>SBn)] (20)



2.41 g [Tp\*W(CO)<sub>2</sub>l(HC<sub>2</sub>SBn)] (**18**, 2.91 mmol) werden in 250 ml Propionsäure-ethylester (zuvor über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und anschließend entgast) gelöst. 680 mg Silbercyanid (1.75 Äq.) werden zugegeben und die Suspension wird unter Rückfluss 22 h gekocht. Die Mischung wird im Ölbad 50 °C) und bei vermindertem Druck zur Trockne eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (20 cm Länge, 3.5 cm Durchmesser, Laufmittel Dichlormethan/Acetonitril 10:1). Die tiefblaue Hauptfraktion wird zur Trockne eingeeengt. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Übersichten einer Lösung des Produkts in THF mit Diethylether erhalten werden.

$C_{29}H_{36}BN_7OSW$  (M = 725.36 g/mol)

Ausbeute 1.64 g (89%)



IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2552 (br, BH), 2113 (w, CN), 1928 (s, CO)

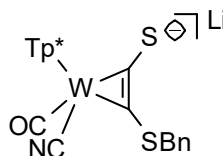
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12.80 (s, 1 H, Alkin-H), 12.19 (s, 1 H, Alkin-H), 7.45-7.15 (mult, 2x5 H, Ar-H), 4.63 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.58 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 233.6 (WCO), 230.1 (WCO), 211.5 (Alkin-CS), 210.4 (Alkin-CH), 205.0 (Alkin-CS), 199.3 (Alkin-CH), 153.3, 152.5, 152.3, 151.8, 151.1, 150.4, 146.5, 144.0, 143.8, 143.4, 142.5, 142.0, 137.5, 137.1 (CCH<sub>3</sub>), 129.7, 129.6, 129.3, 129.2, 128.2, 128.1 (Ar-CH), 114.3, 114.0 (Ar-C<sub>ipso</sub>), 113.9, 113.6, 113.3 (CCH<sub>3</sub>), 66.2, 44.9 (CH<sub>2</sub>), 15.7, 15.6, 15.5, 15.3, 15.2, 14.1, 13.7, 11.5, 11.4, 11.2, 11.2, 11.1, 8.7, 8.6, 8.4, 8.3 (CH<sub>3</sub>)

#### CHN-Analyse (%):

berechnet:	C: 48.02	H: 5.00	N: 13.52	S: 4.42
gefunden:	C: 47.45	H: 4.91	N: 13.30	S: 4.76

#### Li[(Tp\*)(CO)(CN)W( $\eta^2$ -SC<sub>2</sub>SBn)] (Li-15)



406 mg [Tp\*W(CO)(CN)(HC<sub>2</sub>SBn)] (**20**, 560  $\mu$ mol) werden in 50 ml THF gelöst. Die tiefblaue Lösung wird bei -80 °C mit 0.45 ml einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung versetzt (1.2 Äq.), dabei ist ein Farbumschlag nach tiefviolett zu erkennen. Die Lösung wird fünf Minuten gerührt, dann werden 2.7 ml einer S<sub>8</sub>-Lösung (10 mg/ml, entspricht 1.5 Äq. S) zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol gewaschen und getrocknet. Man erhält das Produkt als rötlichen Feststoff.

C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>BLiN<sub>7</sub>OS<sub>2</sub>W (M = 763.36 g/mol)

Ausbeute 156 mg (36%)

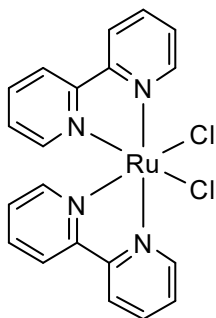
IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2541(br, BH), 2103 (s, CN), 1893 (s, CO)

<sup>1</sup>H-NMR (MeCN-D<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.00 (mult, 5 H, Ph-H), 4.73 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (MeCN-D<sub>3</sub>, 125.8 MHz)  $\delta$  (ppm) = 238.59 (WCO), 222.91 (WCS), 213.16 (WCS), 160.90 (WCN), 153.25, 153.13, 151.79, 143.86, 143.17, 142.87 (CCH<sub>3</sub>), 141.4 (C<sub>ipso</sub>), 130.24, 129.57, 127.71 (CH), 114.26, 113.80, 113.53 (CCH<sub>3</sub>), 35.79 (CH<sub>2</sub>), 15.35, 15.24, 14.11, 11.61, 11.43, 11.38, 8.80, 8.61, 8.59 (CH<sub>3</sub>)

**CHN-Analyse (%):**

berechnet:	C: 45.65	H: 4.62	N: 12.84	S: 8.40
gefunden:	C: 46.19	H: 5.06	N: 11.50	S: 8.01

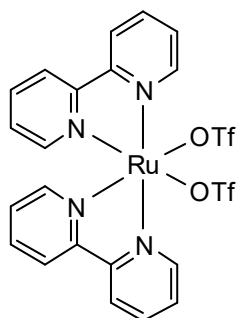
**[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

792 mg RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (3 mmol) werden gemeinsam mit 952 mg 2,2'-Bipyridin (6.1 mmol) und 850 mg LiCl (20 mmol) in 10 ml DMF suspendiert und unter Rückfluss 8.5 h erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und mit 50 ml Aceton versetzt. Über Nacht fallen im Kühlschrank Kristalle aus, die über eine G4-Fritte abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen werden. Der Filterkuchen wird getrocknet und so das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ru (M = 484.34 g/mol)

Ausbeute 1.10 g (70%)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 9.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 8.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.76 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.67 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.51 (d, *J* = 5.7 Hz, 2 H), 7.09 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H)

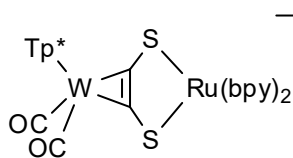
**[Ru(bpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] (21)**

893 mg [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (1.72 mmol) werden in 95 ml engstem *o*-Dichlorbenzol suspendiert. 1.2 ml Trifluormethylsulfonsäure werden zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefviolett zu rot verschiebt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 2.5 h gerührt. Über eine Fritte wird der intensiv rote Niederschlag abgetrennt, mit 6x20 ml Diethylether gewaschen und getrocknet.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>RuS<sub>2</sub> (M = 711.58 g/mol) Ausbeute 608 mg (50%)

<sup>1</sup>H-NMR (MeCN-D<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 9.32 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.27 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.94 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 7.59 (d, *J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.25 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H)

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-acdt})\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{OTf}$  (**22-OTf**)**



260 mg  $\text{NBu}_4[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{acdt})]$  (**11**, 286  $\mu\text{mol}$ ) und 199 mg  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$  (**21**, 1 Äq.) werden gemeinsam in 35 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (30 cm Länge, 3 cm Durchmesser, Laufmittelgradient von 15% Acetonitril in Dichlormethan zu 30% Acetonitril in Dichlormethan). Die blauviolette Hauptfraktion wird eingeeengt und kristallisiert (Gasphasendiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Dichlormethan). Die Kristalle werden vorsichtig mit einer Mischung von 1/3 Dichlormethan und 2/3 Pentan gewaschen und anschließend getrocknet.

$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BF}_3\text{N}_{10}\text{O}_5\text{RuS}_3\text{W}$  ( $M = 1229.78 \text{ g/mol}$ )      Ausbeute: 136 mg (32%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2561 (\text{br, BH}), 2000 (\text{s, CO}), 1928 (\text{s, CO})$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 9.51 (\text{dd}, J = 5.7, J = 0.9 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 8.47 (\text{d}, J = 8.1 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 8.35 (\text{d}, J = 8.1 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 8.01 (\text{td}, J = 7.9 \text{ Hz}, J = 1.4 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 7.79 (\text{td}, J = 7.9 \text{ Hz}, J = 1.4 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 7.62 (\text{d}, J = 5.2 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 7.45 (\text{ddd}, J = 7.5 \text{ Hz}, J = 5.8 \text{ Hz}, J = 1.2 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 7.14 (\text{ddd}, J = 7.4 \text{ Hz}, J = 5.7 \text{ Hz}, J = 1.1 \text{ Hz}, 1 \text{ H, ppy-}H), 2.43 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 2.31 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 2.29 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 2.25 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 1.98 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 1.93 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 1.84 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 1.84 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3), 1.80 (\text{s}, 3 \text{ H, CH}_3)$

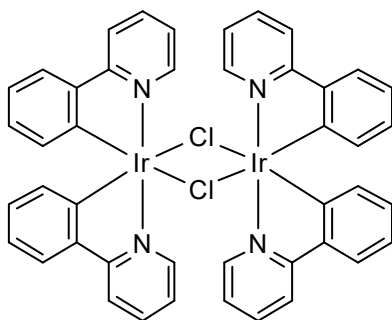
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 272.2, 254.1 (\text{WCS}), 218.5, 217.2 (\text{WCO}), 157.3 (\text{CCH}_3), 154.0 (\text{bpy-C}), 151.6, 151.1 (\text{CCH}_3), 150.7 (\text{bpy-C}), 144.4, 142.5, 142.2 (\text{CCH}_3), 135.9, 135.2, 126.2, 125.8, 123.4, 122.9 (\text{bpy-C}), 121.0 (\text{q}, J_{\text{CF}} = 320 \text{ Hz, F}_3\text{CSO}_3^-) 113.5, 112.8, 112.7 (\text{CCH}_3), 14.3, 14.0, 13.9, 13.6, 11.1, 10.9, 10.8, 8.2, 8.1 (\text{CCH}_3)$

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda (\text{nm}) = 297, 369, 530, 601$

**CHN-Analyse (%)**; mit 0.25 Äq.  $\text{NBu}_4\text{OTf}$

berechnet:	C: 44.03	H: 4.74	N: 9.83	S: 7.89
gefunden:	C: 44.15	H: 4.89	N: 9.09	S: 7.65

### $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu^2\text{-Cl})]_2$ (**23**)



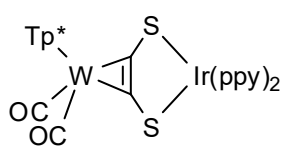
1.19 g  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3.37 mmol) und 1.3 g 2-Phenylpyridin (2.5 Äq.) werden in 40 ml eines Methylglycol/Wasser-Gemischs (3:1) suspendiert. Die Mischung wird 24 h unter Rückfluss gekocht und anschließend abgekühlt. Der gelbe Niederschlag wird über eine G4-Fritte abgetrennt, mit dem Methylglycol/Wasser-Gemisch gewaschen und gründlich getrocknet.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4$  ( $M = 1072.09$  g/mol)

Ausbeute 1.66 g (92%)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.26 (d, 4 H), 7.87 (d, 4 H), 7.76 (dt, 4 H), 7.52 (dd, 4 H), 6.80 (m, 8 H), 6.58 (dt, 4 H), 5.93 (d, 4 H)

### $[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-acdt})\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ (**24**)



186 mg  $\text{NBu}_4[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{acdt})]$  ( $\text{NBu}_4\text{-11}$ , 204  $\mu\text{mol}$ ) werden gemeinsam mit 110 mg  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  (**23**, 102  $\mu\text{mol}$ ) in 50 ml THF gelöst und 70 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung zur Trockne eingedunstet und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt

(15 cm Länge, 2.5 cm Durchmesser, Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 1:1). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine Lösung des Produkts in Dichlormethan gewonnen werden.

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{BIrN}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  ( $M = 1167.87$  g/mol)

Ausbeute 187 mg (87%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2555 (br, BH), 1992 (s, CO), 1920 (s, CO)

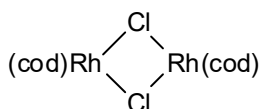
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.28 (mult, 2 H, Ar-H), 7.84 (mult, 2 H, Ar-H), 7.65 (mult, 2 H, Ar-H), 7.58 (mult, 2 H, Ar-H), 6.98 (mult, 2 H, Ar-H), 6.85 (mult, 2 H, Ar-H), 6.77 (mult, 2 H, Ar-H), 6.37 (mult, 2 H, Ar-H), 2.46 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.98 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 219.3, 217.8 (CO), 168.9, 152.0, 151.9 (ppy-C), 151.7, 151.6, 151.3, 143.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 143.4 (ppy-C), 141.7, 141.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 135.4, 131.2, 129.7, 123.4, 121.3, 120.7, 118.5 (ppy-C), 113.5, 112.8, 112.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.3, 13.8, 13.6, 11.1, 10.8, 8.2 ( $\text{CCH}_3$ )

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda$  (nm) = 454

**CHN-Analyse (%):**

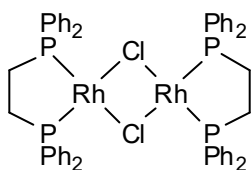
berechnet:	C: 45.25	H: 3.80	N: 9.59	S: 5.49
gefunden	C: 45.98	H: 3.90	N: 9.10	S: 6.11

**[Rh(cod)( $\mu^2$ -Cl)]<sub>2</sub>**

2.00 g RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (7.60 mmol) werden mit 17 ml entgastem Ethanol, 3.5 ml Wasser und 3 ml 1,5-Cyclooctadien (3 Äq.) gemischt und 20 h unter Rückfluss gekocht. Die anfangs tiefrote Lösung ist danach gelb und ein ebenfalls gelber Feststoff fällt aus. Dieser wird über eine G3-Fritte abfiltriert und zunächst mit *n*-Pentan und anschließend mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:5) gewaschen, bis das Filtrat chloridfrei ist (Test mit wässriger Silbernitrat-Lösung). Anschließend wird der Filterkuchen noch einmal mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird so als gelber, feinpulvriger Feststoff erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> (M = 493.08 g/mol)

Ausbeute 1.60 g (85%)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.23 (s, 8 H), 2.63-2.40 (mult, 8 H), 1.86-1.67 (mult, 8 H)**[Rh(dppe)( $\mu^2$ -Cl)]<sub>2</sub>**

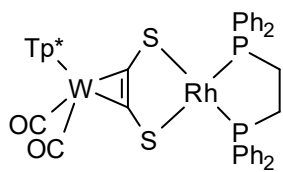
375 mg [Rh(cod)( $\mu^2$ -Cl)]<sub>2</sub> (0.76 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst. Bei 70 °C wird eine Lösung von 610 mg 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (2 Äq.) in 10 ml Toluol tropfenweise über 2 h zugegeben. Die Mischung wird weitere 3 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und zur Trockne eingeeengt. Der orangefarbene Rückstand wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (M = 1073.55 g/mol)

Ausbeute 627 mg (77%)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) = 7.90 (mult, 16 H, Ph-H), 7.26-7.21 (mult, 8 H, Ph-H), 7.19-7.13 (mult, 16 H, Ph-H), 1.96, (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 18.6 Hz, 8 H, PCH<sub>2</sub>)<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.5 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) = 72.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 195 Hz)

**$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-acdt})\text{Rh}(\text{dppe})]$  (25)**



151 mg  $\text{NBu}_4[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{acdt})]$  ( $\text{NBu}_4$ -**11**, 166  $\mu\text{mol}$ ) werden gemeinsam mit 90 mg  $[\text{Rh}(\text{dppe})(\mu^2\text{-Cl})_2]$  (84  $\mu\text{mol}$ ) in 20 ml Acetonitril suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Niederschlag über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit wenigen ml Acetonitril gewaschen und getrocknet. Der Filterkuchen wird mit einer Mischung aus Hexan und THF aufgenommen, und die intensiv violette Lösung wird filtriert. Bei  $-40^\circ\text{C}$  fällt aus der Lösung das intensiv violette Produkt aus.

$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{BN}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{RhS}_2\text{W}$  ( $M = 1168.60 \text{ g/mol}$ )

Ausbeute 45 mg (23%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2553 (\text{br, BH}), 1996 (\text{s, CO}), 1924 (\text{s, CO})$

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 7.90\text{--}7.25 (\text{mult, } 20 \text{ H, Ph-H}), 2.47 (\text{s, } 3 \text{ H, CH}_3), 2.33 (\text{s, } 6 \text{ H, CH}_3), 2.29 (\text{s, } 3 \text{ H, CH}_3), 2.24 (\text{s, } 6 \text{ H, CH}_3), 2.06 (\text{d, } ^2J_{\text{HP}} = 19.8 \text{ Hz, } 4 \text{ H, PCH}_2), 1.86 (\text{s, } 9 \text{ H, CH}_3)$

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 220.5 (\text{WCO}), 152.7, 152.6, 144.6, 142.5 (\text{CCH}_3), 138.9, 132.3, 129.9 (\text{Phenyl-C}), 114.4, 113.3 (\text{CCH}_3), 29.9 (\text{t, CH}_2), 14.6, 13.7, 11.2, 11.0, 8.4, 8.3 (\text{CH}_3)$

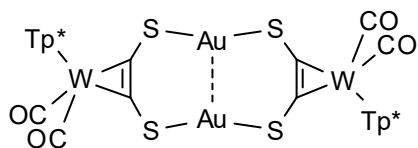
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 67.87 (\text{d, } ^1J_{\text{PRh}} = 160 \text{ Hz})$

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (202.5 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta (\text{ppm}) = 68.27 (\text{dd, } ^1J_{\text{PRh}} = 156 \text{ Hz, } ^2J_{\text{PP}} = 32 \text{ Hz}), 66.44 (\text{dd, } ^1J_{\text{PRh}} = 163 \text{ Hz, } ^2J_{\text{PP}} = 32 \text{ Hz})$

**CHN-Analyse (%)**:

berechnet:	C: 49.33	H: 4.49	N: 7.19	S: 5.49
gefunden	C: 48.87	H: 4.63	N: 6.60	S: 5.91

**$\{[(\text{Tp}^*)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-acdt})]_2\text{Au}_2\}$  (26)**



80 mg  $\text{NBu}_4[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{acdt})]$  ( $\text{NBu}_4$ -**11**, 88  $\mu\text{mol}$ ) werden gemeinsam mit 24 mg  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  (81  $\mu\text{mol}$ ) in 15 ml Acetonitril gelöst. Nach 15 min wird der Rührer entfernt und die Mischung für 45 min stehen gelassen, wobei sich ein Niederschlag absetzt. Der Überstand wird vorsichtig abgenommen und verworfen und der Niederschlag mit 5 ml Acetonitril gewaschen, die erneut abgenommen und verworfen werden. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (10 cm Länge, 2.5 cm Durchmesser, Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 1:1). Die intensiv rote Hauptfraktion wird aufgefangen und eingeeengt.

C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>Au<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>W<sub>2</sub> (M = 1728.20 g/mol)

Ausbeute 61 mg (87%)

IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2558 (m, BH), 2014 (s, CO), 1939 (s, CO)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

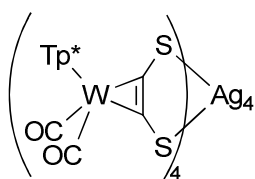
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 220.0 (WCO), 151.9, 150.6, 144.6, 141.8, 113.9, 113.0 (CCH<sub>3</sub>), 14.3, 13.5, 11.3, 11.0, 8.3, 8.2 (CH<sub>3</sub>)

**CHN-Analyse (%):**

berechnet:	C: 30.57	H: 3.27	N: 9.72	S: 7.42
------------	----------	---------	---------	---------

gefunden	C: 31.22	H: 3.43	N: 9.30	S: 7.63
----------	----------	---------	---------	---------

**[{(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>W(μ-η<sup>2</sup>-κ<sup>2</sup>-acdt)}<sub>4</sub>Ag<sub>4</sub>] (27)**



130 mg NBu<sub>4</sub>[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(acdt)] (NBu<sub>4</sub>-**11**, 143 μmol) werden gemeinsam mit 49 mg AgBF<sub>4</sub> (1.7 Äq) in 25 ml Acetonitril gelöst und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (10 cm Länge, 2.5 cm Durchmesser, Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 2:1). Die intensiv rote

Hauptfraktion wird aufgefangen und eingengt.

C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>Ag<sub>4</sub>B<sub>4</sub>N<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>W<sub>4</sub> (M = 3100.58 g/mol)

Ausbeute 69 mg (62%)

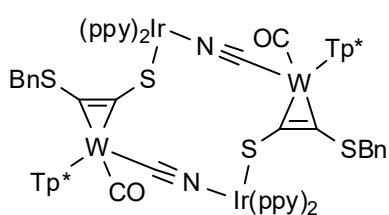
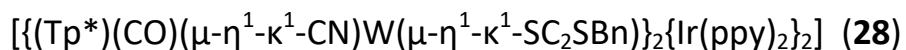
IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2552 (m, BH), 2002 (s, CO), 1927 (s, CO)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

**CHN-Analyse (%):**

berechnet:	C: 34.09	H: 3.64	N: 10.84	S: 8.27
------------	----------	---------	----------	---------

gefunden	C: 35.18	H: 3.85	N: 10.61	S: 8.43
----------	----------	---------	----------	---------



135 mg  $\text{Li}[(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{CN})\text{W}(\eta^2\text{-SC}_2\text{SBn})]$  (Li-**15**, 177  $\mu\text{mol}$ ) werden in 12 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf 95 mg  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  gegeben und die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von 30 min löst sich der Iridium-Precursor vollständig und die Farbe der Lösung verschiebt sich von grünlich gelb zu rötlich braun. Der Rührer wird entfernt und das Produkt

kristallisiert über Nacht aus der Reaktionslösung.

$\text{C}_{102}\text{H}_{102}\text{B}_2\text{Ir}_2\text{N}_{18}\text{O}_2\text{S}_4\text{W}_2$  ( $M = 2514.02 \text{ g/mol}$ )

Ausbeute 20 mg (6%)

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2556 (\text{m, BH}), 2117 (\text{m, CN}), 1893 (\text{s, CO})$



## 4.5 Kristallographische Daten

**Tabelle 15:** Kristallographische Daten der Verbindungen **4**-PF<sub>6</sub>, **8** und **9**

Verbindung	<b>4</b> -PF <sub>6</sub> *Et <sub>2</sub> O	<b>8</b>	<b>9</b>
Chem. Formel	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> W	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W	C <sub>27</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SiW
Molmasse [g/mol]	1068.62	758.41	768.53
Farbe	grün	braun	schwarz
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Pbca	Pbca
<i>a</i> [Å]	13.8686(6)	18.7025(10)	16.121(3)
<i>b</i> [Å]	23.2076(10)	12.2071(6)	18.498(3)
<i>c</i> [Å]	14.0078(6)	26.6453(12)	22.265(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90.1460(10)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4508.5(3)	6083.2(5)	6640(2)
<i>Z</i>	4	8	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.574	1.656	1.538
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.759	3.973	3.675
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	113341	8215	164906
Unabhängige Reflexe	16269	8215	13521
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14050	5892	10556
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0317	0.0498	0.0502
<i>F</i> (000)	2152	3024	3088
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))]	0.0204	0.0433	0.0259
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0447	0.0850	0.0590
GooF	1.043	1.059	1.099
Anzahl Parameter	552	379	373
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.675/-0.806	1.587/-1.314	1.992/-0.773
Labcode	is_fhc004f4	is_fhc018f4	is_jb3

**Tabelle 16:** Kristallographische Daten der Verbindungen NBu<sub>4</sub>-**11** (beide Kristallsysteme) und **13**

Verbindung	NBu <sub>4</sub> - <b>11</b> *1.75 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NBu <sub>4</sub> - <b>11</b> *2.25 MeCN	<b>13</b>
Chem. Formel	C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> BN <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W, 1.75(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>42.50</sub> H <sub>70.75</sub> BN <sub>9.25</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W	C <sub>48</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub> S <sub>6</sub> W <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1058.36	1002.11	1731.66
Farbe	braun	schwarz	grün
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	11.4386(8)	11.3159(6)	11.1762(12)
<i>b</i> [Å]	14.7021(11)	14.7671(8)	21.152(2)
<i>c</i> [Å]	30.220(2)	29.4769(16)	13.5813(14)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	98.599(2)	95.5510(10)	103.165(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5024.9(6)	4902.6(5)	3126.3(6)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.399	1.358	1.840
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.607	2.484	4.044
<i>T</i> [K]	173(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	90234	147034	46381
Unabhängige Reflexe	13333	18469	8295
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	10039	17114	6398
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0808	0.0305	0.0878
<i>F</i> (000)	2166	2070	1708
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0491	0.0441	0.0425
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1053	0.0915	0.1040
GooF	1.046	1.389	1.024
Anzahl Parameter	486	786	452
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.553/-1.022	2.159/-2.012	1.746/-0.861
Labcode	is_jb4	ls_fhc138	is_fhc303

**Tabelle 17:** Kristallographische Daten der Verbindungen **14**, **22-OTf** und **24**

Verbindung	<b>14</b> *0.75 Toluol	<b>22-OTf</b>	<b>24</b>
Chem. Formel	C <sub>37.50</sub> H <sub>52</sub> BN <sub>7</sub> OS <sub>2</sub> SiW	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> BCl <sub>6</sub> F <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> RuS <sub>3</sub> W	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> BIrN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> W
Molmasse [g/mol]	903.73	1484.57	1290.57
Farbe	grün	schwarz	braun
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	9.9591(8)	10.0528(6)	10.1015(6)
$b$ [Å]	13.1094(11)	14.3739(9)	29.8670(17)
$c$ [Å]	18.2562(15)	22.0506(14)	16.6360(10)
$\alpha$ [°]	100.037(3)	75.548(2)	90
$\beta$ [°]	102.291(2)	81.878(2)	100.568(2)
$\gamma$ [°]	109.836(2)	72.982(2)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2110.4(3)	2942.3(3)	4934.0(5)
$Z$	2	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.422	1.676	1.737
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.901	2.650	5.283
$T$ [K]	173(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	26197	149058	78492
Unabhängige Reflexe	9871	23959	11846
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7212	20543	7875
$R_{\text{int}}$	0.0771	0.0384	0.1292
$F(000)$	918	1472	2523
$R_1([R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0637	0.0327	0.0499
$wR_2(F^2)$	0.1272	0.0788	0.0773
GooF	1.115	1.035	1.052
Anzahl Parameter	469	613	624
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	3.157/-2.061	3.048/-1.432	1.105/-2.041
Labcode	is_fhc004f3	is_fhc058	is_fhc034f3

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten der Verbindungen **25** und **26**

Verbindung	<b>25</b>	<b>26</b>
Chem. Formel	C <sub>56</sub> H <sub>67</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> RhS <sub>2</sub> W	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> W <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1311.78	2068.20
Farbe	grau	braun
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a$ [Å]	11.6872(6)	13.5311(13)
$b$ [Å]	13.9646(8)	16.4944(15)
$c$ [Å]	18.5055(11)	15.9062(15)
$\alpha$ [°]	79.466(3)	90
$\beta$ [°]	87.163(3)	109.478(2)
$\gamma$ [°]	75.141(2)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2870.0(3)	3346.9(5)
$Z$	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.518	2.052
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.468	8.290
$T$ [K]	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	42727	59103
Unabhängige Reflexe	11259	17753
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8661	14628
$R_{\text{int}}$	0.0631	0.0690
$F(000)$	1326	1968
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0549	0.0383
$wR_2(F^2)$	0.1428	0.0860
GooF	1.068	1.019
Anzahl Parameter	608	786
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	3.735/-1.452	1.379/ -1.231
Labcode	is_jb25	is_fhc295

## 5 Referenzen

- [1] V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 797.
- [2] M. Hardy, A. Lützen, *Chem. - Eur. J.* **2020**, 26, 13332.
- [3] J. H. Park, Y. K. Chung, *Dalton Trans.* **2008**, 2369.
- [4] a) J. V. Yakhmi, *Bull. Mater. Sci.* **2009**, 32, 217; b) J. V. Yakhmi, *Macromol. Symp.* **2004**, 212, 141; c) O. Kahn in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1995**, pp. 179–259; d) S. A. Beach, L. H. Doerrer, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1063.
- [5] X. Li, Y. Liu, J. Luo, Z. Zhang, D. Shi, Q. Chen, Y. Wang, J. He, J. Li, G. Lei et al., *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2972.
- [6] V. Fernández-Moreira, M. C. Gimeno, *Chem. - Eur. J.* **2018**, 24, 3345.
- [7] a) B. G. Cooper, J. W. Napoline, C. M. Thomas, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2012**, 54, 1; b) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12985.
- [8] G. K. Zieliński, K. Grela, *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 9440.
- [9] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41.
- [10] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.
- [11] a) C. Belle, J.-L. Pierre, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 4137; b) H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, *Dalton Trans.* **2009**, 7577.
- [12] C. M. Thomas, *Comments Inorg. Chem.* **2011**, 32, 14.
- [13] a) B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2554; b) A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 349; c) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 383.
- [14] a) A. F. Hill, R. A. Manzano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, 58, 15354; b) M. Kiguchi (Ed.) *Single-Molecule Electronics*, Springer Singapore, Singapore, **2016**; c) L. D. A. Siebbeles (Ed.) *Charge and exciton transport through molecular wires*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; d) D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257, 33; e) P. J. Low, M. I. Bruce in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **2001**, pp. 71–288.
- [15] a) J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2698; b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 463; c) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 475.
- [16] G. Wang, M. Zhou, *Chin. J. Chem. Phys.* **2018**, 31, 1.
- [17] R. Colton, M. J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 31, 1.
- [18] a) I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, 5, 1037; b) I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3445.
- [19] a) C. J. Adams, N. G. Connelly, S. Oganov, *Dalton Trans.* **2007**, 1904; b) P. Bernhardt, F. Bozoglian, B. MacPherson, M. Martinez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1902; c) H. Okawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1191; d) M. Shatruk, C. Avendano, K. R. Dunbar in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2009**, pp. 155–334.
- [20] G. Wang, Y. Zhou, X. Jin, J. Jin, M. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, 60, 1651.
- [21] W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 7798.
- [22] W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 14702.
- [23] W. W. Seidel, B. L. Sánchez, M. J. Meel, A. Hepp, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 936.
- [24] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9616.
- [25] W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4791.
- [26] W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. C. Ariza, T. Pape, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, 62, 791.

- [27] a) W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 5523; b) S. Kleinschmidt, D. Schallenberg, K. Helmdach, A. Hinz, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2015**, 34, 1091.
- [28] W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999.
- [29] K. Helmdach, S. Dörk, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 11140.
- [30] a) G. B. Seiffert, G. M. Ullmann, A. Messerschmidt, B. Schink, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 3073; b) A. Kletzin, M. W. Adams, *FEMS Microbiol. Rev.* **1996**, 18, 5; c) B. M. Rosner, B. Schink, *J. Bacteriol.* **1995**, 177, 5767.
- [31] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3858.
- [32] a) J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 32; b) K. M. Brummond, J. L. Kent, *Tetrahedron* **2000**, 56, 3263; c) S. E. Gibson, A. Stevenazzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1800.
- [33] a) W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 15; b) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **2006**, 2006, 51; c) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1302.
- [34] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [35] J. L. Templeton in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1989**, pp. 1–100.
- [36] a) D. P. Tate, J. M. Augl, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2174; b) D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, J. G. Grasselli, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3261; c) R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1837.
- [37] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1044.
- [38] D. W. N. Wilson, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2019**, 38, 4601.
- [39] S. K. Tahmassebi, R. R. Conry, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7553.
- [40] G. Hogarth, T. Norman, *Polyhedron* **1996**, 15, 2859.
- [41] a) A. J. Carty, A. Efraty, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, 4, 427; b) A. J. Carty, A. Efraty, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1598; c) A. J. Carty, A. Efraty, *Chem. Commun.* **1968**, 0, 1559.
- [42] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *CrystEngComm* **2002**, 4, 478.
- [43] Y. Yamamoto, Y. Tamaki, T. Yui, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11743.
- [44] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas et al., *Nature* **2013**, 495, 80.
- [45] K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant, A. J. Fletcher, J. R. B. Gomes, M. Jorge, *Adsorption* **2020**, 26, 663.
- [46] K. Altenburger, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2014**.
- [47] Ò. Àrias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, 33, 1774.
- [48] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10503.
- [49] K. Sünkel, U. Birk, C. Robl, *Organometallics* **1994**, 13, 1679.
- [50] K. Helmdach, J. Rüger, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2616.
- [51] M. Takano, M. Okazaki, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9190.
- [52] A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 207.
- [53] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9270.
- [54] M. Okazaki, M. Takano, K. Yoshimura, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5318.
- [55] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210.
- [56] M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, 16, 1857.

- [57] a) J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4069; b) C. T. Lam, M. Novotny, D. L. Lewis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2127.
- [58] C. Timmermann, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2021**.
- [59] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1167.
- [60] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1023.
- [61] A. C. Filippou in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Ed.: U. Schubert), Springer Netherlands, Dordrecht, **1989**, pp. 101–106.
- [62] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564.
- [63] R. N. Vrtis, S. G. Bott, R. L. Rardin, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, *10*, 1364.
- [64] C. H. Low, J. A. Buss, T. Agapie, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 7710.
- [65] P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77.
- [66] S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036.
- [67] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135.
- [68] a) C. Morera-Boado, F. Hidalgo, C. Noguez, *Europhys. Lett.* **2017**, *119*, 56002; b) M. R. DuBois, *J. Cluster Sci.* **1996**, *7*, 293; c) K. Saha, U. Kaur, B. Raghavendra, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12494; d) V. C. Gibson, N. J. Long, J. Martin, G. A. Solan, J. C. Stichbury, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 115.
- [69] a) A. A. Mohamed, H. E. Abdou, J. P. Fackler Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1253; b) R. R. Nasaruddin, T. Chen, N. Yan, J. Xie, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *368*, 60; c) C. F. Shaw, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, *8*, 233.
- [70] a) J. H. Melman, C. Rohde, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 28; b) H.-M. Sun, H.-R. Li, C.-S. Yao, Y.-M. Yao, H.-T. Sheng, Q. Shen, *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1541; c) H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1585.
- [71] M. Roger, N. Barros, T. Arliguie, P. Thuéry, L. Maron, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790.
- [72] M. Ephritikhine, *J. Alloys Compd.* **1994**, *213-214*, 15.
- [73] a) J. P. Crow, J. S. Beckman, J. M. McCord, *Biochemistry* **1995**, *34*, 3544; b) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947; c) M. H. Akabas, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2015**, *869*, 25.
- [74] a) R. R. Mendel, *J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 13165; b) G. Schwarz, R. R. Mendel, M. W. Ribbe, *Nature* **2009**, *460*, 839.
- [75] F. J. Hine, A. J. Taylor, C. D. Garner, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1570.
- [76] a) G. Hogarth in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2005**, pp. 71–561; b) G. Hogarth, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 1202.
- [77] a) N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93; b) C. L. Beswick, J. M. Schulman, E. I. Stiefel in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: E. I. Stiefel), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2003**, pp. 55–110.
- [78] B. A. Trofimov, A. G. Mal'kina, I. A. Dorofeev, G. F. Myachina, I. V. Rodionova, T. I. Vakul'skaya, L. M. Sinegovskaya, T. A. Skotheim, *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 1559.
- [79] W. W. Seidel, M. J. Meel, S. R. Hughes, F. Hupka, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 12617.
- [80] B. A. Trofimov, G. F. Myachina, I. V. Rodionova, A. G. Mal'kina, I. A. Dorofeev, T. I. Vakul'skaya, L. M. Sinegovskaya, T. A. Skotheim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 784.
- [81] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3526.
- [82] A. M. Richter, J. M. Richter, N. Beye, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **1987**, *329*, 811.
- [83] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.

- [84] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170.
- [85] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 40.
- [86] H. de Bari, M. Zimmer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3344.
- [87] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497.
- [88] S. Trofimenko in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1986**, pp. 115–210.
- [89] J. P. Jesson, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1049.
- [90] R. B. King, A. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C53-C57.
- [91] C. G. Young, S. Thomas, R. W. Gable, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1299.
- [92] K. Helmdach, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [93] a) C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3825; b) A. J. M. Caffyn, S. G. Feng, A. Dierdorf, A. S. Gamble, P. A. Eldredge, M. R. Vossen, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 2842; c) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.
- [94] K. Helmdach, S. Ludwig, A. Villinger, D. Hollmann, J. Kösters, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5894.
- [95] D. S. Frohnapfel, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3759.
- [96] C. J. Adams, I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2007**, 62.
- [97] C. J. Adams, K. M. Anderson, N. G. Connelly, D. J. Harding, A. G. Orpen, E. Patron, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **2002**, 130.
- [98] S. Ludwig, F. M. Hamann, K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 326.
- [99] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2009**.
- [100] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432.
- [101] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 25.
- [102] S. Ludwig, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2020**.
- [103] W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, 624.
- [104] M. Schaffrath, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2006**.
- [105] M. Folk, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2012**.
- [106] W. W. Seidel, M. J. Meel, T. Lügger, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 669.
- [107] S. Ludwig, K. Helmdach, M. Hüttenschmidt, E. Oberem, J. Rabeah, A. Villinger, R. Ludwig, W. W. Seidel, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 16811.
- [108] M. Hüttenschmidt, H. Lange, M. A. A. Cordero, A. Villinger, S. Lochbrunner, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 852.
- [109] H. B. Abrahamson, H. Marxen, *Organometallics* **1993**, *12*, 2835.
- [110] K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2017**, *36*, 4844.
- [111] J. J. Carbó, P. Crochet, M. A. Esteruelas, Y. Jean, A. Lledós, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2002**, *21*, 305.
- [112] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [113] R. J. Ouellette, J. D. Rawn in *Organic Chemistry*, Elsevier, **2014**, pp. 699–745.
- [114] P. M. Skrabal, *Spektroskopie*, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, **2020**.
- [115] W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053.
- [116] W. Dachtler, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock.
- [117] P. H. M. Budzelaar, *gNMR for Windows*, IvorySoft, **2006**.
- [118] a) A. Sawabe, S. A. Filla, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7685; b) T. Wada, M. Sekine, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 757.



- [119] J. L. Caldarelli, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10097.
- [120] A. N. Sergeyeva, L. I. Pavlenko, L. N. Kohut, J. I. Tkachenko, *J. Mol. Struct.* **1973**, *19*, 513.
- [121] S. F. A. Kettle, G. L. Aschero, E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928.
- [122] C. J. Adams, N. G. Connelly, S. Onganusorn, *Dalton Trans.* **2009**, 3062.
- [123] H. Lange, H. Schröder, E. Oberem, A. Villinger, J. Rabeah, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. W. Seidel, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 11492.
- [124] M. Reichenbacher, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen. Ein Übungsbuch*, B.G. Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2007**.
- [125] a) S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, *Electrochem. Commun.* **2015**, *60*, 172; b) J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, C. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8103; c) D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2126.
- [126] M. Baum, B. Windmüller, H. Werner, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1994**, *49*, 859.
- [127] a) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [128] a) Y. Ren, H. Shui, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *312*, 31; b) W. N. Wermink, D. Spinu, G. F. Versteeg, *J. Nat. Gas Eng.* **2019**, *3*, 71.
- [129] a) A. M. Lunsford, C. C. Beto, S. Ding, Ö. F. Erdem, N. Wang, N. Bhuvanesh, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3710; b) S. F. A. Kettle, E. Diana, E. Boccaleri, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409.
- [130] K. Mandal, T. D. L. Pearson, W. P. Krug, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 701.
- [131] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [132] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- [133] B.-H. Ye, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545.
- [134] J. R. Matthews, F. Goldoni, H. Kooijman, A. L. Spek, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1809.
- [135] S. Baitalik, S. Mohanta, B. Adhikary, *Polyhedron* **1997**, *16*, 983.
- [136] M. J. Root, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2731.
- [137] K. Natsuaki, M. Nakano, G. Matsubayashi, R. Arakawa, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 112.
- [138] a) Y. Wang, S. Liu, M. R. Pinto, D. M. Dattelbaum, J. R. Schoonover, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11118; b) D. S. Seneviratne, J. Uddin, V. Swayambunathan, H. B. Schlegel, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1502.
- [139] P. G. Hoertz, A. Staniszewski, A. Marton, G. T. Higgins, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8234.
- [140] R. A. Begum, A. A. Farah, H. N. Hunter, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2018.
- [141] a) K. Trainor, J. A. Palumbo, D. W. S. MacKenzie, E. M. Meiring, *Protein Sci.* **2020**, *29*, 306; b) C. J. Jameson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 135; c) K. Kuroda, *Int. J. Hyperthermia* **2005**, *21*, 547; d) N. Muller, R. C. Reiter, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3265.
- [142] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [143] R. Prasad, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2151.
- [144] M. A. Greaney, C. L. Coyle, M. A. Harmer, A. Jordan, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 912.
- [145] D. Bhattacharyya, S. Chakraborty, P. Munshi, G. K. Lahiri, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2951.
- [146] a) S. K. Pagire, N. Kumagai, M. Shibasaki, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7853; b) L. C. Soulsby, D. J. Hayne, E. H. Doeven, D. J. D. Wilson, J. Agugiaro, T. U. Connell, L. Chen, C. F. Hogan, E. Kerr, J. L.

- Adcock et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 18995; c) T. Koike, M. Akita, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1937.
- [147] H. van Nguyen, R. S. H. Khoo, J. H. K. Yip, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2264.
- [148] T. Shibata, A. Mitake, Y. Akiyama, K. S. Kanyiva, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9016.
- [149] M. T. Whited, L. Qiu, A. J. Kosanovich, D. E. Janzen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3670.
- [150] a) J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 581; b) M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099; c) J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [151] F. V. Brutcher, T. Roberts, S. J. Barr, N. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4915.
- [152] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, *90*, 47.
- [153] a) M. R. Gyton, B. Leforestier, A. B. Chaplin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 15295; b) A. D. Wilson, A. J. M. Miller, D. L. Dubois, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3918; c) E. de Wolf, A. L. Spek, B. W. M. Kuipers, A. P. Philipse, J. D. Meeldijk, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3911.
- [154] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3852.
- [155] a) K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120; b) N. V. S. Harisomayajula, S. Makovetskyi, Y.-C. Tsai, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 8936.
- [156] a) J. A. Pells, D. Guan, D. B. Leznoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*; b) F. Mendizabal, C. Olea-Azar, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 34; c) M. L. Gallego, A. Guijarro, O. Castillo, T. Parella, R. Mas-Balleste, F. Zamora, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2332.
- [157] Y.-R. Guo, Q.-J. Pan, G.-Z. Fang, Z.-M. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 59.
- [158] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417.
- [159] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604.
- [160] a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931; b) C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145.
- [161] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884.
- [162] a) N. Y. Shmelev, T. H. Okubazghi, P. A. Abramov, V. Y. Komarov, M. I. Rakhmanova, A. S. Novikov, A. L. Gushchin, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 12448; b) A. A. Mohamed, I. Kani, A. O. Ramirez, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3833.
- [163] X. He, V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2111.
- [164] E. R. Tieckink, J.-G. Kang, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1627.
- [165] M. N. I. Khan, J. P. Fackler, C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672.
- [166] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 145.
- [167] a) J. A. Schuerman, F. R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 43; b) A. Panneerselvam, C. Q. Nguyen, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 419.
- [168] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 746.
- [169] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- [170] T. K. Tran, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 5628.
- [171] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [172] J. P. Shupp, A. R. Rose, M. J. Rose, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9163.
- [173] C. J. Reed, T. Agapie, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13360.
- [174] H. Kobler, R. Munz, G. A. Gasser, G. Simchen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *1978*, 1937.
- [175] H. Shi, T. Fang, Y. Tian, H. Huang, Y. Liu, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 4746.
- [176] F. Dumur, M. Lepeltier, H. Z. Siboni, D. Gigmes, H. Aziz, *Synth. Met.* **2014**, *198*, 131.

- [177] A. B. McQuarters, J. W. Kampf, E. E. Alp, M. Hu, J. Zhao, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 10513.
- [178] R. J. Bushby, N. Taylor, R. A. Williams, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 955.
- [179] D. R. Baghurst, D. Michael, P. Mingos, M. J. Watson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C43-C45.
- [180] A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, *ChemPlusChem* **2015**, 80, 169.
- [181] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013. Program for Solution of Crystal Structure*, Universität Göttingen, **2013**.
- [182] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013. Program for Refinement of Crystal Structure*, Universität Göttingen, **2013**.
- [183] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.
- [184] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524.
- [185] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- [186] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [187] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.



