

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio



Bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplexe des Iridiums: Synthese; Reaktivität und Anwendungen in der Katalyse

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Alexander Linke, geboren am 23.12.1996 in der Hansestadt Rostock

Rostock, 16.01.2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2020 bis Dezember 2023 am Leibniz-Institut für Katalyse in der Themengruppe »Katalyse später Übergangsmetalle« des Forschungsbereichs »Moderne Konzepte der molekularen Katalyse« in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Torsten Beweries angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. TORSTEN BEWERIES, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (Rostock)
2. Gutachter: Prof. Dr. UDO RADIUS, Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Datum der Verteidigung: 23.04.2024

Erklärung

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

Rostock, 16.01.2024

Alexander Linke

Danksagungen

Zuerst möchte ich Prof. Dr. TORSTEN BEWERIES für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Bereitstellung des fordernden sowie interessanten Themas danken. Die offene und freundliche Atmosphäre innerhalb der Gruppe habe ich stets sehr positiv empfunden und als fördernd für die eigene Entwicklung wahrgenommen. Auch für die unvoreingenommenen Diskussionen eigener Ideen, Vorstellungen und Meinungen bezüglich der eigenen Forschung sowie des Miteinanders im Forschungsbereich möchte ich mich bedanken.

Des Weiteren möchte ich auch Dr. FABIAN REIB für die Vermittlung von Wissen und Unterstützung im Bereich quantenchemischer Berechnungen danken.

Darüber hinaus möchte ich Dr. HANS-JOACHIM DREXLER für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalytik danken. Auch wegen der Bereitschaft vermeintlich »ausweglose Fälle« zu bearbeiten, ohne die so manche Molekülstruktur dieser Arbeit unentdeckt geblieben wäre, möchte ich mich bedanken.

Bei der analytischen Abteilung des LIKAT möchte ich mich auch für die Durchführung der zahlreichen Messungen bedanken: Insbesondere bei PD Dr. WOLFGANG BAUMANN für die Durchführung von NMR-Sonderexperimenten.

Meiner Familie bin ich für die bedingungslose Unterstützung während der gesamten Studien- und Promotionszeit sowie darüber hinaus sehr dankbar, die es mir möglich machte, mich vollends auf die Chemie zu konzentrieren. Vielen Dank.

Zu guter Letzt möchte ich THEA danken. Du hast mich in schwierigen Momenten immer wieder aufs Neue motiviert, bestärkt und aufgebaut, was mir während der letzten zwei Jahre sehr geholfen hat. Darüber hinaus macht mich die Möglichkeit stets mit dir über Chemie diskutieren zu können glücklich. Dafür bin ich dir unendlich dankbar und freue mich, dass wir auch zukünftig weitere gemeinsame Momente miteinander verbringen können – sei es mit oder ohne Chemie.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese, Charakterisierung und katalytische Anwendung neuer Iridium-bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplexe der Form $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{X})]$ ($^R\text{PSCSP}^R = \kappa^3\text{-(2,6-SPR}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$) ($\text{R} = i\text{Pr, } t\text{Bu, Ph; X} = \text{H, Cl}$) (**2-R**). Diese können über eine Cyclometallierung des Liganden in Gegenwart von Wasserstoff mit $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{COE})_2(\text{Cl})]_2$ synthetisiert werden. Im Falle des $^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}}$ -Liganden erfolgt Spaltung der P-S-Bindung unter Bildung eines Thiophosphan-stabilisierten Ir(III)-Hydrido-Komplexes $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**). In Abhängigkeit des Phosphan-Substituenten ($\text{R} = i\text{Pr, Ph}$) sind auch die Pyridin-Komplexe $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-R**) in Anwesenheit der organischen Base während der Cyclometallierung zugänglich. Die Hydrido-Chlorido-Ir(III)-Komplexe **2-R** konnten in Abhängigkeit der Ligand-Substitution auf unterschiedliche Weise derivatisiert werden. So konnten z.B. Di- bzw. Tetrahydrido-Komplexe $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_n]$ ($n = 2$ bzw. 4) (**6/5**) sowie Bis-Acetonitril- und Triflato-Komplexe (**7, 9**) durch Ligandenaustausch dargestellt werden. Letztere (**7, 9**) sowie **2-*i*Pr** zeigten Aktivität in der Alkin-Kupplung zu 1,3-Eninen. Für die COA-TBE-Transferdehydrierung waren die Komplexe (**2-*i*Pr, 2-*t*Bu, 6**) jedoch aufgrund ihrer thermischen Instabilität in Gegenwart der Base $\text{NaO}t\text{Bu}$ nicht geeignet.

Summary

The present work deals with the synthesis, characterisation, and catalytic application of new iridium bis(thiophosphinite) pincer complexes of the form $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{X})]$ ($^R\text{PSCSP}^R = \kappa^3\text{-(2,6-SPR}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$) ($\text{R} = i\text{Pr, } t\text{Bu, Ph; X} = \text{H, Cl}$) (**2-R**). These can be synthesised *via* cyclometalation of the ligand in the presence of hydrogen with $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$ or $[\text{Ir}(\text{COE})_2(\text{Cl})]_2$. In the case of the $^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}}$ -ligand, the P-S bond cleaves to form a thiophosphine-stabilised Ir(III)-hydrido complex $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**) during the C-H activation. Depending on the phosphine substituent ($\text{R} = i\text{Pr, Ph}$), the pyridine complexes $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-R**) are also accessible in the presence of the organic base during

cyclometalation The hydrido-chlorido-Ir(III) complexes (**2-R**) could be derivatised in different ways depending on the ligand substitution pattern. Di- or tetrahydrido complexes ($n = 2$ or 4) [$^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}}\text{Ir}(\text{H})_n$] (**6/5**) as well as bis-acetonitrile and triflate complexes (**7, 9**) can be produced by ligand exchange. The latter complexes (**7, 9**) and **2-*i*Pr** showed activity in the alkyne coupling to 1,3-enynes. However, the complexes (**2-*i*Pr**, **2-*t*Bu**, **6**) were not suitable for COA/TBE transfer dehydrogenation due to their thermal instability in the presence of the base NaO*t*Bu.

*»Jedes Experiment ist eine Frage an die Natur, auf welche zu
antworten sie gezwungen wird.«*

FRIEDRICH WILHELM JOSEPH SCHELLING

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Pincer-Liganden	4
2.1.1	Genereller Aufbau von Pincer-Liganden.....	5
2.1.2	Synthesestrategien von Pincer-Komplexen.....	8
2.2	Ausgewählte Beispiele aus der Anwendung von Pincer-Komplexen.....	15
2.2.1	Dehydrierungsreaktionen.....	15
2.2.2	Aktivierung kleiner Moleküle	23
3	Ergebnisse und Diskussion.....	27
3.1	Synthese der Ir-Komplexe.....	27
3.2	Ligandenaustauschreaktionen	36
3.2.1	Dehydrochlorierungs-Strategie.....	36
3.2.2	Austausch des Chlorido-Liganden	49
3.3	Anwendung der Ir(III)-PSCSP-Komplexe in der Katalyse.....	56
3.3.1	Transferdehydrierung von Cyclooctan	56
3.3.2	Kupplung terminaler Alkine zu Eninen.....	60
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	71
5	Anhang	75
5.1	Arbeitstechnik	75
5.2	Analysenmethoden	77
5.3	Strukturaufklärung.....	78
5.4	Darstellung der Verbindungen	83
5.4.1	Generelle Synthesevorschrift der Bis(thiophosphinit)-Pincer-Liganden (1-R)	83
5.4.2	Synthese von [$(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(Cl)$] (2-<i>iPr</i>).....	91
5.4.3	Synthese von [$(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(Cl)$] (2-<i>iPr</i>) aus [$(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(Cl)(Py)$] (3-<i>iPr</i>)	95

5.4.4	Direkte Synthese von $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>t</i>Bu) unter Wasserstoffatmosphäre	97
5.4.5	Synthese von $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ 2-<i>t</i>Bu unter Reflux in Mesitylen	101
5.4.6	Synthese von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (4).....	101
5.4.7	Synthese von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (3-<i>i</i>Pr)	105
5.4.8	Synthese von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (3-<i>i</i>Pr) ausgehend von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>i</i>Pr).....	108
5.4.9	Synthese von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (3-Ph)	110
5.4.10	Synthese von $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{IrH}_4]$ (5).....	113
5.4.11	Synthese von $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{IrH}_2]$ (6).....	115
5.4.12	Derivatisierungen über Dehydrochlorierungen in Gegenwart eines Liganden....	121
5.4.13	Derivatisierung über Austausch des Chlorido-Liganden in $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>i</i>Pr).....	156
5.4.14	Generelle Reaktionsvorschrift für die Synthese der Iridium-Pincer-Vinyl-Komplexe (10-R).....	185
5.5	Katalytische Tests in der Transferdehydrierung von Cyclooctan.....	197
5.6	Alkin-Dimerisierung zu 1,3-Eninen mit $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>i</i>Pr).....	205
5.7	NMR-Reaktionsverfolgung der Alkin-Dimerisierung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	208
5.8	Stöchiometrische Umsetzung von Phenylacetylen mit $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>i</i>Pr) und $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (7).....	211
5.8.1	Reaktion von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (7) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen	211
5.8.2	Reaktion von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>i</i>Pr) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen	217
5.9	Rechenmethoden.....	219
5.9.1	Thermodynamische Betrachtungen zu Komplex $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (4)	220
5.9.2	Monomerisierung-Dimierisierung von $[(^{i\text{Pr}}\text{PYCYP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (Y = O, S)	220

5.9.3	Hydrido-Komplexe $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})_n]$ ($n = 2, 4$).....	222
5.9.4	Umwandlung von $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (7) in $\{[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}\}_2$ (8)	223
5.9.5	Berechnung des besetzten Kugelvolumens (% <i>V</i>).....	224
5.9.6	Thermodynamische Berechnungen zur Alkin-Aktivierung mit $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2-<i>iPr</i>)	226
5.9.7	Optimierte Strukturen (PBE-D3/def2TZVP).....	228
6	Referenzen.....	259
7	Lebenslauf	269
8	Publikationen und Konferenzbeiträge	271

Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl	EI	Elektronenionisation
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionisation</i> (chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)	ESI	Elektrospray-Ionisation
Äq.	Äquivalent(e)	Et ₂ O	Diethylether
arom.	aromatisch	<i>et al.</i>	<i>et alii/aliae</i> (und andere)
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	exp.	experimentell
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	gef.	gefunden
ber.	berechnet	GIAO	<i>gauge-independent atomic orbital</i>
(BzO) ₂	Dibenzoylperoxid	HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
dba	Dibenzylidenaceton	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
bs	breites Singulett	HR	<i>high resolution</i> (hochauflösend)
CC	<i>coupled cluster</i>	HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
CI	chemische Ionisation	HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i> (weiche und harte Säuren und Basen)
COA	Cyclooctan	<i>iPr</i>	Isopropyl
COD	1,5-Cyclooctadien	IR	Infrarot
COE	Cycloocten	IRI	<i>interaction region indicator</i>
Cp	Cyclopentadienyl	Kat.	Katalysator
d	Dublett	kov.	kovalent
DCE	1,2-Dichlorethan	LF	<i>low field</i> (Niedrig-Feld)
DCM	Dichlormethan	LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital
DFB	1,2-Difluorbenzol	<i>m</i>	meta
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
DLPNO	<i>Domain-based Local Pair Natural Orbital</i>		
dvt	Dublett von virtuellen Triplets		
EA	Elementaranalyse		

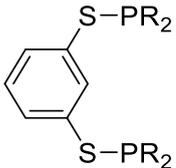
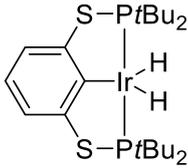
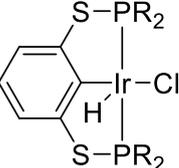
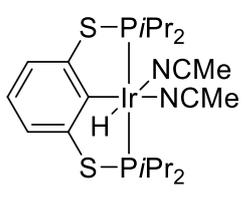
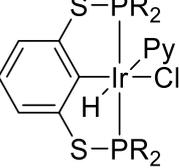
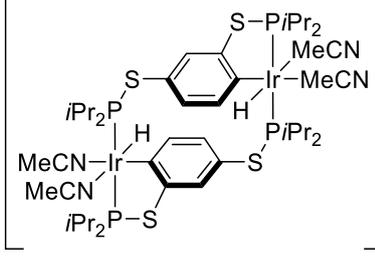
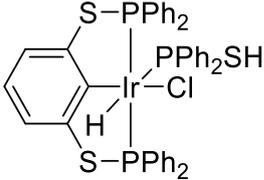
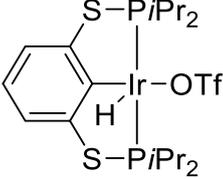
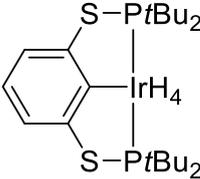
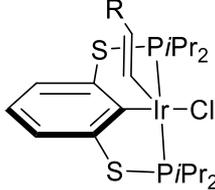
μ -	verbrückend (in Formeln)	TBP	<i>tert</i> -Butylpropen (4,4-Dimethylpent-1-en)
MO	Molekülorbital	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
MS	Massenspektrometrie	THF	Tetrahydrofuran
Mult.	Multiplizität	TMB	1,3,5-Trimethoxybenzol
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungsverhältnis	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylen-diamin
NBE	Norbornen	TMS	Trimethylsilyl (SiMe ₃)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	TMSOTf	Trimethylsilyltrifluor-methansulfonat
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)	TOF	<i>turnover frequency</i> (Umsatzfrequenz)
NOESY	<i>nuclear Overhauser enhance- ment Spectroscopy</i>	TOF-MS	<i>time of flight mass spectrometry</i> (Flugzeit-Massenspektrometrie)
<i>o</i>	ortho	TON	<i>turnover number</i> (Umsatzzahl)
OTf	Trifluormethansulfonat	ÜM	Übergangsmetall
<i>p</i>	para	% <i>V</i> _b	<i>percent buried volume</i> (prozentual besetztes Volumen)
Py	Pyridin	vdW	van der Waals
RM	Reduktionsmittel	vt	virtuelles Triplett
R.T.	Raumtemperatur		
Schmp.	Schmelzpunkt		
SPS	<i>solvent purification system</i>		
t	Triplett		
TBA	<i>tert</i> -Butylethan (2,2-Dimethyl- butan)		
TBE	<i>tert</i> -Butylethylen (3,3-Dime- thyl-1-buten)		

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
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Gyromagnetisches Verhältnis γ_n	$\text{rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	Rad durch Sekunde und (absolute) Temperatur	-
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorien	$1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$
Wellenzahl	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	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Name	Strukturformel	Name	Strukturformel
1-R	 <p>R = <i>i</i>Pr, <i>t</i>Bu, Ph</p>	6	
2-R	 <p>R = <i>i</i>Pr, <i>t</i>Bu</p>	7	 <p>OTf</p>
3-R	 <p>R = <i>i</i>Pr, Ph</p>	8	 <p>2 OTf</p>
4		9	
5		10-R	 <p>R = 4-OMe-C₆H₄, 4-Me-C₆H₄, 4-CF₃-C₆H₄, Ph, SiMe₃</p>

1 Zielsetzung und Motivation

Pincer-Liganden sind eine weit verbreitete Liganden-Klasse innerhalb der Übergangsmetallchemie.^[1] Aufgrund vieler Modifikationsmöglichkeiten^[2] des Grundgerüsts, konnten die Eigenschaften der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe auf bestimmte Einsatzgebiete z.B. im Bereich der Homogenkatalyse zugeschnitten werden.^[3] Einen bedeutenden Einfluss auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hat die Linker-Position und der Effekt des Wechsels von Bis-phosphinit- hin zu Bis-thiophosphinit-Linker-Einheiten^[3a] bei Pincer-Liganden mit Aryl-Rückgrat. Diese Substitution wurde bereits für die entsprechenden Rh-^[4] und Ni-Komplexe^[5] von BEWERIES *et al.* untersucht.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese der analogen Iridium-Komplexe mit unterschiedlich substituierten Bis-thiophosphinit-Liganden ($^R\text{PSCSP}^R$, R = *i*Pr, *t*Bu, Ph). Dabei soll die Koordinationschemie durch Einführung verschiedener Liganden (H₂, OTf, organische Sulfide, MeCN) an das Iridium-Pincer-Fragment untersucht werden. Des Weiteren sollen die erhaltenen Komplexe in der katalytischen Transferdehydrierung von COA/TBE und Kuppelungsreaktion terminaler Alkine zu 1,3-Eninen getestet werden. Der Einfluss der Linker-Einheit soll hierbei stets berücksichtigt werden.

Neue Verbindungen sollen durch vollständige Charakterisierung umfassend beschrieben werden. Hierzu werden die experimentellen analytischen Methoden der Einkristallröntgendiffraktometrie, der Elementaranalytik (EA), der Schmelzpunktbestimmung, spektroskopische Methoden (IR-, UV-*Vis*- und NMR-Spektroskopie) und Massenspektrometrie genutzt. Auch quantenchemische Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) wurden ergänzend zur Evaluierung der experimentellen Befunde herangezogen.

2 Einleitung

Die Katalyse ist ein allgegenwärtiger Teil des täglichen Lebens.^[6] Allein 90 % aller kommerziell erhältlichen Chemikalien werden mit Methoden produziert, in denen mindestens ein Schritt auf einer katalysierten Reaktion beruht.^[7] Aus wirtschaftlicher Sicht tragen katalytische Prozesse direkt oder indirekt zu 20-30 % des Weltbruttosozialprodukts bei.^[8] Dies entsprach für das Jahr 2022 20-30 Billionen US-Dollar.^[9] Dieser bemerkenswerte Anteil ist nicht zuletzt auf die Vorteile der Katalysatornutzung zurückzuführen, wie Kostenreduktion, Zeitersparnis und Abfallverringern.^[10] Nicht nur ökonomische sondern auch ökologische Gründe machen den Einsatz von Katalysatoren in Zukunft immer wichtiger, da durch ihren Einsatz Syntheserouten effizienter und atomökonomischer geplant werden können, was unmittelbar zur Ressourcenschonung beiträgt.^[10] Diese Bedeutung wird auch durch die Stellung der Katalyse als Schlüsseltechnologie innerhalb des Green-Chemistry-Ansatzes deutlich.^[11]

Mit Blick auf die verschiedenen Katalysatorarten (Homogen-, Heterogen- und Biokatalysatoren) müssen diejenigen herausgestellt werden, welche auf Übergangsmetallen basieren, da sie eine große Bandbreite chemischer Umwandlungen ermöglichen.^[12] Durch eine günstige energetische Lage der *d*-Orbitale^[13] können Übergangsmetallkomplexe eine Vielzahl von Bindungen aktivieren. Dabei lassen sich Reaktivität und Selektivität durch geschicktes Ligand-Design steuern.^[14] Als prominente Reaktionsklassen sind in diesem Zusammenhang die Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen^[15], asymmetrische Hydrierungen mit Katalysatoren auf Rh-^[16], Ru-^[17] und Ir-Basis,^[18] Ti-^[19] oder Os-^[20]katalysierte asymmetrische Epoxidierungen bzw. Dihydroxylierungen sowie Ru-^[21] oder Mo-katalysierte^[22] Olefinmetathesen hervorzuheben.^[6,7b,7c]

Allen genannten Reaktionen ist die Nutzung von Elementen der Gruppe der Platinmetalle (außer Titan) gemein, die alle sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. In der Katalyse erfreuen sich diese Elemente besonderer Beliebtheit aufgrund ihrer großen Stabilität (Resistenz gegenüber Oxidation), der Realisierbarkeit einer Vielzahl von katalytisch relevanten metallorganischen Elementarschritten und der in der Regel geringeren Ligand-Labilität ihrer Komplexe.^[23] Damit einhergeht die einfachere Isolier- und Charakterisierbarkeit der Metallkomplexe durch Standardmethoden, wie z.B. der NMR-Spektroskopie oder der Einkristallröntgendiffraktometrie.^[6,23]

Ein besonderes Augenmerk soll in dieser Arbeit aber auf das Übergangsmetall Iridium und dessen Organometallchemie mit sogenannten Pincer-Liganden gelegt werden. Dazu wird zunächst das Konzept des Pincer-Liganden eingeführt.

2.1 Pincer-Liganden

Pincer-Liganden sind in der Organometallchemie und homogenen Katalyse eine weit verbreitete Ligandenklasse^[1]. Dies zeigt auch eine einfache Suche nach »*pincer complex*« mit dem Recherchedienst WEB OF SCIENCE. So findet man beachtliche 5799 Ergebnisse für den Zeitraum 1999 bis 2023. Aus dem unten abgebildeten Diagramm (Abbildung 1) wird ein tendenziell positiver Zuwachs der Publikationstätigkeit in diesem Forschungsgebiet ab dem Jahr 2000, mit Höhepunkt 2018, sichtbar.

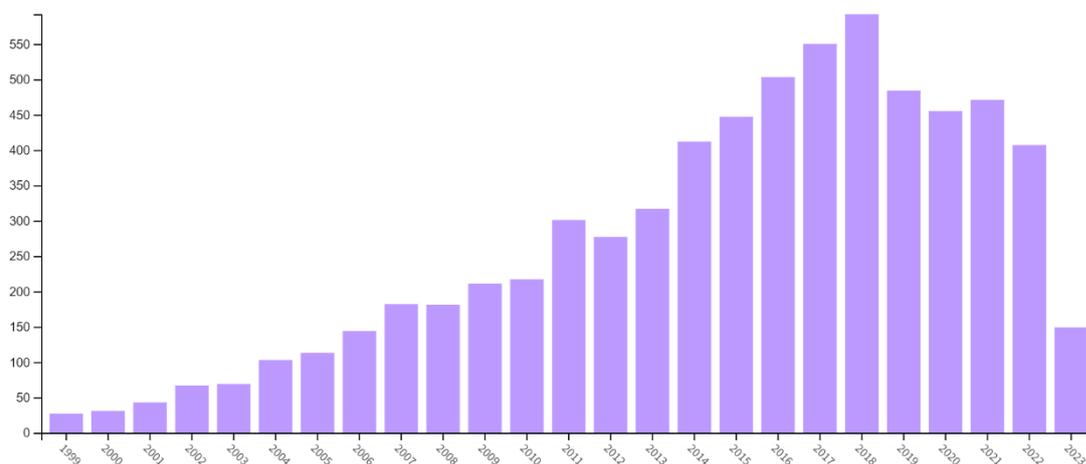


Abbildung 1: Entwicklung der Anzahl der Publikationen pro Jahr der letzten 25 Jahre, basierend auf den Suchergebnissen nach »*pincer complex*« des Recherchediensts WEB OF SCIENCE.*

Demnach ist auch in Zukunft ein zumindest konstantes Interesse im Themenfeld der Pincer-Liganden wahrscheinlich. Bevor jedoch auf den Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit eingegangen wird, folgt die Beschreibung grundlegender Charakteristika dieser Ligandenklasse.

* Suche durchgeführt am 28.06.2023 um 13:10 Uhr; Ausschluss folgender Dokumenttypen aus Suchergebnissen: Early Access, Proceeding Paper, Book Chapters, Retracted Publications; Link zur Suche <https://www.webof-science.com/wos/woscc/summary/7db1b12b-6839-48a8-be0e-533ff8e306e1-947b8584/relevance/1>

2.1.1 Genereller Aufbau von Pincer-Liganden

Bei näherer Betrachtung des Fremdworts Pincer fällt eine Parallele zum deutschen Wort Pinzette auf. Der Begriff wurde Anfang des 18. Jahrhunderts dem gleichbedeutenden französischen »*pincette*« (»kleine Zange«) entlehnt. Dieses stellt wiederum das Diminutiv zu »*pince*« (franz.) »Zange« dar. Allen Wortformen liegt das etymologisch nicht eindeutig geklärte Verb (franz.) »*pincer*« »kneifen, zwicken« zugrunde.^[24] Anhand dieses kleinen etymologischen Exkurses wird eine Gemeinsamkeit zwischen der Pinzette mit ihren »federnden Schenkeln zum Fassen winziger Dinge«^[24] und den Pincer-Liganden deutlich: Die Bauweise beider ermöglicht die feste Umschließung von etwas Kleinem zwischen zwei elastischen Armen. Chemisch betrachtet gelingt die stabile Umfassung von Zentralatomen im Allgemeinen und (Übergangs-)Metallen im Speziellen durch solche »Pinzetten-Liganden«.

Erste Arbeiten zu Organometallkomplexen mit tridentaten Liganden in meridionaler Koordinationsgeometrie reichen bis in die späten 1970er Jahre zurück und basieren auf Arbeiten von MOULTON, SHAW sowie VAN KOTEN.^[25] Letzterer prägte im Jahr 1989 den Begriff »*pincer*«^[2] und definierte damit im engeren Sinne tridentate Liganden mit einem zentralen anionischen Kohlenstoffatom und zwei flankierenden Bindungsarmen, die eine meridionale Koordinationsgeometrie am Metallzentrum erzwingen.^[26] Im Laufe der Zeit wurde diese Definition auf alle dreifach koordinierenden Liganden mit benachbarten Donorpositionen unter Einnahme einer typischerweise meridionalen Koordinationsgeometrie in einem Metallkomplex verallgemeinert.^[2] Dabei hat sich die generelle Konstruktionsweise der Pincer-Komplexe nicht wesentlich geändert. Abbildung 2 zeigt den generellen Aufbau ebendieser Liganden.

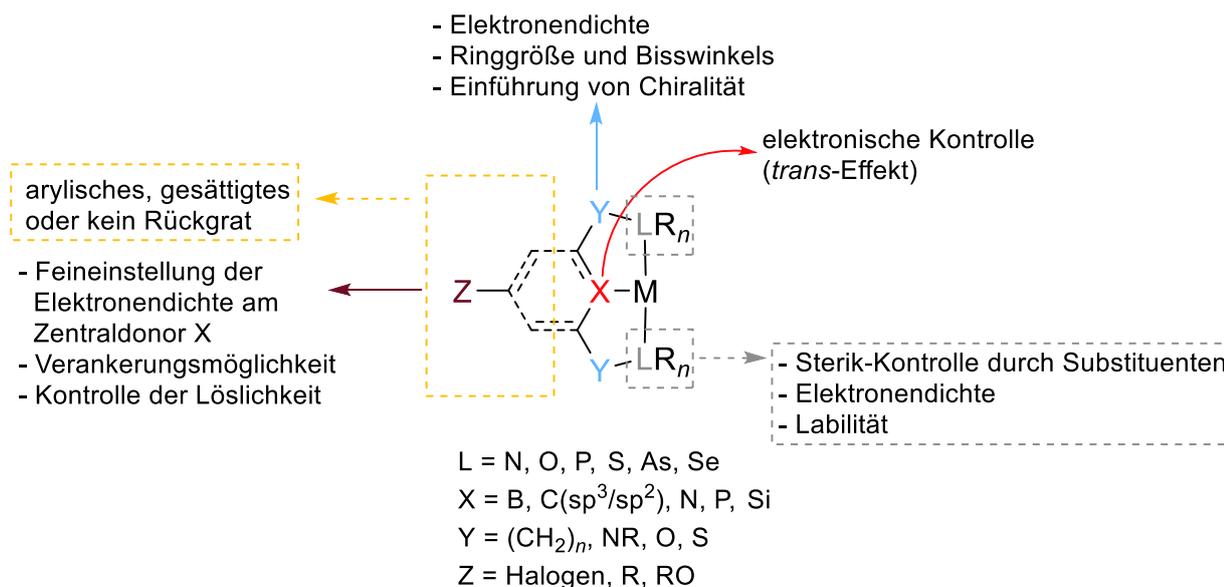


Abbildung 2: Auswahl möglicher Modifikationsmöglichkeiten des Pincer-Gerüsts in Anlehnung an Schemata nach CRABTREE^[2] und BROOKHART^[3a].

Als Grundkörper eines typischen Pincer-Liganden dient meist ein 2,6-substituiertes Arylsystem.^[2-3,27] Auch gesättigte^[28], aliphatische^[29] Grundsysteme oder z.B. Liganden mit Tropylium-Rückgrat^[30] sind bekannt. Durch Variation der Seitenarme (-Y-LR_n) kann die sterische Situation um das Metallzentrum moduliert und die elektronische Situation des Systems angepasst werden. Sterisch anspruchsvolle Reste R wirken sich direkt auf die sterische Umgebung des Metalls aus^[2] und beeinflussen durch ihre elektronenziehende oder elektronendonierende Natur im Zusammenspiel mit dem Donoratom L die Elektronendichte am Metall M.^[27] Durch die Wahl des Linker-Atoms Y lässt sich die Einstellung der Ringgröße des Metallacyclus (M-L(R_n)-Y-C-X) erreichen, womit auch eine Veränderung des Bisswinkels des Liganden an das Metall einhergeht,^[2] welcher wiederum die Reaktivität des Metallkomplexes beeinflusst.^[31] Auch die Ringgröße des Metallacyclus wirkt sich auf die Aktivität des Pincer-Komplexes aus.^[32] Weiterhin eignet sich die Linkerstelle Y (sowie die Reste R) zur Einführung von Chiralität in den Pincer-Liganden.^[33] Die wichtigste Stellschraube für die elektronische Situation des Systems ist die Wahl des zentralen Donoratoms X (meist C oder N), wodurch die Stärke des *trans*-Effekts^[34] variiert werden kann.^[3a,25c] Zuletzt gelingt ein elektronisches Fine-Tuning über die Variation des Substituenten Z, welcher jedoch nur geringen Einfluss auf die Sterik des Liganden ausübt.^[2-3,35] Dieser bietet jedoch die Möglichkeit zur Verankerung des Metallkomplexes beispielsweise auf Silica, Polymeren oder kann zum Aufbau von Dendrimeren^[36] dienen.^[25c,37] Über die Klassifikation der Pincer-Komplexe herrscht in der wissenschaftlichen Gemeinschaft

keine Einigkeit.^[2,38] Eine der einfachsten Klassifikationen geht auf CRABTREE^[2] zurück, welcher eine Einteilung nach Ligandsymmetrie und Bindungsmodus des Liganden wählt (Abbildung 3).

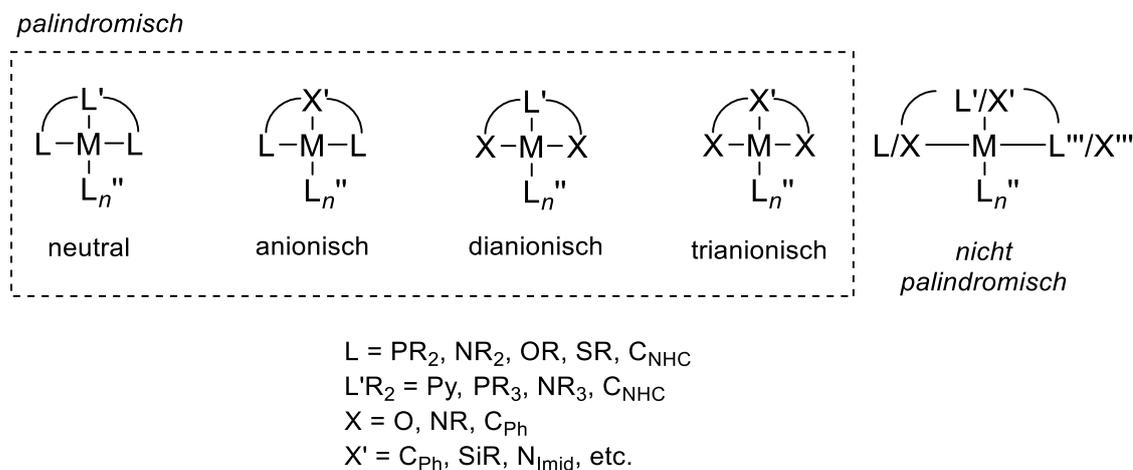


Abbildung 3: Klassifikation der Pincer-Liganden nach ihrer Symmetrie (palindromisch, nicht palindromisch) und Bindungsweise (neutral oder ionisch) nach CRABTREE.^[2] L: flankierender neutraler Donor, L'R₂: zentraler, neutraler Donor, X: flankierender anionischer Donor, X': zentraler anionischer Donor.

Palindromisch bedeutet hierbei, dass die Reihenfolge der Donoratome in beiden Leserichtungen identisch ist. Diese Art der Kategorisierung soll auch in dieser Arbeit verwendet werden. Zur Nomenklatur von Pincer-Komplexen hat sich folgende Kurzschreibweise, basierend auf den an das Metall koordinierenden Atomen des Liganden etabliert: LXL (Abbildung 3).^[2,38b] Diese Bezeichnungsweise kann unter Einbeziehung der Linker-Position Y erweitert werden (L(Y)X(Y)L), da sie ursprünglich nur für Pincer-Komplexe der generellen Form [2,6-(LCH₂)₂-C₆H₃]⁻ gedacht war.^[27] Beispielsweise gelang es, in den frühen SHAWschen PCP-Systemen^[25a] beide Methylen-Einheiten durch ein Sauerstoffatom zu substituieren, wie BROOKHART^[39], JENSEN^[40] und BEDFORD^[41] im Jahr 2000 unabhängig voneinander zeigen konnten (Abbildung 4). Als Abgrenzung zu den herkömmlichen PCP-Systemen bezeichnet man diese Liganden unter Nennung des Linker-Atoms (Y = O) auch als POCOP-Liganden.

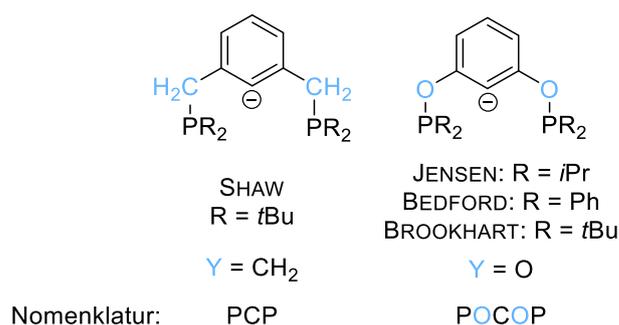


Abbildung 4: Monoanionische, palindromische Pincer-Liganden nach SHAW^[25a] (PCP) und JENSEN^[40] bzw. BEDFORD^[41] (POCOP).

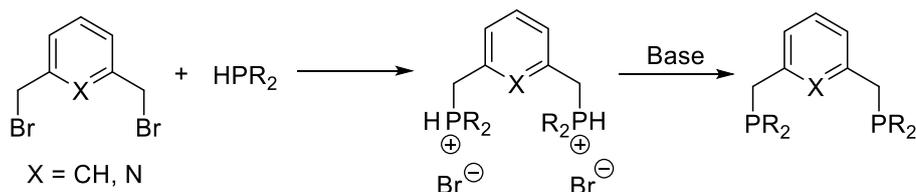
2.1.2 Synthesestrategien von Pincer-Komplexen

Dieser Abschnitt widmet sich der Synthese von Pincer-Liganden und -Komplexen. Dabei wurde sich besonders auf in 1,3-Position substituierte Ligandsysteme mit Arylrückgrat konzentriert, da sie die größte Relevanz für diese Arbeit aufweisen.

2.1.2.1 PCP- und PCN-Pincer-Komplexe mit Methylen-Linker (Y = CH₂)

PCP- bzw. PNP-Liganden werden konventionell aus S_N2-Reaktionen zwischen sekundären Phosphanen (HPR₂) mit Bis(halomethyl)arenen oder entsprechenden *N*-Heteroarenen unter anschließender Deprotonierung der intermediär gebildeten Bisphosphonium-Salze gewonnen (Abbildung 5).^[25a,35,42]

konventionelle Methode



Methode nach OZEROV *et al.*

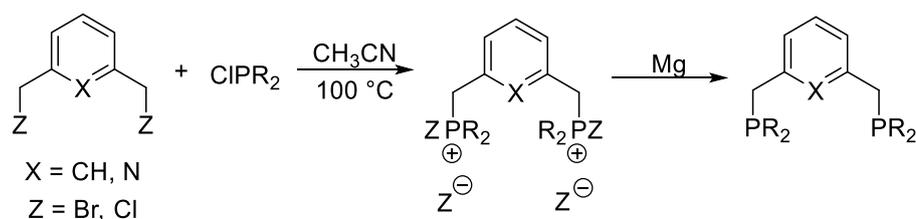


Abbildung 5: Synthese der PCP- bzw. PNP-Liganden nach konventioneller Methode^[25a,35,42] mittels sekundärer Phosphane (HPR₂) und anschließender Deprotonierung des Bisphosphonium-Salzes, oder neuerer Methode mit Diorganochlorphosphanen (ClPR₂) und Reduktion der intermediär gebildeten Halogen-Phosphonium-Salze nach OZEROV *et al.*^[43]

Dabei müssen die entsprechenden 1,3-Bis(halogenmethyl)benzole bzw. 2,6-Bis(halogenmethyl)pyridine meist erst synthetisiert werden, da sie teilweise nur eingeschränkt kommerziell erhältlich sind. Deshalb besteht die Synthese des Zielmoleküls im Falle der PCP- bzw. PCN-Liganden oft aus mehreren Schritten, wie in Abbildung 6 anhand der Synthese zweier Vertreter dieser Ligandklasse dargestellt ist.

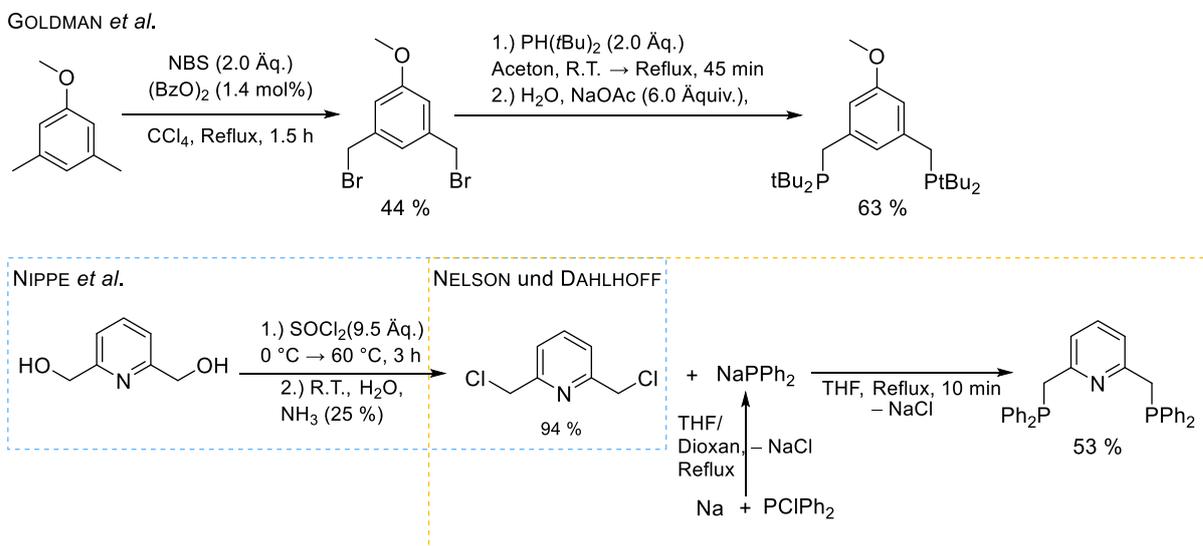


Abbildung 6: Beispiele für die Synthese eines PCP-Liganden nach GOLDMAN^[35] *et al.* und eines PNP-Liganden nach NELSON und DAHLHOFF^[44] mit möglichem vorgelagertem Protokoll für die Herstellung des 2,6-Di(chlormethyl)pyridins nach Vorschrift von NIPPE^[45] *et al.*

Die Herstellung des *p*-Methoxy-substituierten PCP-Liganden startet dabei vom kommerziell erhältlichen 3,5-Dimethylanisol, welches über einen radikalischen Reaktionspfad mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Dibenzoylperoxid (BzO)₂ zum 1,3-Bis(bromomethyl)-5-methoxybenzol umgesetzt wird. Die Selektivität dieser Reaktion beträgt jedoch nur 46 %, sodass eine säulenchromatographische Aufreinigung nachgelagert werden muss. Anschließend kann das Zwischenprodukt nach der konventionellen Methode (Abbildung 5) mit dem entsprechenden sekundären Phosphan HP(*t*Bu)₂ und schließlich wässriger Aufarbeitung zum gewünschten ^{*t*Bu}(*p*-MeO-PCP)^{*t*Bu}-Liganden umgesetzt werden.^[35] Ähnlich ist die Darstellung des PNP-Liganden gelagert, die sich aus zwei Protokollen zusammensetzt: der Chlorierung des 2,6-Bis(chlormethyl)pyridins in Thionylchlorid^[45] und der anschließenden nucleophilen Substitution des Natriumdiphenylphosphids an die chlorierten Seitenarme des Pyridinrings. Die nucleophile Phosphorspezies wird hierbei *in situ* aus frisch destilliertem Diphenylchlorphosphan und elementarem Natrium unter Reflux in einer THF-Dioxan-Mischung hergestellt.^[44] Die Umsetzung von 2,6-Bis(halogenmethyl)pyridinen (PNP) oder 1,3-Bis(halogenmethyl)benzolen (PCP) mit *in situ* hergestellten Alkalimetallphosphiden MPR₂ (M = Li, Na) ist eine weitere Möglichkeit zur

Herstellung der Liganden.^[38a,46]

Beide Beispiele sollen einige Nachteile der Synthese von PCP- und PNP-Liganden mit Methylenverbrückung ($Y = CH_2$) illustrieren, die zum einen in der mehrstufigen Synthesesequenz (zwei bis drei Schritte), aufwändigerer Aufreinigungsmethoden (Säulenchromatographie, mehrmaliges Umkristallisieren), dem Einsatz potentiell gefährlicher Reagenzien (elementares Na, $(BzO)_2$, HPR_2 , CCl_4 , flüssiger Ammoniak^[46]) und moderater Ausbeuten deutlich werden. Die Nutzung pyrophorer, vergleichsweise teurer und schlecht kommerziell erhältlicher Phosphane HPR_2 für die Einführung der Donorgruppe, konnte durch den Einsatz von Diorganochlorphosphanen $ClPR_2$ umgangen werden, wie OZEROV und Mitarbeiter 2015 demonstrierten^[43] (Abbildung 5). Diese sind zwar immer noch luft- und feuchtigkeitslabil, jedoch kaum pyrophor sowie besser auf dem Chemikalienmarkt bei einem niedrigeren Preis erhältlich.

2.1.2.2 PCP- und PCN-Pincer-Komplexe mit Chalkogen (O,S) oder Pniktogen-Linkern (N)

Im Vergleich zu den vorher besprochenen Ligandenklassen, fällt die Synthese von Pincer-Liganden mit Heteroatom-substituierten Linker-Positionen wesentlich leichter aus. Liganden mit Stickstoff in Linkerposition ($P(NR)X(NR)P$, $X = CH$ oder N) können durch einfache Umsetzung mit den entsprechenden Chlorphosphanen $ClPR_2$, Base und 1,3-Diaminobenzolen bzw. 2,6-Diaminopyridinen gewonnen werden.^[38a,47] In ähnlicher Weise verläuft die Synthese von Bis(thio)phosphinit-Liganden ($POCOP$ ^[40-41] bzw. $PSCSP$ ^[5a,48]), ausgehend von Resorcin bzw. 1,3-Dimercaptobenzol, dessen Deprotonierung mit einer Base und anschließender Reaktion mit entsprechendem Chlorphosphan $ClPR_2$ folgt (Abbildung 7).

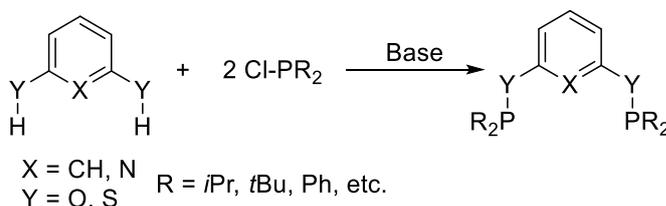


Abbildung 7: Synthese von PCP und PNP-Liganden mit arylischem Rückgrat und heteroatomsubstituierten Linker-Positionen Y.

Weiterhin sind auch Liganden mit unterschiedlichen Linker-Einheiten mit z.B. O- und CH_2 -Linker ($POC(CH_2)P$)^[49] oder einem O- und einem Amino-Linker ($POC(NH)P$)^[50] möglich. Eine Besonderheit muss bei der Synthese von Phosphinit-PNP-Liganden (PONOP) beachtet werden: das benötigte 2,6-Dihydroxypyridin steht mit dem korrespondierenden Tautomer 6-

Hydroxypyridin-2-on im Gleichgewicht, was die gleichzeitige Phosphorylierung beider Hydroxygruppen erschwert.^[38a] Diese Problematik lässt sich aber durch den Einsatz des 2,6-Dihydroxypyridin-Hydrochlorids umgehen, wie MILSTEIN^[51] *et al.* in einer von WELLER^[52] *et al.* verbesserten Vorschrift für die Darstellung des ⁱPrPONOPⁱPr-Liganden zeigen konnten (Abbildung 8).

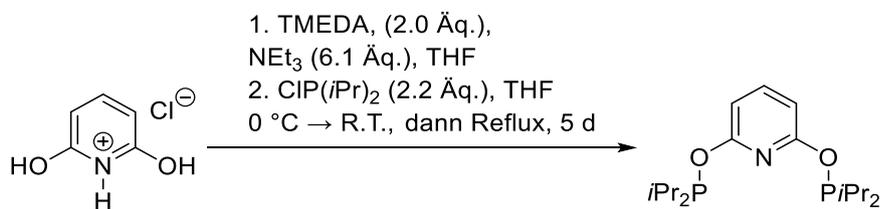


Abbildung 8: Darstellung des Liganden ⁱPrPONOPⁱPr nach WELLER *et al.* Der Einsatz des Hydrochlorids erleichtert die Phosphorylierung beider Hydroxy-Gruppen.

Natürlich sind auch Pincer-Liganden mit anderen Donoratomen und Rückgraten bekannt. Diese werden an den passenden Stellen teilweise aus Gründen der Vollständigkeit genannt. Der Fokus liegt aber auf Pincer-Liganden mit Phosphordonoratomen, da diese Hauptforschungsgegenstand dieser Arbeit sind.

2.1.2.3 Strategien für die Komplexierung von PCP- und PNP-Pincer-Liganden

Der wohl direkteste Weg zur Synthese von Pincer-Komplexen vor allem der Platingruppe ist die direkte Cyclometallierung in *ipso*-Position des Liganden (Abbildung 9).^[27] Dabei handelt es sich formal um eine oxidative Addition des Metallfragments entlang der C-H-Bindung der Ligandvorstufe.

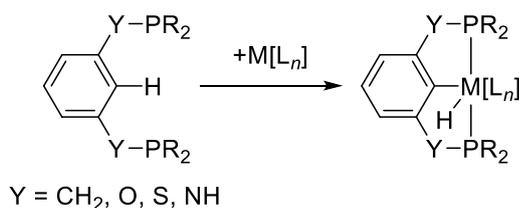


Abbildung 9: Direkte Cyclometallierung für die Herstellung von Pincer-Komplexen.

Vorteilhaft an dieser Methode ist das Entfallen einer Vorfunktionalisierung des Liganden.^[27,38b] Jedoch sind die Reaktionszeiten und -temperaturen meist lang bzw. hoch.^[27,40,46,49,53] Weiterhin kommt es bei dieser Methode auch auf die elektronische Natur und den sterischen Anspruch des Seitenarms an (LR_n in Abbildung 2).^[38b] Dies wird z.B. beim Wechsel von PCP zu NCN-Liganden deutlich, für welche die C-H-Aktivierung mit Pd-, Pt-^[27,54] und Rh-^[55] Präkursoren

auch in 4-Position beobachtet wurde. Bei Einführung einer Trimethylsilylgruppe (TMS) in 2-Position des NCN-Liganden lässt sich diese, meist unerwünschte, Reaktivität unterdrücken (Abbildung 10).^[56]

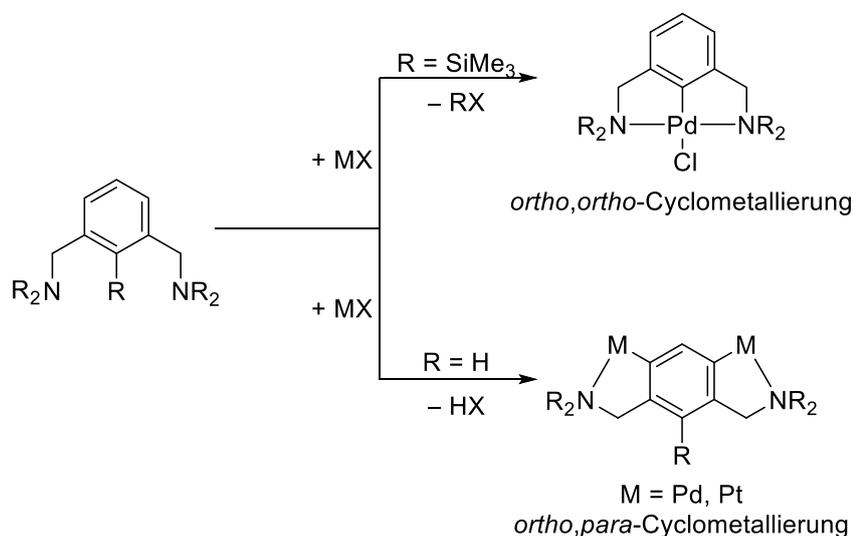


Abbildung 10: Einfluss des *ipso*-Substituenten (C-H vs. C-SiMe₃) des Aryl-Pincer-Gerüsts auf die Regioselektivität der Cyclometallierung anhand eines NCN-Pincer-Liganden nach VAN KOTEN *et al.*^[27,56]

Eine weitere Möglichkeit zur Komplexierung eines (Platin-)Metalls mittels eines Pincer-Liganden, stellt die oxidative Addition entlang einer C-X-Bindung (X = Cl, Br, I) dar (Abbildung 11).^[38b] Im Gegensatz zur C-H-Aktivierung werden hier präfunktionalisierte Ligand-Systeme benötigt, dafür sind die Reaktionsbedingungen meist milder (Abbildung 12).

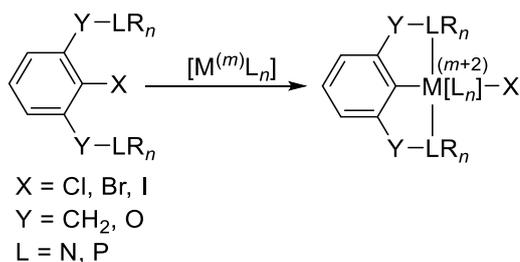


Abbildung 11: Oxidative Addition eines Metallpräkursors (M = Platinmetall) entlang einer C-X-Bindung (X = Cl, Br, I).

Der Methodeneinsatz beginnt meist mit dem Vorhandensein z.B. säurelabiler und/oder thermisch instabiler Substituenten am Pincer-Rückgrat^[57], für die die meist harschen Reaktionsbedingungen der C-H-Aktivierung nicht geeignet sind.^[27]

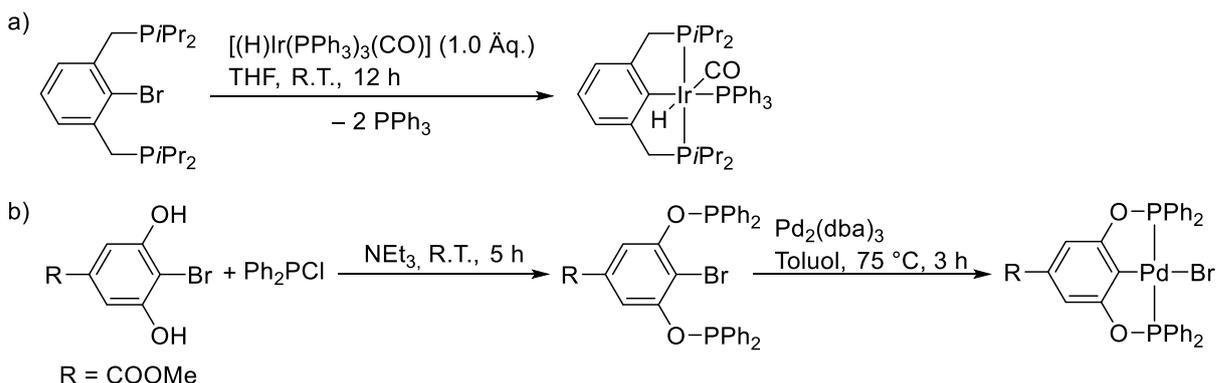


Abbildung 12: Beispiele für die Synthese eines a) Ir-PCP- und b) Pd-POCOP-Komplexes nach MILSTEIN *et al.*^[58] bzw. SZABÓ *et al.*^[59]

Meist beschränkt sich dieser Ansatz jedoch auf späte Übergangsmetalle der fünften ($4d^n$) und sechsten Periode ($5d^n$). Sollen frühe Übergangsmetalle mittels oxidativer Addition in eine C-X-Bindung hergestellt werden, geht dies wieder mit hohen Reaktionstemperaturen und langen Reaktionszeiten einher, wie beispielsweise die Arbeitsgruppe um KIRCHNER für die Synthese von PCP-Pincer-Komplexen der Chromgruppe, ausgehend von den entsprechenden Hexacarbonylen ($M(\text{CO})_6$) bei 130-160 °C für 3-12 h, demonstrierten.^[60]

Für die Darstellung von Pincer-Komplexen der $3d$ -Metalle, welche in den vergangenen Jahren wieder eine Renaissance erlebten^[61], hat sich ein vorgelagerter Lithium-Halogen-Tausch etabliert, da eine C-H-Aktivierung für $3d$ -Übergangsmetalle aufgrund der relativ schwachen Bindungsbildung (ÜM-C)^[61b] nicht bevorzugt ist. Das so gebildete Lithiumorganyl kann in einer Transmetallierung mit einfachen Metallquellen wie z.B. den Halogenidsalzen zum gewünschten P(O)C(O)P -Komplex umgesetzt werden (Abbildung 13).

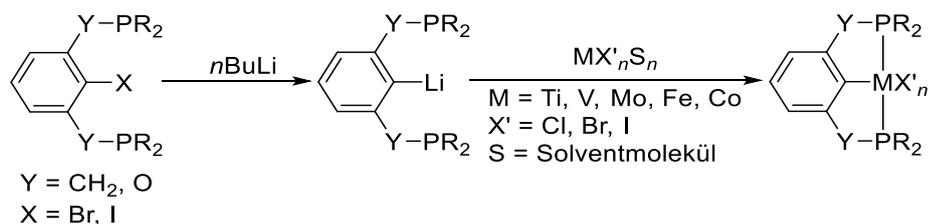


Abbildung 13: Synthesestrategie für die Darstellung von $3d$ -Übergangsmetallkomplexen (Sc^[62], Ti^[61b], V^[63], Mo^[64], Fe^[65], Co^[66]) basierend auf einem Metall-Halogen-Tausch und anschließender Transmetallierung mit Übergangsmetallhalogenidsalzen.

Allen bisher vorgestellten Syntheserouten ist die Einführung des Metalls an den Liganden im letzten Schritt gemeinsam. In einigen Fällen kann es jedoch sinnvoll sein, das Metallfragment in einem früheren Teil der Komplexsynthese einzubauen und den finalen Aufbau des Liganden

anschließend zu vollenden. Dies kann der Fall sein, wenn die oxidative Addition der C-X-Bindung ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$) aus sterischen Gründen gehindert ist und/oder der Ligand chemisch instabil ist.^[38b,67] Ein Beispiel ist in Abbildung 14 gezeigt, in der die oxidative Addition des Palladiums bereits an das 2-Iod-Resorcin stattfindet, um erst danach den Phosphinit-Pincer-Liganden aufzubauen.^[68]

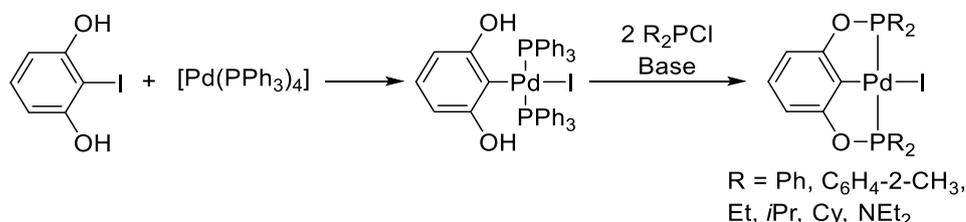


Abbildung 14: Ligand-Einführungs-Route nach UOZUMI *et al.*, bei der die Metallanbringung dem finalen Ligandaufbau vorgelagert ist.^[68]

Zuletzt soll noch die Möglichkeit der Transcyclometallierung eingegangen werden. Die Bezeichnung leitet sich von der aus der organischen Chemie bekannten Reaktion der Umesterung (engl.: *transesterification*) ab, bei der der Alkoholrest eines Esters durch einen anderen Alkoholrest ersetzt wird. Analog dazu wird bei der Transcyclometallierung ein cyclometallierter Ligand durch einen anderen substituiert, ohne die Bildung detektierbarer Mengen anorganischer Spezies (dissoziierte Metallsalze, Abbildung 15).^[27]

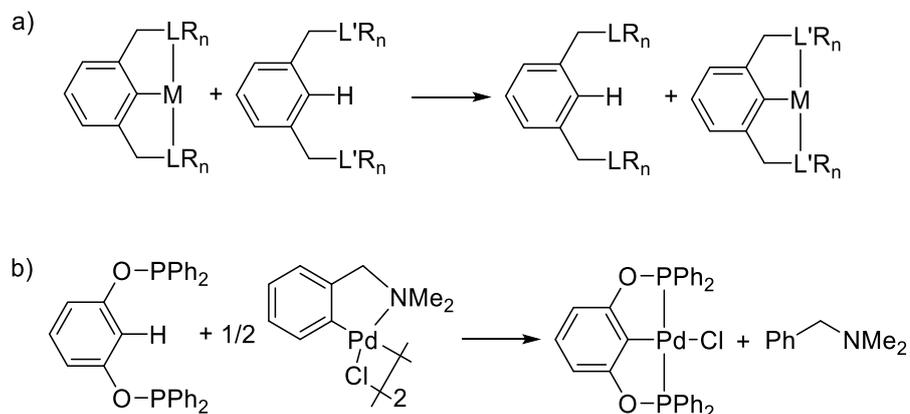


Abbildung 15: a) Konzept der Transcyclometallierung nach VAN KOTEN^[27]; b) Beispiel für eine Transcyclometallierung mit Hilfe von Di- μ -chlor-bis(*N,N*-dimethylbenzylamin-2-C,*N*)dipalladium(II)^[69] zur Synthese des Pd-Pincer-Komplexes $[(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Pd}(\text{Cl})]$ nach WELCH *et al.*^[41]

Der Einsatz dieser Methode beschränkt sich nicht nur auf tridentate Liganden, sondern gelingt auch mit bidentaten Chelat-Liganden wie z.B. *N,N*-Dimethylbenzylamin (welches kommerziell erhältlich ist), wie das Beispiel von WELCH *et al.* zeigt (Abbildung 15).^[41]

2.2 Ausgewählte Beispiele aus der Anwendung von Pincer-Komplexen

Bis zum Ende des letzten Jahrtausends war die Chemie mit Pincer-Liganden relativ wenig erforscht^[2] (siehe auch Abbildung 1). Dies änderte sich mit der Entdeckung vieler Anwendungsgebiete von Pincer-Komplexen in den Bereichen Katalyse^[3a,38a,38b,70], molekulare Selbstorganisation^[71] (engl.: *molecular recognition*) und Optoelektronik^[72].

Aufgrund der Fülle an Anwendungen der Pincer-Komplexe in der Literatur, erfolgt an dieser Stelle lediglich eine Auswahl von zwei Themenschwerpunkten.

2.2.1 Dehydrierungsreaktionen

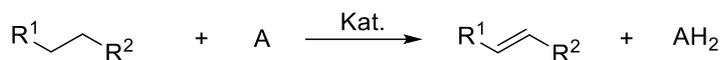
Homogene asymmetrische Hydrierungen finden breite Anwendung in der Synthese von Pharmazeutika, Agro- und Spezialchemikalien im akademischen Bereich sowie der chemischen Industrie.^[10,73] Auch Pincer-Komplexe werden für asymmetrische Hydrierungen benutzt.^[3b,74]

Die formal komplementäre Reaktionsklasse der Dehydrierungen (formale Entfernung von H₂ aus Molekülen wie z.B. Alkoholen, Alkanen, Aminen etc.) wird durch die Verwendung tridentater Liganden bestimmt.^[3a,3c,70f,75] Dies beruht nicht zuletzt auf der hohen thermischen Stabilität der gebildeten Pincer-Komplexe, die ihnen durch die κ^3 -Koordination des Liganden verliehen wird.^[70f] Eine besondere Herausforderung besteht in der Aktivierung nicht funktionalisierter Alkane, da keine polarisierten C-H-Bindungen zur Verfügung stehen, welche einer unmittelbaren Aktivierung durch das Metallzentrum zugänglich sind. Aus thermodynamischer Perspektive ist die Dehydrierung von Alkanen zu (kurzkettigen) Alkenen daher ein stark endothermer Prozess mit Reaktionsenthalpien zwischen 28-30 kcal/mol^[70f,76] und wird großindustriell bei Temperaturen zwischen 500-900 °C heterogen katalysiert durchgeführt (thermisches *Cracken*).^[77] Solche Hochtemperaturverfahren gehen meist mit niedrigen Selektivitäten und der Erzeugung von Nebenprodukten einher.^[77-78] Mitunter aus diesen Gründen wuchs in den letzten zwei Jahrzehnten das Interesse an homogen katalysierten Alkandehydrierungen, welche bei niedrigeren Temperaturen und gleichzeitig höheren Selektivitäten ablaufen und darüber hinaus die Möglichkeit der Darstellung funktionalisierter Olefine aus ihren entsprechenden Aliphaten bieten.^[3c,77] Außerdem sind Alkene wichtige Plattformchemikalien für die Produktion von Polymeren sowie Basis- und Spezialchemikalien.^[3c,78]

Um die Reaktion bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch möglich zu machen, muss ein

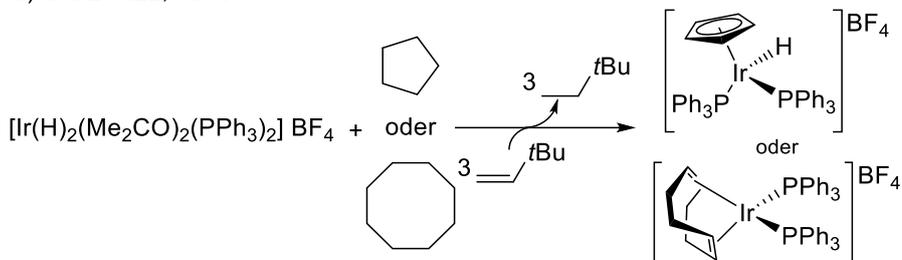
Wasserstoffakzeptor (A) eingesetzt werden (Abbildung 16). Dieser ist in den meisten Reaktionen ein Alken (Abbildung 16).

Transferdehydrierung



$R^1, R^2 = H, \text{ alkyl}$ A = TBE, NBE

a) CRABTREE, 1979



b) FELKIN, 1980

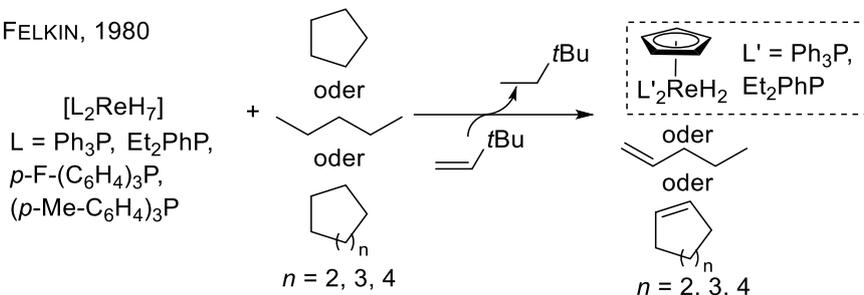


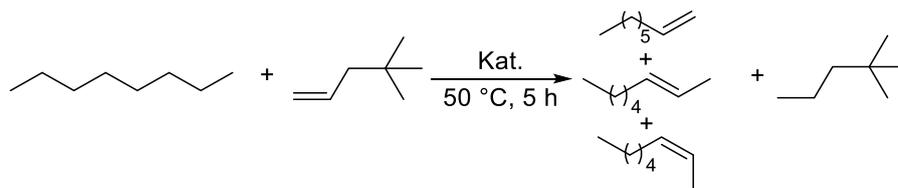
Abbildung 16: Konzept der Transferdehydrierung von Alkanen mit einem Wasserstoffakzeptor A (meistens TBE, selten NBE^[79]) und erste Beispiele der homogen katalysierten Alkandehydrierung nach a) CRABTREE^[80] *et al.* und b) FELKIN^[81] *et al.*

Erste Resultate konnten in den frühen 1980er Jahren in der oxidativen Addition terminaler C-H-Bindungen von *n*-Alkanen an Übergangsmetallkomplexe erzielt werden.^[70f,82] Jedoch handelte es sich dabei um keine Dehydrierungen, wie sie einige Jahre später erstmals von CRABTREE und FELKIN unabhängig voneinander untersucht wurden (Abbildung 16).^[70f,77] Ersterer konnte zum ersten Mal 1979 zeigen, dass sich jeweils Cyclopentan bzw. Cyclooctan (COA) mittels eines kationischen Ir(III)-Komplexes und *tert*-Butylethylen (TBE) dehydrieren ließen und erhielt den entsprechenden Cyclopentadienyl- bzw. Cyclooctadien-Komplex (Abbildung 16).^[80b] Ähnliches gelang der Arbeitsgruppe um FELKIN 1980 mit Phosphan-stabilisierten Polyhydriden des Rheniums (Abbildung 16).^[81] In beiden Fällen lag die Umsatzzahl (TON) zwischen 2-70.^[77] Beide Chemiker etablierten mit ihren ersten Studien zur Alkandehydrierung von COA/TBE eine der bis heute am häufigsten gebrauchten Testreaktionen für neue Dehydrierungskatalysatoren.^[70f,77]

Thermodynamisch ist die Dehydrierungsenthalpie von COA, verglichen mit ungespannten

Cycloalkanen und *n*-Alkanen an internen Positionen (28 kcal/mol) sowie *n*-Alkanen an terminaler Position (30 kcal/mol), mit 23 kcal/mol vergleichsweise klein.^[70f] Betrachtet man die COA-Transferdehydrierung mit TBE als H₂-Akzeptor, so sorgt zum einen die freie Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G = -6$ kcal/mol für die Vermeidung von Reversibilitätsproblemen.^[77] Zum Anderen bindet der sterisch anspruchsvolle Wasserstoffakzeptor TBE nur schwach an Metallzentren und inhibiert somit nicht den Katalysator, durch zu starke Koordination an diesen z.B. aufgrund der Bildung eines π -Allylkomplexes. Letzteres wird durch die Abwesenheit allylischer Protonen unterbunden.^[77] Auch eine unerwünschte Doppelbindungsisomerie ist bei *tert*-Butylethylen nicht möglich.^[70f] Es ist jedoch Vorsicht bei der Übertragung des COA/TBE-Modellsystems auf andere Aliphaten angeraten. So sind z.B. bei *n*-Alkanen Probleme mit der Regioselektivität (intern vs. terminal) und eine stärkere Bindung linearer Olefine an das aktive Metallzentrum (η^2 vs. allylisch) zu erwarten.^[70f] Erst kürzlich konnte die Gruppe um GOLDMAN zeigen, dass die Wahl sterisch ungehinderter Wasserstoffakzeptoren entscheidend für die hohe Aktivität der Dehydrierung von *n*-Alkanen ihres (^{*t*}BuPPP)Ir-Katalysators^[83] ist.^[84] GOLDMAN *et al.* machen hierbei darauf aufmerksam, dass durch die Nutzung des Wasserstoff-Donor-Akzeptor-Paares COA/TBE zum Katalysatorscreening die Möglichkeit besteht, dass molekulare Dehydrierungskatalysatoren mit eigentlich hoher Regioselektivität für die Dehydrierung von z.B. *n*-Alkanen übersehen werden. Neben vornehmlich elektronischen Faktoren^[70g] wird die Bildung terminaler *n*-Alkene auch teilweise durch die sterische Situation am Metallzentrum kontrolliert. Gerade diese wird aber mit dem perfekt regioselektiv komplementären Paar COA/TBE nicht berücksichtigt. So konnten mit 4,4-Dimethylpent-1-en (*tert*-Butylpropen, TBP) die besten Ergebnisse in der Dehydrierung von *n*-Octan mit (^{*t*}BuPPP)IrH₂ erzielt werden. Die Reaktion war so bereits bei einer Temperatur von 50 °C innerhalb von 5 h unter überwiegender Bildung von *trans*- bzw. *cis*-2-Octen möglich, im Gegensatz zu den herkömmlichen Reaktionsbedingungen von 200 °C und mehreren Stunden Reaktionszeit (Abbildung 17).^[39b,85]

a) *n*-Octan/TBP Transferdehydrierung



b) thermische H₂-Eliminierung

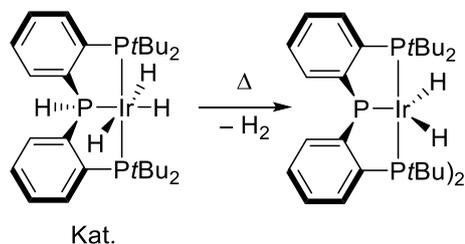


Abbildung 17: a) Katalytische *n*-Octan-Dehydrierung mit TBP als Wasserstoffakzeptor und $(t\text{BuPPP})\text{Ir}$ als katalytisch aktiver Spezies. b) Thermisch induzierte Bildung des intermediär auftretenden Dihydrido-Komplexes $[(t\text{BuPPP})\text{Ir}(\text{H})_2]$ aus Trihydrido-Komplex $[(t\text{BuP}^{\text{H}}\text{PP})\text{Ir}(\text{H})_3]$.^[84]

Ähnlich milde Reaktionsbedingungen allerdings für die Transferdehydrierung von COA, konnten YAMASHITA *et al.* mit *N,N'*-diarylierten P(N)C(N)P-Liganden realisieren.^[70i] Die klassische Transferdehydrierung COA/TBE konnte bereits bei 125 °C erfolgen. Ähnlich der vorigen Arbeit (Abbildung 17), erzielte ein Akzeptorwechsel von TBE hin zu Cyclohexen, eine Senkung der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit des Katalysators um weitere 50-75 K auf 75 bzw. 50 °C. Dabei konnte die konkurrierende Dehydrierung des Cyclohexens einerseits durch den elektronischen Einfluss der Substituenten in 3,5-Position der Arylgruppen der Arylnitren-Einheiten ($-\text{N}(\text{Ar})-$), andererseits durch den hervorgerufenen sterischen Effekt der arylierten *N*-Linker unterbunden werden.

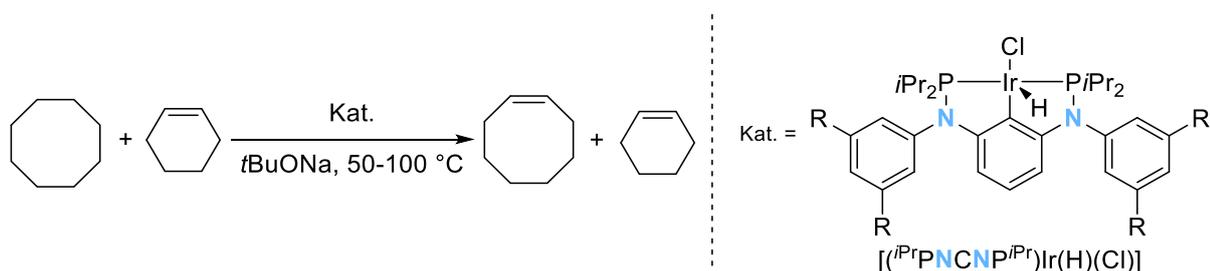


Abbildung 18: Transferdehydrierung von COA mit Cyclohexen als Wasserstoffakzeptor unter Nutzung des PNCNP-Pincer-Liganden mit sterisch anspruchsvollen *N*-Aryl-Einheiten.^[70i]

Neben diesen neueren Entwicklungen im Bereich der metallorganischen Dehydrierungskatalysatoren sollen grundlegende Durchbrüche in diesem Gebiet nicht unerwähnt bleiben. Diese gehen auf Arbeiten von KASKA und JENSEN aus dem Jahr 1996

zurück, die erstmals die thermische Stabilität des Pincer-Komplexes $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ für die Transferdehydrierung von COA mit TBE nutzten.^[85] Verglichen mit dem Rh-Analogen $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Rh}(\text{H})_2]$ zeichnete sich der korrespondierende Ir-Komplex durch eine größere thermische Stabilität (keine signifikante Katalysatorzersetzung in Reaktionslösungen bis 200 °C nach einer Woche nachgewiesen) und katalytische Aktivität (Umsatzfrequenz, $\text{TOF}_{\text{Ir}} = 12/\text{min}$ vs. $\text{TOF}_{\text{Rh}} = 1.8/\text{h}$, $T = 200$ °C) aus. Generell lässt sich beim Vergleich von Übergangsmetallkomplexen der fünften Periode ($4d^n$) mit denen der sechsten Periode ($5d^n$) ein Trend hin zu größerer (thermischer) Stabilität feststellen, auch wenn vorige eine evtl. intrinsisch höhere Aktivität aufweisen.^[70f] Anhand eines Beispiels von BROOKHART und GOLDMAN *et al.* wird dieser Trend deutlich, indem die Aktivitäten von $[(^i\text{PrPCP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})_2]$ und eines Carbazolid-Pincer-Rh-Komplexes in der Alkan-Transferdehydrierung untersucht wurden.^[86] Dabei zeigte der Rh-Komplex eine etwas höhere Aktivität in der Alkandehydrierung als der Ir-PCP-Komplex, zersetzte sich aber bereitwilliger. Des Weiteren zeigt dieser Befund, dass für einen Reaktivitätsvergleich von Übergangsmetallkomplexen der vierten und fünften Periode unterschiedliche Liganden notwendig sind.^[86]

Aufgrund der außergewöhnlichen Stabilität der Ir-Pincer-Komplexe dominieren diese im Gebiet der Alkandehydrierungen.^[3a,70f] In den vergangenen 25 Jahren wurden deshalb viele Modifikationen des Pincer-Gerüsts der entsprechenden Iridiumkomplexe vorgenommen. Eine Auswahl zeigt Abbildung 19. Wie schon in Abbildung 2 beschrieben, können die *para*-Substituenten (**E-H**, Abbildung 19) des aromatischen Rings, die organischen Reste am Phosphor (**A-D**) und die Linker-Positionen (**J-S**) variiert werden. Bei Austausch des Rückgrats durch einen Anthracenylrest (**T-U**) konnte die thermische Stabilität des Systems erhöht werden, wodurch sich die Verbindungen **T-U** für die akzeptorfreie Alkandehydrierung (stark endothermer Prozess) bei 250 °C eigneten.^[87] Ein ähnlicher Effekt ließ sich durch die Substitution der *tert*-Butyl-Einheiten der Phosphordonorgruppe durch Adamantylreste (Ad, **C**) mit sehr ähnlichem sterischen Anspruch erreichen.^[88] Darüber hinaus konnten RODDICK *et al.* zeigen, dass auch elektronenziehende Trifluormethylgruppen an der Donorgruppe, zu aktiven PCP-Ir-Dehydrierungskatalysatoren führen (**I**).^[89] Auch exotischere Donor-Einheiten wie z.B. Arsen sind möglich, wie JENSEN und Mitarbeiter zeigen konnten.^[90] Der so erhaltene Komplex $[(^t\text{BuAsOCOAs}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**W**) zeigte auch Aktivität in der COA/TBE-Transferdehydrierung.

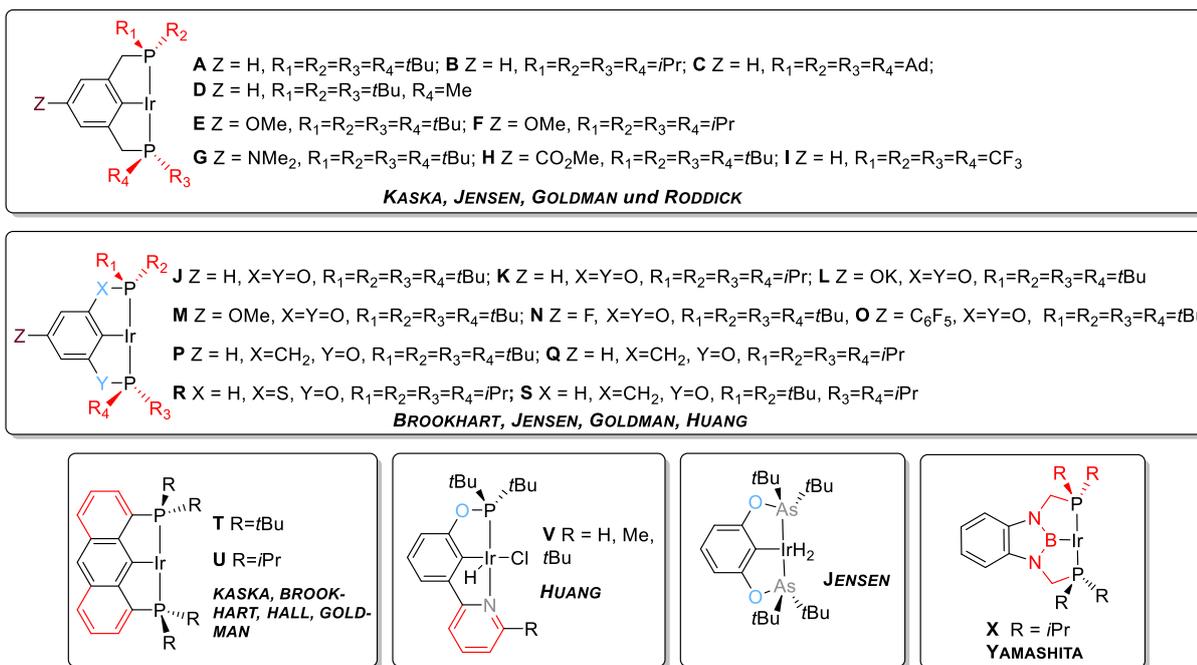


Abbildung 19: Auswahl von Variationsmöglichkeiten des Pincer-Iridium-Grundgerüsts für Alkandehydrierungen nach Review von GOLDMAN *et al.*^[70] Auf die Darstellung der Präkatalysatoren (Dihydrid, Tetrahydrid, Hydrido-Chlorido plus Base etc.) wurde verzichtet, da die katalytisch aktive Spezies in allen Fällen die dreifach koordinierte σ^{β} -Spezies ($^R\text{PCP}^R$)Ir ist.

Trotz dieser vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten des ursprünglichen PCP-Liganden, ist wohl diejenige von BROOKHART^[39] (**J**), JENSEN^[40] (und BEDFORD)^[41] aus dem Jahr 2000 eine der prominentesten (Abbildung 19, siehe auch Abbildung 4)[†].^[3a] Im Vergleich zum von KASKA und JENSEN vorgestellten Dehydrierungskatalysator [$(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2$] zeigte das POCOP-Analogon eine um eine Größenordnung höhere Aktivität in der Transferdehydrierung COA/TBE.^[39b] Eine direkte Korrelation zwischen Variation der elektronischen Natur des *p*-Substituenten (**M-O**, Abbildung 19) und der Dehydrierungsaktivität konnte nicht nachgewiesen werden.^[3a] Bei Änderung des zu dehydrierenden Substrats von COA zu *n*-Alkanen bei gleichbleibendem H₂-Akzeptor (TBE), zeigte sich eine erniedrigte Aktivität von [$(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2$] verglichen mit einer wiederum erhöhten Reaktivität des PCP-Derivats.^[39b] HUANG *et al.* gelang im Jahr 2014 eine weitere Produktivitätssteigerung des POCOP-Systems durch Einführung einer Thiophosphinit-Einheit (Abbildung 19, **R**).^[91] Überdies war der Pincer-Komplex [$(^i\text{PrPSCOP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$] auch in der Transferdehydrierung von Heterocyclen mit TBE aktiv.

Der Aktivitätsunterschied zwischen [$(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}$] und [$(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}$] in der

[†] Im gleichen Jahr publizierten BEDFORD *et al.* die Synthese des Pd-Komplexes [$(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Pd}(\text{TFA})$], testeten diesen jedoch für Suzuki-Kupplung.

Transfedehydrierung von COA mit TBE basiert vor allem auf Unterschieden in der sterischen Situation am Metallzentrum.^[3a] Im POCOP-Derivat ist das Metallzentrum weniger sterisch gehindert, als im Ir-PCP-System (Abbildung 20). Die somit größere Kavität lässt sich mit einem verkleinerten P-Ir-P-Winkel erklären, welcher durch kürzere Bindungslängen (P–O und C–O)[‡] und einem weiteren Bindungswinkel \sphericalangle (P–O–C) in der Linker-Einheit hervorgerufen wird. Diese Annahme wird auch durch einen Vergleich der jeweiligen Winkel \sphericalangle (P–Ir–P) in den Molekülstrukturen der Ir(I)-CO-Komplexe $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{CO})]$ ($164.510(8)^\circ$)^[92] und $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{CO})]$ ($157.55(3)^\circ$)^[93] deutlich.^[3a]

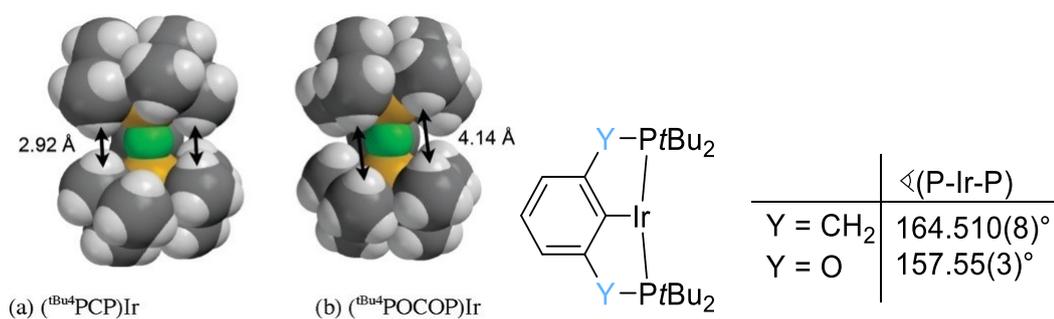


Abbildung 20: Vergleich der sterischen Situation um das Metallzentrum herum zwischen $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ und $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$. Gezeigt sind die Kalottenmodelle DFT-optimierter Strukturen nach einem Review von BROOKHART *et al.*^[3a]

Mechanistisch unterscheiden sich $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ ^[94] und $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ ^[39a] nicht wesentlich (Abbildung 21).^[86] Beginnend mit dem entsprechenden Iridium-Dihydrid-Komplex **C** wird der Katalysezyklus durch die Hydrierung des Wasserstoffakzeptors (TBE) eingeleitet, welche sich in zwei Elementarschritte aufteilt: Insertion des sterisch gehinderten Olefins in die Ir–H-Bindung unter Bildung eines Ir(III)-Alkyl-Hydrid-Komplexes **D**, gefolgt von reduktiver Eliminierung das Alkans *tert*-Butylethan (TBA). Die reaktive 14-Elektronen-Spezies **A** aktiviert eine C–H-Bindung des COA (**A**→**B**) unter anschließender β -Hydrid-Eliminierung (**B**→**C**) und Generierung des Alkens Cycloocten (COE) und Rückbildung des Dihydrido-Komplexes. Unterschiede in Bezug auf die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zeigen sich in Abhängigkeit des gewählten Komplexes: Für $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ ist bei niedrigen TBE-Konzentrationen die Hydrierung (**C**→**D**) der Schritt mit der höchsten Aktivierungsenergie und $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**C**) der quasistationäre Punkt des Systems. Bei hohen Konzentrationen des

[‡] Vergleich der Bindungslängen (*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779) in Linker-Einheit P–C–C bzw. P–O–C: $[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$: $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{C}_{\text{aryl}}\text{–C}) = 1.50 \text{ \AA}$; $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$: $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P–O}) = 1.74 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{C–O}) = 1.38 \text{ \AA}$

H₂-Akzeptors stellt dagegen die COA-Dehydrierung (**B**→**C**) den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Der Vinylhyrido-Komplex (**E**) ist nun die stationäre Spezies.^[86,94] Das sterisch weniger anspruchsvolle Analogon [(^tBuPOCOP^tBu)Ir] bildet hingegen einen π -Komplex mit den freien Alkenen TBE und COE^[86] (**F** bzw. **G**), welcher gleichzeitig der Verweilzustand innerhalb des Katalysezyklus ist.^[39a,70f] Somit bildet die COA-Dehydrierung (**B**→**C**) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Falle des POCOP-Systems.

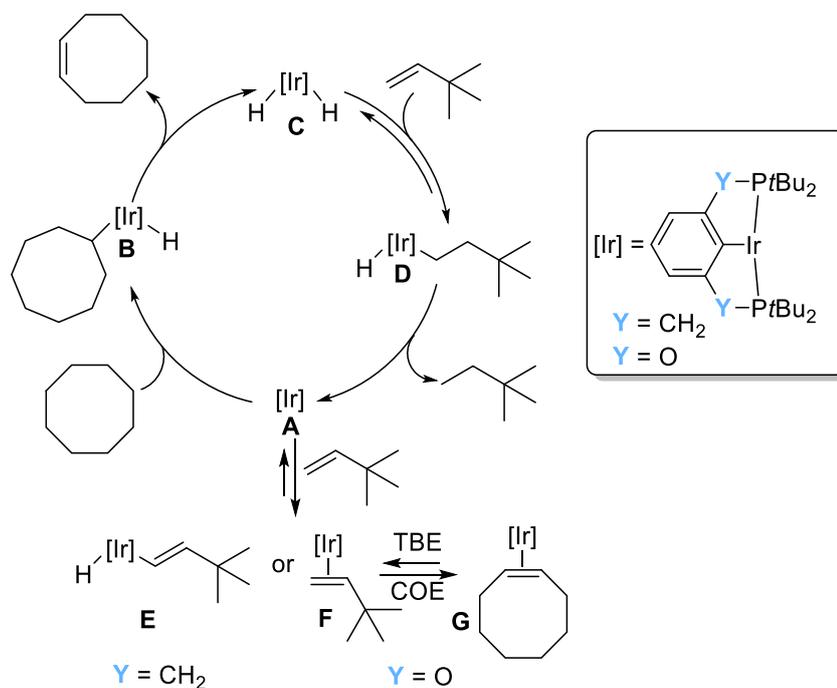


Abbildung 21: Mechanismus der Transferdehydrierung von COA mit TBE unter Nutzung von PCP- und POCOP-Iridium-Pincer-Komplexen.^[39a,86,94]

Aus vorhergehendem Abschnitt sollte die Vielfalt der verfügbaren Gruppe 9-Pincer-Systeme für Dehydrierungsreaktionen deutlich geworden sein. Dabei können nicht nur Alkane dehydriert werden, beispielsweise ist auch die Dehydropolymerisation von Amin-Boranen zu Polyaminoboranen^[95], Transferdehydrierung primärer Amine zu Nitrilen^[96] sowie die Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus primären bzw. sekundären Alkoholen^[92] möglich.

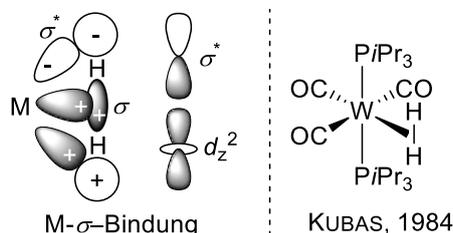
Zu erstgenannter Thematik der Dehydropolymerisation von Amin-Boranen publizierten BEWERIES *et al.* die Nutzung von Rh(III)-PSCSP-Komplexen für diese Reaktion.^[97] Für weiterführende Literatur zur Thematik Pincer-katalysierter (De-)Hydrierungsreaktionen sei an dieser Stelle auf Review-Artikel von BROOKHART^[3a,77], GOLDMAN^[70f], HUANG^[75B] und BELLER^[3c] verwiesen.

2.2.2 Aktivierung kleiner Moleküle

Übergangsmetallkomplexe sind in hervorragender Weise geeignet, um in Katalysen und stöchiometrischen Reaktionen kleine Moleküle zu aktivieren.^[13] Dies ist vor allem auf meist nur anteilig besetzte, diffuse *d*-Orbitale mit kleiner energetischer Separation zurückzuführen.^[13] Im Folgenden sollen interessante Beispiele für die Molekülaktivierung mittels Übergangsmetall-Pincer-Komplexen präsentiert werden. Es wird sich dabei auf H_2 , N_2 beschränkt, da sie für den späteren Teil dieser Arbeit relevant sind.

Wasserstoff zeigt trotz seiner simplen elektronischen Struktur (lediglich $1s$ -Valenzorbital) eine sehr facettenreiche Chemie in Verbindungen mit Übergangsmetallen.^[98] Dies ist auch aufgrund der sehr geringen chemischen Reaktivität des H_2 -Moleküls bemerkenswert, welche in der sehr starken, nicht polaren kovalenten Bindung (Bindungsdissoziationsenergie, BDE = 435.93 kJ/mol)^[99] begründet liegt.^[100] Nichtsdestotrotz waren Übergangsmetallhydride schon seit den frühen 1930er Jahren bekannt: HIEBER und LEUTERT beschrieben bereits 1931 die Synthese des ersten Übergangsmetallhydrids $[(H)_2Fe(CO)_5]$.^[101] Das erste metallorganische Übergangsmetallhydrid $[(H)Re(Cp)_2]$ (Cp = Cyclopentadienyl) wurde von WILKINSON 1955 hergestellt.^[98]

a) Bindungssituation in H_2 -Komplexen und erster isolierter Diwasserstoff-Komplex



b) Klassifizierung von H_2 -Komplexen nach H-H-Bindungslängen

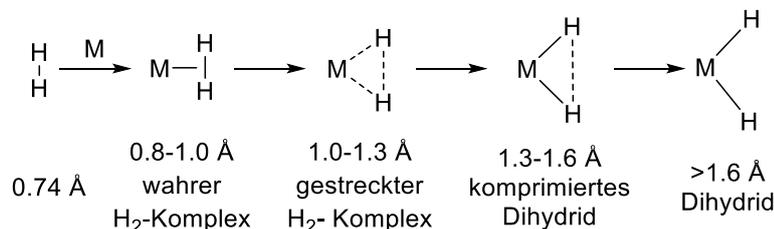


Abbildung 22: a) Bindungssituation in Diwasserstoffkomplexen und erster isolierter Diwasserstoffkomplex von KUBAS^[100,102]; b) Kontinuum der Bindungslängen in H_2 -Komplexen.^[103]

War die kovalente Bindung des Wasserstoffmoleküls in diesen beiden archetypischen Komplexen noch heterolytisch gespalten, sollte es 53 Jahre dauern, bis die Darstellung eines Übergangsmetallkomplexes mit intakter H_2 -Bindung gelang. Die Gruppe um KUBAS konnte 1984

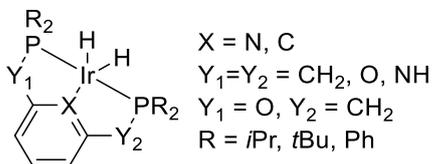
die Darstellung des ersten Diwasserstoffkomplexes $[(\text{CO})_3(\text{H}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{W}]$ publizieren (Abbildung 22).^[102] In diesem koordiniert H_2 *side-on* (η^2) an das Metallzentrum und doniert zwei Elektronen des σ -bindenden Orbitals in ein unbesetztes d -Orbital des Metalls, unter Ausbildung einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung.^[100] Analog des DEWAR-CHAT-DUNCANSON-Modells erfolgt eine Rückbindung über gefüllte d -Metallorbitale entsprechender Symmetrie in das antibindende σ^* -Orbital des H_2 -Liganden.^[100,103] Die Stärke der Rückbindung sorgt für eine Schwächung der H–H-Bindung und führt im Extremfall zur Spaltung des H_2 -Liganden, wodurch ein Dihydrido-Komplex entsteht. Dabei ist das Maß der Rückbindung von der Art des Metalls (früh vs. spät bzw. kompakte vs. diffuse d -Orbitale) und den restlichen Liganden wie z.B. π -Akzeptorliganden abhängig.^[98] Der Übergang von einem Diwasserstoffkomplex hin zu einem Dihydrido-Komplex ist hierbei fließend und wird über den interatomaren Abstand zwischen beiden H-Atomen klassifiziert (Abbildung 22). Letzterer ist dabei indirekt über NMR-Spektroskopie (Messung der H-D-Kopplungskonstante $^1J_{\text{HD}}$ ^[104] oder der longitudinalen Relaxationszeit T_1 ^[105] des H_2 -Signals), sowie direkt aus Festkörperstrukturen (Einkristallröntgendiffraktometrie oder Neutronenbeugungsexperimenten) zugänglich.^[98,106] Vor allem die NMR-Spektroskopie hat sich aufgrund des experimentell einfachen Zugangs zu den notwendigen Parametern in der Literatur etabliert. Durch Messung der Kopplungskonstante $^1J_{\text{HD}}$ kann zwischen Dihydrido- und Diwasserstoffkomplex ($^2J_{\text{HD}} < 5$ Hz bzw. $^1J_{\text{HD}} > 25$ Hz vgl. $^1J_{\text{HD}(\text{g})} = 43.2$ Hz)^[106] unterschieden werden.^[98] Auch die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 des Hydrid-Signals kann Aufschluss über die Bindungssituation des H_2 -Liganden geben. Hierbei wird sich die Abhängigkeit der Dipol-Dipol-Relaxation vom Abstand beider Wasserstoffatome zu Nutze gemacht ($T_1 \sim r^{-6}$). So findet man für typische Diwasserstoffkomplexe kleine Werte für T_1 (<160 ms) und für Dihydrido-Komplexe große Werte für T_1 (>300 ms).^[98,104]

Auch Metall-Pincer-Komplexe sind zur Aktivierung von H_2 befähigt^[70b,107] und Wasserstoffkomplexe sind z.B. Intermediate in der Alkandehydrierung (Abbildung 21). Die gebildeten Hydrido-Komplexe können in der Katalyse eingesetzt werden^[108], weshalb die Untersuchung ihrer Reaktivitäts-Eigenschafts-Beziehungen von fundamentalem Interesse ist. An dieser Stelle erfolgt eine kleine Auswahl an Beispielen, welche sich auf Ir-PCP-Systeme beziehen, da diese die größte Relevanz für die vorliegende Arbeit aufweisen. Die Dihydrido-Komplexe können für PCP-Systeme durch intermediäre Dehydrohalogenierung mittels Basen (z.B. $\text{KO}t\text{Bu}$) in Gegenwart von Wasserstoff dargestellt werden.^[85,109] Die Ir-PCP-Dihydrido-Spezies stehen bei

§ Gilt bei Spektrometerfrequenz von 500 MHz.

vorhandenem Wasserstoffüberschuss mit ihren Tetrahydrido-Spezies im Gleichgewicht (Abbildung 23).^[110]

a) bekannte Ir-Pincer-Dihydrido-Komplexe mit Aryl-Rückgrat



b) Gleichgewicht zwischen Dihydrido- und Tetrahydrido-Ir-PCP-Komplexen

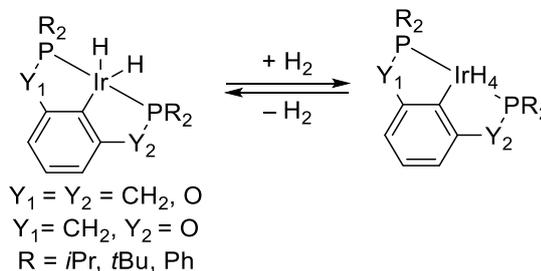
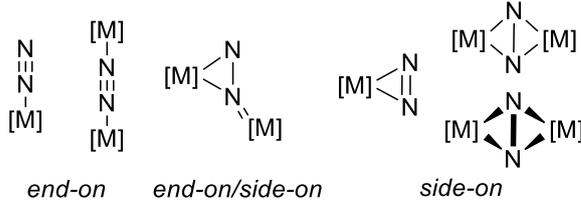


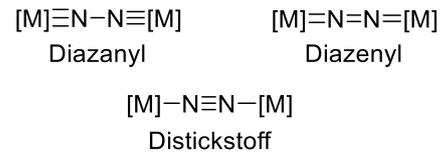
Abbildung 23: a) Beispiele für PCP- bzw. PNP-Dihydrido-Komplexe (PNP^[111]; POC(CH₂)P^[112]; POCOP^[113]; PONOP^[114]; PN³P^[115]; b) Gleichgewicht zwischen Ir-PCP-Dihydrido- und -Tetrahydrido-Komplexen.^[110,116]

Stickstoff findet als Inertgas breite Anwendung in chemischen Laboratorien. Nichtsdestotrotz kann er Einfluss auf Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen nehmen z.B. indem transiente N₂-Addukte während eines Katalysezyklus gebildet werden.^[70e] Letztere können zu einer Minderung der Reaktionsgeschwindigkeit oder sogar vollständigen Inhibierung einer Reaktion führen. Solche Effekte konnten in der Vergangenheit z.B. für die Iridium-katalysierte Alkandehydrierung^[85,117] oder intramolekulare β -Hydrid-Eliminierung^[118] beschrieben werden. Der Stickstoffligand, welcher ein schlechterer σ -Donor und π -Akzeptor als bspw. CO ist, kann dabei *end-on*, terminal oder verbrückend koordinieren (Abbildung 24).^[99] Bei Übergangsmetall-Pincer-Komplexen dominiert erstere Variante. Dabei scheint die Natur des Rückgrats einen Einfluss auf die Bildungstendenz dinuklearer Komplexe zu haben.^[70e] Ein aliphatisches Rückgrat (PCP) scheint die Bildung dinuklearer Komplexe ($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2$) zu verhindern, mit einzelnen Ausnahmen einiger PXP-Spezies (X = NH^[119], N⁻^[120], Abbildung 24). Im Gegensatz dazu sind für Pincer-Komplexe mit (hetero)aromatischem Rückgrat viele Komplexe bekannt, in denen N₂ verbrückend *end-on* koordiniert ($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2$). Außerdem werden sterische, sowie elektronische Effekte der Donor-Einheiten auf die Stabilisierung der N–N-Dreifachbindung diskutiert.^[70e] Die Beschreibung der Bindungssituation des verbrückenden N₂-Liganden zwischen zwei Pincer-Metall-Fragmenten ist nicht trivial und erfolgt meist über einen Vergleich des interatomaren N–N-Abstands mit der Bindungslänge in freiem N₂, Diazen (HN=NH) und Hydrazin (H₂N–NH₂). Neuere Ansätze nutzen hierzu die π -Bindungsordnung des [M]NN[M]-Fragments.^[121]

a) Bindungsmodi von N₂ an Metallfragment [M]



b) Bindungssituation in terminalen Distickstoff-Komplexen



c) Auswahl von Übergangsmetall-Pincer-Stickstoff-Komplexen

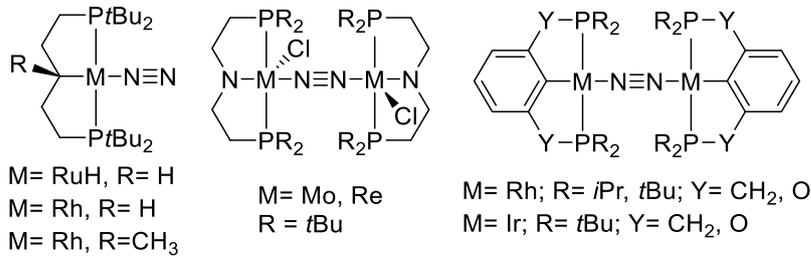


Abbildung 24: Koordinationsmodi von molekularem Stickstoff an Metall-Komplexe [M]^[99]; b) Beschreibung der Bindungssituation in *end-on*-verbrückten (μ - η^1 : η^1 -N₂) N₂-Komplexen nach MILLER *et al.* c) exemplarische Auswahl von N₂-Komplexen mit Pincer-Liganden: [(^RPC_{(sp³)PR)^R]M^[118,122]; [(^RPNPR)^R]M(Cl)(μ - η^1 : η^1 -N₂)₂^[119-120]; [(^RP(O)C_{(sp²)(O)PR)^R]M(μ - η^1 : η^1 -N₂)₂, M = Rh^[123], Ir.^[109,117b]}}

3 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Abschnitts soll die Synthese neuer Ir(III)-bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplexe beschrieben werden. Es schließt sich eine Beschreibung ihrer spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften an. Des Weiteren werden Derivatisierungsversuche der Ausgangsverbindungen präsentiert und diskutiert. Abschließend werden mögliche Anwendungsmöglichkeiten der neuen Ir-Pincer-Komplexe in der katalytischen Transferdehydrierung und Alkin-Kupplung untersucht.

3.1 Synthese der Ir-Komplexe

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, resultierte die Modifikation des ursprünglichen Pincer-Gerüsts mit CH₂-Linkern hin zu Bis(phosphinit)-Aryl-Pincer-Liganden (κ^3 -(2,6-OPR₂)C₆H₃) in aktiveren und stabileren Komplexen der späten Übergangsmetalle z.B. für die Transferdehydrierung von Alkanen.^[3a,39b,109] Im Anschluss erfuhr dieses Substitutionskonzept mit der Einführung einer Thiophosphinit-Linker-Einheit (-S-PR₂) eine Erweiterung durch HUANG *et al.*^[91] Ein vollständiger Austausch der O-Linker-Einheiten durch Schwefelatome – und somit der Synthese von Bis(thiophosphinit)-Pincer-Liganden (κ^3 -(2,6-SPR₂)C₆H₃) gelang der Gruppe um BEWERIES im Jahr 2018.^[4a,5a] Die Ni- und Rh-Komplexe wurden auf ihre Koordinationschemie, Reaktivität und katalytische Anwendungen hin untersucht. Startpunkt der vorliegenden Arbeit war deshalb die Synthese der analogen Ir-PSCSP-Komplexe.

In ersten Experimenten wurde versucht, die Pincer-Komplexe durch direkte C-H-Aktivierung des freien Liganden mit geeigneten Ir(I)-Präkursoren in hochsiedenden Lösungsmitteln (Toluol, Mesitylen) oder photochemisch zu erhalten (Abbildung 25)*.

* siehe auch Abschnitt 2.1.2.3, Abbildung 9

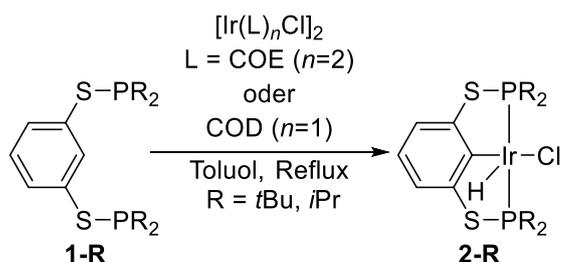


Abbildung 25: Wasserstoff-assistierte Cyclometallierung der freien Liganden an geeignete Ir(I)-Präkursor in refluxierendem Toluol zur Synthese von Ir(III)-bis(thiophosphinit)-Komplexen **2-R**.

Diese Strategie führte jedoch nur teilweise bis gar nicht zum Erhalt der gewünschten Ir(III)-Hydrido-Chlorido-Pincer-Komplexe $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-R**). Es wurden lediglich undefinierbare braune Produktmischungen erhalten. Für den *tert*-Butyl-substituierten Liganden **1-tBu** konnte in geringen Ausbeuten (23 %) der gewünschte Komplex $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ **2-tBu** durch Extraktion aus dem braunen Rohprodukt mit *n*-Hexan als roter Feststoff isoliert werden. Aus einer gesättigten Toluol-Lösung von **2-tBu** wurden Kristalle erhalten, welche die Identität des Komplexes eindeutig bestätigten (Abbildung 26). Ähnlich dem leichteren Homologen $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ ^[39b] nimmt der Ligand eine meridionale Koordinationsgeometrie ein. Jedoch sind beide Schwefel-Atome aus der P1–Ir1–C6-Ebene um durchschnittlich 11.9° ausgelenkt und in der Kristallstruktur fehlgeordnet. Der Hydrido-Ligand konnte aus der Elektronendichtedifferenzkarte nicht lokalisiert werden, woraus sich eine pseudo-quadratisch-planare Koordinationsgeometrie in der Molekülstruktur des Kristalls ergibt.

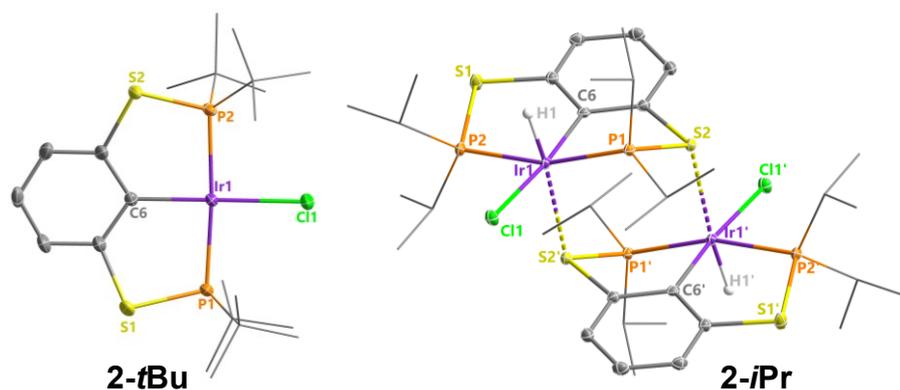


Abbildung 26: Molekülstrukturen von **2-tBu** und **2-iPr** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 150 K. Wasserstoffatome (außer Ir–H) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): Ir1–Cl1 2.4201(7) (**2-tBu**), Ir1–C6 2.037(2) (**2-tBu**), Ir–P 2.3039(17),[†] Ir–Cl 2.4597(6) (**2-iPr**),[†] Ir–C_{ipso} 2.043(2) (**2-iPr**),[†] Ir–P 2.3015(57),[†] Ir1–S2' 2.5261(5) (**2-iPr**).

Die Anwesenheit des Hydrido-Liganden ließ sich jedoch zweifelsfrei aus dem ¹H-NMR-Spektrum durch eine charakteristische Resonanz bei –41.84 ppm nachweisen (Tabelle 1). Die chemische Verschiebung des Hydrid-Signals unterscheidet sich nur unwesentlich von der des Ir-POCOP-Komplexes (–41.39 ppm)^[39b], im Gegensatz zum Signal der Phosphoratome, welche um ca. 82 ppm hochfeldverschoben sind (94.2 ppm; Tabelle 1). Dies lässt sich auf die verringerte Elektronegativität des Schwefels (2.5)[‡] im Vergleich zu Sauerstoff (3.7) zurückführen.

Die Synthese von Komplex **2-iPr** durch direkte Cyclometallierung gelang schließlich in Anwesenheit von Wasserstoff (ca. 1 atm) (Abbildung 25). Die Tatsache dass H₂ sich positiv auf die Cyclometallierung monoanionischer, palindromischer PCP-Pincer-Komplexe mit Iridium-Alken-Komplexen des Typs [Ir(L)_nCl]₂ (L = COE, n = 2; L = COD, n = 1) auswirkt, wurde vereinzelt in der Literatur beschrieben^[112,124] und wird erst seit kurzem näher betrachtet.^[125]

Im Gegensatz zu letzterem Komplex, welcher im Kristall eine μ -chlorido-Verbrückung aufweist^[124], wurde für Verbindung **2-iPr** eine S-verbrückte Dimer-Struktur aus den röntgenographischen Daten ermittelt (Abbildung 26). Bei Vergleich des interatomaren Abstands zwischen Ir-Zentrum und Schwefel-Linker-Einheit (Abbildung 26) mit der Summe der van-der-Waals- (vdW-) (4.30 Å)^[126] bzw. Kovalenzradien (2.25 Å)^[127] wird der attraktive Charakter dieser Interaktion deutlich. Qualitativ kann dies im Sinne des HSAB-Konzepts^[128]

[†] Gemittelter interatomarer Abstand.

[‡] Elektronegativitätswerte nach PAULING.

mit einer energetisch günstigen Weich-weich-Wechselwirkung einerseits und dem Bestreben zur Erreichung der 18-Valenzelektronen-Konfiguration des Iridiums andererseits erklärt werden.

Die NMR-spektroskopischen Charakteristika von **2-*i*Pr** ähneln denen von **2-*i*Bu**: Das Hydrid-Signal ist durch die weniger elektronenschiebenden *i*Pr-Gruppen etwas tieffeldverschoben (−37.51 ppm), die ³¹P-Resonanz mit 88.5 ppm etwas hochfeldverschoben. Auffallend war die Signalverbreiterung in den NMR-Spektren beider Signale bei Raumtemperatur. Als Erklärungsansatz wurde ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen monomeren und dimeren Formen von **2-*i*Pr** postuliert, wie sie auch beim leichteren Homologen angenommen wurde.^[124] Zur Aufklärung dieser Beobachtungen wurde eine Serie von ¹H- bzw. ³¹P-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 27). Bei fortschreitender Temperaturniedrigung war eine Intensitätsabnahme der Signale von **2-*i*Pr (I)** sowie das Auftreten neuer Triplet-Spezies ab einer Temperatur von 280 K und eine zunehmende Tieffeldverschiebung des Signals von **2-*i*Pr (I)** im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Das ³¹P-NMR-Signal bei 63.5 ppm deutet wahrscheinlich auf eine Spezies mit chemisch nicht-äquivalenten Phosphoratomen hin (**II**), im Gegensatz zu den verbleibenden Signalen bei 86.6 ppm (**2-*i*Pr**) und 57.7 ppm (**II**). Basierend auf diesen Beobachtungen wurde für ersteres Signal ein schwefel-verbrücktes Dimer (**II**) von **2-*i*Pr** und letzteres eine μ -Chlorido-Verbrückung (**III**) angenommen, wie es bereits für die leichteren Homologen [$(iPr)POCOP(iPr)Ir(H)(Cl)$]^[124] und [$(4,6-iBu-iPr)POCOP(iPr)Ir(H)(Cl)$]^[129] nachgewiesen wurde. Weiterhin konnten die chemischen Verschiebungen der Spezies **I-III** über ein 2D-korreliertes ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Experiment bei 220 K zugeordnet werden (siehe Anhang, Abbildung 64). Die Signalverbreiterungen im ¹H- bzw. ³¹P-NMR-Spektrum gehen also wahrscheinlich auf Gleichgewichte zwischen den zwei isomeren Dimer-Spezies (**II-III**, S- vs. μ -Cl-verbrückt) und dem Monomer **2-*i*Pr (I)** zurück. Diese Annahme wird auch durch den in einem ¹H-NOESY-NMR-Experiment detektierten Austausch zwischen den postulierten Spezies gestützt (siehe Anhang, Abbildung 65).

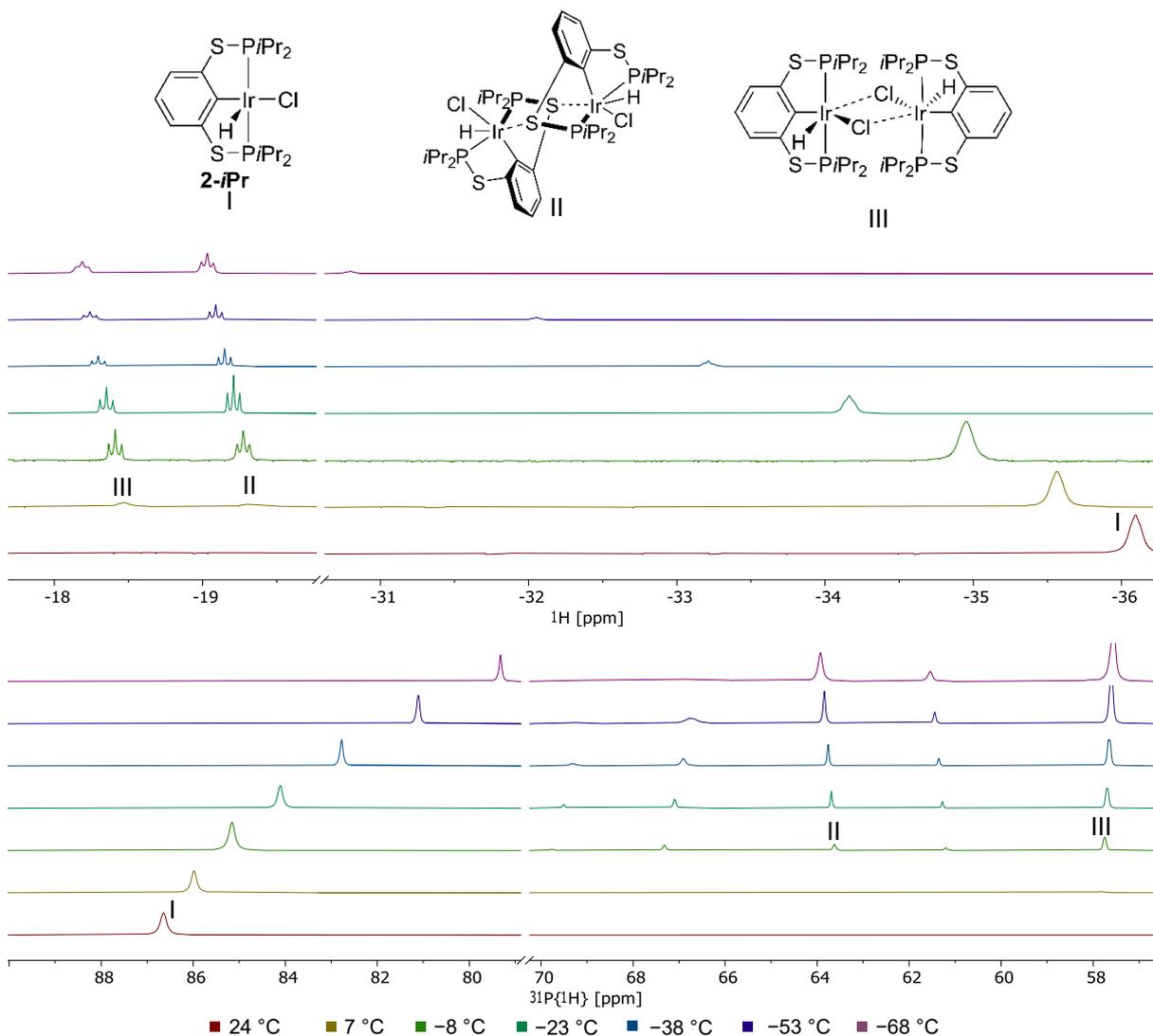


Abbildung 27: NMR-Experiment bei variabler Temperatur (CD_2Cl_2 , 297-205 K) von Komplex **2-*i*Pr**: *oben* ^1H -NMR (400 MHz), *unten* ^{31}P -NMR (162 MHz). Angenommen wurden eine monomere (**2-*i*Pr**) und zwei dimere Spezies (**II**, S-verbrückt; **III**, μ -Cl-verbrückt).

Zusätzlich zeigen auch DFT-Rechnungen, dass die Thermodynamik für die vorhergesagte Gleichgewichtschemie bei Raumtemperatur in Lösung für **2-*i*Pr** begünstigt ist (siehe Anhang, Abbildung 193). Für das POCOP-Analogon ist eine solche Monomerisierung-Dimerisierungs-Sequenz jedoch thermodynamisch nicht begünstigt (siehe Anhang, Abbildung 194).

Neben aliphatisch substituierten PSCSP-Liganden (**2-*t*Bu/2-*i*Pr**) wurde auch versucht, den Phenyl-substituierten Liganden **1-Ph** an Iridium zu komplexieren (Abbildung 28). Das ^{31}P -NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts wies auf unterschiedliche chemische Umgebungen der Phosphoratome hin: ein Dublett ($\delta = 26.9$ ppm, $J = 17$ Hz) das bei Protonenkopplung zu einem verbreiterten Singulett zusammenfiel und ein Multiplett ($\delta = 58.3$ ppm), das zu einem breiten Dublett ($J = 189$ Hz) im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum aufspaltet (Abbildung 28). Das

^1H -NMR-Spektrum wies im Hochfeldbereich ein charakteristisches Dublett von Triplets ($\delta = -9.07$ ppm, $J_{\text{P,H}(trans)} = 189.5$ Hz, $J_{\text{P,H}(cis)} = 17.9$ Hz) auf. Als Ursache hierfür wurde die Koordination eines zusätzlichen Phosphans vermutet. Diese Annahme konnte zweifelsfrei durch die Molekülstruktur im Kristall bestätigt werden (Abbildung 28). Diese offenbarte die Natur des zusätzlichen Liganden als ein Diphenyl-Thiol-substituiertes Phosphan (Abbildung 28), welches wahrscheinlich aus der Spaltung des Liganden **1-Ph** resultierte. Das Ir-Zentrum befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Auffallend ist der verlängerte Abstand zwischen Diphenylthiophosphan und Iridium-Atom (Ir1–P3, 2.3671(7), Abbildung 28) im Vergleich mit der Summe der Kovalenzradien beider Elemente ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Ir-P}) = 2.33$ Å).^[127] Diese Beobachtung in der Festkörperstruktur ist auf den *trans*-Einfluss des Hydrido-Liganden zurückzuführen.

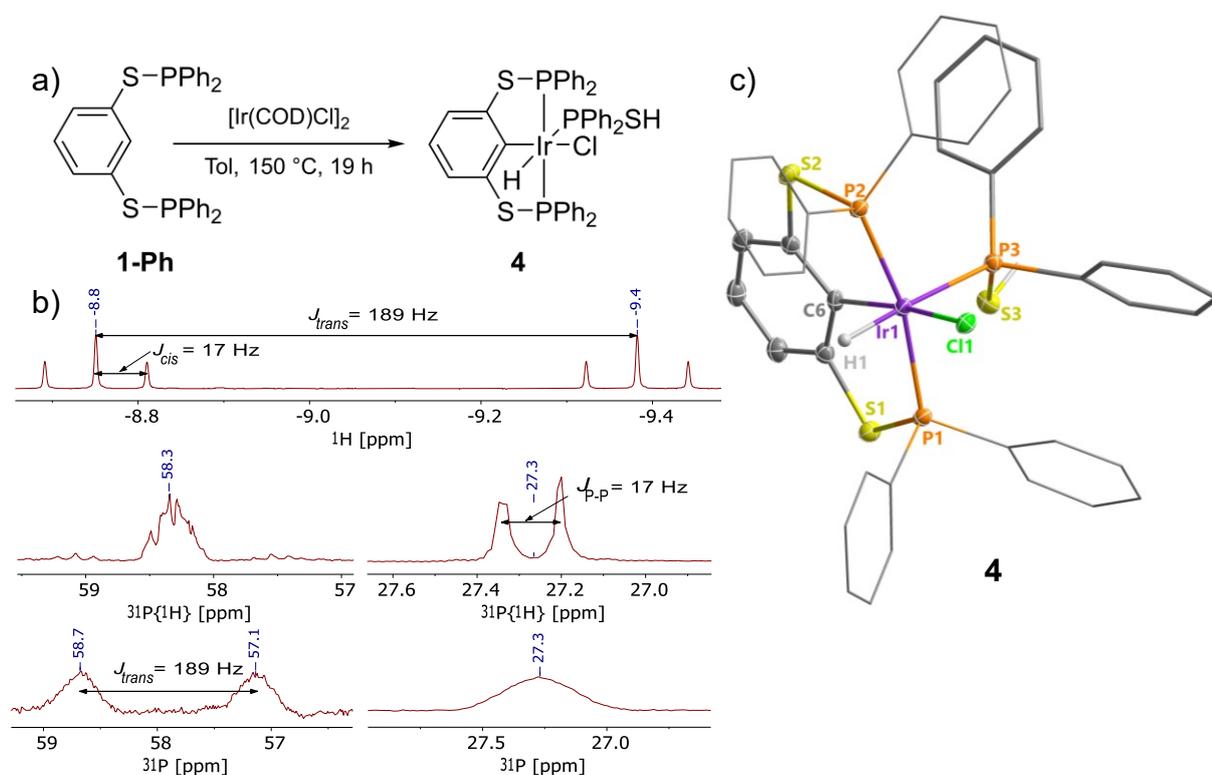


Abbildung 28: a) Darstellung des Phosphan-stabilisierten Ir(III)-Hydrido-Komplexes **4** durch Aktivierung des Liganden **1-Ph**; b) charakteristische ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Signale von Komplex **4** mit entsprechenden Kopplungskonstanten für *cis*- und *trans*-Kopplung; c) Molekülstruktur von Komplex **4** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 150 K. Wasserstoffatome (außer Ir-H, S-H) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Der Cl-Ligand ist zu 6 % fehlgeordnet.

Der infrarotspektroskopische Nachweis der Thiol-Funktion in Komplex **4** konnte nicht erbracht werden, da die Intensität der zwischen $2550 - 2600$ cm^{-1} zu erwartenden S-H-Streckschwingung wahrscheinlich zu gering ist (Abbildung 77).^[130] Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung

(4) tritt die Thiol-Resonanz bei 1.37 ppm (Abbildung 73) auf und liegt damit im erwartbaren Bereich zwischen (1–2.8 ppm).^[130]

Das Vorhandensein jeglicher Spuren des Diphenylthiophosphans PPh₂SH im Ausgangsstoff (**1-Ph**), welches eine Ligand-Aktivierung während der Cyclometallierung nicht bestätigte, konnte nicht nachgewiesen werden. Ähnliche Beobachtungen im Hinblick auf die Ligandstabilität von PSCSP-Komplexen wurden bereits für Nickel-Bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplexe gemacht.^[5c] Für monoanionische Pincer-Systeme wie ^RPOCOP^R und ^RPNCYP^R (Y = O, S) sind vergleichbare Ligandaktivierungen während der Cyclometallierung unbekannt.^[131] Der positive Einfluss des Wasserstoffs in der Synthese der Hydrido-Chlorido-Komplexe (Abbildung 25), konnte für die Synthese des gewünschten phenyl-substituierten Derivats (**2-Ph**) nicht bestätigt werden. Dessen Anwesenheit führte zur Isolation des gleichen Produkts (**4**), wie in dessen Abwesenheit. Der genaue Mechanismus der Bildung des Diphenylthiophosphan-koordinierten Ir(III)-Komplexes **4** ist (bisher) unbekannt. Thermodynamisch scheint die Bildung von **4** gegenüber der des quadratisch-planaren Ir-Hydrido-Komplexes **2-Ph** jedoch um 89.0 kJ/mol bevorzugt (Abbildung 29).

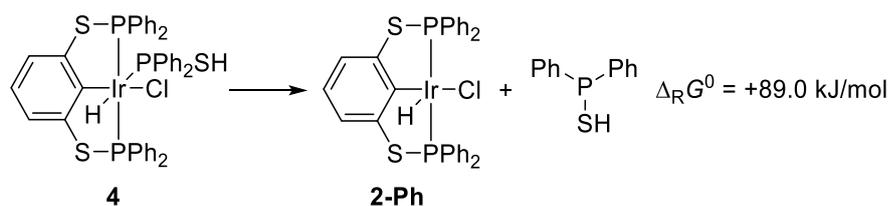


Abbildung 29: Thermodynamische Betrachtung zur Ligand-Dissoziation von Komplex **4** auf Basis von DFT-Rechnungen (PBE-D3/def2-TZVP/W06, smd=Tol).

Das hypothetische *trans*-Isomer[§] ist mit einer um 26.5 kJ mol⁻¹ höheren freien Bildungsenergie ($\Delta_{\text{f}}G^{\circ}$) thermodynamisch gegenüber dem *cis*-Isomer nicht begünstigt (siehe Anhang, Abschnitt 5.9.1).^{**}

Einen anderen Zugang zu Ir(III)-Hydrido-Komplexen wie **2-Ph** bietet die Synthese der Pyridin-Komplexe [^RPCP^RIr(H)(Cl)(Py)].^[4b,129,132] Von diesen konnte durch Zugabe einer starken Lewis-Säure (BF₃·OEt₂) der Pyridin-Ligand entfernt werden, wodurch die 16-Elektronen-Spezies (**2-R**) erhalten wurden (Abbildung 30). Bei der Synthesedurchführung wurde die Wichtigkeit der Reihenfolge der Zugabe des Pyridins bzw. des Liganden zur Iridium-Quelle [Ir(COD)Cl]₂ deutlich. Die organische Base musste unbedingt zuerst zum gelösten Iridium(I)-

[§] Bezieht sich auf Stellung der Liganden H und Cl zueinander.

^{**} Auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau berechnet.

Komplex gegeben werden, ansonsten wurden Produktmischungen erhalten, die eine Separation des gewünschten Pyridinkomplexes erschwerten. Diese Beobachtungen deckten sich mit Beschreibungen aus der Literatur.^[129]

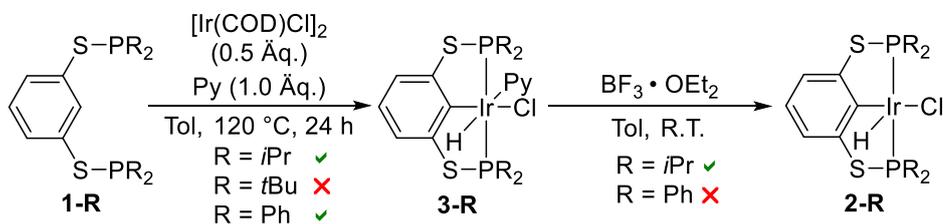


Abbildung 30: Synthese der Ir(III)-Bis(thio)phosphinit-Pyridin-Komplexe $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ **3-R** und anschließende Abstraktion des Pyridin-Liganden mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zur finalen Darstellung von **2-R**. Für den Erfolg des ersten Schritts war die Reihenfolge der Zugabe (zuerst Py, dann **1-R**) der Liganden zum Ir(I)-Komplex entscheidend. Die Reaktion war für alle Liganden außer **1-tBu** erfolgreich. Für den letzten Schritt wurde die Lewis-Säure im Überschuss zugegeben und war nur für **3-iPr** erfolgreich (schlechte Löslichkeit von **3-Ph**).

Mit dieser Methodik wurden die Pyridin-Komplexe **3-R** ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) in moderaten Ausbeuten (44 – 48 %) erhalten. Die Darstellung des *tert*-Butyl-substituierten Derivats **3-tBu** konnte trotz mehrmaliger Versuche nicht auf diesem Weg erreicht werden. Ursächlich hierfür könnte der größere sterische Anspruch der *tBu*-Substituenten sein, welcher die Anlagerung eines weiteren Liganden an das Ir-Zentrum verhindert, wenn auch die leichteren $^t\text{BuP}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{P}^t\text{Bu}$ -Homologen bekannt sind.^[133]

Aus den Molekülstrukturen der Komplexe **3-iPr** und **3-Ph** im Kristall wird eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit dem Hydrido-Liganden in apikaler Position deutlich (Abbildung 31). Letzterer ist in beiden Verbindungen aufgrund seines starken *trans*-Effekts^[34] für eine deutliche Aufweitung des Ir–N-Abstands (2.238(6), **3-iPr** bzw. 2.204(3) Å **3-Ph**) verantwortlich ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Ir}-\text{N}) = 1.93 \text{ \AA}$).^[127] Des Weiteren ist eine größere Abweichung vom idealen oktaedrischen Koordinationspolyeder in Komplex **3-iPr** im Vergleich zum phenylsubstituierten Analogon **3-Ph** zu beobachten. Dies wird u.a. an der deutlich größeren Differenz des Winkels zwischen den P-Atomen $\sphericalangle(\text{P1}-\text{Ir1}-\text{P2})$ zum Idealwinkel von 180° in **3-iPr** (14.2°) im Unterschied zu **3-Ph** (2.5°) deutlich. Ursächlich hierfür ist wahrscheinlich die höhere Symmetrie der Phenyl-Substituenten gegenüber den *iso*-Propyl-Gruppen, welche im Festkörper zu gerichteten intermolekularen Dispersionswechselwirkungen (π - π -Wechselwirkungen) befähigt sind. Diese Wechselwirkungen manifestieren sich auch in der Coplanarität des Pyridin-Liganden und den Phenyl-Ringen des Pincer-Liganden in Komplex **3-Ph**: Gegenüber der Ebene durch die Atome C6–Ir1–N1, ist der Pyridin-Ligand in **3-Ph** um -0.85° gedreht, wohingegen der Torsionswinkel

in **3-*i*Pr** gegenüber der gleichen Ebene^{††} 17.5° beträgt. Die Rotation um die die Ir–N-Bindung ist im Phenyl-Derivat also aufgrund dispersiver π - π -Wechselwirkungen zwischen Pyridin-Ligand und Phenyl-Gruppen gehindert, welche mit Hilfe der IRI-Methode (*interaction region indicator*)^[134] visualisiert werden können. Sie werden durch die grünen Flächen zwischen den Phenyl-Substituenten und dem Heterocyclylus deutlich (Abbildung 31).

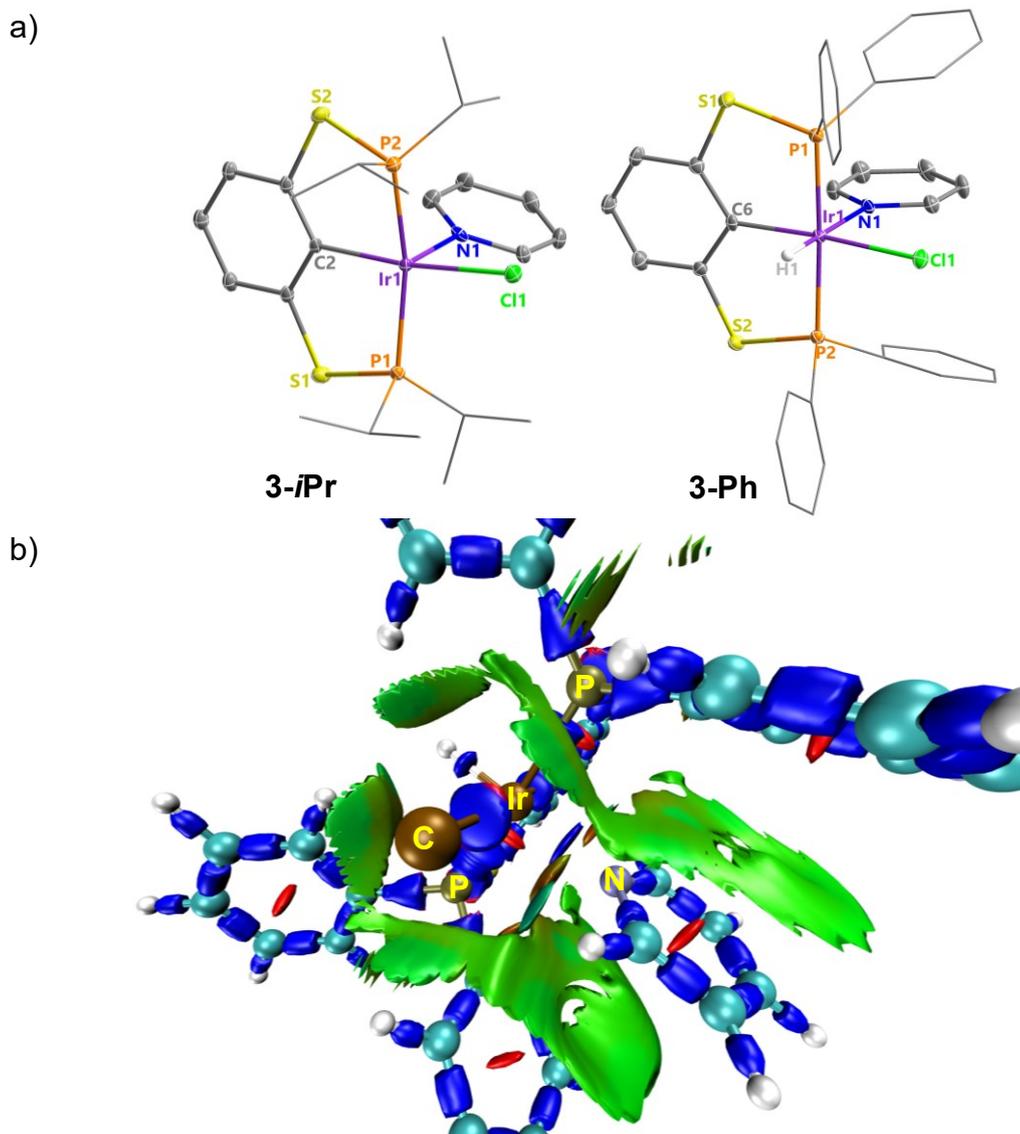


Abbildung 31: a) Molekülstrukturen von **3-*i*Pr** und **3-Ph** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 150 K. Wasserstoffatome (außer Ir–H, wenn lokalisierbar) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1–N1 2.238(6) (**3-*i*Pr**), Ir1–N1 2.204(3) (**3-Ph**), Ir1–C2 2.062(7) (**3-*i*Pr**), Ir1–C6 2.028(4) (**3-Ph**), Ir1–P1 2.2925(19) (**3-*i*Pr**), Ir1–P1 2.2620(11) (**3-Ph**), Ir1–Cl1 2.4674(19) (**3-*i*Pr**), Ir1–Cl1 2.4515(10) (**3-Ph**), P1–Ir1–P2 165.84(7) (**3-*i*Pr**), P1–Ir1–P2 177.50(4) (**3-Ph**). b) Bild abgeleitet aus IRI-Methode zur Analyse und Darstellung der vdW-Wechselwirkung (grüne Flächen) zwischen Ph-Ringen und Py-Ligand.

^{††} Ebenenbezeichnung für **3-*i*Pr**: C2–Ir1–N1. C_{ipso} wurde in den Kristallstrukturen unterschiedlich bezeichnet.

Die gehinderte Rotation des Pyridin-Liganden in Verbindung **3-Ph** ließ sich auch in Lösung beobachten: so spalteten die Protonen-Signale des Heterocyclus (mit Ausnahme der *o*-Protonen) zu scharfen Signalen auf (Abbildung 83). Für die gleichen Kern-Spezies findet man für **3-*i*Pr** hingegen stark verbreiterte Signale mit Halbwertsbreiten von bis zu 119 Hz (siehe Anhang, Abbildung 78). Eine *cis-trans*-Isomerie, wie sie bei den ^RPCP^R- und ^RPOCOP^R-Analoga (R = *t*Bu)^[133a] nachgewiesen wurde, konnte bei den untersuchten Pyridin-Komplexen nicht beobachtet werden.

Tabelle 1: Charakteristische NMR-Signale der Ir(III)-Bis(thiophosphinit)-Hyrido-Chlorido-Komplexe.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Ir-H/ppm	$J_{\text{P-H}}$ /Hz	$\delta(^{31}\text{P})$ /ppm
2-<i>t</i>Bu	-41.84	12.6	94.3
2-<i>i</i>Pr	-37.51	13.7	88.5
3-<i>i</i>Pr	-20.41	16.7	66.8
3-Ph	-19.30	15.2	40.4
4	-9.07	17.0 (<i>cis</i>) 189.5 (<i>trans</i>)	26.9 58.3 ^[a]

[a] ³¹P-Resonanz des PPh₂SH-Liganden.

3.2 Ligandenaustauschreaktionen

In diesem Abschnitt sollen Experimente beschrieben werden, welche die Zielsetzung eines Austauschs der X-Typ-Liganden (H, Cl) in den Komplexen [^RPSCSP^RIr(H)(Cl)] (**2-R**) hatten. Hierbei kann je nach Art des/der neu eingeführten Liganden das Iridium reduziert werden oder die Oxidationsstufe bleibt unverändert.

3.2.1 Dehydrochlorierungs-Strategie

Der gewählte Synthese-Ansatz einer baseninduzierten Dehydrochlorierung – der formalen Abstraktion von HCl bei gleichzeitiger Reduktion des Ir(III)-Komplexes zu einer Ir(I)-Spezies – fand bereits bei den literaturbekannten PCP- und POCOP-Systemen Anwendung^[32b,129] und diente als Grundlage für die untersuchten PSCSP-Systeme (Abbildung 32).

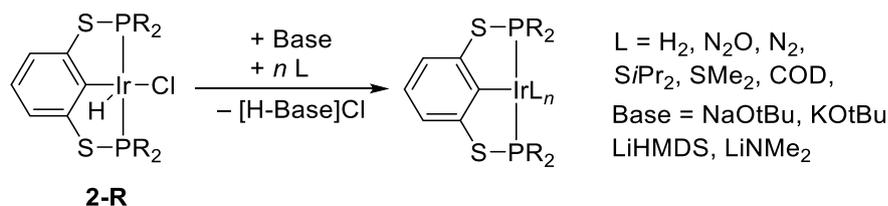


Abbildung 32: Dehydrochlorierung der Komplexe $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-R**) mit Basen in Gegenwart von Liganden.

In ersten Experimenten wurde die Reaktion mit NaOtBu in Anwesenheit von H_2 untersucht. Das intermediär gebildete sehr reaktive 14-Valenzelektronen-Fragment $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}]$ reagierte hierbei mit dem während der HCl -Abstraktion im Überschuss vorhandenen H_2 zu Hydrido-Komplexen, wie sie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurden. Bei überstöchiometrischen Mengen H_2 bildet sich zuerst das formale Tetrahydrid $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_4]$ (**5**) (Abbildung 33). Die Eigenschaften des neuen Hydrido-Komplexes (**5**) in Lösung wurden anschließend NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (**5**) (siehe Anhang, Abbildung 86) trat ein charakteristisch verbreitertes Singulett-Signal ($\delta_{\text{H}} = -8.49$ ppm) mit einer longitudinalen Relaxationszeit von $T_1 = 318$ ms auf (Tabelle 2). Damit liegt die chemische Verschiebung der Hydrido-Liganden im Bereich der leichteren Ir-Pincer-Tetrahydrido-Analoga $[(^t\text{BuPYCYP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_4]$ ($\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}$) (Tabelle 2).^[85,109-110] Diese den Hydrido-Liganden in **5** zuzuordnende Resonanz, ist – aufgrund eines schnellen Austauschs (in Bezug zur NMR-Zeitskala) derselben untereinander – stark verbreitert. Folglich handelt es sich bei **5** um ein hoch dynamisches System.

Im Vakuum verliert Komplex **5** unter Bildung des Dihydrido-Komplexes $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**6**) ein Molekül Wasserstoff, wie sein leichteres Homologes (Abbildung 33).^[109] Die H_2 -Dissoziation ist im ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** durch eine Hochfeldverschiebung bei gleichzeitiger Verschärfung der Hydrid- ($\delta = -23.23$ ppm, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz, Triplett) bzw. Phosphor-Resonanz ($\delta = 126.4$ ppm) zu beobachten (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.11). Weiterhin weist Verbindung **6** eine charakteristische Ir–H-Schwingungsbande im Infrarotspektrum bei 1915 cm^{-1} auf, die im Vergleich zum leichteren Homologen $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ ^[109] zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist (Tabelle 2).

Tabelle 2: NMR- und IR-spektroskopische Daten der Hydrido-Iridium-Komplexe $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_4]$ (**5**) und $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**6**) sowie der literaturbekannten Verbindungen $[(^t\text{BuPYCYP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_n]$ ($\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}, n = 2, 4$).^[85,109-110]

	$\delta(\text{IrH})/\text{ppm}$	$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	T_1/ms	$\tilde{\nu}_{\text{Ir-H}}/\text{cm}^{-1}$
$[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ ^[135]	-18.89 ^{[a][b]}	86.1 ^{[a][c]}	-	-
$[(^t\text{BuPCP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_4]$ ^[85,110]	-9.01 ^{[b][d]}	73.1 ^{[c][d]}	130 ^{[d][e]}	1902 ^{[f][g]}
$[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ ^[109,136]	-17.04 ^{[b][h][i]}	204.9 ^{[c][h][i]}	103 ^{[b][d][j]}	1950 ^[k]
$[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_4]$ ^[110]	-8.60 ^[l]	-	110 ^{[d][e]}	1988 ^[h]
6 ^[48]	-23.23 ^{[b][g][n]}	126.4 ^{[h][g][o]}	1030 ^{[b][g][h]}	1915 ^[p]
5 ^[48]	-8.49 ^{[b][g][h]}	106.7 ^{[c][g][h]}	318 ^{[b][g][h]}	-

[a] Cyclohexan-*d*₁₂; [b] 400 MHz; [c] 162 MHz; [d] Toluol-*d*₈; [e] 500 MHz, 220 K; [f] KBr-Pressling; [g] 298 K; [h] Benzol-*d*₆; [i] 296 K; [j] 233 K; [k] *n*-Pentan; [l] THF-*d*₈, 500 MHz, [m] berechnet; [n] CD₂Cl₂; [o] 122 MHz; [p] ATR-IR.

Zusätzlich wurden die longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) der Komplexe **6** und **5** gemessen (Tabelle 2), um mehr Informationen über die Bindungssituation der Hydrido-Liganden zu erhalten. Nach der bereits in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Klassifikation der Dihydrido-Komplexe nach ihren T_1 -Werten^{‡‡}, sollte es sich bei Verbindung **6** ($T_1 = 1030$ s) um einen klassischen Dihydrido-Komplex handeln, wie auch anhand der entsprechenden Ir–H-Schwingung deutlich wird (Tabelle 2). Die H–H-Bindung im Wasserstoffliganden ist demnach gespalten. Bemerkenswert ist die zehnmal größere T_1 -Zeit für $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**6**) im Vergleich zum leichteren Homologen $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (Tabelle 2). Verglichen mit dem Dihydrido-Komplex (**6**) ist die gemessene Relaxationszeit für das formale Tetrahydrid **5** mit $T_1 = 318$ ms deutlich kleiner (Tabelle 2), ein Trend der für die Bisphosphinit-Iridium-Pincer-Hydride $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_n]$ ($n = 2, 4$) nicht zutrifft. Anhand der für die Iridium-PSCSP-Hydride (**5**, **6**) ermittelten Spin-Gitter-Relaxationszeiten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Es ist wahrscheinlich, dass in **5** Beiträge eines intakten H₂-Liganden vorhanden sind, welcher eine schnellere dipolare Relaxation im Vergleich zum Dihydrido-PSCSP-Komplex **6** ermöglicht.^[98,137] Aufgrund der beobachteten Signalverbreiterung des Hydrid-Signals im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Anhang, Abbildung 86) von Verbindung **5**, ist anzunehmen, dass das formale Tetrahydrid (**5**) mit mehreren Isomeren bei Raumtemperatur in Lösung im Gleichgewicht steht (Abbildung 33). Darauf weisen auch quantenchemische Berechnungen hin: So liegt das *cis*-Isomer (*cis*-**I**, Abbildung 33) energetisch

^{‡‡} Dihydrido-Komplex: $T_1 > 300$ ms; Diwasserstoff-Komplex $T_1 < 160$ ms; für 500 MHz.

gegenüber der Tetrahydrido-Spezies **5** nur 9.6 kJ/mol höher (siehe Anhang, Abschnitt 5.9.3).^{§§} Dies deutet wiederum auf eine sehr flache Potentialhyperfläche hin, wie sie bereits für die analogen PCP- und POCOP-Systeme beschrieben wurde.^[110]

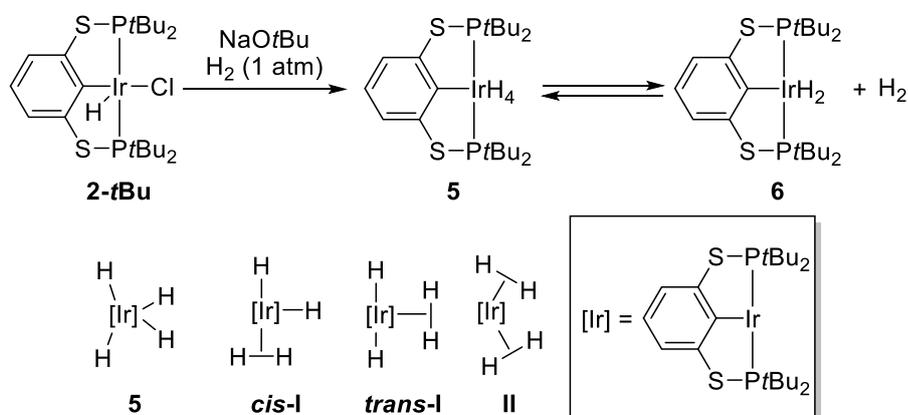


Abbildung 33: Synthese des Tetrahydrido-Komplexes **5** ausgehend von **2-tBu**. Mögliche Strukturen des formalen Tetrahydrido-PSCSP-Komplexes **5** (nach HEBDEN *et al.*).^[110]

Es ist deshalb nicht möglich auf Grundlage der vorhandenen Analytik, eine genaue Klassifizierung des formalen Tetrahydrids (**5**) anhand des H–H-Abstands vorzunehmen (Abbildung 22). In diesem Zusammenhang sei auch auf die große Unsicherheit der T_1 -Zeit-Methode für die exakte Beschreibung der Bindungssituation in **5** hingewiesen,^[98,106] welche durch mögliche Relaxationsbeiträge des Metalls (gyromagnetisches Verhältnis, γ_n), der ^{31}P -Donoren oder Ligand-Protonen zur Spin-Gitter-Relaxation verursacht wird und in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht wurde.^[138] Komplex **5** lässt sich daher am besten als hochdynamisches System beschreiben in dem die gemischten Dihydrido-Diwasserstoff-Isomere (*cis/trans-I*) und das reine Tetrahydrid (**5**, Abbildung 33) im Gleichgewicht stehen.

Weiterhin ist eine Berechnung des H–H-Abstands **5** aus der gemessenen T_1 -Zeit nicht möglich, da die Temperaturabhängigkeit derselben nicht untersucht wurde.^[138]

Des Weiteren konnte die Umwandlung beider Spezies ineinander durch ein ^1H , ^{31}P -NOESY-Experiment (siehe Anhang, Abbildung 92) mit einer frisch hergestellten Lösung von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**6**) in CD_2Cl_2 nachgewiesen werden. Die Abwesenheit freien Wasserstoffs beweist den schnellen chemischen Austausch beider Spezies untereinander.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse, sollten anschließend weitere Derivate synthetisiert werden.

^{§§} Die Isomere *trans-I* und *II* (Abbildung 33) konnten nicht auf der Potentialhyperfläche von **5** gefunden werden. Es sei darauf hingewiesen, dass dies an der gewählten Methode (PBE-D3/def2-TZVP) liegen kann. DFT-Funktionale mit anteiligem HARTREE-FOCK-Austausch (z.B. B3LYP) in Verbindung mit einem flexibleren Basissatz und effektivem Kern-Potential könnten zur theoretischen Beschreibung besser geeignet sein (T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1733-1742).

Als Ziel sollten Ir(I)-Komplexe dargestellt werden, welche Anwendung in potenziellen katalytischen Reaktionen finden sollten.

Hierzu wurde die Dehydrohalogenierung in Anwesenheit potenzieller neuer Liganden wie z.B. organischen Sulfiden (SR_2 , $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Me}$), N_2O , N_2 , Phenylacetylen und COD durchgeführt. Ähnliche Reaktionen wie in Abbildung 32 sind für POCYP-Analoga ($\text{Y} = \text{NH}, \text{S}, \text{O}$) bekannt und wurden zur Darstellung der entsprechenden Ir(I)-Spezies benutzt.^[109,129,139] Die durchgeführten Reaktionen ergaben für die untersuchten PSCSP-Ir-Systeme jedoch nur selten die gewünschten Produkte. Aus diesem Grund erfolgt im Folgenden eine Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen und eine allgemeine Diskussion der Ergebnisse, überwiegend anhand der NMR-Spektren der isolierten Rohprodukte.

Gasförmige Reaktionspartner wie N_2 oder N_2O besitzen vergleichsweise schlechte Ligandeneigenschaften.^[99,140] Nichtsdestotrotz gelang es in der Vergangenheit diese an Pincer-Komplexe zu binden und deren Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu untersuchen.^[109,117b,140] In dem Versuch N_2O an das *in situ* gebildete Ir-Pincer-Fragment $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ zu koordinieren, konnten keine definierten Produkte isoliert werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.12.1). Auffällig war die unvollständige Dehydrochlorierung des Komplexes **2-*t*Bu**, die an den charakteristischen Resonanzen im ^1H - ($\delta_{\text{Ir-H}} = -41.96 \text{ ppm}$) bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 94.3 \text{ ppm}$) zu erkennen war (Abbildung 34). Ursächlich hierfür könnte die Wahl der Base (LiHMDS in THF) oder falsche Dosierung derselben sein. Denkbar wäre auch die Reaktion des 14-Valenzelektronen-Fragments $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ mit dem Lösungsmittel (Toluol oder THF) oder dem aus der Base gebildeten Silylamin $\text{HN}(\text{TMS})_2$. Ein ähnliches Resultat wurde bei Versuchen zur Stickstoffaktivierung erhalten (Abbildung 34). Die Dehydrohalogenierung mit NaOtBu in Toluol bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre schien hier vollständig abgelaufen zu sein, erkennbar an den fehlenden Signalen des Hydrido-Chlorido-Komplexes (**2-*t*Bu**). Die Bildung eines N_2 -Komplexes (vgl. Abbildung 24) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurden zwei Signale ($\delta_{\text{P}} = 96.6$ bzw. 101.8 ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 34). Bei Wiederholung des Experiments unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen in chlorierten Lösungsmitteln (DCM = Dichlormethan, DCE = 1,2-Dichlorethan), offenbarten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einen weniger selektiveren Verlauf als in Toluol (Abbildung 34). Als mögliche Erklärung für diesen Befund kann die Instabilität reaktiver Gruppe-9-Pincer-Fragmente in chlorierten Lösungsmitteln angeführt werden, da diese z.B. DCM oxidativ an M(I)-Pincer-Fragmente ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) addieren können.^[109,141] Basierend auf diesen Ergebnissen wurde zuletzt das schwach koordinierende Lösungsmittel 1,2-Difluorbenzol (DFB) eingesetzt.

Hier war sowohl aus dem ^1H - als auch dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein selektiverer Reaktionsverlauf ersichtlich. Auffällig war ein Hauptsignal ($\delta_{\text{P}} = 101.8$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, welches auch beim ersten Versuch in Toluol auftrat. Es ist daher wahrscheinlich anzunehmen, dass das intermediär gebildete 14-Valenzelektronen-Fragment $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}]$ mit aromatischen Lösungsmitteln unter Bildung von Hydrido-Aryl-Komplexen $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Ar})]$ reagiert (Abbildung 35). Diese sind im Anschluss nicht mehr zu einer N_2 -Aktivierung befähigt. Aufgrund dieser eher negativen Ergebnisse wurde für den *iso*-Propyl-substituierten Komplex (**2-*i*Pr**) von der Dehydrochlorierungs-Strategie abgewichen und versucht N_2 in Gegenwart von Reduktionsmitteln ($\text{RM} = \text{CoCp}_2, \text{KC}_8$) mit **2-*i*Pr** zur Reaktion zu bringen (Abbildung 34). Dieser Ansatz führte jedoch nicht zum gewünschten Ziel: Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deuteten auf undefinierte Produktmischungen hin und auch die Informationen aus den ^1H -NMR-Spektren verwiesen auf die Bildung mehrerer nicht näher definierbarer Produkte. Zum Beispiel im Falle des Experiments mit CoCp_2 als Reduktionsmittel wurde nach versuchter Kristallisation eines Reaktionsprodukts der Ausgangskomplex (**2-*i*Pr**) rückisoliert. Weiterhin ist die Beobachtung in Übereinstimmung mit den charakteristischen Signalen des Hydrido-Chlorido-Komplexes (**2-*i*Pr**), welche unverändert in den NMR-Spektren der isolierten Rohprodukte auftreten ($\delta_{\text{IrH}} = -37.51$ ppm; $\delta_{\text{P}} = 88.5$ ppm, vgl. Tabelle 2).

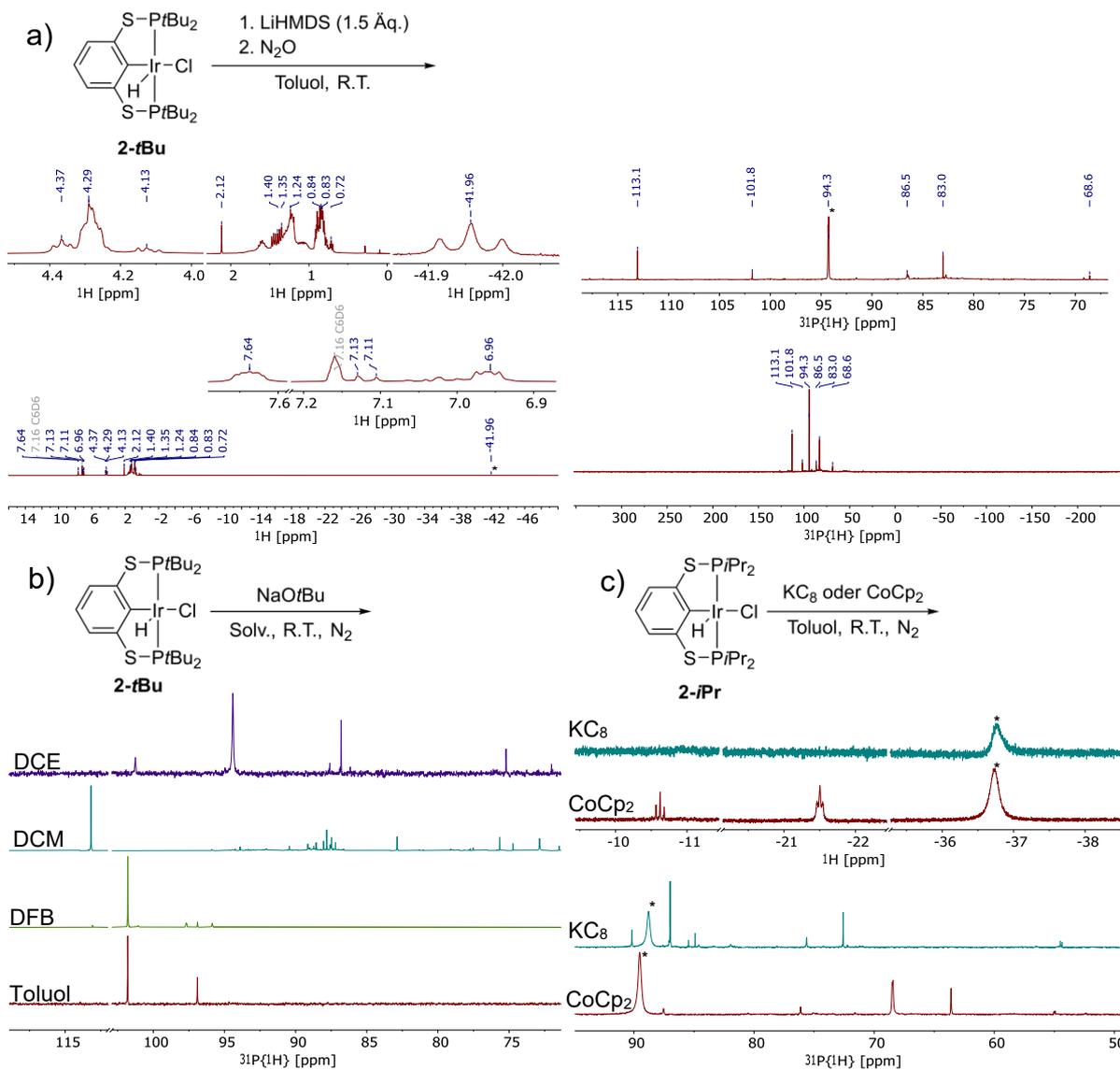


Abbildung 34: a) NMR-Spektren des isolierten Rohprodukts der Reaktion von (**2-tBu**) mit N_2O . Signale unverbrauchten Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert; b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der N_2 -Aktivierungs-Experimente mit (**2-tBu**); c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der N_2 -Aktivierungs-Experimente mit (**2-iPr**) in Gegenwart der Reduktionsmittel (RM) CoCp_2 und KC_8 . Signale des Ausgangskomplexes (**2-iPr**) mit Sternchen (*) markiert.

Im nächsten Abschnitt soll die oben aufgestellte Vermutung der Bildung eines Hydrido-Aren-Komplexes diskutiert werden. Die Bildung solcher Komplexe, welche aus der oxidativen Addition einer C–H-Bindung an das *in situ* gebildete Komplex-Fragment $[(^{\text{R}}\text{PYCYP}^{\text{R}})\text{Ir}]$ entstehen, wurde bereits in früheren Arbeiten von GOLDMAN ($\text{Y} = \text{CH}_2$)^[142] und BROOKHART ($\text{Y} = \text{O}$)^[109] beschrieben (Tabelle 3). Letzterer untersuchte die Bildung solcher Komplexe im Zusammenhang mit der Synthese der Dihydridokomplexe $[(^{\text{tBu}}\text{POCOP}^{\text{tBu}})\text{Ir}(\text{H})_2]$ aus ihren Hydrido-Chlorido-Vorläufern (vgl. Abbildung 32). Bei konsekutiver Durchführung der Reaktion in Benzol konnte anhand der ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren die vollständige

Umwandlung des HCl-Komplexes $[(4-(3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)\text{-}^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ in eine neue Spezies ($\delta_{\text{P}} = 182.0$ ppm) beobachtet werden. Das Intermediat wurde dann mit H_2 weiter zum Dihydrido-Komplex $[(4-(3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)\text{-}^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ umgesetzt.

Wie bereits zuvor in diesem Abschnitt erwähnt, fielen bei den Experimenten zur N_2 -Aktivierung über Basen-vermittelte Dehydrochlorierung in aromatischen Lösungsmitteln (Toluol, DFB) Signale um 102 ppm in den ^{31}P -NMR-Spektren auf (vgl. b) in Abbildung 34). Bei Vergleich der Resonanzen mit literaturbekannten PCP- und POCOP-Analoga (Tabelle 3) erhärtete sich der Verdacht der Bildung eines Ir(III)-Hydrido-Aren-Komplexes der Form $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Ar})]$. In einem gesonderten Experiment (Abbildung 35; siehe auch Anhang, Abschnitt 5.4.12.3) wurden weitere Hinweise für die Existenz einer solchen Spezies gefunden. Nach Erwärmen ($50\text{ }^\circ\text{C}$) von Komplex $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**) mit NaOtBu in Benzol- h_6 , wurde ein Hauptsignal bei 96.7 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und ein stark verbreitertes Hydrid-Signal ($\delta_{\text{IrH}} = -44.94$ ppm) im Protonenspektrum beobachtet (Abbildung 35). Diese Verbreiterung kann durch eine schnelle Sequenz von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung des Benzols verursacht werden.^[109,142] Ein Vergleich mit bekannten Hydrido-Aren-Komplexen aus der Literatur zeigt, dass sich die chemische Verschiebung des hypothetischen PSCSP-Analogons (**IV**) zwischen der der PCP- und POCOP-Analoga einreicht (Tabelle 3). Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Benzol- d_6 , konnte eine Abnahme der Signalintensität (96.9 ppm) im ^{31}P -NMR und eine Intensitätszunahme der Resonanz bei 101.8 ppm detektiert werden. Zusätzlich hierzu verschwand die in Benzol- d_6 detektierte Hydrid-Resonanz (-44.94 ppm). Beide Beobachtungen können durch die oxidative Addition der C–D-Bindung des deuterierten Lösungsmittels erklärt werden, wodurch sich der Deuterido-Phenyl-Komplex $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{D})(\text{C}_6\text{D}_5)]$ bildet.^[109] Erneutes Erwärmen auf 50°C bewirkte vollständige Umwandlung zum deuterierten Analogon (**V**) (Abbildung 35).

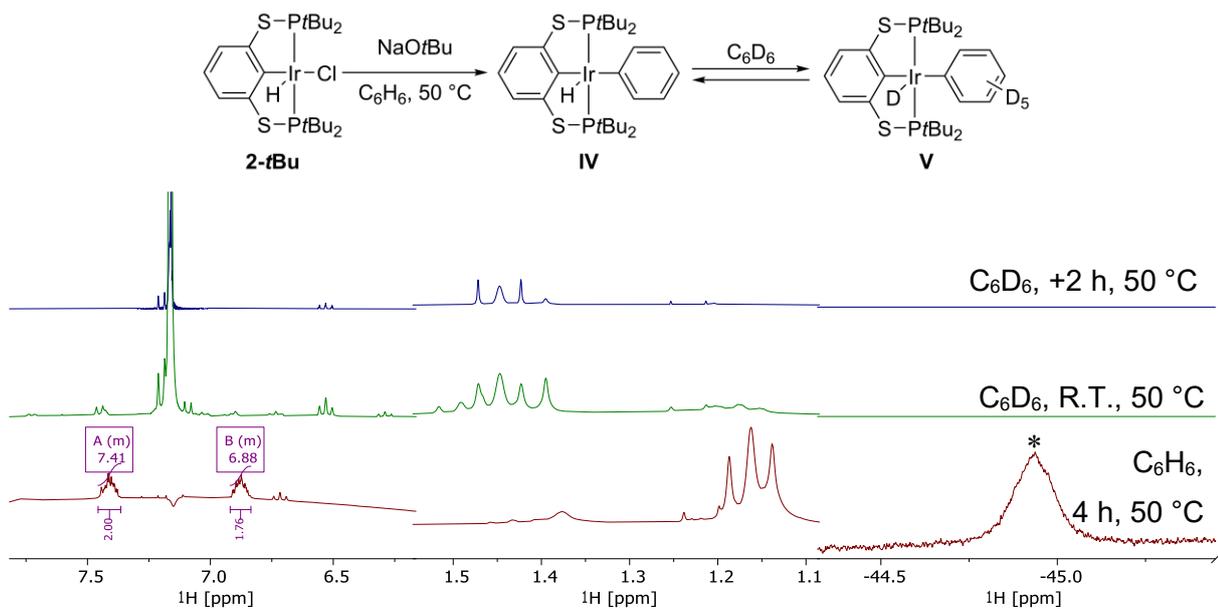


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, 298 K) der Dehydrochlorierung von **2-tBu** mit NaOtBu in Benzol- h_6 - d_6 . Erste NMR-Spektren nach 4 h, 50 °C in Benzol- d_6 aufgenommen (unten). Danach wurde Lösungsmittel gegen Benzol- d_6 ausgetauscht (Mitte). NMR-Spektren nach weiteren 2 h bei 50 °C in Benzol- d_6 (oben).

Tabelle 3: Charakteristische chemische Verschiebungen von Ir(III)-Pincer-Aren-Komplexen des Typs $[(^t\text{Bu})\text{PYCYP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Aryl})]$ mit $\text{Y} = \text{CH}_2$ ^[142], O ^[109] oder S .

	$\delta(\text{IrH})/$ ppm (Mult., J_{PH})	$\delta(\text{P})/$ ppm	$\delta(\text{arom.})/$ ppm	$\delta(\text{PC}(\text{CH}_3)_3)/$ ppm (Mult., J_{PH})
$[(^t\text{Bu})\text{PCP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph})]$ ^{[a][b]}	-45.6 (bs, 13.5 Hz) ^[c]	67.5 ^[d]	7.18 ^[e]	1.01 (vt, 6.5 Hz)
$[(^t\text{Bu})\text{POCOP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(3,5\text{-Me-C}_6\text{H}_3)]$ ^{[a][f]}	-43.3 (t, 14.2 Hz)	179.0	7.28 – 6.82	1.07
$[(4-(3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)^t\text{Bu})\text{POCOP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph})]$ ^[g]	-	182.0	-	-
$[(^t\text{Bu})\text{PSCSP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph})]$ ^[h]	-44.9 (bs)	101.8	7.41 – 6.88	1.16 (vt, 7.4 Hz)

[a] in Mesitylen- d_{12} gemessen; [b] 25 °C; [c] sehr breites Singulett, vt (-40 °C); [d] Singulett in ^{31}P und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; [e] breites Signal mit überlagertem Dublett durch gebundenes und freies C_6H_6 sowie aromatische Signale des PCP-Liganden; [f] ^1H : 400.1 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162 MHz, -30 °C, Probe enthielt etwas Feststoff; [g] Benzol- d_6 , 23 °C; [h] in C_6H_6 mit etwas Toluol- d_8 als Lock-Signal für das NMR-Spektrometer bei 25 °C gemessen.

Weiterhin ist auch die Bildung eines stabilisierten 14-Valenzelektronen-Fragments $[(^t\text{Bu})\text{PSCSP}(^t\text{Bu})\text{Ir}]$ möglich, dass erst nach gewisser Zeit die C–H-Bindung des Benzols oxidativ addiert. Dieses könnte dem ersten Signal (96.7 ppm) im ^{31}P -NMR-Spektrum zugeordnet werden (siehe Anhang, Abbildung 110). Ähnliche Überlegungen wurden bereits durch BROOKHART *et al.* im Jahr 2004 für das POCOP-Analogon geäußert. Nach dieser Vorstellung

wird das niedervalente Metallzentrum über agostische Wechselwirkungen mit Methylprotonen der *tert*-Butyl-Gruppen stabilisiert (Abbildung 36). Später konnte die Gruppe um HUANG tatsächlich einen diagostisch stabilisierten Ir(I)-^tBuPCN_{Py}-Pincer-Komplex isolieren (Abbildung 36).^[143]

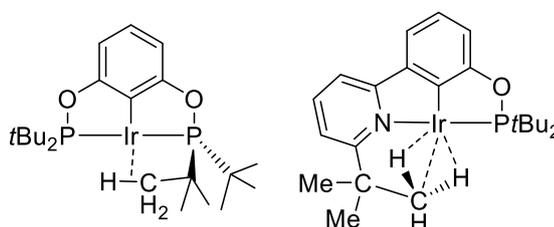


Abbildung 36: Über agostische Wechselwirkungen stabilisierte Ir(I)-Pincer-Komplexe. Von BROOKHART *et al.* postuliertes Ir(I)-POCOP-Intermediat (*links*)^[109] und von HUANG *et al.* isolierter Ir(I)-PCN_{Py}-Komplex (*rechts*).^[143]

Der Dehydrochlorierungs-Strategie folgend (Abbildung 32), wurden auch Thioether SR₂ als mögliche Liganden zur Bildung von Ir(I)-PSCSP-Pincer-Komplexen getestet (Abbildung 37). Diese Experimente waren mit der Absicht der Einführung eines Platzhalterliganden verbunden, welcher leicht durch mögliche Substrate in potenziellen Katalysen verdrängt werden kann, wie es sich unter anderem bei Rh(I)/Ir(I)-Pincer-Komplexen^[32b,131a] für verschiedene Reaktionen zunutze gemacht wurde.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde sich auf den *iso*-Propyl-substituierten Komplex (**2-*i*Pr**) beschränkt, aufgrund der angenommenen günstigeren sterischen Situation um das Ir-Zentrum (Abbildung 37). Die Auswahl stützt sich auch auf die Tatsache, dass – nach bestem Wissen des Autors nach – bisher keine Komplexe der Art [(^tBuPYCYP^tBu)₂M(SR₂)] (M = Rh,^[32b] Ir;^[131a] Y = CH₂, O; R = Me, *i*Pr) literaturbekannt sind.

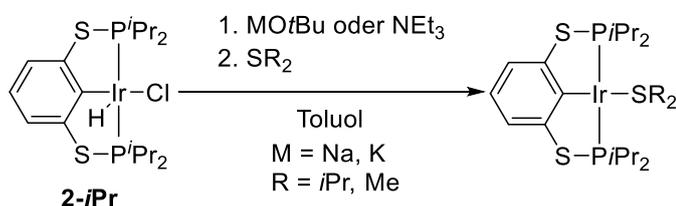


Abbildung 37: Dehydrochlorierung von **2-*i*Pr** mit verschiedenen Basen zur Synthese Thioether-substituierter Ir(I)-PSCSP-Pincer-Komplexe.

Bezüglich der Versuche mit Di-*iso*-Propylsulfid (SiPr₂) lässt sich feststellen, dass diese nicht zum gewünschten Ir(I)-Komplex [(ⁱPr)₂PSCSP(ⁱPr)Ir(SiPr₂)] führten. Im Großteil der Experimente waren die analytischen Daten uneindeutig (siehe Anhang, Abschnitte 5.4.12.4.1-5.4.12.4.4) und

eine Isolierung des Komplexes $[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(SiPr_2)]$ gelang bisher nicht. Auch eine Variation der eingesetzten Basen von NaOtBu über Triethylamin (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.12.4.3) bis Lithiumdimethylamid (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.12.4.4) oder eine Änderung der Reihenfolge der Substratzugabe (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.12.4.2) konnten die Ergebnisse der Experimente nicht positiv beeinflussen.

Um dem Leser einen Einblick in die beschriebenen Experimente mit $SiPr_2$ zu geben, soll im Folgenden das Experiment mit dem bisher aussichtsreichsten Resultat näher betrachtet werden (siehe auch Anhang, Abschnitt 5.4.12.4.1). Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 38) des isolierten Rohprodukts konnten zwei Resonanzen ($\delta_P = 84.7, 87.8$ ppm) mit einem Integralverhältnis von annähernd 1:2 detektiert werden und im 1H -NMR-Spektrum (Abbildung 38) wurde, entgegen den Erwartungen, eine Hydrid-Resonanz (vt, $\delta_H = -29.72$ ppm, $J = 13.1$ Hz) im Hochfeldbereich des Spektrum beobachtet. Letzteres könnte auf eine unvollständige Dehydrochlorierung des Ausgangskomplexes (**2-*iPr***) hindeuten, steht aber im Widerspruch zur chemischen Verschiebung von $[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(H)(Cl)]$ (**2-*iPr***) ($\delta_H = -37.51$ ppm, Tabelle 1). Weiterhin treten die Signale der Methin-Protonen der *iso*-Propyl-Gruppen ($\delta_{CH} = 2.09 - 2.95$ ppm) sowie die charakteristischen aromatischen Signale des Ligand-Rückgrats ($\delta_{ArH-para} = 6.61, 6.71$; $\delta_{ArH-meta} = 7.19, 7.45$ ppm) jeweils zweimal auf (Abbildung 38). Auch hier kann ein auf die jeweilige Protonenanzahl normiertes Integralverhältnis von annähernd 1:2 bestimmt werden. Diese Ergebnisse legen folglich die Bildung zweier Spezies nahe, von denen eine der Ir(I)-PSCSP-Thioether-Komplex $[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(SiPr_2)]$ sein kann. Hierzu passen die Protonenresonanzen des Thioethers $SiPr_2$ ($\delta_H = 1.45, 3.57$ ppm; $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz), die im Vergleich zum freien organischen Sulfid leicht tieffeldverschoben sind.^{***} Diese Tieffeldverschiebung kann mit der Übertragung von Elektronendichte des Schwefels auf das Ir-Zentrum erklärt werden. Zusätzlich zeigt das Massenspektrum (siehe Anhang, Abbildung 117) des isolierten Feststoffs sinnvolle Fragmente an, die sich dem Ir(I)-PSCSP- $SiPr_2$ -Komplex anhand ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) zuordnen lassen. Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass die Analysenergebnisse die Bildung des gewünschten Derivats nahelegen, diese jedoch nicht eindeutig belegen. Des Weiteren lässt sich der Schluss ziehen, dass die Koordination von $SiPr_2$ an das PSCSP-Ir-Fragment reversibel sein kann und so die Möglichkeit zur Aktivierung (z.B. oxidative Addition des aromatischen Lösungsmittels) bestünde. Letzteres würde die Bildung einer zweiten Spezies nahelegen, wie sie in den NMR-Spektren (Abbildung 38) beobachtet wurde.

^{***} 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz) $\delta = 1.26, 2.98$ ppm; AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 28.11.2023) (SDBS-Nr.: 10581).

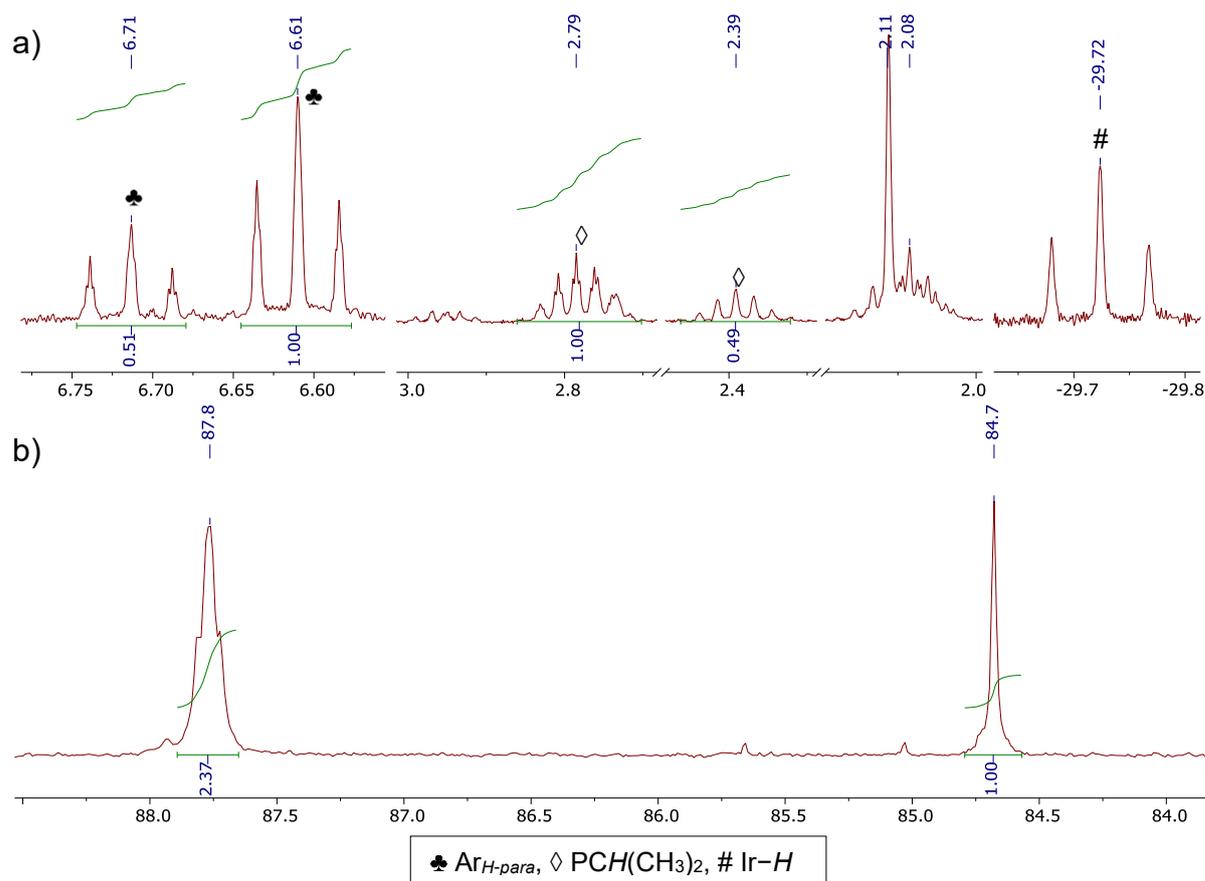


Abbildung 38: a) ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands aus der Reaktion zwischen **2-*i*Pr**, NaOtBu und SiPr₂ (siehe Anhang, 5.4.12.4.1); b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) des entsprechenden Rückstands.

Da die anspruchsvollere sterische Situation im Diisopropylsulfid ein Grund für die verringerte Tendenz der Bindung an das Ir-Fragment sein kann, wurde in darauffolgenden Experimenten ein organisches Sulfid mit wesentlich kleineren Substituenten benutzt (siehe Anhang, 5.4.12.4.5). Die Wahl viel hierbei auf Dimethylsulfid. Für diesen potentiellen Platzhalterliganden sind einige Beispiele für Komplexe der Art $[(^{i\text{Pr}}\text{PYCYP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{SMe}_2)]$ ($\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$) bereits bekannt.^[131a] Für die hier untersuchten PSCSP-Systeme konnte jedoch die Bildung eines analogen Komplexes $[(^{i\text{Pr}}\text{PSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{SMe}_2)]$ nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Anstatt nur eines Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Hauptsignale ($\delta_{\text{P}} = 60.2, 87.3$ ppm) detektiert (Abbildung 39), was auf die Bildung von mindestens zwei Spezies während der Reaktion schließen lässt. Dies spiegelt sich auch teilweise im ^1H -NMR-Spektrum wider, z.B. finden sich die charakteristischen Aromaten-Signale ($\text{ArH}_{\text{para}}, \text{ArH}_{\text{meta}}$) oder Methin-Signale der *iso*-Propylgruppen der Phosphan-Donoren zweimal im Protonenspektrum (siehe Anhang, Abbildung 124). Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen des Dimethylsulfid-Liganden bzw. der ^{31}P -Resonanzen mit literaturbekannten Beispielen, lässt sich indirekt auf

die Bildung des gewünschten Ir-PSCSP-Komplexes schließen (Tabelle 4). Da die Daten aus den NMR-Spektren jedoch auf die Bildung von mindestens einer weiteren Spezies hindeuten, kann nicht mit vollständiger Sicherheit die erfolgreiche Synthese eines Ir(I)-PSCSP-SMe₂-Komplexes angenommen werden.

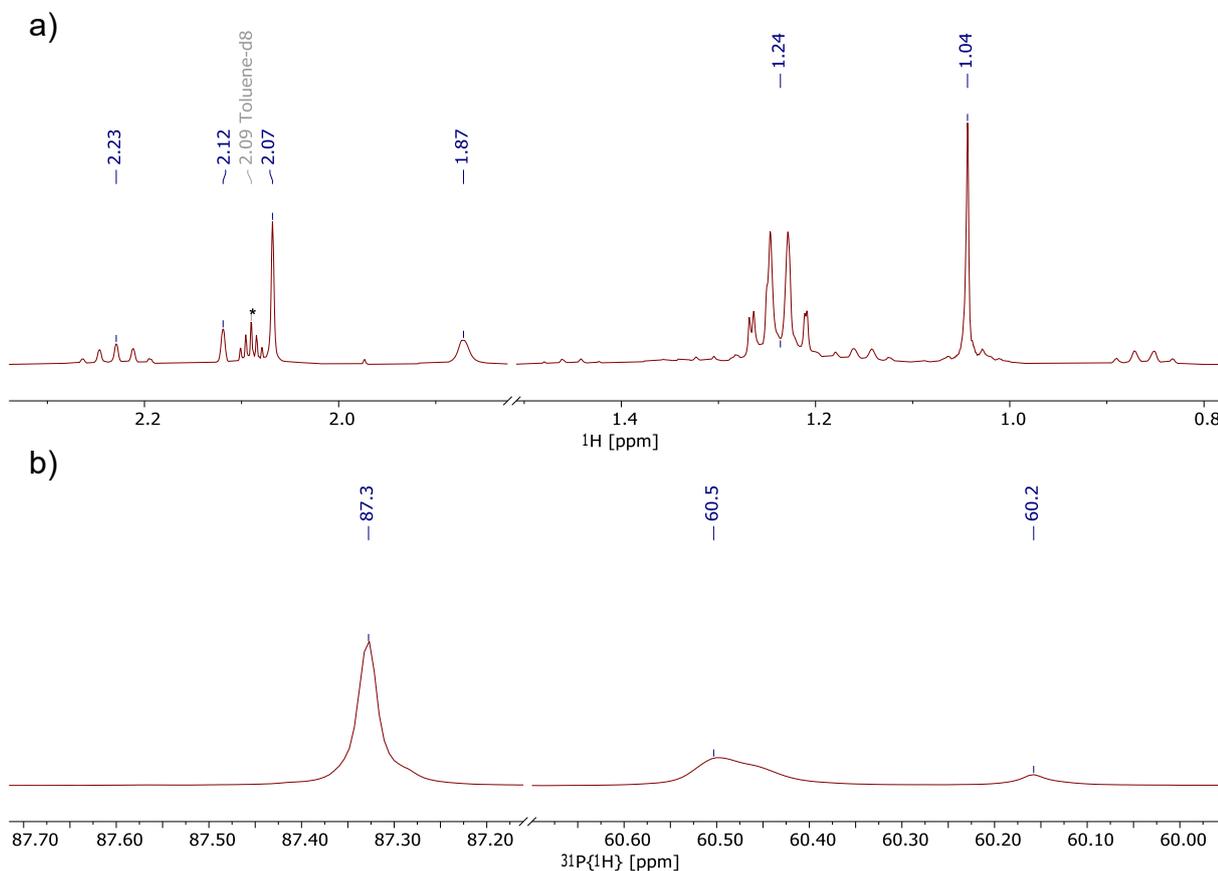


Abbildung 39: a) ¹H-NMR-Spektrum (Toluol-*d*₈, 400 MHz, 297 K) des Rückstands aus der Reaktion von [(ⁱPr)PSCSP(ⁱPr)Ir(H)(Cl)] (**2-iPr**) mit KOtBu und SMe₂; b) dazugehöriges ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Toluol-*d*₈, 162 MHz, 297 K).

Tabelle 4: Charakteristische chemische Verschiebungen literaturbekannter Dimethylsulfid-substituierter Ir(I)-Pincer-Komplexe der Form [(ⁱPr)PY₁CY₂P(ⁱPr)Ir(H)(SMe₂)].^[131a]

	$\delta(\text{SMe}_2)/\text{ppm}^{[a]}$	$\delta(\text{P})/\text{ppm}^{[b]}$	$J_{\text{P-P}}/\text{Hz}$
Y ₁ = Y ₂ = CH ₂	2.28	56.2	–
Y ₁ = Y ₂ = O	2.21	176.1	–
Y ₁ = S, Y ₂ = O	2.12	96.3, 167.6	366.8

[a] Benzol-*d*₆, 400 MHz; [b] Benzol-*d*₆, 162 MHz.

Im letzten Teil dieses Abschnitts sollen die Ergebnisse des Versuchs der Komplexbildung von 1,5-Cyclooctadien (COD) an das durch Reaktion mit Base generierte 14-Valenzelektronen-Fragment $[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir]$ diskutiert werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.12.4.6). Die NMR-Spektren nach der Reaktion von **2-*iPr*** mit NaO*t*Bu und COD in 1,2-Difluorbenzol (DFB) ließen nicht auf die Koordination des Diens an den Ir-Pincer-Komplex schließen, charakteristische Signale des COD-Liganden (0.86-1.62, 3.16 ppm)^[4a] sind im Protonen-Spektrum nicht erkennbar. Stattdessen kann eine schwache Hydrid-Resonanz bei $\delta_H = -45.05$ ppm detektiert werden. Weiterhin waren die Aliphaten- und Aromaten-Signale (siehe Anhang, Abbildung 126) anhand von Multipletts erkennbar. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurden mehrere Hauptsignale zwischen 90 und 89.5 ppm bzw. bei 65.0 ppm detektiert. Beim Versuch einen möglichen Ir(I)-Komplex aus dem Rohprodukt zu kristallisieren, konnte per Einkristallröntgendiffraktometrie die Struktur eines Ir(III)-Komplexes bestimmt werden, in welchem DFB oxidativ an den reaktiven Komplex $[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir]$ wurde (Abbildung 128).^{†††} Dieser Befund erklärte zum einen die schwache Hydrid-Resonanz im 1H -NMR-Spektrum ($\delta_H = -45.05$ ppm), als auch die Multipletts im Aromaten-Bereich des Protonen-NMR-Spektrums. In einen übergeordneten Zusammenhang eingeordnet bestätigte sich hiermit die Annahme des Auftretens von Hydrido-Aryl-Komplexen, wie sie bereits weiter oben in diesem Abschnitt diskutiert wurden (Abbildung 35).

3.2.2 Austausch des Chlorido-Liganden

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt (3.2.1) der Austausch beider X-Typ-Liganden (H, Cl) im Fokus stand, wird im Folgenden der Austausch des Chlorido-Liganden gegen L- bzw. X-Typ-Liganden beschrieben, denn analoge Ir(III)-POCOP-Systeme zeigten in der Vergangenheit bereits interessante Reaktivitäten z.B. in der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion^[113] oder Aktivierung molekularen Wasserstoffs.^[144]

Als Synthesestrategie wurde sich auf die Umsetzungen von **2-*iPr*** mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf) fokussiert (Abbildung 40). Ähnlich dem Komplex $[(^{tBu}POCOP^{tBu})Ir(H)(Cl)]$ ^[145] konnten auch für das PSCSP-Derivat (**2-*iPr***) in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels (Toluol bzw. Acetonitril) entweder der neutrale Hydrido-Triflato-Komplex (**9**) oder der kationische Hydrido-Bis-Acetonitril-Komplex (**7**) erhalten werden (Abbildung 40).

Die Bildung von **7** verlief sehr selektiv, wodurch das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung

^{†††} Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes konnte kein Hydrid in der Molekülstruktur zugeordnet werden. Deshalb stellt sie keinen Strukturbeweis dar und wird unter Vorbehalt diskutiert.

weiterverwendet werden konnte (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.1). Der neue Ir(III)-Hydrido-Bis-Acetonitril-Komplex (**7**) konnte vollständig in Lösung charakterisiert werden. Charakteristisch für den neuen Komplex (**7**) ist zum einen die im Vergleich zu **2-*iPr*** ($\delta_{\text{Ir-H}} = -37.51$ ppm, Tabelle 1) leicht tieffeldverschobene Resonanz des Hydrido-Liganden ($\delta_{\text{Ir-H}} = -20.34$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 15.6$ Hz, Tabelle 5), als auch die Signale der chemisch nicht-äquivalenten Methylgruppen der Acetonitril-Liganden (siehe Anhang, Abbildung 129).^{†††} Letztere sind auch im IR-Spektrum des Feststoffs im erwarteten Bereich^[130] zwischen 2243 und 2322 cm^{-1} zu erkennen (siehe Anhang, Abbildung 132).

NMR-spektroskopisch unterscheidet sich der neutrale Hydrido-Triflato-Komplex (**9**) vom kationischen Bis-Acetonitril-Komplex (**7**) durch tieffeldverschobene Hydrid- und Phosphan-Resonanzen (Tabelle 5). Ähnlich dem Chlorido-Komplex (**2-*iPr***) ist beim Triflato-Derivat (**9**) eine Signalverbreiterung^{§§§} des Phosphor- sowie des Hydrid-Signals zu erkennen (siehe Anhang, Abbildung 134, Abbildung 135). Auch deutet die beim Hydrido-Chlorido-Komplex (**2-*iPr***) gefundene Signalverbreiterung auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Dimeren des Komplexes (**9**) hin (vgl. Abbildung 27). Diese Überlegung spiegelt sich auch in der Molekülstruktur des Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**) im Festkörper wider (Abbildung 40), für den analog zu **2-*iPr*** eine Dimer-Struktur beobachtet wurde (vgl. Abbildung 26). Das Iridium-Atom befindet sich durch die attraktive Wechselwirkung zum Schwefel-Linker in einer verzerrt (pseudo)oktaedrischen Koordinationsgeometrie (Abbildung 40). Des Weiteren ist der interatomare Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des η^1 -gebundenen OTf-Liganden und dem Ir(III)-Zentrum ($d(\text{Ir-O}) = 2.237(6)$ Å) verglichen mit der Summe der Kovalenzradien beider Elemente ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Ir-O}) = 1.85$ Å)^[127] deutlich vergrößert. Die gleiche Tendenz findet sich auch für den literaturbekannten Komplex $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{OTf})]$ ($d(\text{Ir-O}) = 2.211(3)$ Å)^[145], wobei die Abweichung zur Kovalenzradien-Summe etwas geringer ausfällt als beim hier untersuchten PSCSP-Derivat (**9**). Ursächlich hierfür kann das durch den elektronenziehenden Einfluss der Phosphinit-Gruppen ($\text{R}_2\text{P-O-}$) elektronenärmere Ir(III)-Zentrum sein, wodurch eine Verringerung der Rückbindungsfähigkeit des Metalls in antibindende Molekülorbitale der Ir-O-Bindung hervorgerufen wird. Für das PSCSP-Derivat (**9**) ist dieser Effekt durch die geringere Elektronegativitätsdifferenz innerhalb der Thiophosphinit-Gruppe ($\Delta\chi(\text{P-S}) = 0.4$)^{****} schwächer ausgeprägt, was zu einer Schwächung der Ir-O-Bindung führt und sich in einem größeren interatomaren Abstand widerspiegelt.

^{†††} *cis* und *trans* beziehen sich auf die Stellung der MeCN-Liganden zu C_{ipso} in Komplex **7**.

^{§§§} Halbwertsbreite des Phosphorsignals (80.6 ppm): ca. 17 Hz

^{****} Elektronegativitätsunterschied zwischen P und O in Phosphinit-Gruppe (PAULING-SKALA): $\Delta\chi(\text{P-O}) = 1.6$.

Darüber hinaus ist basierend auf diesem Befund von einer größeren Labilität des Triflato-Liganden in **9** auszugehen. Tatsächlich ließ sich der Neutral-Komplex (**9**) leicht in das kationische Analogon (**7**) durch Lösen in Acetonitril überführen (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.3).

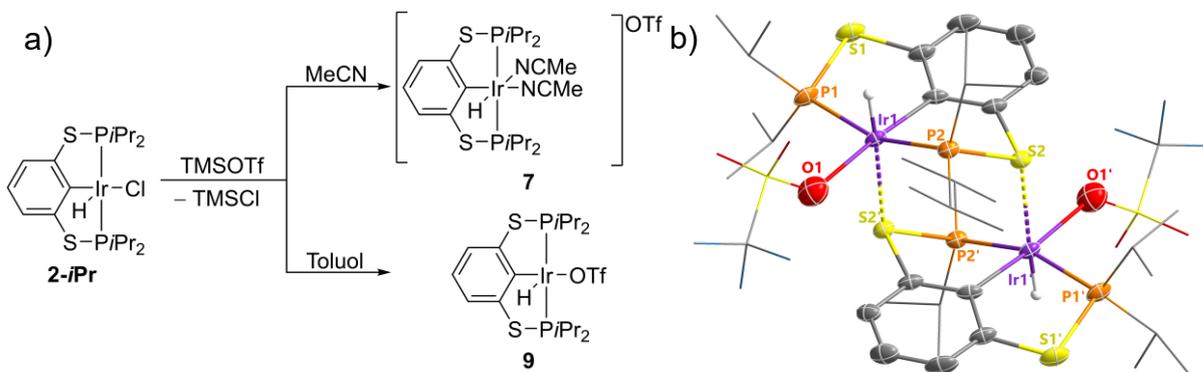


Abbildung 40: a) Austausch des Chlorido-Liganden in **2-iPr** mit Hilfe von TMSOTf. In Abhängigkeit des Lösungsmittels bildet sich entweder der neutrale Ir(III)-Triflat-Komplex (**9**) oder der kationische Ir(III)-Komplex (**7**); b) Molekülstruktur von **9** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 110 K. Wasserstoffatome (außer Ir–H) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C_{ipso}–Ir1 2.020(8), P1/2–Ir1 2.3016(164)^{†††}, S2–Ir1 2.5052(17), O1–Ir1 2.237(6); C6–Ir1–O1 175.5(2), C6–Ir1–P1 88.3(2), O1–Ir1–P1 94.38(16).

Tabelle 5: Charakteristische NMR-Daten von Komplexen der Art [(^RPYCYPR)Ir(H)(OTf)] und [(^RPYCYPR)Ir(H)(MeCN)₂]OTf (R = *t*Bu, *i*Pr; Y = O, S).^[145]

	$\delta(\text{IrH})/\text{ppm}$	$^2J(\text{PH})/\text{Hz}$	$\delta(\text{MeCN})/\text{ppm}$	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$
[(<i>t</i> BuPOCOP ^{<i>t</i>Bu})Ir(H)(OTf)]	-42.88 ^{[a][d][f]}	10.8	–	177.0 ^{[b][d][f]}
[(<i>t</i> BuPOCOP ^{<i>t</i>Bu})Ir(H)(MeCN) ₂]OTf	-20.92 ^{[a][c][f]}	13.4	2.18 (<i>cis</i>), 1.99 (<i>trans</i>) ^{[a][c][f]}	162.3 ^{[b][d][f]}
9	-29.24 ^{[a][e][g]}	16.1	–	80.6 ^{[b][e][g]}
7	-20.34 ^{[a][c][g]}	15.7	2.43 (<i>cis</i>), 1.96 (<i>trans</i>) ^{[a][c][g]}	71.8 ^{[b][c][g]}

[a] 400 MHz; [b] 162 MHz; [c] CD₃CN; [d] C₆D₆; [e] CD₂Cl₂; [f] 296 K; [g] 297 K.

Die beschriebene Umwandlung des neutralen Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**) in das kationische Derivat (**7**), warf die Frage nach einer vereinfachten Synthesevorschrift für den Bis-Acetonitril-Komplex auf. Zielführend war die Vermeidung der vorgeschalteten Herstellung des Hydrido-Chlorido-Komplexes (**2-iPr**), da dessen Darstellung (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.2) einen zusätzlichen Schritt in der Synthese von **7** bedeutet.

^{†††} Gemittelter Wert.

Als Metallquelle wurde der Ir(I)-Präkursor $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}^{[146]}$ gewählt, an welchen in Gegenwart von Acetonitril der freie PSCSP-Ligand (**1-*iPr***) oxidativ addiert werden sollte (Abbildung 41). Zuerst bestätigte sich die Annahme, dass der Acetonitril-Komplex (**7**) auf diesem Syntheseweg erfolgreich dargestellt werden konnte. Bei genauerer Betrachtung war zusätzlich zu den charakteristischen Produktsignalen ($\delta_{\text{IrH}} = -20.34$, $\delta_{\text{P}} = 71.8$ ppm) ein weiterer Signalsatz im ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts zu erkennen (Abbildung 41, für ^1H -NMR siehe Anhang, Abbildung 142). Nach langsamer Diffusion von Benzol in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung des Rohprodukts, konnten für die Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle isoliert werden. Entgegen den Erwartungen konnte eine Dimer-Spezies in der asymmetrischen Einheit identifiziert werden, in der zwei Pincer-Ligand-Einheiten durch Koordination an zwei Iridium-Atome miteinander verbunden sind (Abbildung 41). Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die C-H-Aktivierung des aromatischen Rückgrats des PSCSP-Liganden in 4-(*meta*-)Position, anstatt in 2-(*ipso*-)Position. Eine solche ungewöhnliche Regioselektivität der Cyclometallierung wurde bisher nur für wenige Pincer-Komplexe ($\text{NCN}^{[56]}$, $\text{PCP}^{[147]}$)^{††††} in der Literatur beschrieben. Neuere Betrachtungen zu Mechanismen der C-H-Aktivierung bzw. Cyclometallierung von PCP-Pincer-Liganden legen nahe, dass es sich bei der hier beobachteten Aktivierung in 4-Position um ein Intermediat auf dem Weg zum in 2-Position cyclometallierten Produkt handelt.^[89,125,147-148]

Bei genauerer Betrachtung der Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 41) fallen einige Besonderheiten auf. Zum einen weist der vergrößerte interatomare Abstand zwischen Iridium und dem zum carbanionischen Donor *cis*-ständigen Acetonitril-Liganden (Ir1–N2 2.132(5) Å) indirekt auf die Anwesenheit des Hydrido-Liganden (*trans*-Effekt) hin. Zum anderen unterscheiden sich die Ir–P-Abstände signifikant voneinander, was sehr wahrscheinlich im unterschiedlichen molekularen Ursprung der Phosphor-Donoren begründet liegt. Buchstäblich betrachtet, leiht sich jeweils ein Pincer-Ligand einen freien Phosphor-Donor des jeweils anderen Liganden. Die aufgrund dessen chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome lassen sich auch in Lösung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 87.1$, 60 ppm) beobachten (Abbildung 41).^{§§§§} Hingegen sind die Hydrido-Liganden durch die Inversionssymmetrie des Dimers homotop und zeigen im ^1H -NMR-Spektrum eine einzige Resonanz ($\delta_{\text{IrH}} = -19.79$ ppm) (siehe Anhang, Abbildung 142). Um in einem weiteren Schritt zu überprüfen, ob es sich bei den Signalen in den NMR-Spektren des Rohprodukts um dieselbe oder voneinander unterscheidbare Spezies handelt, wurde ein 2D-korreliertes ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum aufgenommen (siehe Anhang, Abbildung 147). In

†††† Siehe auch Abschnitt 2.1.2.3, Abbildung 10.

§§§§ Siehe auch Anhang, Abbildung 143

diesem lassen sich die Signale eindeutig dem Monomer (**7**) und Dimer (**8**) zuordnen. Kreuzkorrelationen zwischen den einzelnen Spezies wurden nicht beobachtet.

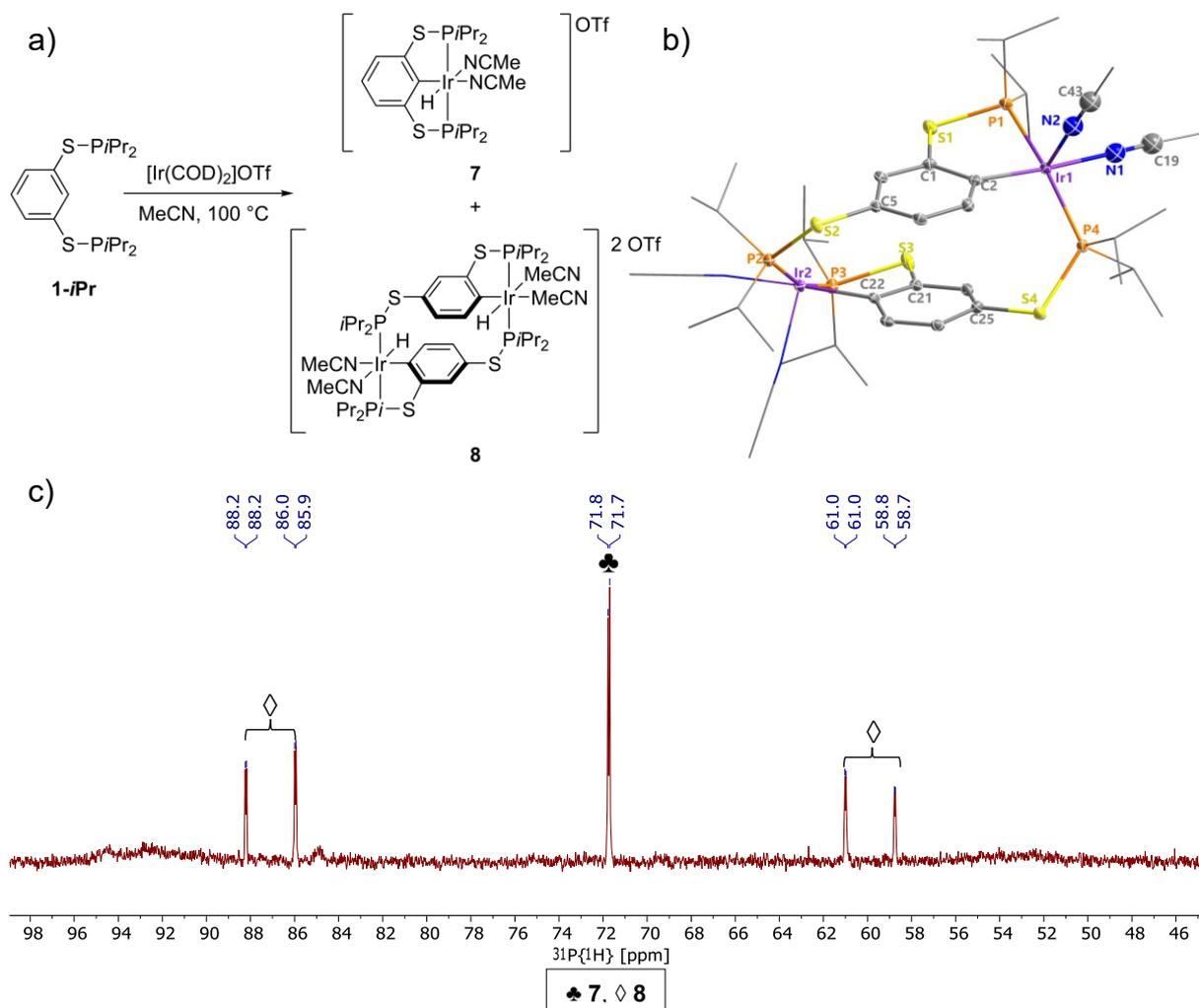


Abbildung 41: a) Identifizierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von **1-iPr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in Acetonitril; b) Molekülstruktur von **8** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 110 K. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1–C2 2.039(5), Ir1–N1 2.095(4), Ir1–N2 2.132(5), Ir1–P1 2.2835(14), Ir1–P4 2.3795(14), S1–P1 2.088(2), S4–P4 2.1210(19), N1–C 19 1.143(7), N2–C43 1.123(7), C2–Ir1–N1 175.25(19), C2–Ir1–N2 93.53(19), N1–Ir1–N2 88.07(17), P1–Ir1 P4–168.40(5); c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) des nach der Reaktion erhaltenen Rückstands.

Nach Überprüfung des Experiments auf Reproduzierbarkeit, wurde leicht von der ursprünglichen Aufarbeitungsweise abgewichen, indem das Rohprodukt mehrmals mit Benzol gewaschen wurde (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.4). Bei Vergleich der gemessenen NMR-Spektren (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), gelang die Abtrennung des Monomers (**7**) durch Waschen mit Benzol (siehe Anhang, Abbildung 145), erkennbar u.a. am Hauptsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 71.7$ ppm). Im NMR-Spektrum des nicht in Benzol löslichen Rückstands, konnte hingegen das gleiche

Verhältnis von Dimer zu Monomer (ca. 1:1) bestimmt werden. Basierend auf dieser Beobachtung, wurde nun versucht aus dem Benzol-Filtrat Kristalle durch Eindiffundieren von *n*-Pentan zu erhalten, was zur Bildung kleiner nadelförmiger Kristalle führte. Entgegen den Erwartungen wurde jedoch der dimere Acetonitril-Komplex (**8**) aus der gesättigten Benzol-Lösung des vermeintlichen Monomers (**7**) isoliert, was durch eine Zellbestimmung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie bestätigt werden konnte. Die Abtrennung der Mutterlauge von den Kristallen und NMR-spektroskopische Untersuchungen beider Fraktionen des Kristallisationsansatzes zeigten nun das ausschließliche Vorhandensein des Monomers in der Mutterlauge an sowie die gleichzeitige Existenz von Monomer und Dimer in der NMR-Lösung der in deuteriertem Acetonitril aufgelösten Kristalle des Dimers (**8**) in einem annähernden Verhältnis von 1:1 an (siehe Anhang, Abbildung 146).

Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die isolierte Dimer-Spezies (**8**) ein thermodynamisch instabiles Intermediat auf dem Weg zum monomeren Acetonitril-Komplex (**7**) ist und sich langsam in diesen umwandelt. Die thermische Rückreaktion des kationischen Acetonitril-Pincer-Komplexes (**7**) bei 100 °C zum Dimer (**8**) wurde hingegen nicht beobachtet (siehe Anhang, Abbildung 133). Thermodynamisch ist die Umwandlung des in 4-Position aktivierten Pincer-Systems (**8**) in die Monomer-Spezies (**7**) mit einer berechneten freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G^\circ = -104 \text{ kJ/mol}^{*****}$ begünstigt (siehe Anhang, Abschnitt 5.9.4). Um den Einfluss von Temperatur auf die Umwandlung beider Spezies ineinander zu untersuchen, wurden zusätzlich NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 242 bis 297 K aufgenommen, ein Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden (siehe Anhang, Abbildung 148). Darüber hinaus wurde versucht, die Umwandlung des dimeren Acetonitril-Komplexes (**8**) in den monomeren Zielkomplex (**7**) durch Anwesenheit eines Überschusses des freien PSCSP-Liganden (**1-*i*Pr**) zu induzieren (Abbildung 42). Die angenommene Transformation konnte jedoch nicht nachgewiesen werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.5) und unterscheidet sich fundamental von Arbeiten der Gruppe um GOLDMAN.^[147] Letztere konnten durch Reaktion eines hexanuklearen Iridium-Clusters, welcher als Nebenprodukt der Cyclometallierung des PCP-Liganden und Ir-Präkursor isoliert wurde, mit dem Ligand ${}^t\text{BuPCP}{}^t\text{Bu}$ die Darstellung des monoanionischen PCP-Komplexes $[({}^t\text{BuPCP}{}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ erreichen (Abbildung 42).

***** DFT-Berechnung für die Gasphase auf RI-PBE-D3/def2-TZVP-Niveau.

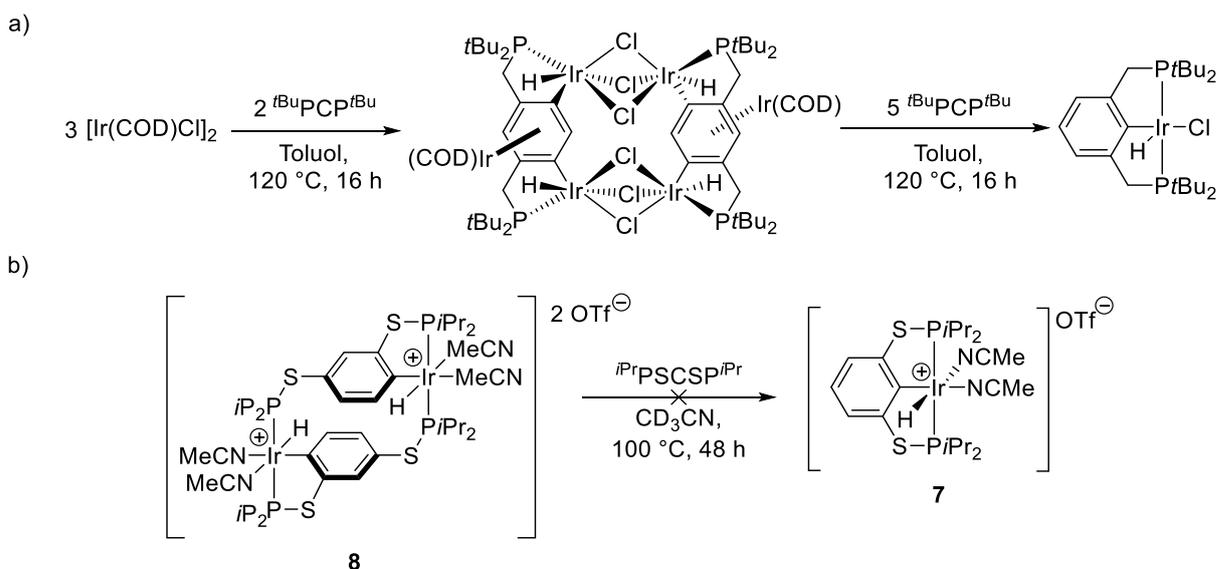


Abbildung 42: a) Synthese eines hexanuklearen Iridium-Clusters als Nebenprodukt der Cyclometallierung des PCP-Pincer-Liganden ($t\text{BuPCP}^t\text{Bu}$) mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. In einem weiteren Schritt konnte der Ir-Cluster durch Umsetzung mit einem Überschuss Ligand in den $[(\kappa^3\text{-PCP})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ -Komplex überführt werden;^[147] b) Versuch der Darstellung des monomeren Acetonitril-Komplex (**7**) aus seinem dimeren Vorläufer (**8**) durch Reaktion mit dem freien Liganden (**1-*i*Pr**) im Überschuss.

Schließlich sollte der Einfluss von H_2 auf die Regioselektivität der Cyclometallierung von **2-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ untersucht werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.6). Wieder bestätigte sich der positive Einfluss von H_2 auf die Selektivität der Cyclometallierung.^[124-125] In Gegenwart des Wasserstoffs bildete sich bereits nach ca. 1.5 h bei 100 °C der gewünschte monomere Acetonitril-Komplex (**7**). Bei verlängerter Reaktionszeit bildeten sich jedoch Nebenprodukte, erkennbar z.B. an zusätzlichen Hydrid-Signalen (siehe Anhang, Abbildung 155).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substitution des Chlorido-Liganden in **2-*i*Pr** in Abhängigkeit des Lösungsmittels leicht möglich ist. Nicht-koordinierende Lösungsmittel wie Toluol führten hierbei zur Bildung des neutralen Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**, Abbildung 40). Acetonitril als koordinierendes Lösungsmittel sorgt hingegen für die Bildung des kationischen Acetonitril-Komplexes (**7**, Abbildung 40). Es konnte gezeigt werden, dass letzterer auch durch Umsetzung des Liganden (**1-*i*Pr**) mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ zugänglich ist, jedoch unter gleichzeitiger Bildung eines dimeren Acetonitril-PSCSP-Ir-Komplexes (**8**, Abbildung 41). Deswegen Besonderheit bestand in der Aktivierung des Liganden (**1-*i*Pr**) in 4-(*meta*-)Position. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass **8** wahrscheinlich ein Intermediat der Cyclometallierungssequenz darstellt und sich das Dimer (**8**) langsam in das Monomer (**7**) umwandelt (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.4). Die Gegenwart von H_2 während der Cyclometallierung bewirkte eine selektive Bildung des erwünschten Monomers (**7**) bereits nach 1.5 h.

Das vorangegangene Kapitel behandelte die grundlegenden Eigenschaften, Reaktivität und Struktur der neuen Ir-PSCSP-Systeme. Das folgende Kapitel widmet sich ersten Anwendungsversuchen in Transferdehydrierungen und Alkin-Kupplungen.

3.3 Anwendung der Ir(III)-PSCSP-Komplexe in der Katalyse

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit möglichen Anwendungen der neuen Iridium-bis(thiophosphinit)-Komplexe in der Katalyse. Im ersten Teil wird ihr Einsatz in der Transferdehydrierung von COA beschrieben. An diesen schließt sich im zweiten Teil die katalytische Kupplung terminaler Alkine zu Eninen an.

3.3.1 Transferdehydrierung von Cyclooctan

Nach erfolgreicher Synthese der Ir(III)-Bis(thiophosphinit)-Hydrido-Chlorido-Komplexe $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-R**, R = *i*Pr, *t*Bu), war es naheliegend diese auf ihre Dehydrierungsaktivität anhand des Modellsystems COA/TBE (siehe Kapitel 2.2.1) zu untersuchen. Bereits Komplexe wie $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ zeigten hohe Aktivität (TON = 1601 nach 40 h) in dieser Reaktion.^[39b]

Die Ergebnisse für die hier untersuchten PSCSP-Systeme (**2-*t*Bu**, **6**) stehen jedoch in starkem Kontrast zu den gut untersuchten Beispielen aus der Literatur^[39b,40,70h,131b], denn für keinen der getesteten Komplexe konnte unter den in der Literatur üblichen Reaktionsbedingungen ein Umsatz nachgewiesen werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.14).

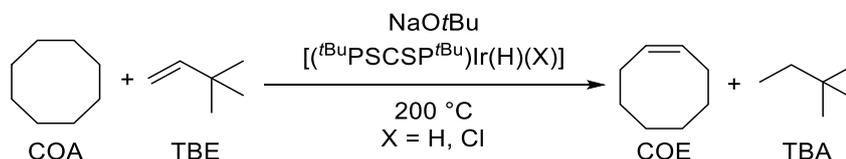


Abbildung 43: COA/TBE-Transferdehydrierung mit Ir(III)-bis(thiophosphinit)-Komplexen (**2-*t*Bu**, **6**). Für keinen der beiden verwendeten Komplexe konnte ein Umsatz nachgewiesen werden. COA/TBE/Kat.: 3000/3000/1.

Zum Verständnis dieser Ergebnisse wurden die Komplexe (**2-*i*Pr**, **2-*t*Bu**, **6**, $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$) auf ihre thermische Stabilität in Gegenwart der zur Erzeugung der reaktiven 14-Valenzelektronen-Spezies $[(^R\text{PECEP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (E = O, S) notwendigen Base

NaOtBu getestet (siehe Anhang, Abbildung 171 - Abbildung 178). Ein signifikanter Unterschied zwischen den PSCSP-Derivaten (**2-*i*Pr**, **2-*t*Bu**, **6**) im Vergleich zum BROOKHARTschen POCOP-Pincer-Komplex, ist die Zersetzung ersterer in mehrere phosphorhaltige Produkte, welche mehrere Signale in den entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergaben (siehe Anhang, Abbildung 172, Abbildung 176). Für das *iso*-Propyl-substituierte Derivat (**2-*i*Pr**) war bereits eine Zersetzung nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur anhand der NMR-Spektren erkennbar (siehe Anhang, Abbildung 173 - Abbildung 174). Die Signale des katalytisch aktiven $^{t\text{Bu}}\text{POCOP}^{t\text{Bu}}$ -Ir-Komplexes waren hingegen nach 24 h im ^1H - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch erkennbar (Abbildung 44), was auf eine größere thermische Robustheit dieses Pincer-Systems in Anwesenheit von Base hindeutet.

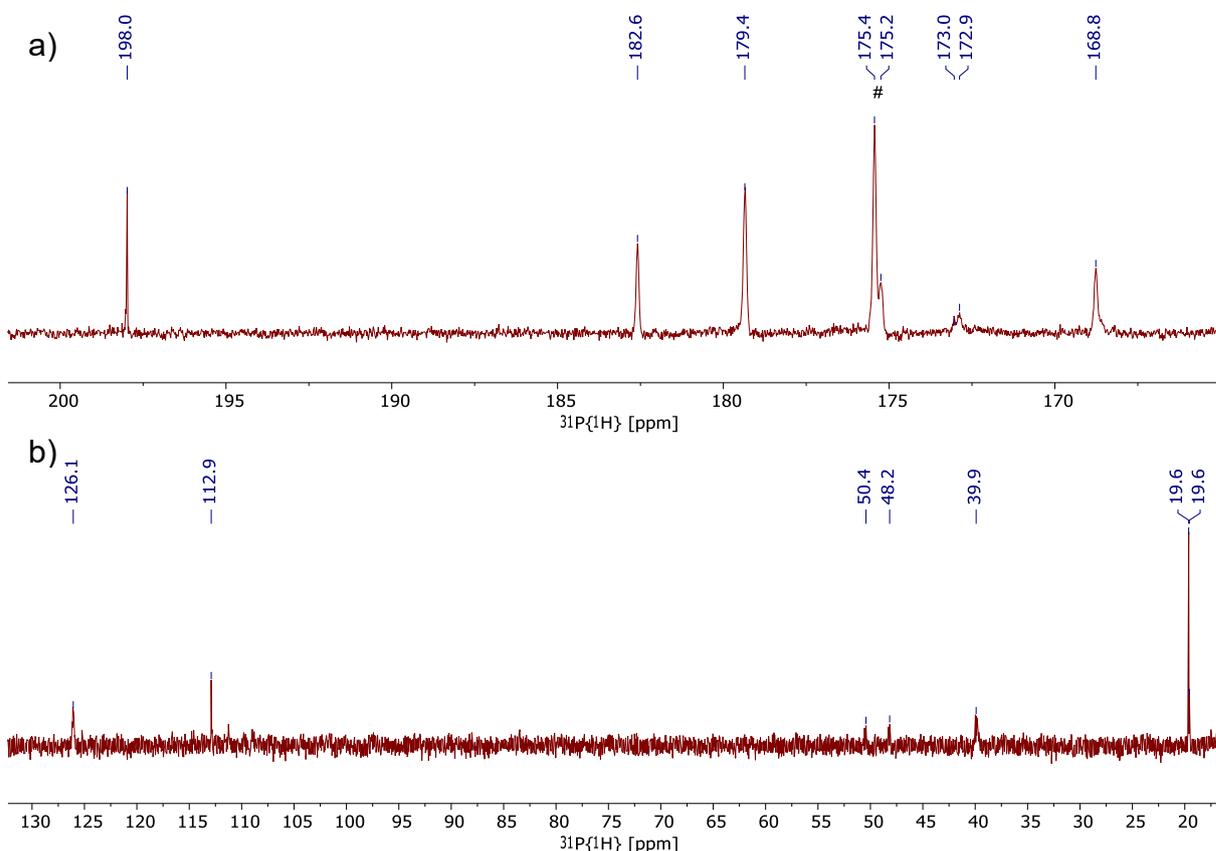


Abbildung 44: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der thermischen Stabilitätstest bei 200 °C in Gegenwart von NaOtBu: a) $[(^{t\text{Bu}}\text{POCOP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ nach 24 h; b) $[(^{t\text{Bu}}\text{PSCSP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ nach 2.5 h. Im Vergleich zum POCOP-Komplex (#) sind bereits nach 2.5 h keine Signale des PSCSP-Komplexes ($\delta_{\text{P}} = 94.2$ ppm) im Spektrum zu erkennen.

Obwohl Zersetzungsreaktionen von PCP-Pincer-Komplexen mit aromatischem Rückgrat nur vereinzelt in der Literatur beschrieben wurden,^[149] scheint die Anwesenheit der Base einen

maßgeblichen Einfluss auf die Ligandstabilität der hier untersuchten Bis(thiophosphinit)-Liganden ($^R\text{PSCSP}^R$) zu haben. Frühere Reaktivitätsstudien an Nickel-PSCSP-Pincer-Komplexen der Gruppe um BEWERIES und die beobachtete Zersetzung der PSCSP-Liganden in Gegenwart (starker) Basen, bestätigen diese Annahme.^[5c]

Des Weiteren wurde die Konzentration des Wasserstoffakzeptors (TBE) variiert, da dieser einen inhibierenden Einfluss auf die Reaktivität z.B. von Ir-PCP-Komplexen haben kann.^[117a] Ein Einfluss der TBE-Konzentration auf die Ergebnisse aus den Transferdehydrierungen mit **2-*t*Bu** konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine mögliche »Bruchstelle« im Gerüst des Liganden kann die im Vergleich zur P–O-Bindung ($\text{BDE} = 589 \text{ kJ/mol}^{-1}$)^[150] thermodynamisch wesentlich schwächere P–S-Bindung ($\text{BDE} = 442 \pm 10 \text{ kJ/mol}^{-1}$)^[150] sein.^{††††} Auch wenn die wirklichen Bindungsdissoziationsenergien (BDE) in den entsprechenden Komplexen multifaktoriellen Charakter aufweisen, zeigt diese einfache Betrachtung, dass die PSCSP-Liganden eher anfällig für Bindungsspaltungen entlang der Thiophosphinit-Einheit sind. Diese Labilität der P–S-Bindung spiegelte sich bereits bei der Isolierung des Diphenylthiophosphan-stabilisierten Komplexes **4** wider (Abbildung 28) und ist Ausdruck der während der Cyclometallierung spaltbaren Thiophosphinit-Einheit. Auch die direkte Nutzung des Dihydrido-Komplexes (**6**) anstatt des Präkatalysators (**2-*t*Bu**), welches als Intermediat in postulierten Katalysezyklen auftritt (Abbildung 21), führte zu keinem nachweisbaren Umsatz in der Transferdehydrierung. Die Tatsache dass bei Einsatz von **6** keine Base notwendig war und trotzdem die Zersetzung des Komplexes stattfand unterstützt nochmal die intrinsische Labilität des Ligand-Gerüsts.

Abschließend sollen die sterischen Eigenschaften der neuen Ir-PSCSP-Komplexe diskutiert und mit ihren POCOP-Derivaten verglichen werden, da diese einen größeren Einfluss auf die Aktivität in (Cyclo-)Alkan-Transferhydrierungen haben, als elektronische Effekte.^[3a] Letztere sind meist uneindeutig und teilweise kontraintuitiv: So unterscheiden sich die Ir-Zentren von POCOP- und PCP-Pincer-Komplexen elektronisch nicht signifikant.^[3a] Basierend auf DFT-Berechnungen ist das System [$(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}$] sogar minimal elektronenreicher, als das analoge PCP-System.^{‡‡‡‡[3a,79]} Die größere Elektronegativität des Sauerstoffs scheint in POCOP-Ir-Komplexen folglich geringe Auswirkung auf die Donor-Eigenschaften des Phosphan-Gruppen zu haben.

†††† Bei den genannten Werten muss darauf hingewiesen werden, dass diese die Enthalpieänderung ΔH^0 für die homolytische Bindungsspaltung der hypothetischen diatomaren Molekülen „P–E“ (E = O, S) beschreiben. Die „wirkliche“ Bindungsdissoziationsenergie in den entsprechenden Komplexen/Liganden hängt von mehreren Faktoren wie den übrigen Substituenten, Bindungspolaritäten etc. ab.

‡‡‡‡ In Bezug auf Ir-Orbitale mit π -Orbitalsymmetrie zur Aryl-Gruppe des Pincer-Liganden.

Aus sterischer Sicht hat die Einführung eines Sauerstoff-Atoms in die Linker-Position einen sehr großen Effekt auf die Geometrie des Pincer-Liganden.^[3a] Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 gezeigt, sorgt der kleinere Winkel $\angle(\text{P-Ir-P})$ in POCOP-Liganden durch im Vergleich zum PCP-System kürzere Bindungslängen C–O bzw. O–P für eine offenere Kavität um das Metallzentrum herum (Abbildung 20). Bei Übertragung dieser Überlegungen auf die hier untersuchten PSCSP-Ir-Komplexe, sollte die Öffnung um das Ir-Zentrum herum durch längere C–S- bzw. S–P-Bindungen ($\Sigma_{r_{\text{kov.}}} = 1.78$ bzw. 2.14 \AA)^[127] wesentlich kleiner sein, als für die POCOP-Ir-Spezies. Als Maß für den Raum, welchen die Ligand-Substituenten (*t*Bu) um das Ir-Zentrum einnehmen, eignet sich das Modell des anteilig besetzten Kugelvolumens (engl.: *percent buried volume, %V_b*).^[151] Beim Vergleich der $\%V_b$ -Werte beider POCOP- bzw. PSCSP-Systeme, nehmen die *tert*-butyl-Substituenten in **2-*t*Bu** ($\%V_b = 74.2$) etwas mehr Platz ein, als im betrachteten POCOP-Analogen (Abbildung 45). Infolgedessen ist die katalytische Tasche kleiner und das Ir-Zentrum in **2-*t*Bu** stärker abgeschirmt. Weiterhin ist hierdurch eine schlechtere Erreichbarkeit des katalytisch aktiven Metallzentrums durch das Substrat (oxidative Addition von COA, Abbildung 21) im Katalysezyklus der Transferdehydrierung anzunehmen, was makroskopisch in einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit seine Entsprechung fände.

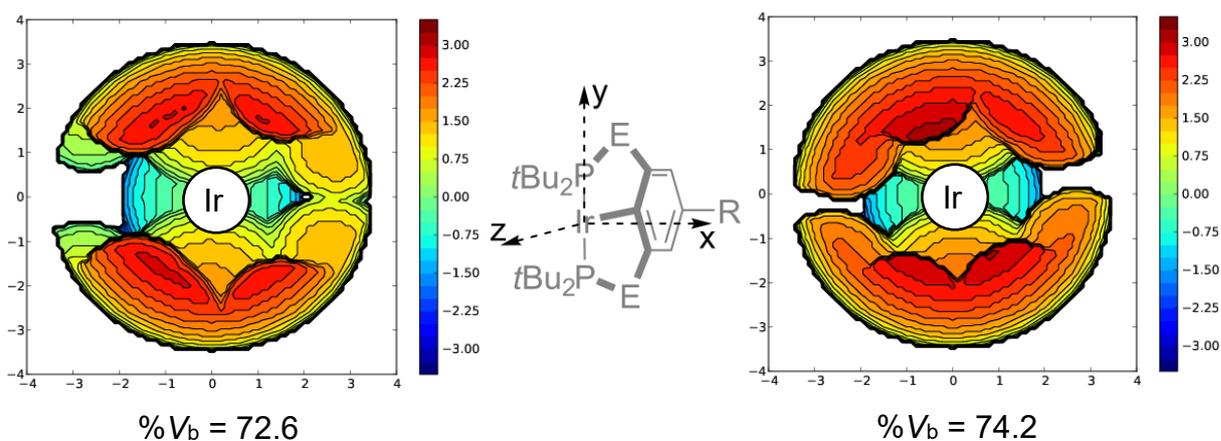


Abbildung 45: Sterische Karte basierend auf Molekülstrukturen der Pincer-Iridium-Komplexe im Festkörper mit entsprechendem Volumenanteil ($\%V_b$) der katalytischen Tasche, der durch den jeweiligen Liganden eingenommen wird. Chlorido- und Hydrido-Liganden wurden vor der Berechnung von $\%V_b$ entfernt. Links: $[(4\text{-OMe-}t\text{BuPOCOP}t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ ^[39b]; rechts: $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ ^[48] Blick entlang der z-Achse (siehe Schema in der Mitte). Rote und blaue Isokontur-Flächen zeigen mehr bzw. weniger sterisch gehinderte Zonen der katalytischen Tasche an. Isokontur-Linien in Å.

Es konnte also gezeigt werden, dass sich die untersuchten PSCSP-Systeme (**2-*t*Bu**, **6**) nicht für die COA/TBE-Transferdehydrierung eignen, aufgrund ihrer thermischen Instabilität in Gegenwart von der Base NaOtBu. Als mögliche Ursache hierfür wurde die tendenziell thermodynamisch labilere P–S-Bindung identifiziert. Schließlich konnte durch Betrachtung des sterischen

Deskriptors des prozentual besetzten Volumens (Abbildung 45) die größere sterische Abschirmung des katalytisch aktiven Ir-Zentrums im PSCSP-Komplex **2-*t*Bu**^[39b] gegenüber dem POCOP-Komplex [(4-OMe-^{*t*}BuPOCOP^{*t*}Bu)Ir(H)(Cl)]^[39b] gezeigt werden.

3.3.2 Kupplung terminaler Alkine zu Eninen

Behandelte das vorhergehende Kapitel die Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoffe, so sollen im Folgenden Reaktionen zwischen PSCSP-Ir-Komplexen (**2-*i*Pr**, **7**, **9**) und dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen – den Alkinen – beschrieben werden. Als synthetisch attraktive Stoffklasse wurden terminale Alkine gewählt, da diese eine, aufgrund des hohen *s*-Charakters der *sp*-hybridisierten C-Atome, leicht zu aktivierende Dreifachbindung sowie vergleichsweise acide C≡C–H-Protonen aufweisen.^[152] Des Weiteren sind Reaktionen terminaler Alkine mit Übergangsmetall-Pincer-Hydrido-Komplexen des Rutheniums, Osmiums und Iridiums aus der Literatur bekannt und die resultierenden Vinyl-Komplexe waren Gegenstand intensiver Untersuchungen z.B. als auftretende Intermediate in Alkin-Kupplungsreaktionen^[152] oder der partiellen Hydrierung von Alkinen zu Alkenen.^[153]

In ersten Studien konnte durch die stöchiometrische Umsetzung von **2-*i*Pr** mit Phenylacetylen der Vinyl-Komplex (**10-Ph**) isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 46). Aus der Molekülstruktur von **10-Ph** im Festkörper ist die 2,1-Insertion der Alkin-Dreifachbindung in die Iridium-Hydrido-Bindung ersichtlich. Aus dem interatomaren Abstand der vinyllischen Kohlenstoffatome ($d(\text{C}19\text{--}\text{C}20) = 1.329(8) \text{ \AA}$)^{§§§§§} wird der Doppelbindungscharakter zwischen beiden Atomen deutlich und ähnelt damit demjenigen im literaturbekannten Iridium-Pincer-Vinyl-Komplex [(^{*t*}BuPCP^{*t*}Bu)Ir(C(H)=C(H)-Ph)(Cl)] ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.334(3) \text{ \AA}$).^[152] Auch die diastereotopen olefinischen Protonen ($\delta = 5.78, 7.88 \text{ ppm}$, $J_{\text{HH}} = 13.0$) treten in einem ähnlichen Bereich wie beim PCP-Analogen auf ($\delta = 4.65, 8.60 \text{ ppm}$, $J_{\text{HH}} = 13.5 \text{ Hz}$).^[152] Nicht nur in Bezug auf die strukturspezifischen Daten bestehen Ähnlichkeiten zwischen PSCSP- (**10-Ph**) und PCP-Iridium-Pincer-Komplexen, sondern auch präparativ finden sich Gemeinsamkeiten. So war der Vinyl-Komplex (**10-Ph**) wie sein PCP-Analogue schwer in reiner Form zu isolieren, da es zu Co-Kristallisation von **2-*i*Pr** kam (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.14.2).

§§§§§ $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$ (P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779)

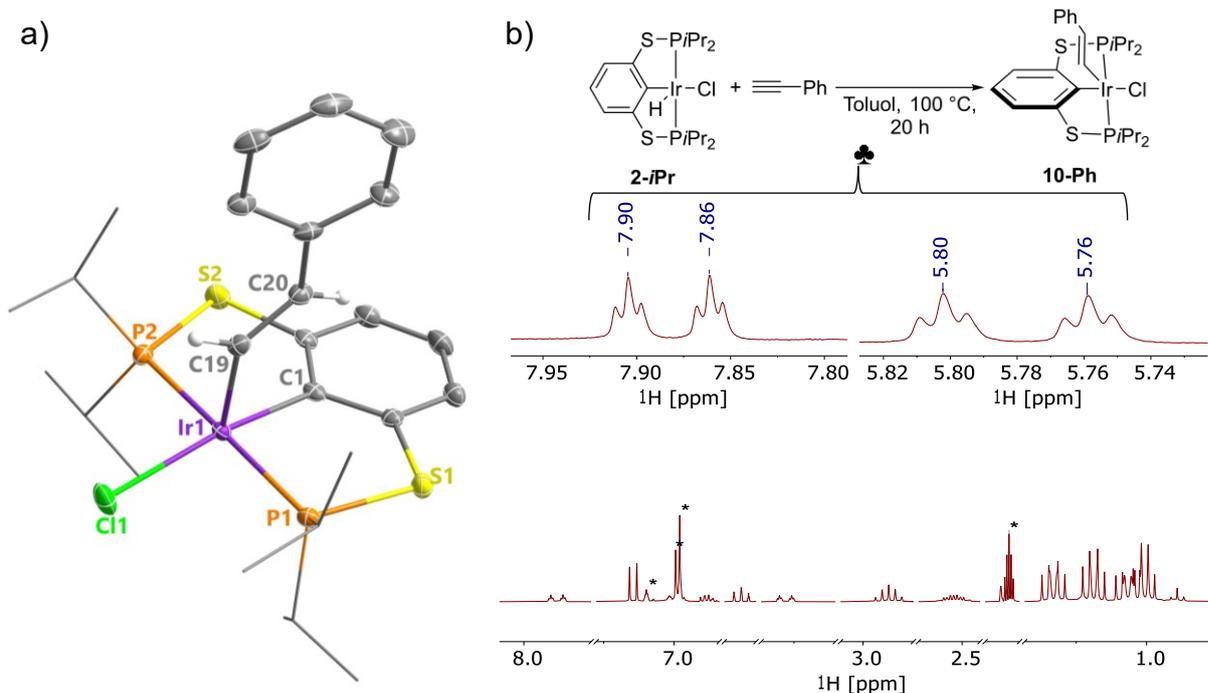


Abbildung 46: a) Molekülstruktur von **10-Ph** im Festkörper. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 150 K. Wasserstoffatome (außer der Doppelbindung) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C19–C20 1.329(8), Ir1–C19 1.999(5), Ir1–C1 2.031(5), Ir1–P1/2 2.3030(17)^{*****}, Ir1–Cl 2.4190(15), C19–Ir1–C1 90.5(2), P2–Ir1–P1 173.09(5), C19–Ir1–Cl1 101.38(17); b) ¹H-NMR-Spektrum (Toluol-*d*₈, 300 MHz, 299 K) des isolierten Vinyl-Komplexes (**10-Ph**). Deutlich erkennbar sind die charakteristischen Signale der Vinyl-Protonen ($\delta = 5.78, 7.88$ ppm, $J_{HH} = 13.0$, $J_{PH} = 2.1$ Hz). Signale der protischen Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels wurden mit Sternchen (*) markiert.

Wie bei **10-Ph** war auch in diesen Fällen die Isolation der Vinyl-Komplexe in reiner Form schwierig. Besonders diffizil war z.B. die Kristallisation des Trimethylsilyl-Derivats (**10-SiMe₃**), bei welcher mehrmals der Hydrido-Chlorido-Komplex (**2-iPr**) anstatt des Vinyl-Komplexes abgetrennt wurde. Bereits hier war eine nicht zu vernachlässigende Instabilität der Vinyl-Pincer-Systeme erkennbar.

Nichtsdestotrotz konnten die Molekülstrukturen im Festkörper von zunächst drei (**10-R**, R = 4-Me-C₆H₄, Ph, 4-CF₃-C₆H₄) der fünf synthetisierten Vinyl-Komplexe bestimmt werden (Abbildung 47). Die Variation des *p*-Substituenten hat hierbei eher geringe Auswirkungen auf charakteristische Strukturparameter wie z.B. die Länge der Doppelbindung. Für das Derivat mit dem elektronenschiebenden Methyl-Substituenten **10-(4-Me-C₆H₄)** ist der im Festkörper gefundene C–C-Abstand der Olefin-Einheit am geringsten (Tabelle 6), was auf erhöhte Elektronendichte in den bindenden Molekülorbitalen der Vinyl-Einheit hindeutet. Leicht vergrößert ist die diskutierte C–C-Bindungslänge hingegen für die übrigen zwei Derivate

^{*****} Gemittelter Wert.

(Tabelle 6) mit eher elektronenziehenden *p*-Aryl-Substituenten, welche näher am theoretischen Wert ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$)^[127] für eine C–C-Doppelbindung liegt. Bei Betrachtung des interatomaren Abstands zwischen terminalem C- und Ir-Atom (=C(H)–Ir bzw. *C_{ipso}*–Ir, ist der Trend umgekehrt und die Vinylkomplexe mit elektronenziehenden Aryl-Substituenten (**10-(4-CF₃-C₆H₄)**, **10-Ph**) zeigen eher verkürzte C–Ir-Abstände. Eine verstärkte Rückbindung des Iridiums in die Metall-Ligand-Bindung zum Ausgleich der größeren Elektronenarmut des Vinyl-Liganden kann hierfür ursächlich sein.

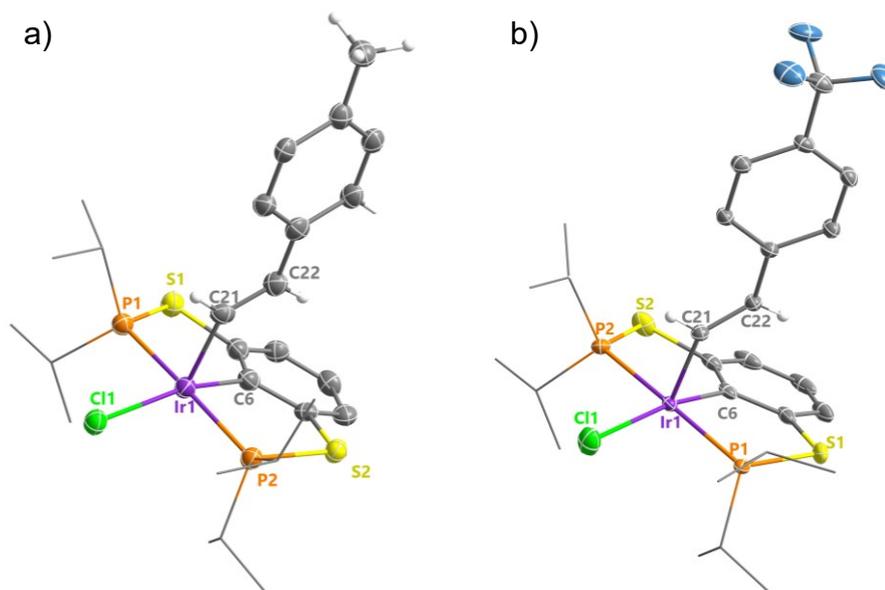
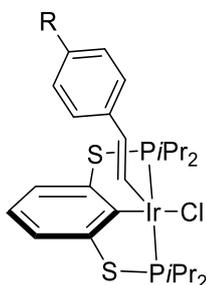


Abbildung 47: Molekülstrukturen von a) **10-(4-Me-C₆H₄)** und b) **10-(4-CF₃-C₆H₄)** im Festkörper. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 110 K bzw. 150 K. Wasserstoffatome (außer der Doppelbindung und der Methyl-Gruppe bei a) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) und Torsionswinkel (°): a) Ir1–P1/2 2.296(36)^{†††††}, Ir1–Cl1 2.435(3), C21–Ir1–C6 91.3(5), C21–Ir1–Cl1 105.5(4), C22–C21–Ir1–C6 –14.2; b) Ir1–P1/2 2.296(36)2.3035(34)^{†††††}, Ir1–Cl1 2.4200(7), C21–Ir1–C 6 93.66(12), C21–Ir1–Cl1 100.36(9), C22–C21–Ir1–C6 –22.3.

^{†††††} Gemittelter Wert.

Tabelle 6: Charakteristische interatomare Abstände der unterschiedlich substituierten Vinyl-Komplexe, basierend auf ihren Molekülstrukturen.

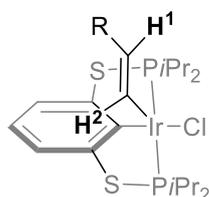


R =	CH ₃	H	CF ₃
$d(\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H}))/\text{\AA}$	1.299(17)	1.329(8)	1.328(4)
$d(\text{C}(\text{H})-\text{Ir})/\text{\AA}$	2.010(11)	1.999(5)	1.982(3)
$d(\text{C}_{\text{ipso}}-\text{Ir})/\text{\AA}$	2.044(13)	2.0315(5)	2.018(3)

Des Weiteren kann ein ausgeprägter Substituenten-Effekt auf die chemischen Verschiebungen der vinylischen Protonen beobachtet werden. Dieser ist vor allem für die Wasserstoffatome in Nähe zum Metall ($=\text{C}(\text{H})-\text{Ir}$, 2-Position) sehr ausgeprägt. So ist mit zunehmender elektronenziehender Natur des Vinyl-Substituenten eine Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz in 2-Position des Liganden erkennbar (Tabelle 7). Für das Olefin-Proton in 1-Position ($=\text{C}(\text{H})-\text{R}$, R = Aryl, SiMe₃) ist der Einfluss des organischen Rests an der Vinyl-Einheit hingegen schwächer ausgeprägt (Tabelle 7). Mit Blick auf die Phosphor-Donoren des Pincer-Liganden lässt sich feststellen, dass der Einfluss der elektronischen Natur des Vinyl-Liganden auf die Phosphorresonanzen am geringsten ist.

Es zeigt sich also der Einfluss der chemischen Natur des Alkins auf den korrespondierenden Alkenyl-Komplex (**10-R**).

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen (H¹/H²) bzw. der Phosphoratome der Iridium-PSCSP-Vinyl-Komplexe (**10-R**).



R	$\delta(\text{H}_{\text{vinyl}})/\text{ppm}$		$\delta(\text{P})/\text{ppm}$
	H ¹	H ²	
SiMe ₃	4.84	7.20	72.9
4-Me-C ₆ H ₄	5.88	7.92	72.6
4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	5.85	7.75	72.4
C ₆ H ₅	5.78	7.88	72.4
4-CF ₃ -C ₆ H ₄	5.80	8.24	72.9

Basierend auf den vorigen Ergebnissen, stellte sich im Folgenden die Frage nach katalytischen Reaktionen zwischen dem Ir-PSCSP-Komplex (**2-*i*Pr**) und terminalen Alkinen. Als Test-Reaktion wurde die Alkin-Kupplung zu 1,3-Eninen gewählt. Letztere stellen eine wichtige Substanzklasse dar, z.B. als vielfach einsetzbare Bausteine in der organischen Synthese,^[154] zur Herstellung materialwissenschaftlich interessanter Verbindungen^[155] sowie als Strukturmotiv in Pharmazeutika.^[156] Des Weiteren sind Iridium-katalysierte Alkin-Kupplungsreaktionen bereits in der Vergangenheit beschrieben worden (Abbildung 48).^[157] Die gleiche Umsetzung ist für Ir(III)-Komplexe jedoch wenig erforscht,^[158] weswegen der Ir(III)-Hyrido-Chlorido-Komplex (**2-*i*Pr**) als Katalysator in der Enin-Synthese getestet wurde. Obwohl es sich bei dieser Art der Enin-Synthese um eine sehr atomökonomische Methode handelt, besteht die Herausforderung in der Regio- bzw. Stereoselektivität (Abbildung 48). In den meisten Fällen (Iridium)katalysierter Alkin-Dimerisierungen werden Isomeren-Mischungen mit bestimmten Selektivitäten gebildet.^[159] Beispielsweise zeigte der Biphenyl-2,2'-diyl-Ir(III)-Komplex von CRABTREE *et al.* (Abbildung 48) *Z*-Selektivität für die Dimerisierung terminaler Alkine HC≡CR (R = Ph, *t*Bu, *n*Bu).^[158a] Hingegen bildete der Bis(triphenylphosphan)-pyridin-2-thiolato-Ir(I)-Komplex von TOYOTA und OGATA (Abbildung 48) bevorzugt das thermodynamisch bevorzugte *E*-konfigurierte Diastereomer.^[157b]

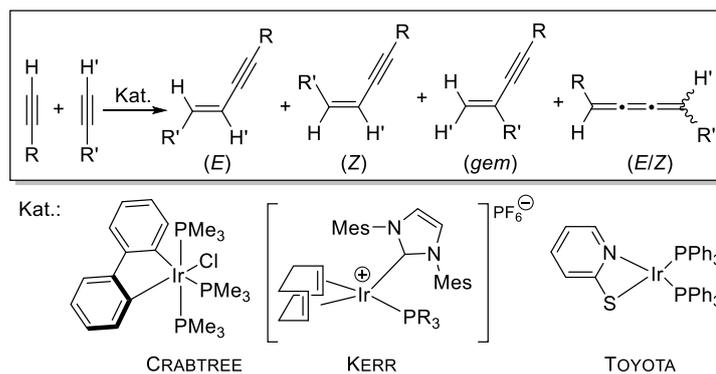


Abbildung 48: Alkin-Dimerisierung zu 1,3-Eninen mit ausgewählten Beispielen für Ir-Präkatalysatoren.^[157a,157b,158a] Insgesamt können fünf Isomere gebildet werden: Jeweils zwei Diastereomere (*E/Z*) für 1,3-Enine bzw. 1,2,3-Butatriene und ein geminales Regioisomer (*gem*).^[157c]

Zur Testung der katalytischen Aktivität des Hydrido-Chlorido-Komplexes (**2-*i*Pr**) wurden die Reaktionen von acht terminalen Alkinen mit **2-*i*Pr** (**2-*i*Pr**/Alkin = 1:50) untersucht (siehe Anhang, Abschnitt 5.6). Es konnte jedoch nur für die Phenyl- und trimethylsilyl-substituierten Acetylene ein Umsatz (60 bzw. 100 %) beobachtet werden (siehe Anhang, Tabelle 11). Im Falle des Trimethylsilyl-substituierten Alkins konnte eine Umsetzung zum entsprechenden (*Z*)-1,3-Enin beobachtet werden (siehe Anhang, Abbildung 179). Als Nebenprodukt wurde das 1,2,3-Butatrien^{†††††} in einem Verhältnis von 1:2 (Trien:*Z*-Enin) gebildet.^[160] Im Unterschied hierzu wurde für das Phenylacetylen ein *E/Z*-Diastereomerenmisch (*E:Z* = 0.5:1) erhalten. Die Bildung der phenyl-substituierten Triene konnte nicht nachgewiesen werden. Die Entstehung der unterschiedlichen Regio- und Stereoisomere scheint demnach von der Natur des organischen Substituenten des Acetylen abzuhängen. Für unterschiedliche *para*-substituierte Aryl-Alkine sowie Alkine mit aliphatischem Rückgrat wurde auch nach mehreren Stunden Reaktionszeit kein Umsatz zu den Kupplungsprodukten beobachtet (siehe Anhang, Tabelle 11). Dieses Ergebnis konnte zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig erklärt werden. Im Folgenden sollen jedoch einige Erklärungsansätze diskutiert werden, welche als Basis für weiterführende mechanistische Untersuchungen dienen können.

Aus DFT-Berechnungen geht hervor, dass die Bildung des jeweiligen Vinyl-Komplexes für Alkine mit aliphatischem Rückgrat (z.B. R = *n*-Pentyl, *n*-Propyl, Cy, (CH₂)₂-OH) thermodynamisch etwas weniger begünstigt ist als für terminale Aryl-Alkine (Abbildung 49).

Für das elektronenreichere Alkin (R = SiMe₃) ist die Bildung mit -91.5 kJ/mol am wenigsten exergon. Hingegen errechnet sich für das Trifluormethyl-substituierte Aryl-Alkin

††††† Kann in zwei Diastereomeren (*E/Z*) auftreten, welche jedoch anhand des ¹H-NMR-Spektrums nicht unterschieden werden können (W. Yasuo, Y. Hiroshi, K. Nami, J. P. S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 987-989).

(R = *p*-CF₃-C₆H₄) mit $\Delta_R G^0 = -110.4$ kJ/mol der kleinste Wert für die freie Reaktionsenthalpie. Somit sollte sich das CF₃-substituierte Vinyl-Ir-Pincer-Derivat am bereitwilligsten bilden.

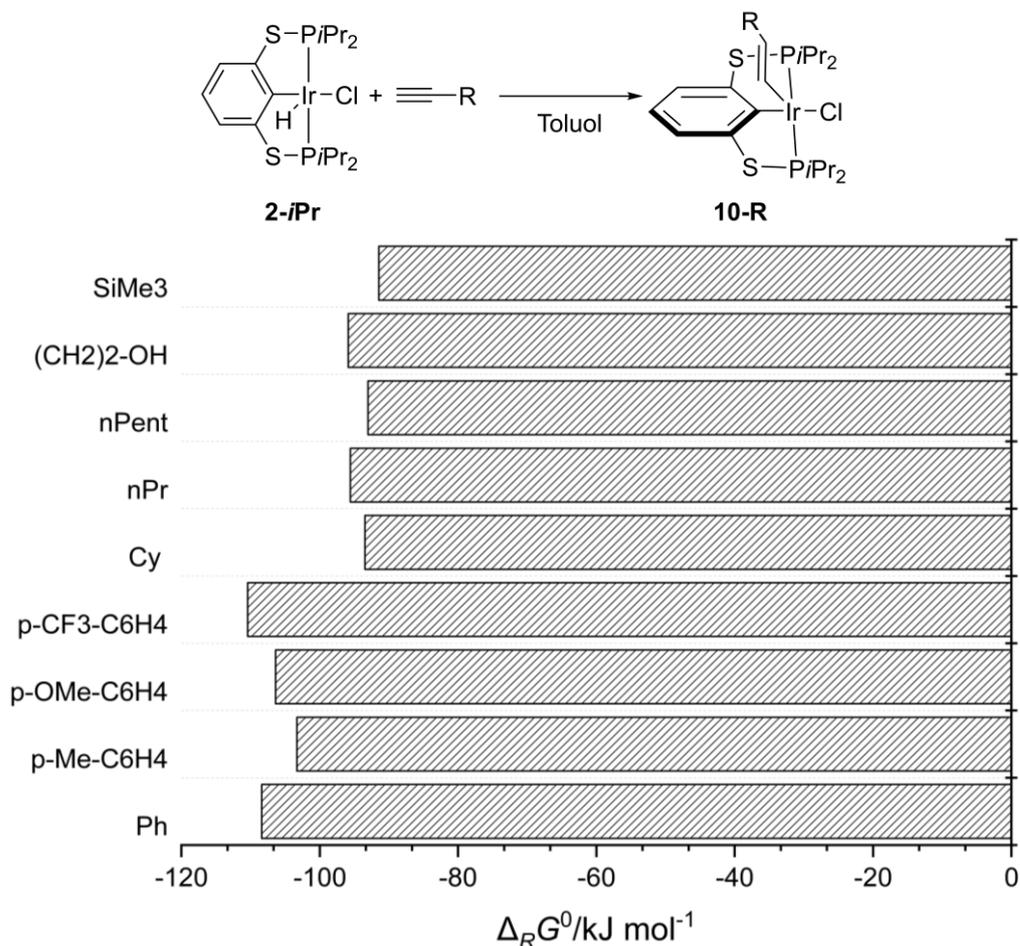


Abbildung 49: Berechnete (PBE-D3/def2-TZVP/pcm=Toluol) freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^0$ für die Bildung unterschiedlich substituierter Vinyl-Komplexe (**10-R**) in Toluol.

Anhand dieser orientierenden quantenchemischen Berechnungen zeigt sich, dass die Tendenz der Bildung der Vinyl-Komplexe von der elektronenziehenden bzw. -schiebenden Natur des organischen Substituenten des Alkins abhängt. Im Umkehrschluss kann hierdurch die Stabilität der Alkenyl-Komplexe in Bezug auf Abspaltung des Alkins abgeschätzt werden, welche sich experimentell teilweise in der Schwierigkeit der Isolation der Vinyl-Komplexe widerspiegelte. Diese war insbesondere für das SiMe₃-Derivat (**10-SiMe₃**) bisher nicht möglich: trotz NMR-spektroskopisch nachgewiesenen vollständigen Umsatzes zum Vinyl-Komplex, wurde in mehreren Versuchen der Startkomplex (**2-*i*Pr**) rückisoliert, was auf eine erhöhte Labilität der Ir-Alkenyl-Bindung – besonders nach Einwirkung von Vakuum – hindeutet.

Um den Einfluss des Katalysators auf die katalytische Alkin-Dimerisierung zu untersuchen,

wurde die Reaktion der zwei Neutral-Komplexe (**2-*i*Pr**, **9**) sowie des kationischen Komplexes **7** mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ NMR-spektroskopisch verfolgt (siehe Anhang, Abschnitt 5.7). Als Ergebnis, wurden drei unterschiedliche Konzentrations-Zeit-Diagramme erhalten (Abbildung 50). Hieraus wird erkennbar, dass die Komplexe **2-*i*Pr** und **9** wesentlich aktiver in der Dimerisierung des trimethylsilyl-substituierten Alkins sind als das kationische Analogon (**7**). Die Katalysatoren **2-*i*Pr** sowie **9** zeigten bereits nach 96 h bzw. 108 h vollständigen Umsatz des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, wohingegen die Reaktion für den kationischen Iridium-Komplex (**7**) im gleichen Zeitraum nur etwas mehr als den halben Umsatz in Bezug auf den Ausgangsstoff erreichte.

Obwohl anhand der aufgenommenen Konzentrations-Zeit-Kurven keine tiefergehenden Aussagen über die Reaktionskinetik gemacht werden können, lassen sich zumindest erste Annahmen in dieser Hinsicht treffen. Die 16-Valenzelektronen-Komplexe (**2-*i*Pr**, **9**) sind aktiver als der koordinativ gesättigte Bis-Acetonitril-Komplex (**7**), was die Bedeutung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum hervorhebt. In letzterem Komplex ist diese durch einen Acetonitril-Liganden blockiert, welcher durch das im Überschuss vorhandene Alkin erst verdrängt werden muss. Bei den neutralen Hydrido-Chlorido- bzw. Hydrido-Triflato-Komplexen (**2-*i*Pr**, **9**) kann das Substrat direkt an das Metall koordinieren. Unter der Annahme, dass die Bildung des Vinyl-Komplexes (**10-SiMe₃**) den Startpunkt des Katalysezyklus darstellt, muss sich das Alkin in der Nähe des Hydrido-Liganden für die Insertion in die Ir–H-Bindung befinden. Dies ist nur durch ein Umklappen des Chlorido-Liganden aus der durch den Pincer-Liganden gebildete Ebene in *trans*-Position zum Hydrido-Liganden möglich. Thermodynamisch ist diese Konformationsänderung sowohl für den Chlorido- als auch für den Triflato-Liganden möglich (**2-*i*Pr** bzw. **9**) und die berechnete Energiebarriere beträgt 38.5 kJ/mol bzw. 30.1 kJ/mol.^{§§§§§§} Somit ist auch ein dissoziativer Mechanismus unwahrscheinlich, in dem der X-Typ-Ligand (Cl bzw. OTf) zuerst abgespalten wird, denn beide Komplexe **2-*i*Pr** sowie **9** zeigen ähnliche Aktivität (Abbildung 50). Das Triflat-Ion ist im Vergleich zum Chlorid-Anion ein schwach koordinierendes Ion und sollte somit schlechter an das Iridium koordinieren, was bei einem dissoziativen Mechanismus den ersten Reaktionsschritt beschleunigen sollte und die Aktivität von Komplex **9** steigern sollte. Eine höhere Aktivität des Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**) wurde allerdings experimentell nicht beobachtet – er ist etwas weniger aktiv im Vergleich zum Hydrido-Chlorido-Derivat (Abbildung 50).

^{§§§§§§} Auf PBE-D3/def2-SVPP-Niveau berechnet.

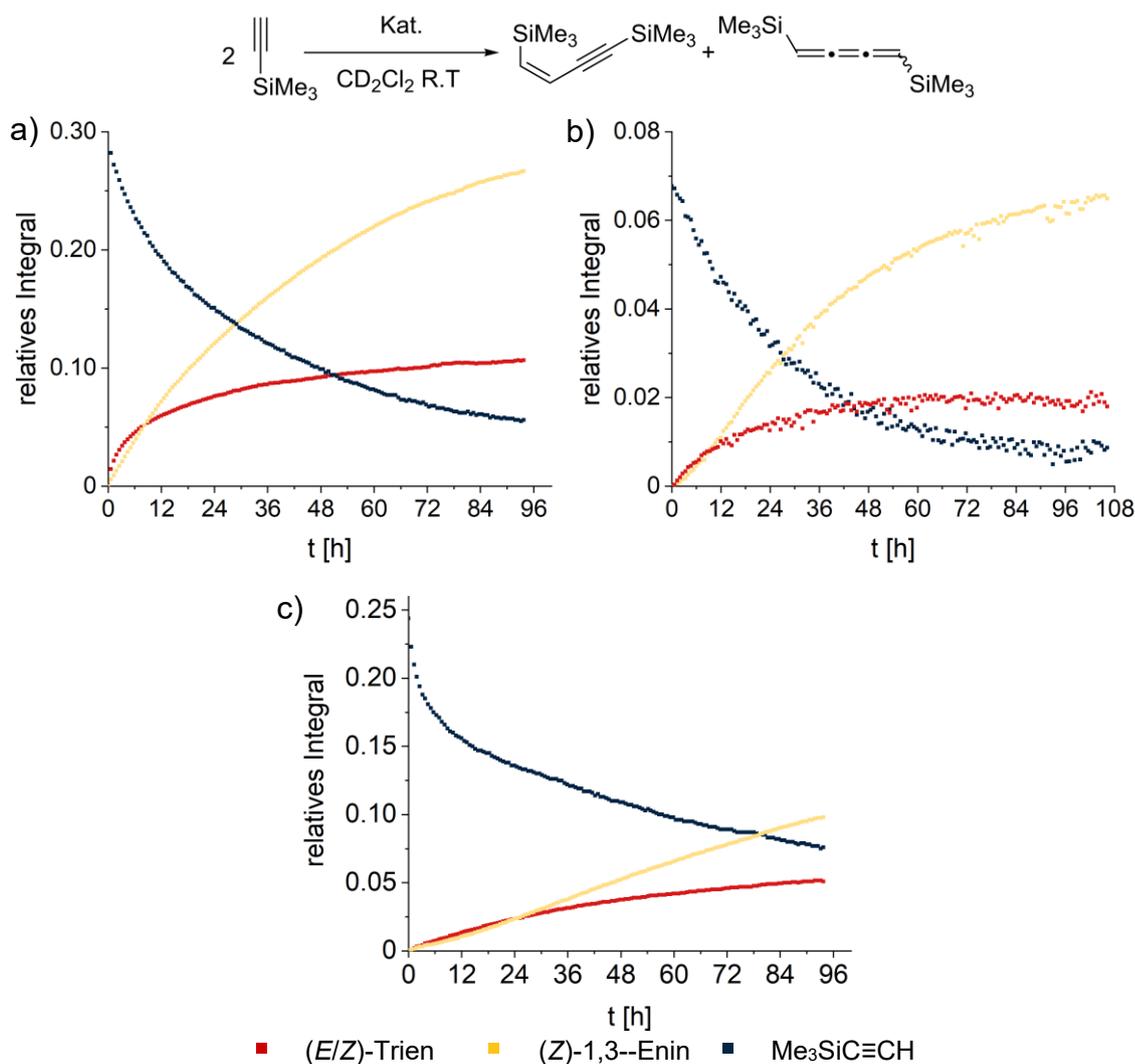


Abbildung 50: NMR-Reaktionsverfolgung der Dimerisierung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ zum (Z)-1,3-Enin und Trien. Es wurden die zwei Neutral-Komplexe **2-*i*Pr** (a), **9** (b) sowie der kationische Bis-Acetonitril-Komplex **7** (c) untersucht. Es wurden die auf die jeweilige Protonenanzahl normierten Integrale gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Des Weiteren deuten stöchiometrische Reaktionen jeweils zwischen den zwei Pincer-Komplexen (**2-*i*Pr**, **7**) und Phenylacetylen (2 Äq.) auf einen assoziativen Mechanismus hin (siehe Anhang, Abschnitt 5.8), was im Folgenden am Beispiel der Reaktion des Acetonitril-Komplexes (**7**) mit zwei Äquivalenten des Alkins erläutert werden soll.

Anhand des ^1H - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums wurde die selektive Bildung einer neuen Spezies anhand eines neuen – im Vergleich zum Startkomplex (**7**, $\delta_{\text{trH}} = -21.91$ ppm, $J = 15.7$ Hz) hochfeldverschobenen – Hydrid-Signals ($\delta = -21.91$ ppm, $J = 9.1$ Hz) und einer tieffeldverschobenen Phosphor-Resonanz ($\delta_{\text{P}} = 100.9$ ppm) deutlich (Abbildung 51). Mit fortschreitender Reaktionszeit nahm das Verhältnis von Reaktionsprodukt zu Acetonitril-Komplex (**7**) von an-

nährend 3:1 nach 1 h auf 1.3:1 nach 24 h ab. Des Weiteren deutet die Abnahme des alkinylischen Protonensignals ($\delta_{\text{PhC}\equiv\text{CH}} = 3.13 \text{ ppm}$) und Zunahme des Signals freien Acetonitrils ($\delta_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1.97 \text{ ppm}$)^[161] mit der Zeit, auf eine Verdrängung der Nitril-Liganden in **7** zugunsten zweier Alkin-Liganden hin. Letztere können in einer η^2 -Koordinat^[162] an das Metallzentrum binden und so ein Intermediat der Kupplung zum 1,3-Enin darstellen (**VI**, Abbildung 51).

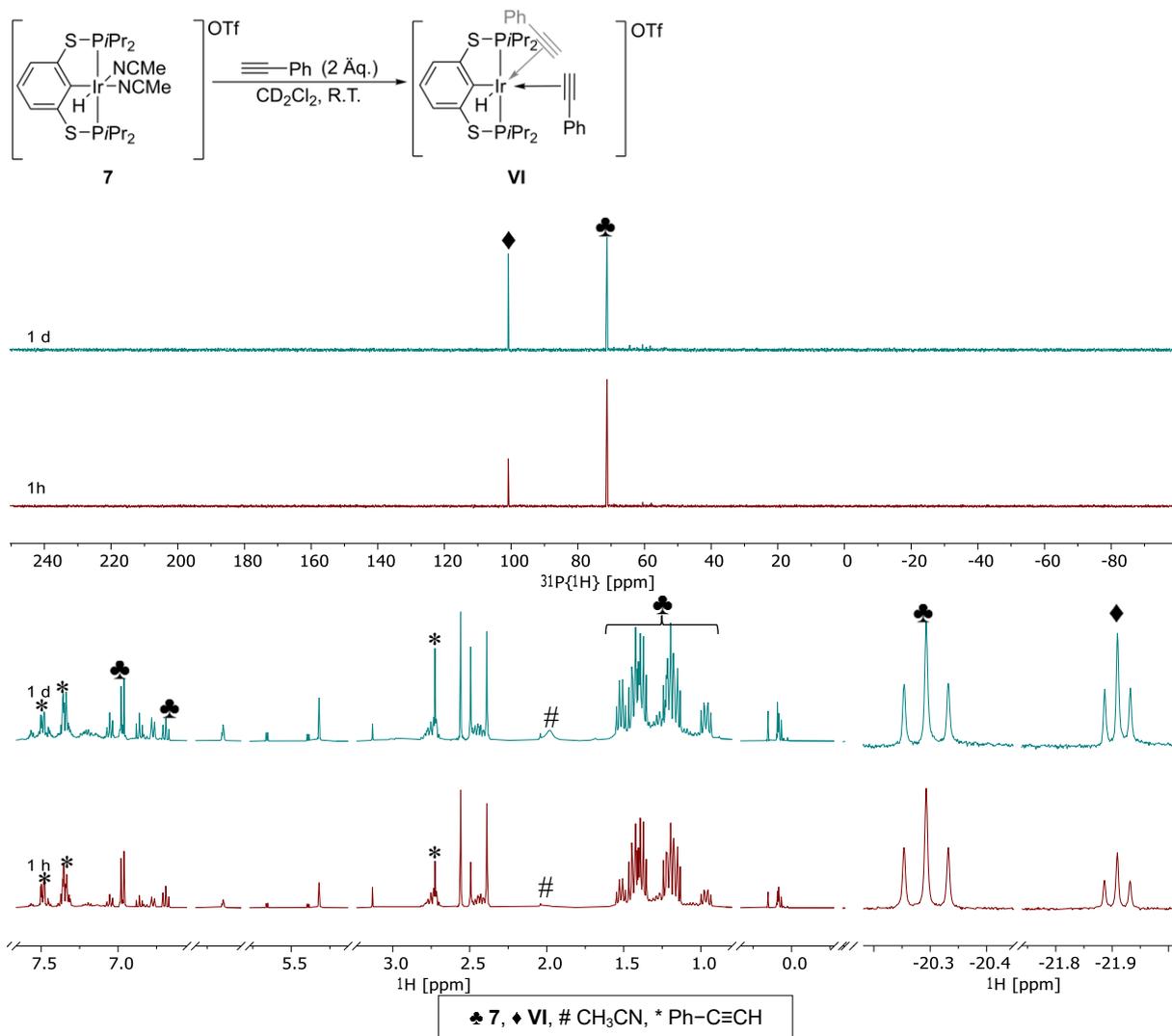


Abbildung 51: ^1H - (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 297 K) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) der Reaktion des Acetonitril-Komplexes (**7**) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen.

Ähnliche Effekte wurden für die gleiche Reaktion mit **2-*i*Pr** beobachtet (siehe Anhang, 5.8.2), z.B. ist die Hydrid-Resonanz ($\delta_{\text{IrH}} = -30.82 \text{ ppm}$, $J = 12.5 \text{ Hz}$) im Vergleich zum Startkomplex (**2-*i*Pr**, $\delta_{\text{IrH}} = -37.51 \text{ ppm}$) signifikant tieffeldverschoben. Im Unterschied zur Reaktion mit vorigem Iridium-Komplex (**7**), konnten nach 24 h keine Signale des Phenylacetylens mehr detektiert werden, was auf einen vollständigen Umsatz des Alkins hindeutet (siehe Anhang, Abbildung 190).

Über die genaue Struktur der gebildeten Reaktionsprodukte lässt sich auf Basis der bisherigen Analytik jedoch nur spekulieren. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass im Falle des Acetonitril-Komplexes (**7**) eine Art Präkoordination des Substrats Phenylacetylen unter Verdrängung der Platzhalterliganden Acetonitril stattfindet (Abbildung 51). Hingegen ist für den Hydrido-Chlorido-Pincer-Komplex (**2-*i*Pr**) eine Substratumwandlung zu möglichen Kupplungsprodukten realistisch. Zur genauen Klärung des Mechanismus sind jedoch weitere Untersuchungen in der Zukunft notwendig.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger Iridium-Bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplexe. Diese waren zum einen über eine Wasserstoff-assistierte Cyclometallierung des Liganden ausgehend von geeigneten Iridium(I)-Präkursoren zugänglich (Abschnitt 3.1). Zum anderen gelang die Darstellung auch über die Basenabstraktion mittels $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aus den zuvor in Gegenwart von Pyridin ebenfalls durch Cyclometallierung mit $[\text{IrL}_n\text{Cl}]_2$ ($\text{L} = \text{COD}$, $n = 1$; $\text{L} = \text{COE}$, $n = 2$) hergestellten Chlorido-Hydrido-Pyridin-Iridium-Komplexen **3-R**. Beide Methoden waren jedoch nicht für alle Liganden gleich gut geeignet: So gelang die H_2 -assistierte C-H-Aktivierung lediglich für die *iso*-propyl- und *tert*-butyl-substituierten Pincer-Systeme. Der phenyl-substituierte Ligand komplexierte das Iridium hingegen unter Abspaltung eines Thiol-substituierten Phosphans, welches in *trans*-Position zum Hydrido-Liganden koordinierte. Auch die Zwei-Stufen-Synthese der Chlorido-Hydrido-Iridium-Pincer-Komplexe (**2-R**) über die Pyridin-Komplexe (**3-R**) war lediglich für den *iso*-propyl-substituierten Pincer-Liganden erfolgreich, hingegen scheiterte die Basenabstraktion aus dem Phenyl-Derivat (**3-Ph**) aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in üblichen organischen Lösungsmitteln. Schon im ersten Stadium der Arbeit zeigte sich der Einfluss des Schwefels in Linker-Position z.B. auf das Verhalten im Festkörper. Während für **2-*t*Bu** nur eine Formeleinheit des Komplexes in der Elementarzelle enthalten ist, sind es für **2-*i*Pr** zwei. Durch attraktive Wechselwirkung zwischen Iridium und den Schwefelatomen in Linker-Position, bildete sich eine Dimer-Struktur des *iso*-propyl-substituierten Derivats (**2-*i*Pr**) im Festkörper. Das Auftreten von Dimer-Strukturen konnte auch in Lösung über ein NMR-Experiment bei variabler Temperatur untersucht werden.

Mit dem Ziel der Variation der Liganden um das Pincer-Fragment $[(^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}})\text{Ir}]$, wurde ausgehend von den Chlorido-Hydrido-Iridium-Komplexen (**2-R**, $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$) zuerst auf eine baseninduzierte Dehydrochlorierungs-Strategie zurückgegriffen (Abschnitt 3.2.1). In Gegenwart von Wasserstoff konnten die Hydrido-Komplexe **6** bzw. **5** synthetisiert werden. Erstere Verbindung (**6**) konnte anhand von T_1 -Zeit-Messungen als Dihydrido-Komplex charakterisiert werden, während eine eindeutige Zuordnung von Komplex **5** als Tetrahydrido-Komplex – wie bei den entsprechenden PCP- bzw. POCOP-Analoga^[110] – nicht möglich war. Hierzu wären zu-

künftig weitere Untersuchungen nötig, wie z.B. T_1 -Zeit-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen.^[138]

Versuche Platzhalter-Liganden wie z.B. organische Sulfide einzuführen oder die Aktivierung von N_2 und N_2O waren jedoch nicht erfolgreich (Abschnitt 3.2.1). Als wahrscheinliche Ursache hierfür, wurde die Bildung von Aryl-Hydrido-Iridium-Pincer-Komplexen der Form $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Aryl})]$ diskutiert, welche eine weitere Reaktion bspw. mit N_2 inhibieren und dessen Bildung auch für Iridium-PCP- und POCOP-Systeme beschrieben wurde.^[109,142] Zur Synthese Dimethylsulfid-substituierter Ir(I)-PSCSP-Pincer-Komplexe könnte zukünftig ein größerer Überschuss ($2\text{-R:SMe}_2 = 1:3$)^[131a] des organischen Sulfids zur erfolgreichen Darstellung derselben führen.

Des Weiteren konnte der selektive Austausch des Chlorido-Liganden durch Reaktion von **2-*i*Pr** mit TMSOTf in koordinierenden (CH_3CN) oder nicht koordinierenden (Toluol) Lösungsmitteln erreicht werden (Abschnitt 3.2.2). Dies führte zur Bildung des kationischen Bis-Acetonitril- (**7**) bzw. des neutralen Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**). Ersterer konnte auch direkt durch Umsetzung von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in Gegenwart von H_2 synthetisiert werden (siehe Anhang, Abschnitt 5.4.13.6). Ohne Wasserstoff verlief die Cyclometallierung unter Bildung eines Dimers (**8**), in dem der Pincer-Ligand in 4-(*meta*)-Position anstatt in 2-(*ipso*)-Position aktiviert wurde. Es stellte sich heraus, dass es sich hierbei um ein Intermediat der Cyclometallierung auf dem Weg zum monomeren Bis-Acetonitril-Komplex handelte. Die Gleichgewichtschemie (Dimerisierung) des Hydrido-Triflato-Komplexes (**9**) könnte zukünftig durch ein NMR-Experiment bei verschiedenen Temperaturen untersucht und mit dem von **2-*i*Pr** verglichen werden.

Schließlich wurden die Komplexe **2-*i*Pr**, **2-*t*Bu** und **6** in der COA/TBE-Transferdehydrierung getestet (Abschnitt 3.3.1). Es konnte jedoch kein Umsatz nachgewiesen werden, aufgrund thermischer Instabilität der untersuchten Systeme.

Im Gegensatz zur vorigen Reaktionsklasse zeigte der Komplex **2-*i*Pr** Reaktivität mit terminalen Alkinen (Abschnitt 3.3.2), welche unter 2,1-Insertion in die Iridium-Hydrido-Bindung Vinyl-Komplexe bildeten (Abbildung 46). Diese zeigten eine tendenzielle Stabilitätsabnahme in Bezug auf Extrusion des insertierten Alkins mit zunehmendem elektronenschiebendem Charakter des Alkin-Substituenten. Unter katalytischen Bedingungen konnte die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ zum (*Z*)-1,3-Enin bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Für terminale Alkine mit aliphatischem oder arylischem Rückgrat, wurde kein Umsatz zu den Kupplungsprodukten beobachtet. Eine Ausnahme stellt Phenylacetylen dar, für das bei 100 °C nach 24 h ein Umsatz von 60 % erhalten wurde. DFT-Berechnungen deuten auf einen Zusammenhang zwischen Bildungstendenz des Vinyl-Komplexes und beobachteter Alkin-Kupplung hin,

konnten jedoch nicht den partiellen Umsatz des Phenylacetyls erklären (Abbildung 49). Eine NMR-Reaktionsverfolgung stellte den Einfluss des Katalysators auf die Alkin-Kupplungsaktivität heraus (Abbildung 50), indem die Neutral-Komplexe **2-*i*Pr** und **9** die Kupplung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ schneller katalysierten, als der koordinativ abgesättigte Bis-Acetonitril-Komplex **7**. Tiefergehende Mechanistische Untersuchungen sind zukünftig notwendig, um den genauen Grund für die eingeschränkte Substrat-Bandbreite von **2-*i*Pr** aufzuklären.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einer Heißluftpistole im Feinvakuum (10^{-3} - 10^{-4} mbar) ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mit Einwegspritzen umgefüllt, die zuvor dreimal mit Argon gespült wurden.

Die verwendeten Lösungsmittel (Acetonitril, CH_2Cl_2 , Et_2O , *n*-Hexan, *n*-Pentan, THF, Toluol) wurden über den Chemikalienhandel erhalten und mit einem Säulensystem (engl. *solvent purification system*, SPS) nach GRUBBS (»Pure Solv MD-5«, Innovative Technology) aufgereinigt und in Schlenkkolben nach STRAUß mit Teflon-Hahn überführt und anschließend mit einer Kanüle auf aktivierte Molekularsiebe (3 Å, 0.3 nm, CARL ROTH) gegeben und unter Argon in konventionellen Schlenkkolben gelagert. Lösungsmittel, die nicht am SPS verfügbar waren (Benzol, *n*-Pentan), wurden nach entsprechenden Methoden aus der Literatur getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Eingesetzte Lösemittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
1-Butin-4-ol	Restbestand	-
1-Ethynyl-4-methylbenzol	Carbolution	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
1-Ethynyl-4-methoxybenzol	Carbolution	-
1-Ethynyl-4-(trifluoromethyl)benzol	Carbolution	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
1-Heptin	Restbestand	-

Substanz	Herkunft	Reinigung
1,3,5-Trimethoxybenzol	Sigma Aldrich	bei 110 °C (Ölbad) im Vakuum (10^{-3} mbar) sublimiert
1-Pentin	Merck	-
Acetonitril	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben (3 Å) gelagert
Benzol	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon gelagert über Molekularsieben (3 Å)
Benzol- d_6	Eurisotop	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Alfa Aesar	-
CH_2Cl_2	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben gelagert
CD_2Cl_2	Eurisotop	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
CDCl_3	Eurisotop	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
CD_3CN	Eurisotop	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
COA	Sigma Aldrich	über konz. H_2SO_4 für 2 h gerührt auf Molekularsiebe (3 Å) vakuumdestilliert
CoCp_2	Restbestand	-
Ethynylcyclohexan	Restbestand	-
Et_2O	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben (3 Å) gelagert
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	Sigma Aldrich	-
$[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$	Strem Chemicals	-
$[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$	synthetisiert ^[146]	-
$i\text{Pr}_2\text{PCl}$	Acros Organics	gelagert über Molekularsieben (3 Å)
KC_8	Strem	-
LiNMe_2	Restbestand	-
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	lokaler Handel	getrocknet über Molekularsieben (3 Å)
NEt_3	lokaler Handel	frisch destilliert und über Molekularsieben (3 Å) gelagert
<i>n</i> -Hexan	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben (3 Å) gelagert
<i>n</i> -Pentan	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon gelagert über Molekularsieben (3 Å)

Substanz	Herkunft	Reinigung
$t\text{Bu}_2\text{PCI}$	Thermo Scientific	gelagert über Molekularsieben (3 Å)
$t\text{BuPOCOP}^{t\text{Bu}}$	synthetisiert ^[39b]	-
$[(t\text{BuPOCOP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$	synthetisiert ^[39b]	-
SiPr_2	Restbestand	-
SMe_2	TCI	-
TBE	TCI	entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und über Molekularsieben (3 Å) unter Ar gelagert
THF	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben gelagert
THF- d_8	Eurisotop	getrocknet über Na destilliert und über Molekularsieben (4 Å) gelagert
TMSOTf	Alfa Aesar	-
Toluol	lokaler Handel	dem SPS entnommen und über Molekularsieben (3 Å) gelagert
Toluol- d_8	Eurisotop	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
Phenylacetylen	Carbolution	getrocknet über Molekularsieben (3 Å), dreifach entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) und in der Glovebox gelagert
Ph_2PCI	TCI	gelagert über Molekularsieben (3 Å)
Pyridin	lokaler Handel	über KOH destilliert über Molekularsieben gelagert (3 Å)

5.2 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden auf BRUKER-Spektrometern des Typs Fourier300 und AVANCE 400 oder auf einem MAGRITEK-Niedrigfeld-Spektrometer des Typs »Spinsolve benchtop« (80 MHz) aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (^{13}C : CD_3CN $\delta_{\text{Ref}} = 1.32$ ppm, CD_2Cl_2 $\delta_{\text{Ref}} = 53.8$ ppm, CDCl_3 $\delta_{\text{Ref}} = 77.2$ ppm, C_6D_6 $\delta_{\text{Ref}} = 128.1$ ppm, Toluol- d_8 $\delta_{\text{Ref}} = 20.4$ ppm) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösungsmitteln referenziert (^1H : CHD_2CN $\delta_{\text{Ref}} = 1.94$ ppm, CHDCl_2 $\delta_{\text{Ref}} = 5.32$ ppm, CHCl_3 $\delta_{\text{Ref}} = 7.26$ ppm, C_6HD_5 $\delta_{\text{Ref}} = 7.16$ ppm, THF- d_7 $\delta_{\text{Ref},1} = 1.72$ ppm, $\delta_{\text{Ref},2} = 3.58$ ppm, Toluol- d_8 $\delta_{\text{Ref},1} = 2.09$, $\delta_{\text{Ref},1} = 6.98$ ppm, $\delta_{\text{Ref},2} = 7.00$ ppm, $\delta_{\text{Ref},3} = 7.09$ ppm) oder extern kalibriert (^{31}P : 85 % H_3PO_4 $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm; ^{19}F : CFCl_3 $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm). Alle Messungen

wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. NMR-Signale wurden anhand experimenteller Daten (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Integrale) zugeordnet.

IR-Spektren wurden von kristallinen Proben unter anaeroben Bedingungen bei Raumtemperatur gemessen. Dazu wurde ein Bruker Alpha-II-FT-IR-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet.

Elementaranalysen wurden mithilfe eines Leco TruSpec Micro CHNS-Analysators erhalten. V₂O₅ wurde bei einigen Messungen der Ir-Komplexe als Modifier zur Probe gegeben, um eine mögliche Carbid-Bildung zu verhindern.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mithilfe eines Schmelzpunktmessgeräts der Marke Mettler-Toledo MP 70 Melt bei einer Heizrate von 10 °C/min ermittelt. Die Klärpunkte wurden mit angegeben.

Massenspektren wurden mit einem Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer (CI, *iso*-Butan als Reaktandgas) unter Verwendung kristalliner Proben oder mit einem Waters Q-TOF Ultima ESI aufgenommen.

5.3 Strukturaufklärung

Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) bei erniedrigter Temperatur auf der Stickstoffrinne selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 110(2) K oder 150(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Kappa Apex-II Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α- ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[163] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren gegen F^2 (SHELXL-2014)^[164] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS oder TWINABS/Bruker).^[165] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt.

In den Verbindungen **2-*t*Bu** und **3-Ph** wurden Beiträge der Solvent-Moleküle aus dem Datensatz mit Hilfe von PLATON/SQUEEZE^[166] entfernt. Die Struktur von **3-*i*Pr** wurde als Zweikomponenten-Zwilling verfeinert. DIAMOND (Crystal Impact GbR) wurde zur Darstellung der Kristallstrukturen verwendet.

Tabelle 9: Kristallographische Daten der Verbindungen.

Verbindung	2-<i>i</i>Pr·CH₂Cl₂	2-<i>t</i>Bu	3-<i>i</i>Pr
Chem. Formel	C ₃₇ H ₆₆ Cl ₄ P ₄ S ₄ Ir ₂ ·CH ₂ Cl ₂	C ₂₂ H ₃₉ ClIrP ₂ S ₂	C ₂₃ H ₃₇ ClIrNP ₂ S ₂
Molmasse [g/mol]	687.12	657.24	681.24
Farbe	farblos	rot	gelb
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.2654(10)	16.9551(9)	10.6393(6)
<i>b</i> [Å]	12.1056(14)	7.9802(4)	14.5060(8)
<i>c</i> [Å]	13.1927(15)	21.5807(11)	17.4341(10)
α [°]	114.974(4)	90	90
β [°]	106.744(4)	94.181(2)	96.740(3)
γ [°]	96.813(4)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1234.3(2)	2912.2(3)	2672.1(3)
<i>Z</i>	1	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.849	1.499	1.693
μ [mm ⁻¹]	6.037	4.936	5.384
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	46559	105824	5844
Unabhängige Reflexe	4859	9007	5844
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4753	7799	5754
<i>R</i> _{int}	0.0236	0.0386	-
<i>F</i> (000)	676	1308	1352
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0136	0.0226	0.0339
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0342	0.0561	0.0840
GooF	1.101	1.028	1.128
Anzahl Parameter	256	402	284
Labcode	ax2209abs_a	ax2024abs_sq	ax2133twinfertig

Tabelle 9: Fortsetzung.

Verbindung	3-Ph	4	8
Chem. Formel	C ₃₅ H ₂₉ ClIrNP ₂ S ₂	C ₄₂ H ₃₅ ClIrP ₃ S ₃ · 0.5 C ₆ H ₆	C ₄₆ H ₇₄ F ₆ Ir ₂ N ₄ P ₄ O ₆ S ₆ C ₆ H ₆
Molmasse [g/mol]	817.30	995.49	1749.94
Farbe	gelb	rot	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> [Å]	9.5040(10)	10.3443(3)	10.3395(11)
<i>b</i> [Å]	16.0049(18)	12.5535(4)	18.2043(19)
<i>c</i> [Å]	21.892(2)	15.6148(4)	19.818(2)
α [°]	90	79.549(2)	65.228(2)
β [°]	99.492(3)	86.0080(10)	80.138(3)
γ [°]	90	82.805(2)	83.419(3)
<i>V</i> [Å ³]	3284.4(6)	1976.07(10)	3333.0(6)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.653	1.673	1.588
μ [mm ⁻¹]	4.397	10.046	4.332
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)	110(2)
Gemessene Reflexe	93158	36859	99377
Unabhängige Reflexe	7552	6990	14540
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6203	6398	11367
<i>R</i> _{int}	0.0828	0.0443	0.0522
<i>F</i> (000)	1608	990	1580
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0318	0.0251	0.0356
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0693	0.0609	0.0952
GooF	1.089	1.025	1.016
Anzahl Parameter	383	489	682
Labcode	ax2195abs_sqfertig	ax2072absfertig	Ax2529abs_sqfertig

Tabelle 9: Fortsetzung.

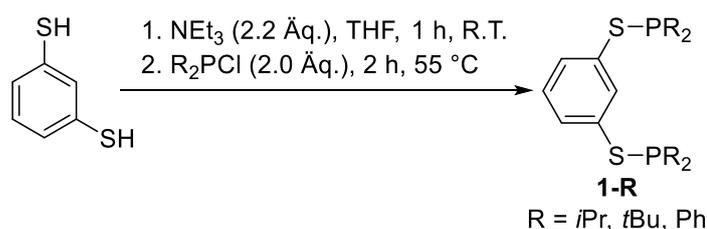
Verbindung	9	10-Ph	10-(4-Me-C₆H₄)
Chem. Formel	C ₃₈ H ₆₄ F ₆ Ir ₂ O ₆ P ₄ S ₆	C ₂₆ H ₃₈ ClIrP ₂ S ₂	C ₂₇ H ₄₀ ClIrP ₂ S ₂
Molmasse [g/mol]	1431.53	740.27	718.30
Farbe	farblos	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	11.2685(8)	9.5275(11)	9.4755(7)
<i>b</i> [Å]	20.8105(15)	17.879(2)	27.503(2)
<i>c</i> [Å]	11.5183(8)	17.085(2)	11.2329(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.416(3)	101.423(2)	98.293(4)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2514.6(3)	2852.6(6)	2896.8(4)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.891	1.640	1.647
μ [mm ⁻¹]	14.190	5.046	12.261
<i>T</i> [K]	110(2)	150(2)	110(2)
Gemessene Reflexe	17641	45043	19592
Unabhängige Reflexe	4131	5589	4718
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3656	4612	3560
<i>R</i> _{int}	0.0470	0.0619	0.0862
<i>F</i> (000)	1408	1400	1432
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0508	0.0328	0.0659
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1297	0.0799	0.1875
GooF	1.038	1.117	1.138
Anzahl Parameter	271	308	307
Labcode	ax2445abso	ax2364absfertig	ax2468absfertig

Tabelle 9: Fortsetzung.

Verbindung	10-(4-CF₃-C₆H₄)
Chem. Formel	C ₂₇ H ₃₇ ClF ₃ IrP ₂ S ₂
Molmasse [g/mol]	772.27
Farbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.0486(6)
<i>b</i> [Å]	12.7545(8)
<i>c</i> [Å]	14.4147(9)
α [°]	71.519(2)
β [°]	81.685(2)
γ [°]	72.771(2)
<i>V</i> [Å ³]	1504.65(17)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.705
μ [mm ⁻¹]	4.805
<i>T</i> [K]	150(2)
Gemessene Reflexe	53599
Unabhängige Reflexe	5931
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5520
<i>R</i> _{int}	0.0365
<i>F</i> (000)	764
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.0202
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0478
GooF	1.037
Anzahl Parameter	342
Labcode	Ax2490abs2fertig

5.4 Darstellung der Verbindungen

5.4.1 Generelle Synthesevorschrift der Bis(thiophosphinit)-Pincer-Liganden (**1-R**)

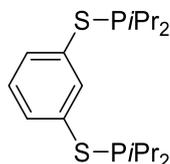


Die Ligand-Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift aus der Literatur durchgeführt.^[4a]

In einen 100-mL-Dreihalskolben mit DIMROTH-Kühler, Überdruckventil, Hahnansatz und Rührfisch wurde THF (40 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Danach wurde 1,3-Dimercaptobenzol (1.0 Äq.) über eine Spritze zum Lösungsmittel gegeben. Zur Reaktionslösung wurde im Anschluss NEt_3 (2.2 Äq.) gegeben und die resultierende farblose Reaktionslösung für ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 60 min wurde das entsprechende Chlorphosphan R_2PCI (2.0 Äq.) zur Reaktionsmischung gegeben, aus der unmittelbar nach der Zugabe ein weißer Feststoff ausfiel. *Anmerkung: Im Falle einer Blockierung des Magnetrührers durch die Salz-fällung konnte durch Verdünnung der Aufschlämmung mit THF (5-10 mL) eine gute Durchmischung derselben erreicht werden.* Die heterogene Mischung wurde für 2 h bei 55 °C (Ölbad) gerührt. Darauffolgend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (1×10^{-3} mbar) entfernt und der farblose Rückstand für ca. 10 min bei Raumtemperatur im Vakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet. Der farblose Feststoff wurde nach der Trocknung mit *n*-Hexan gewaschen (3×10 mL) und der farblose Überstand jeweils mittels Kanülenfiltration abgetrennt. Der verbliebene farblose Feststoff wurde verworfen. Vom klaren, farblosen *n*-Hexan-Filtrat wurde das Lösungsmittel vollständig bei Raumtemperatur im Vakuum (1×10^{-3} mbar) entfernt und die erhaltene mittel bis stark viskose, farblose Flüssigkeit im Vakuum (1×10^{-3} mbar) bei 40 °C (Wasserbad) für 30 min im Vakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen, farblosen Öle (R = *i*Pr, Ph) verfestigten sich teilweise spontan (R = *t*Bu). Sie wiesen eine

ausreichend analytische Reinheit auf und konnten ohne weitere Aufreinigung für nachfolgenden Synthesen verwendet werden.

5.4.1.1 Synthese von $i\text{PrPSCSP}^{i\text{Pr}}$ (**1-*i*Pr**)



Der generellen Vorschrift folgend (siehe. Abschnitt 5.4.1) wurde 1,3-Dimercaptobenzol (572 mg, 4.02 mmol) in THF gelöst. Danach wurde NEt_3 (904 mg, 1.24 mL, 8.93 mmol) zur THF-Lösung gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ (1.28 g, 8.36 mmol, 1.33 mL) zur selbigen gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 2 h bei 55 °C (Ölbad) gerührt.

Gesamtausbeute: 1.40 g (3.74 mmol, 93 %).

Schmp. Nicht bestimmt. **EA** ber. (gef.) in %: C 57.73 (57.50), H 8.61 (8.46), S 17.12 (17.27).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298.5 K): δ = 1.03 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.15$ Hz; 12 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.83 (dsept, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 7.39 (m, 2 H, ArH_{meta}), 8.11 (m, 1 H, ArH_{ipso}) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6 , 75 MHz, 298.8 K): δ = 18.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 21.6$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 129.1 (s, arom. C), 129.3 (s, arom. C), 134.3 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz, arom. C), 138.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.5$ Hz., arom. C) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C_6D_6 , 122 MHz, 298.5 K): δ = 65.8 (s) ppm. **MS** (HR-EI, 70 eV, rel. Int. > 10 %) m/z ber. (gef.): 374.14152 (374.14156).

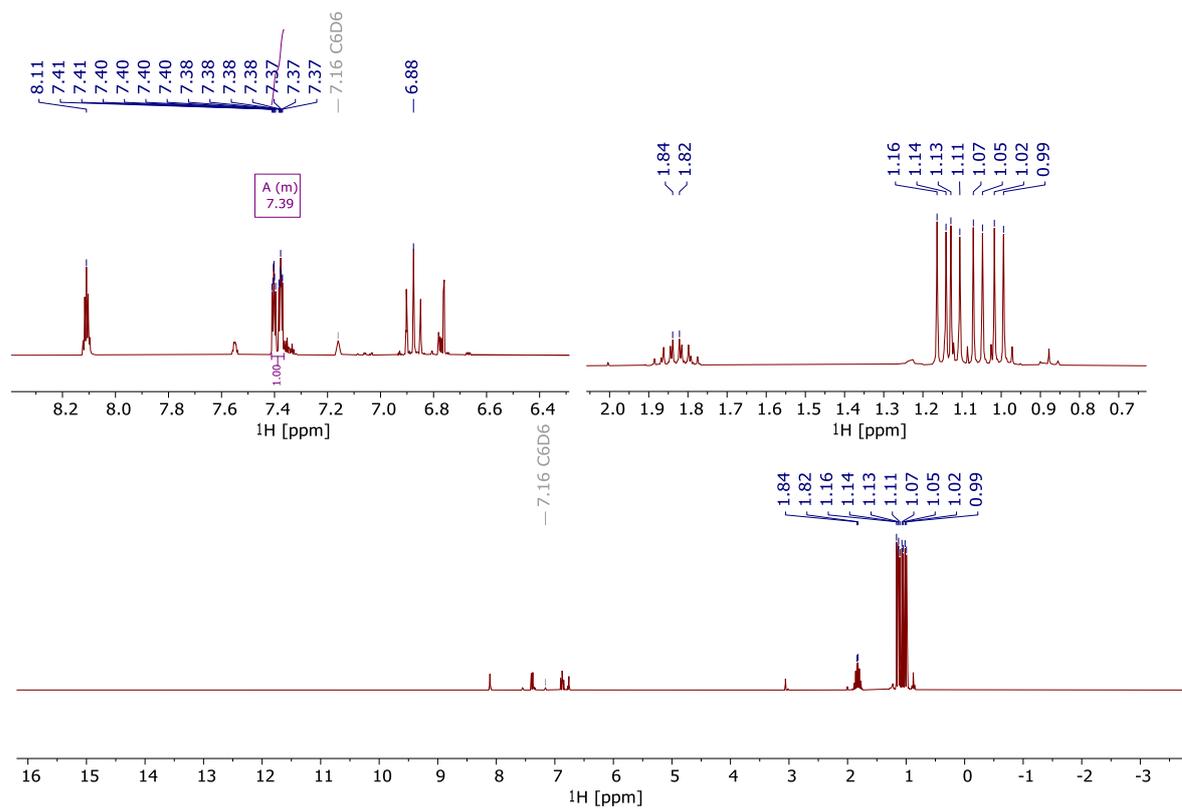


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1- $i\text{Pr}$**).

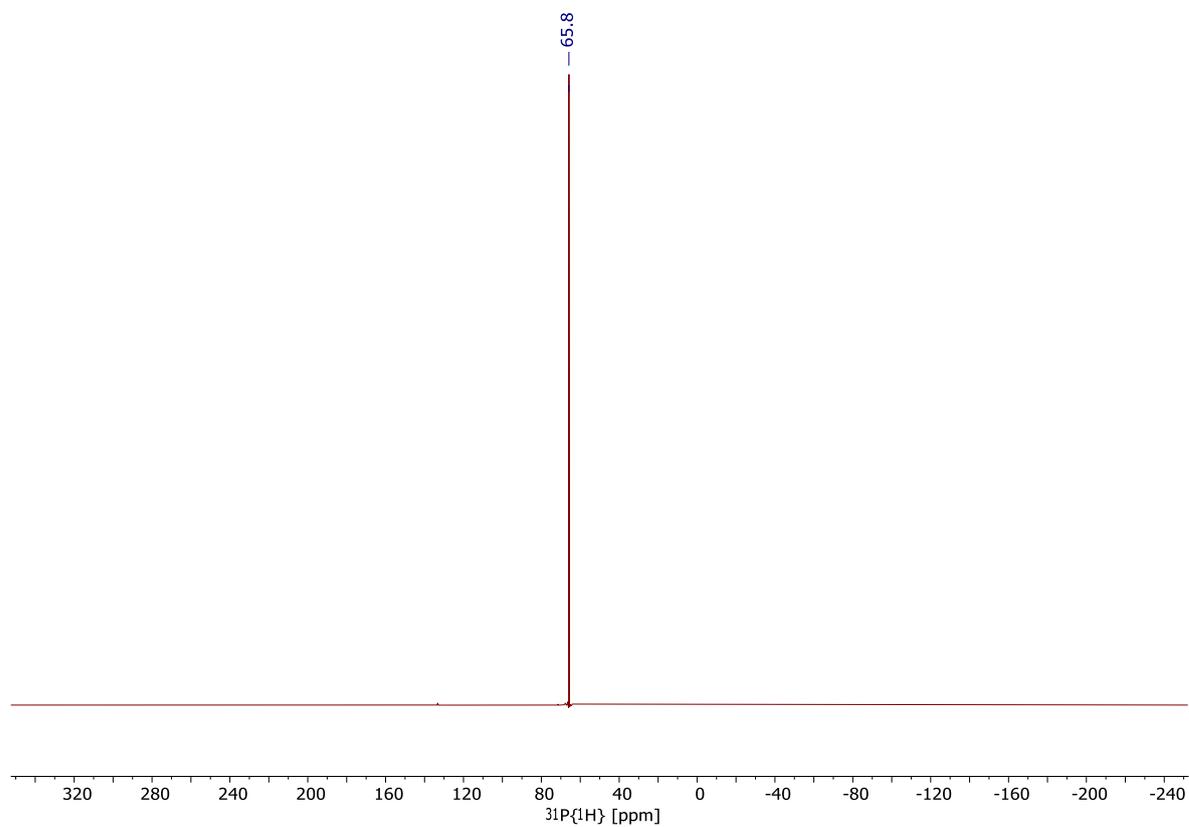


Abbildung 53: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1- $i\text{Pr}$**).

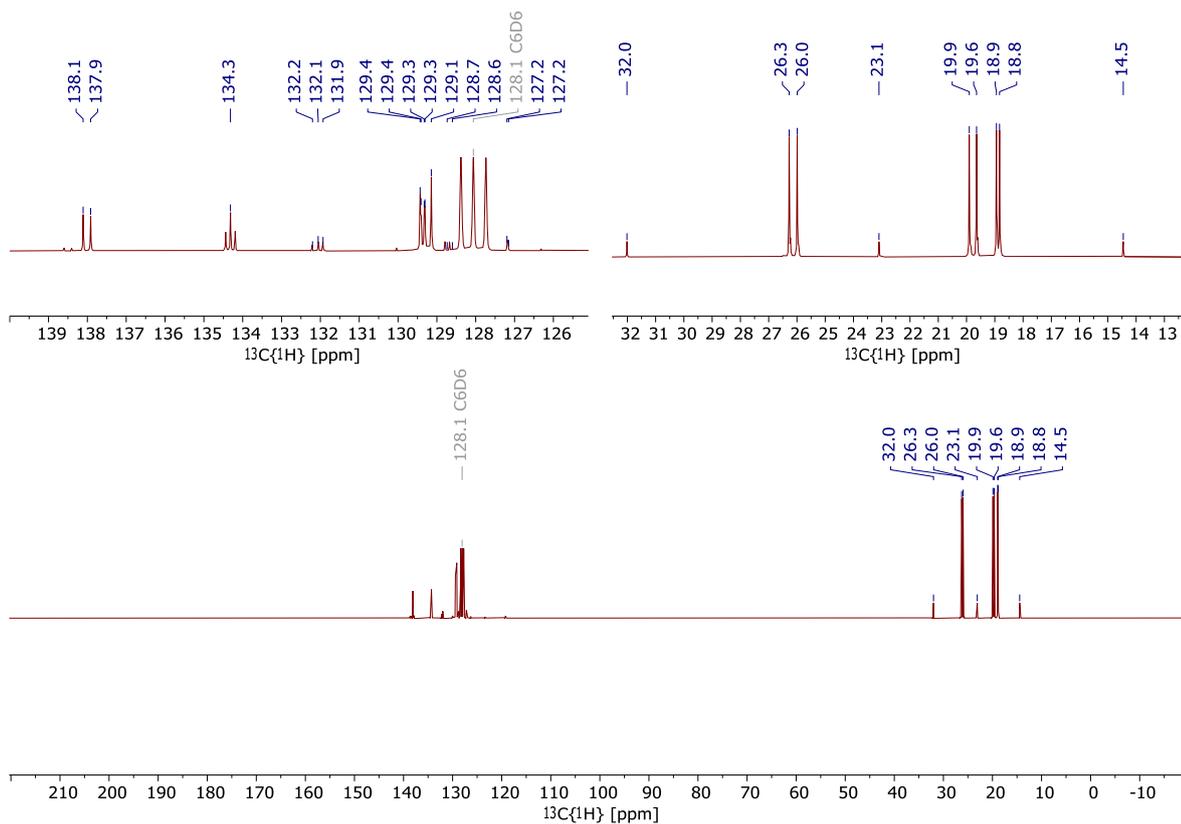


Abbildung 54: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 75 MHz, 298 K) von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1- $i\text{Pr}$**).

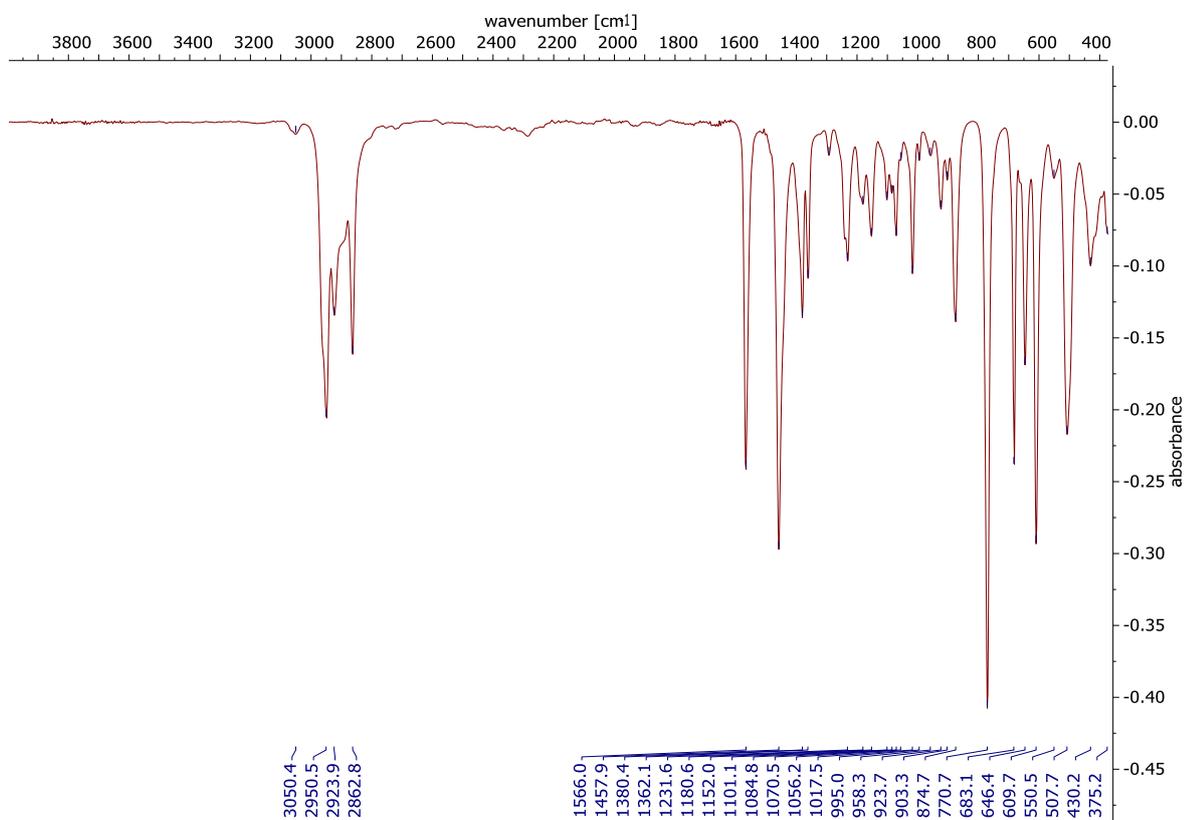
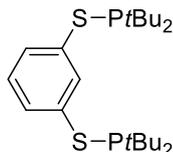


Abbildung 55: IR-Spektrum von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1- $i\text{Pr}$**).

5.4.1.2 Synthese von $t\text{BuPSCSP}t\text{Bu}$ (**1- $t\text{Bu}$**)



Der generellen Vorschrift folgend (siehe. Abschnitt 5.4.1) wurde 1,3-Dimercaptobenzol (680 mg, 4.78 mmol) in THF gelöst. Danach wurde NEt_3 (1.21 g, 1.66 mL, 12.0 mmol) zur THF-Lösung gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (1.73 g, 1.82 mL, 9.58 mmol) zur selbigen gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 2 h bei 55 °C (Ölbad) gerührt.

Gesamtausbeute: 1.94 g (4.51 mmol, 94 %).

Schmp. 84.0 – 86.7 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 61.36 (61.67), H 9.36 (9.25), S 14.89 (14.59). **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ = 1.22 (d, $J_{\text{P-H}}$ = 11.9 Hz, 36 H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 6.91 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.8 Hz, 1 H, ArH_{para}), 7.49 (m, 2 H, ArH_{meta}), 8.30 (m, 1 H, ArH_{ipso}) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K): δ = 82.9 (s) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6 , 75 MHz, 298.8 K): δ = 29.8 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 15.4 Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 30.9 Hz $\text{PCH}(\text{CH}_3)_3$), 128.8 (dd, arom. C), 129.2 (s, arom. C), 133.6 (t, $J_{\text{P-C}}$ = 9.6 Hz, arom. C), 138.9 (d, $J_{\text{P-C}}$ = 15.8 Hz, arom. C) ppm. **MS** (HR-EI, 70 eV, rel. Int. > 10 %) m/z ber. (gef.): 430.20412 (430.20421).

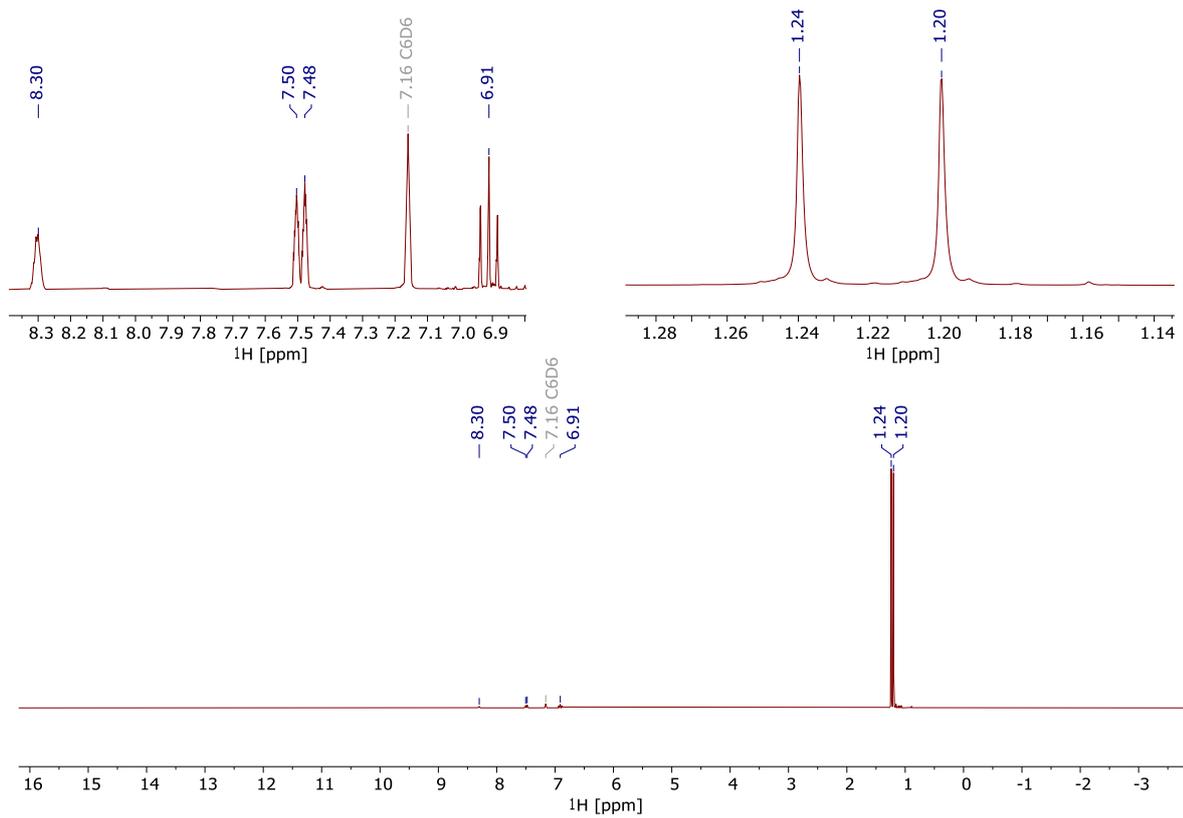


Abbildung 56: ^1H -NMR-spektrum ($\text{Benzol-}d_6$, 300 MHz, 298 K) von $t\text{BuPSCSP}^{t\text{Bu}}$ (**1-tBu**).

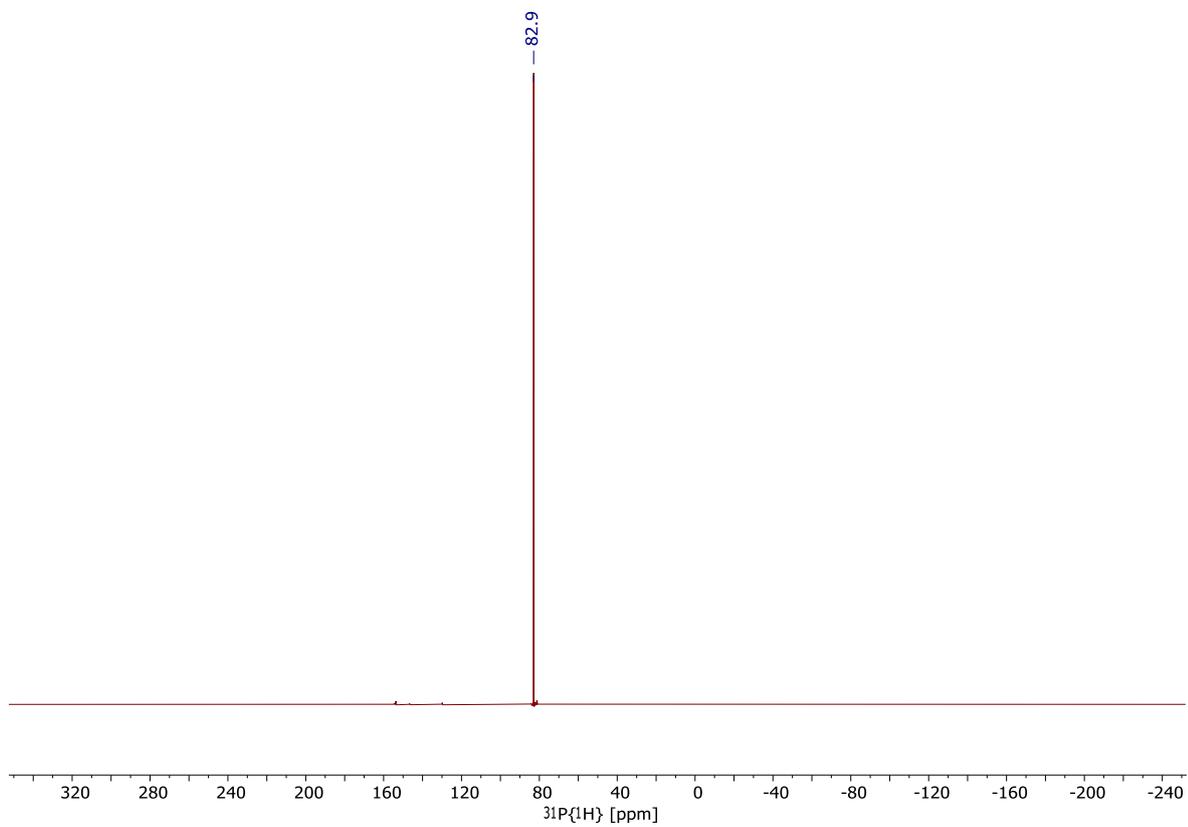


Abbildung 57: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{Benzol-}d_6$, 122 MHz, 298 K) von $t\text{BuPSCSP}^{t\text{Bu}}$ (**1-tBu**).

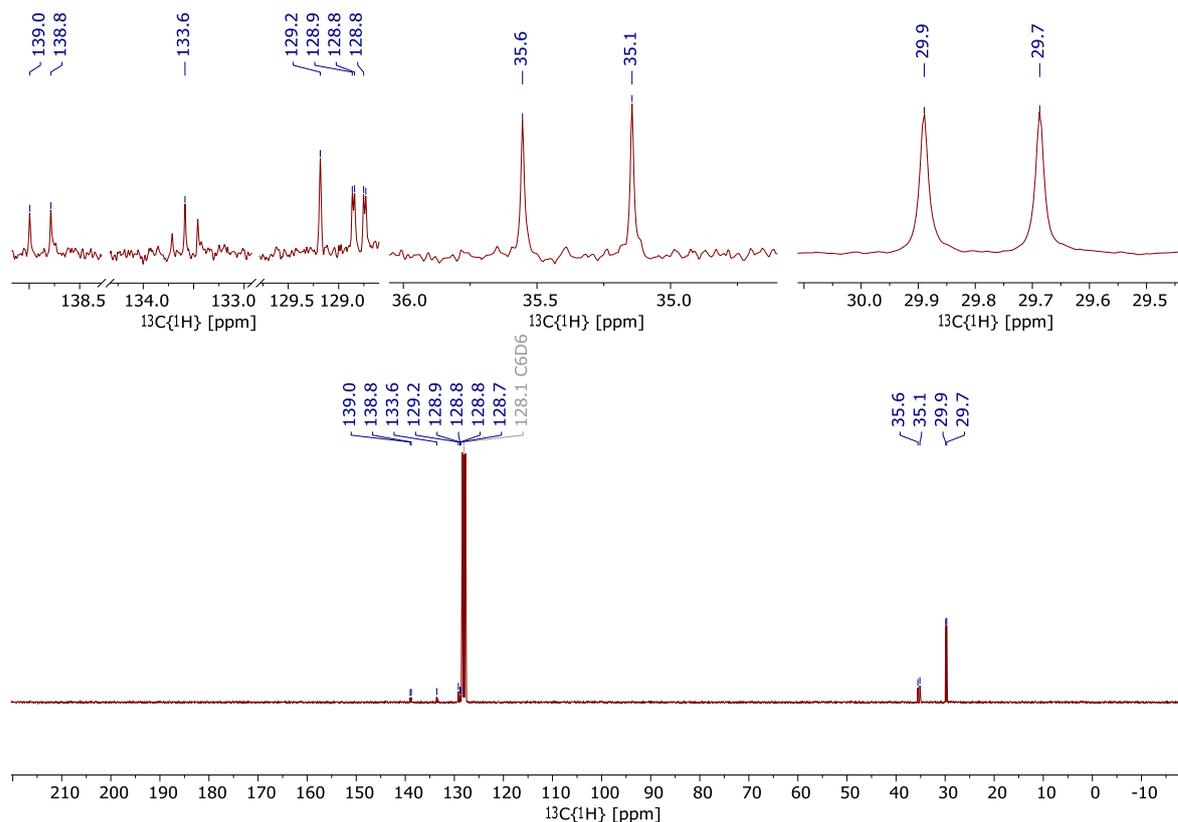
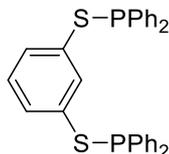


Abbildung 58: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 75 MHz, 298 K) von $^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu}$ (**1-tBu**).

5.4.1.3 Synthese von $^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}}$ (**1-Ph**)



Der generellen Vorschrift folgend (siehe. Abschnitt 5.4.1) wurde 1,3-Dimercaptobenzol (375 mg, 2.64 mmol) in THF gelöst. Danach wurde NEt_3 (0.96 g, 1.31 mL, 9.45 mmol) zur THF-Lösung gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde Ph_2PCl (1.16 g, 0.94 mL, 5.28 mmol) zur selbigen gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 2 h bei 55 °C (Ölbad) gerührt. Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[4a]

Gesamtausbeute: 1.28 g (2.51 mmol, 95 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ = 6.71 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.85$, 1 H, ArH_{para}), 6.99 – 7.02 (m, 4 H, $\text{PCC}(p\text{-H})$), 7.02 – 7.07 (m, 8 H, $\text{PCC}(m\text{-H})$), 7.31 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.87$ Hz, 2 H, ArH_{meta}), 7.54 – 7.60 (m, 8 H, $\text{PCC}(o\text{-H})$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K): δ = 32.2 (s) ppm.

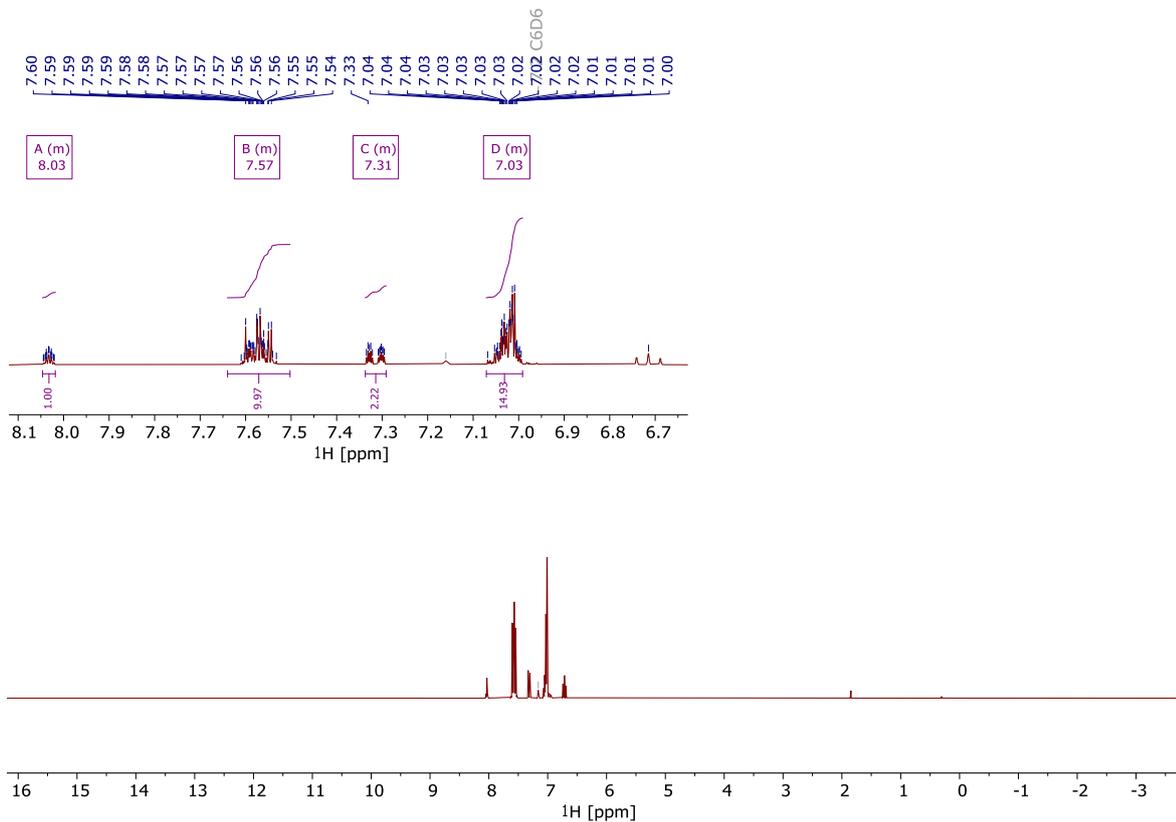


Abbildung 59: ¹H-NMR-Spektrum (Benzol-d₆, 300 MHz, 298 K) von PhPSCSPPh (1-Ph).

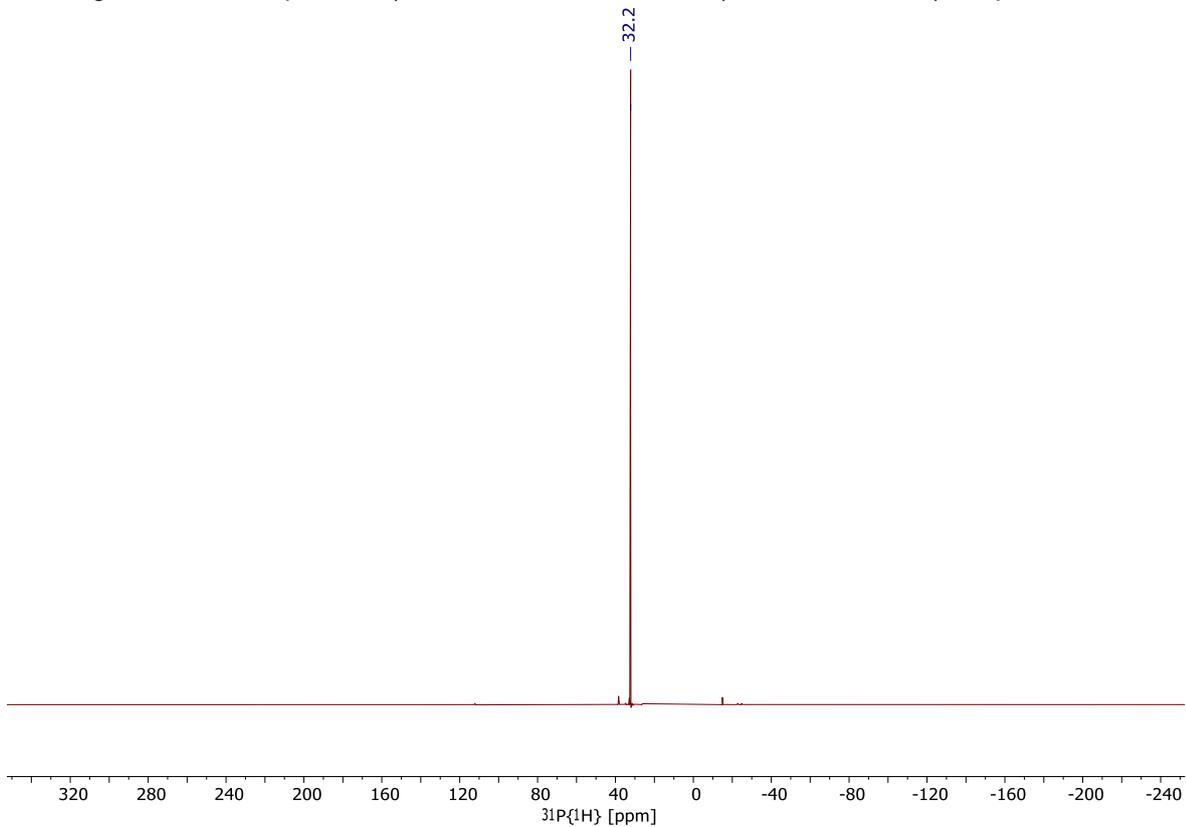
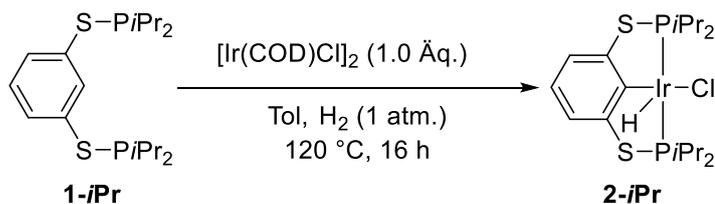


Abbildung 60: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Benzol-d₆, 122 MHz, 298 K) von PhPSCSPPh (1-Ph).

5.4.2 Synthese von $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**)



Der Ligand **2-*i*Pr** (315 mg, 0.84 mmol) und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (282 mg, 0.42 mmol) wurden in einem 50-mL-Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox gebracht und die Ausgangsstoffe wurden in Toluol (10 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Die rotorange Lösung wurde entgast (3 x *freeze-pump-thaw*) und die Argonatmosphäre gegen H_2 bei Raumtemperatur ausgetauscht. Danach wurde die Reaktionslösung bei 120 °C (Ölbad) für 19 h gerührt. Nach ca. 5 min bei 120 °C (Ölbad) trat eine Farbintensivierung von rotorange zu dunkelrot ein. Der Kolben wurde am nächsten Tag unter Verbindung zum Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum (1×10^{-3} mbar) entfernt. Der rötliche Rückstand wurde für 1 h im Vakuum (1×10^{-3} mbar) bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet und anschließend in DCM (8 mL) gelöst. Die rote Lösung wurde filtriert und der schwarze unlösliche Rückstand wurde verworfen. Das rote, klare Filtrat wurde vollständig entgast (3 x *freeze-pump-thaw*) und bei 45 °C (Wasserbad) unter vermindertem Druck (1×10^{-3} mbar) bis zur einsetzenden Kristallisation eingeengt und über Nacht bei -40 °C (Gefrierschrank) gelagert. Am drauffolgenden Tag konnten rotorange Kristalle isoliert werden. Aus der Mutterlauge konnte eine zweite Kristallfraktion auf diese Weise gewonnen werden. Gesamtausbeute: 218 mg (0.36 mmol, 39 %).

Schmp. 191 °C (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 35.90 (35.63), H 5.36 (5.58), S 10.65 (10.59). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = -37.51$ (bs, 1 H, Ir-H), 1.21 – 1.43 (m, 24 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.59 (bsept, 2 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.04 (bsept, 2 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.67 (bt, $J_{\text{H-H}} = 7.64$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 7.02 (bd, $J_{\text{H-H}} = 7.72$ Hz, 2 H, ArH_{meta}) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K): $\delta = 88.5$ (s) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 297 K): 17.7 (bs), 18.7 (bs), 19.1 (s), 27.7 (bs), 29.0 (bs), 119.7 (bs), 123.9 (bs). * **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2265.2$ (Ir-H). **MS** (CI pos., *iso*-Butan) m/z (%): 568 $[\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{IrP}_2\text{S}_2+\text{H}]^+$, 603 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 658 $[\text{M}+\text{iso-Butan}]^+$.

* Sehr breite Signale aufgrund von Gleichgewicht zwischen Dimer-Spezies und Monomer von **2-*i*Pr**.

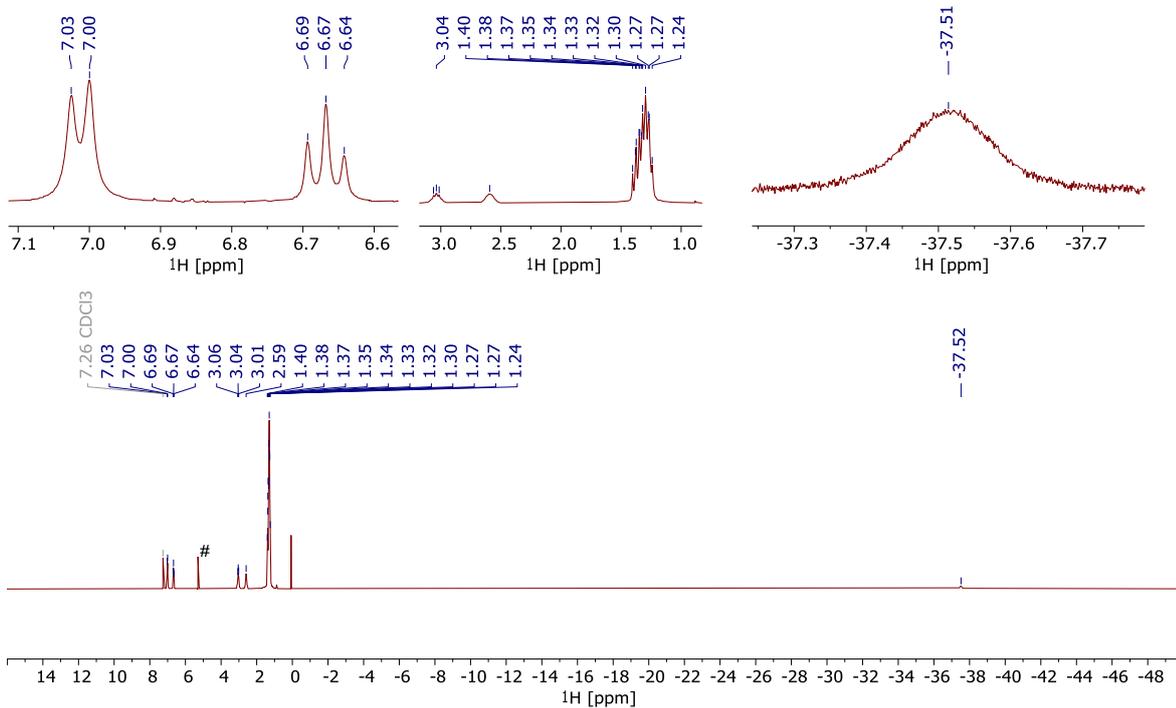


Abbildung 61: ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ **2-*i*Pr**. Dichlormethan-Signal (aus Kristallgitter) mit Raute (#) markiert.

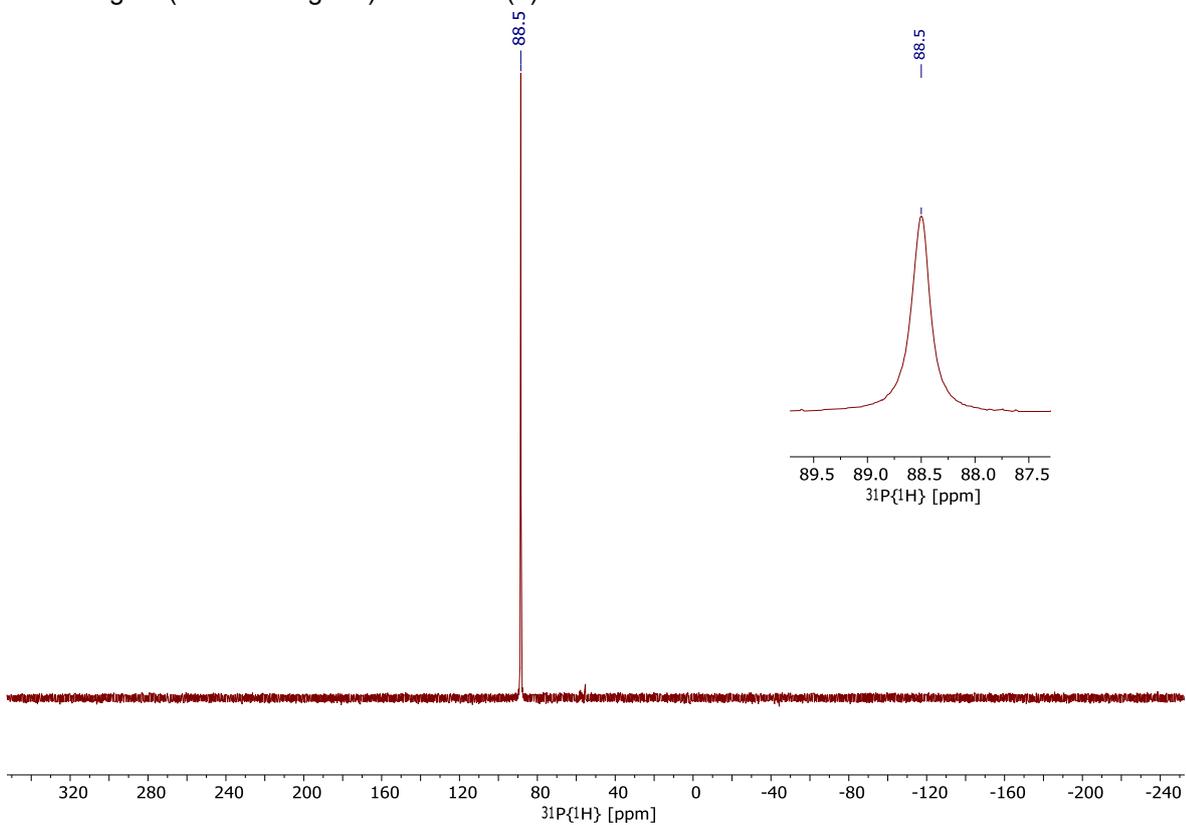


Abbildung 62: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ **2-*i*Pr**.

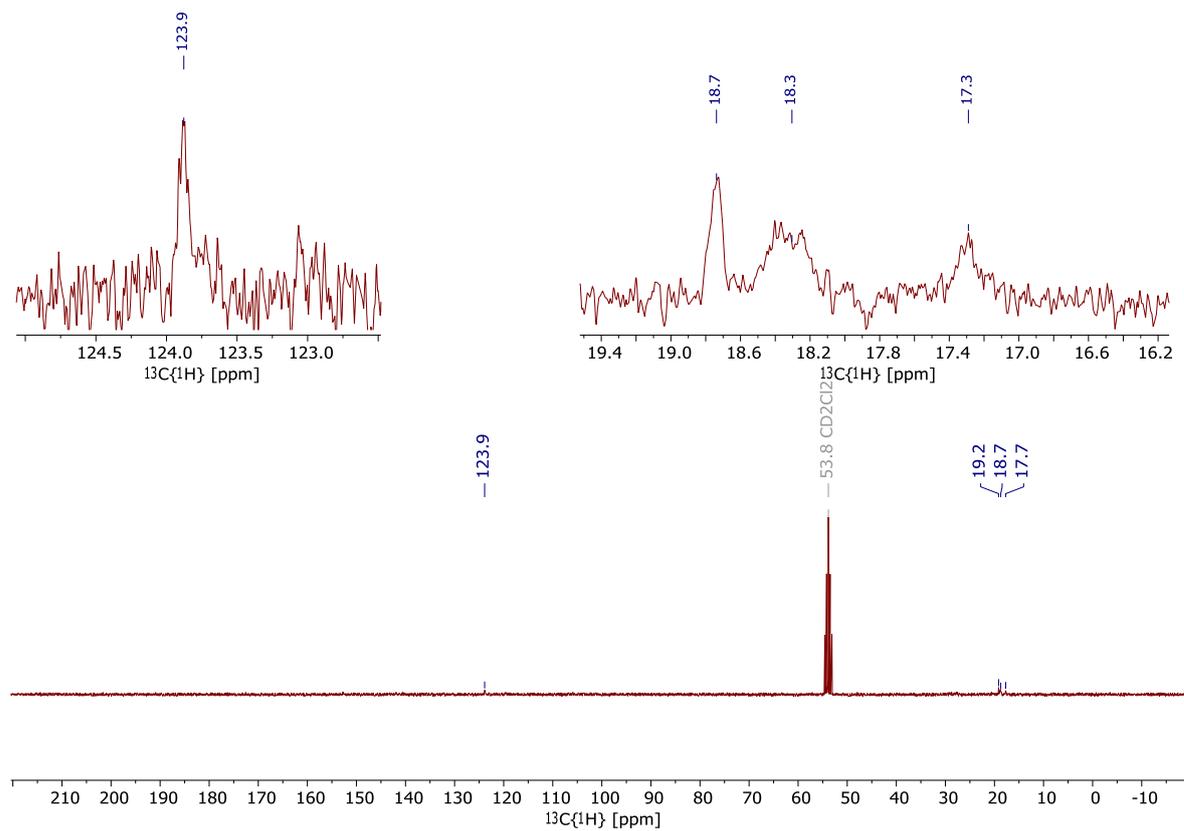


Abbildung 63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K) von $[(^i\text{Pr})\text{PSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ **2-*iPr***.

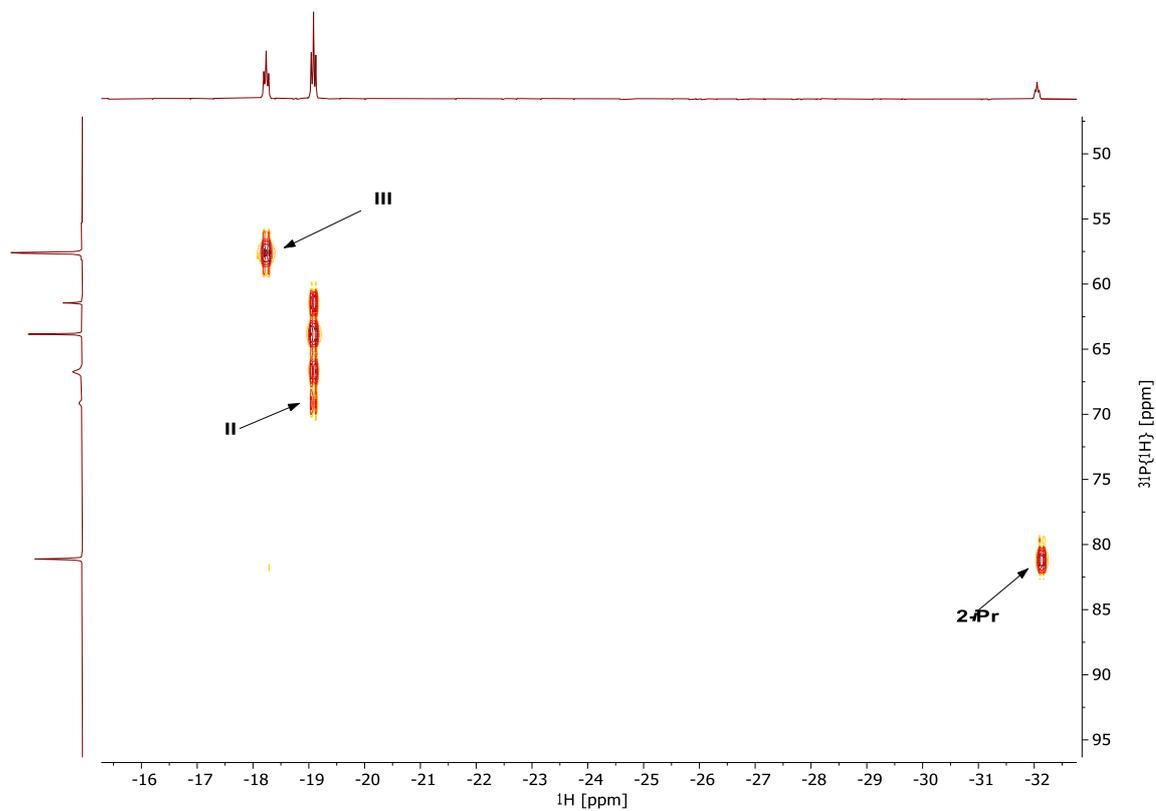


Abbildung 64: $^1\text{H},^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 220 K) von $[(^i\text{Pr})\text{PSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*iPr***).

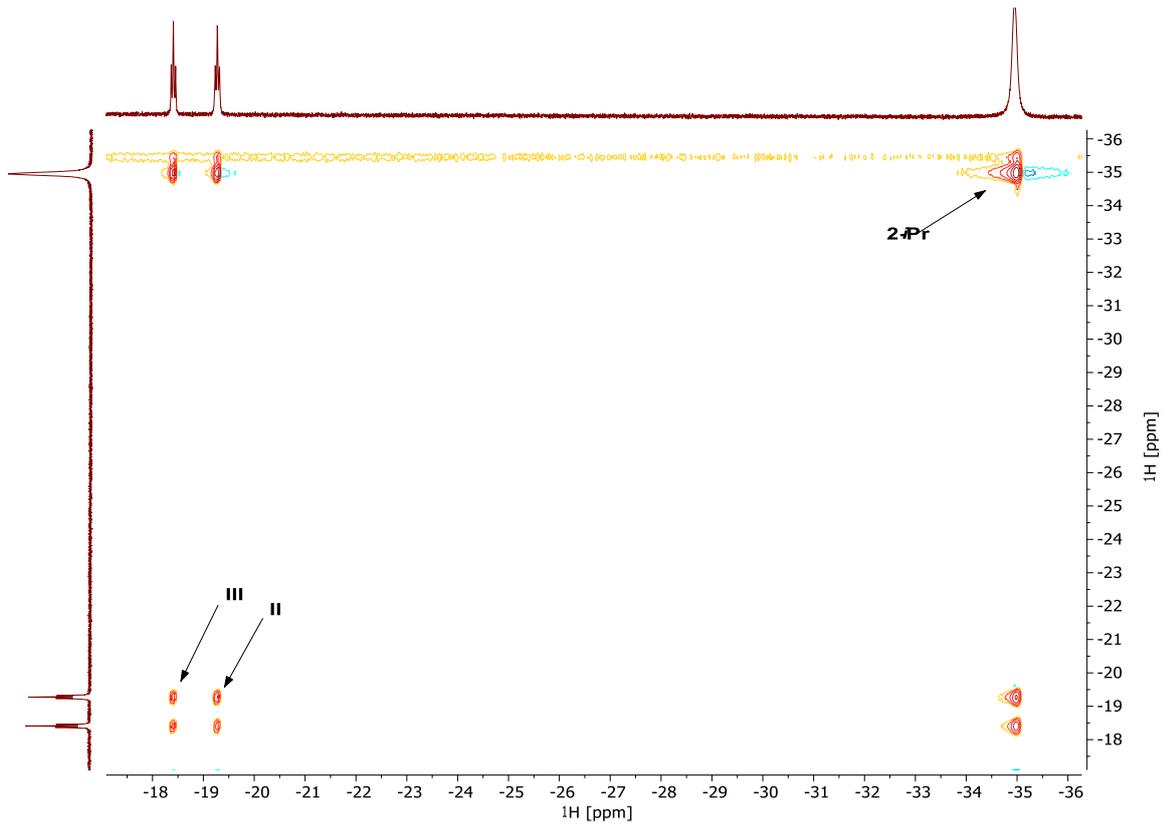


Abbildung 65: ^1H -NOESY-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 265 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*iPr***).

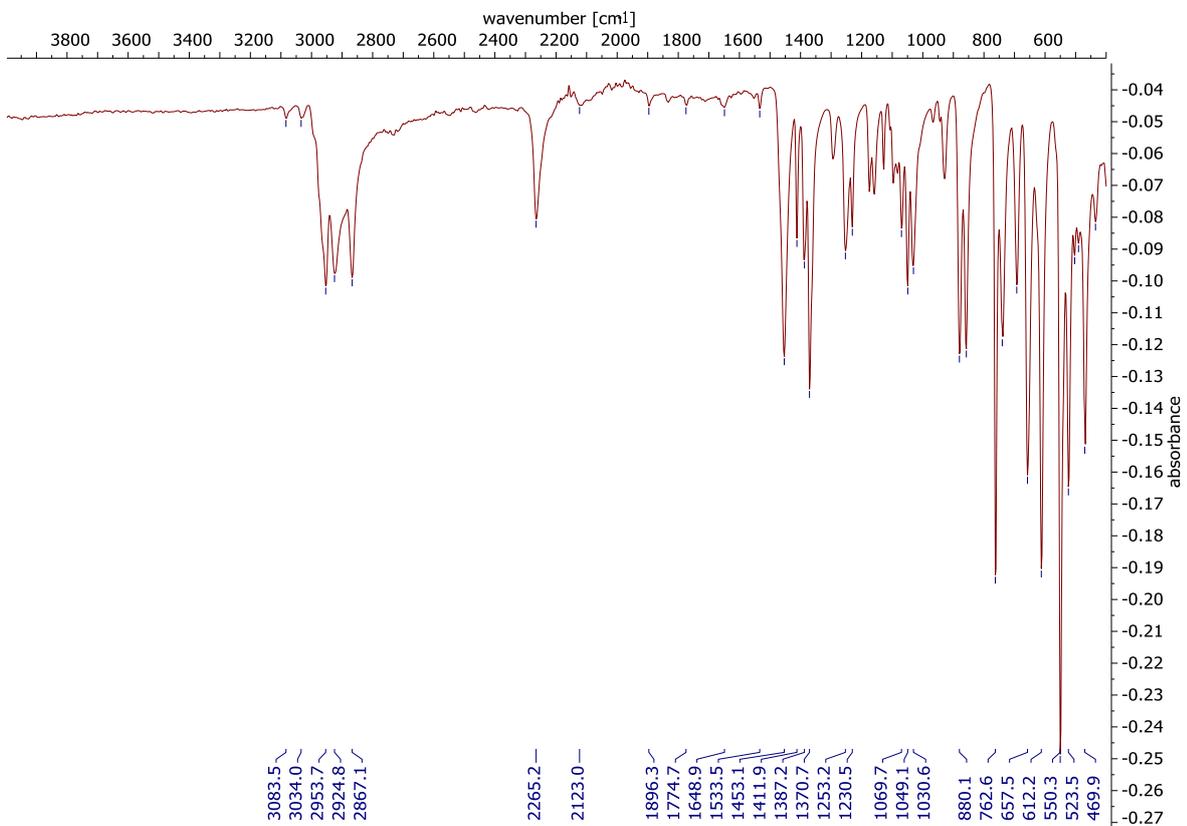
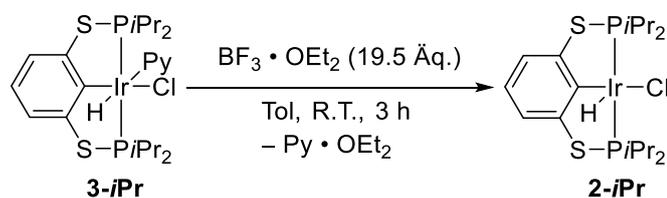


Abbildung 66: IR-Spektrum von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2-*iPr***).

5.4.3 Synthese von $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*iPr***) aus $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-*iPr***)



Komplex **3-*iPr*** (16.9 mg, 0.02 mmol) wurde in der Glovebox in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Der Ausgangsstoff wurde au\u00dferhalb der Glovebox in Toluol (6 mL) aufgel\u00f6st. Zu der entstandenen klaren, gelben L\u00f6sung wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im \u00dcberschuss (55.7 mg, 0.39 mmol, 19.5 \u00c5q.) gegeben, was einen sofortigen Farbwechsel von gelb nach rot zur Folge hatte. Anschließend wurde die Reaktionsl\u00f6sung f\u00fcr 3 h bei Raumtemperatur ger\u00fchrt. Danach wurde das L\u00f6sungsmittel vollst\u00e4ndig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 44 °C (Wasserbad) entfernt und der so erhaltene schmutzig wei\u00dfe Feststoff mit 2 x 3 mL DCM gewaschen und \u00fcber eine Kan\u00fclenfritte separiert. Das gesammelte rote, klare DCM-Filtrat wurde im Vakuum (10^{-3} mbar) aufkonzentriert und bei -40 °C \u00fcber Nacht im Gefrierschrank gelagert. Hierdurch bildete sich ein mikrokristalliner Feststoff, von dem der verbliebene fl\u00fcssige roter \u00dcberstand mittels Kan\u00fclenfiltration abgetrennt und verworfen wurde. Der mikrokristalline Feststoff konnte eindeutig als der bereits bekannte Komplex **2-*iPr*** identifiziert werden (siehe Abbildung 67).

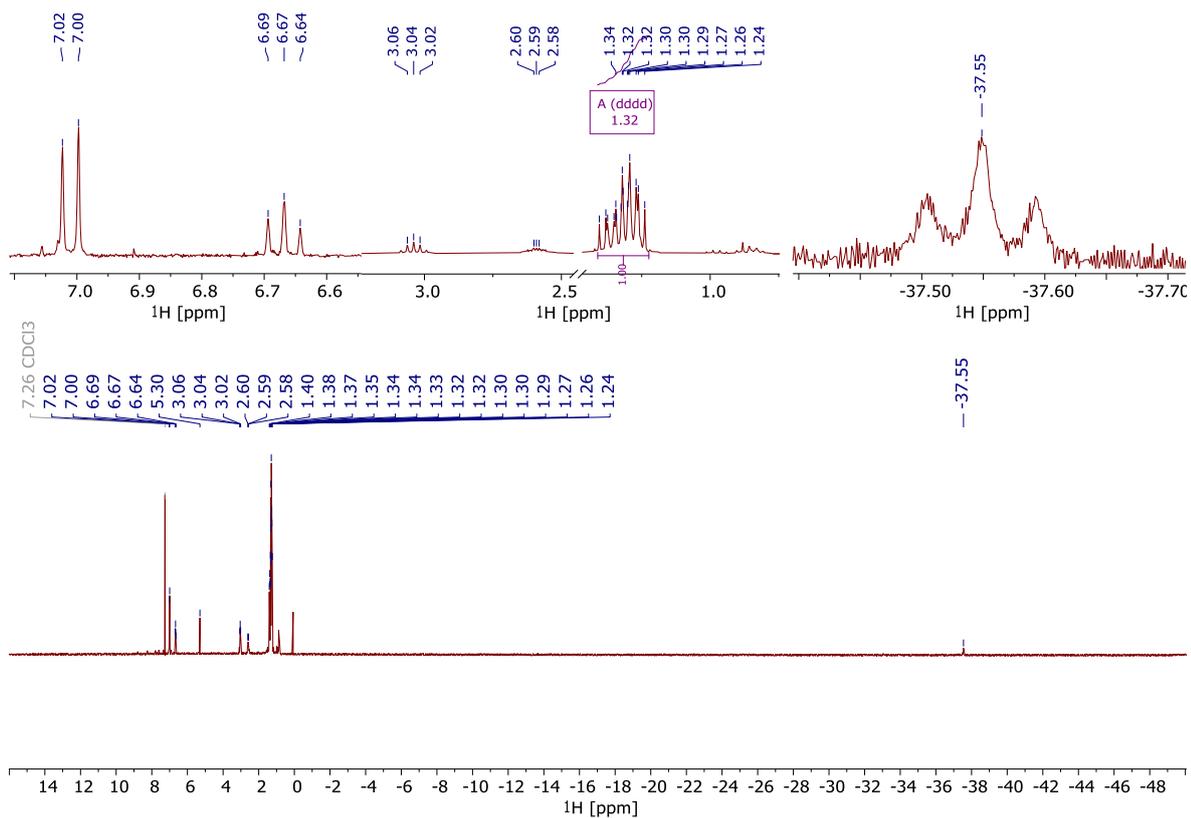


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ (**2-*iPr***), synthetisiert ausgehend von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})$ (**3-*iPr***). Verdünnte Probe machte die Bestimmung der Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 13.7$ Hz möglich.

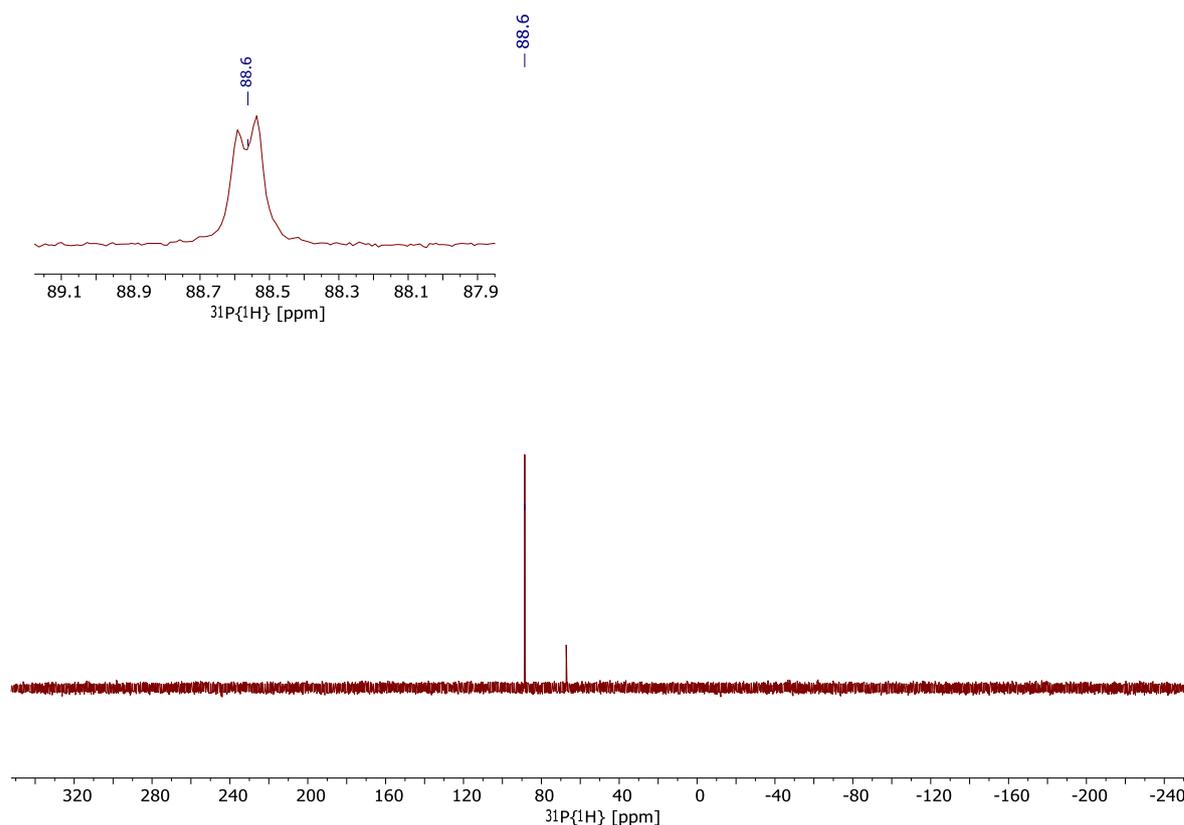
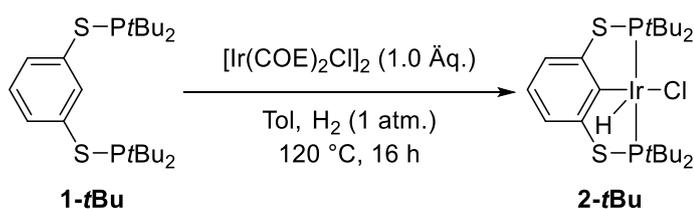


Abbildung 68: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K) von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**), synthetisiert ausgehend von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ **3-*i*Pr**.

5.4.4 Direkte Synthese von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) unter Wasserstoffatmosphäre



Der Ligand **1-*t*Bu** (146 mg, 0.34 mmol) und Ir-Präkursor $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ (153 mg, 0.17 mmol) wurden in der Glovebox in einen 50-mL-Schlenkkolben eingewogen. Nachdem das Reaktionsgefäß aus der Glovebox gebracht wurde, wurden die Ausgangsstoffe in Toluol (12 mL) bei Raumtemperatur gelöst, wodurch eine orange, klare Lösung nach kräftigem Rühren erhalten wurde. Dann wurde die Lösung vollständig entgast (3 x *freeze-pump-thaw*) und der Schlenkkolben mit H_2 (ca. 1.0 atm) bei Raumtemperatur begast und die Reaktionsmischung anschließend für 22 h bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Ölbad) gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel der nun dunkelrot gefärbten Reaktionsmischung vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der

erhaltene schwarze Rückstand für 30 min im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 55 °C (Wasserbad) getrocknet. Der Rückstand wurde mit 3 x 10 mL *n*-Hexan gewaschen und die entstandene *n*-Hexan-Phase jeweils in einen 50-mL-Schlenkkolben filtriert. Vom roten, klaren *n*-Hexan-Filtrat wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 50 °C (Wasserbad) entfernt. Schließlich wurde der tiefrote Rückstand im Vakuum (10^{-3} mbar) für 30 min bei 50 °C (Wasserbad) getrocknet und konnte danach ohne weitere Aufreinigung verwendet werden. Für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30 °C erhalten werden.

Gesamtausbeute: 144 mg (0.22 mmol, 65 %).[†]

Schmp. 179 °C (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 40.14 (36.43), H 6.12 (7.06), S 9.74 (5.39).[‡] **¹H-NMR** (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = -41.84$ (vt, 1 H, $J_{P-H} = 12.6$ Hz, Ir-H), 1.38 (dd, $J_{H-P} = 7.7$ Hz, 18 H, PC(CH₃)₃), 1.45 (dd, $J_{H-P} = 7.7$ Hz, 18 H, PC(CH₃)₃), 6.53 (t, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, 1H, ArH_{para}), 7.15 (d, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{meta}) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (C_6D_6 , 121 MHz, 298 K): $\delta = 94.3$ (d, $J_{P-P} = 7$ Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (C_6D_6 , 75.5 MHz, 2048 Scans): $\delta = 29.4$ (t, $J_{C-P} = 3$ Hz, PC(CH₃)₃), 29.9 (t, $J_{C-P} = 3$ Hz, PC(CH₃)₃), 39.7 (t, $J_{C-P} = 9$ Hz, PC(CH₃)₃), 42.8 (t, $J_{C-P} = 9$ Hz, PC(CH₃)₃), 118.7 (t, $J_{C-P} = 5$ Hz, ArC_{meta}), 123.7 (s, ArC_{para}), 128.4 (s, ArC_{ortho}), 129.2 (s, ArC_{ipso}) ppm. **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 1933.0$ (Ir-H). **MS** (CI⁺, *iso*-Butan): 431 [^{*t*}BuPSCSP]⁺, 623 [^{*t*}BuPSCSPIr(H)]⁺, 658 [M⁺], 715 [^{*t*}BuPSCSPIr(H)(Cl) + *iso*-Butan]⁺.

[†] Die Gesamtausbeute verringerte sich auf 53% beim Wechsel von [Ir(COE)₂Cl]₂ zu [Ir(COD)Cl]₂.

[‡] Trotz mehrerer Versuche konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse für die Elementaranalyse erzielt werden.

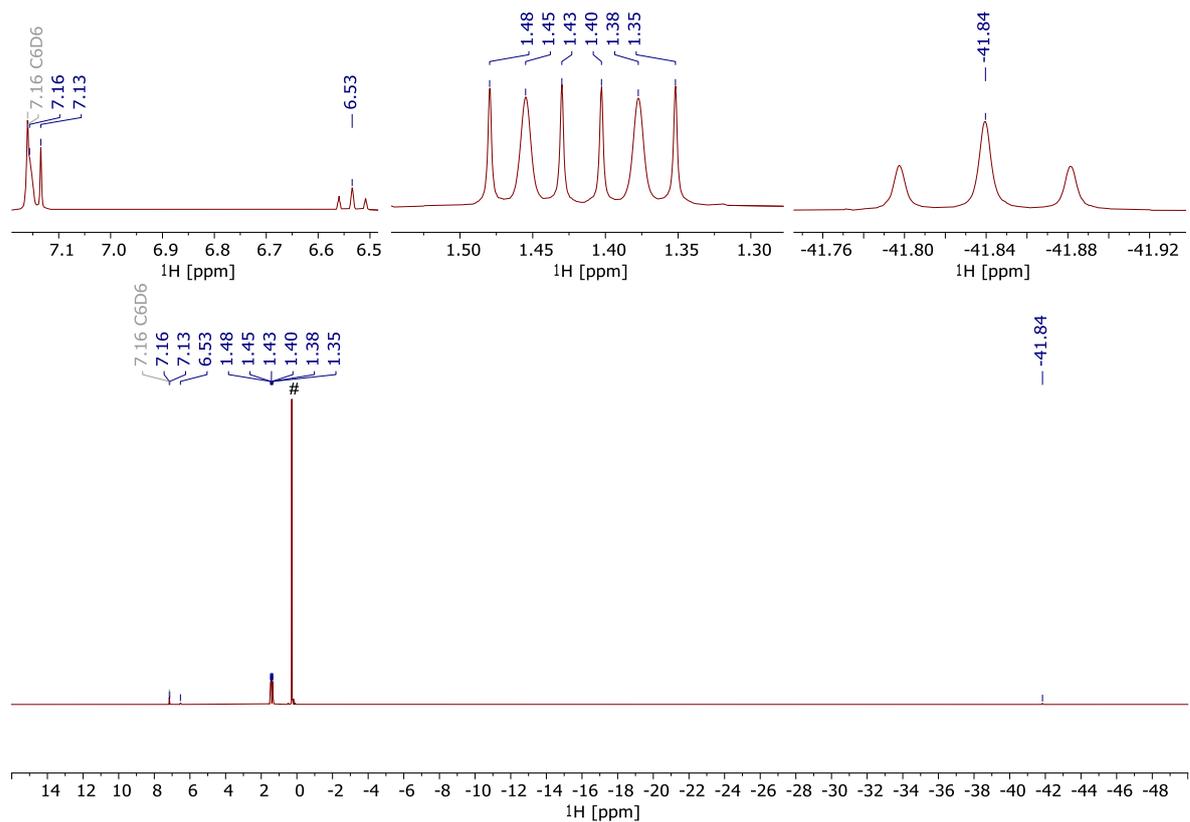


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ **2-tBu**. Resonanz der Methyl-Signale des Silikonfetts mit Raute (#) markiert.

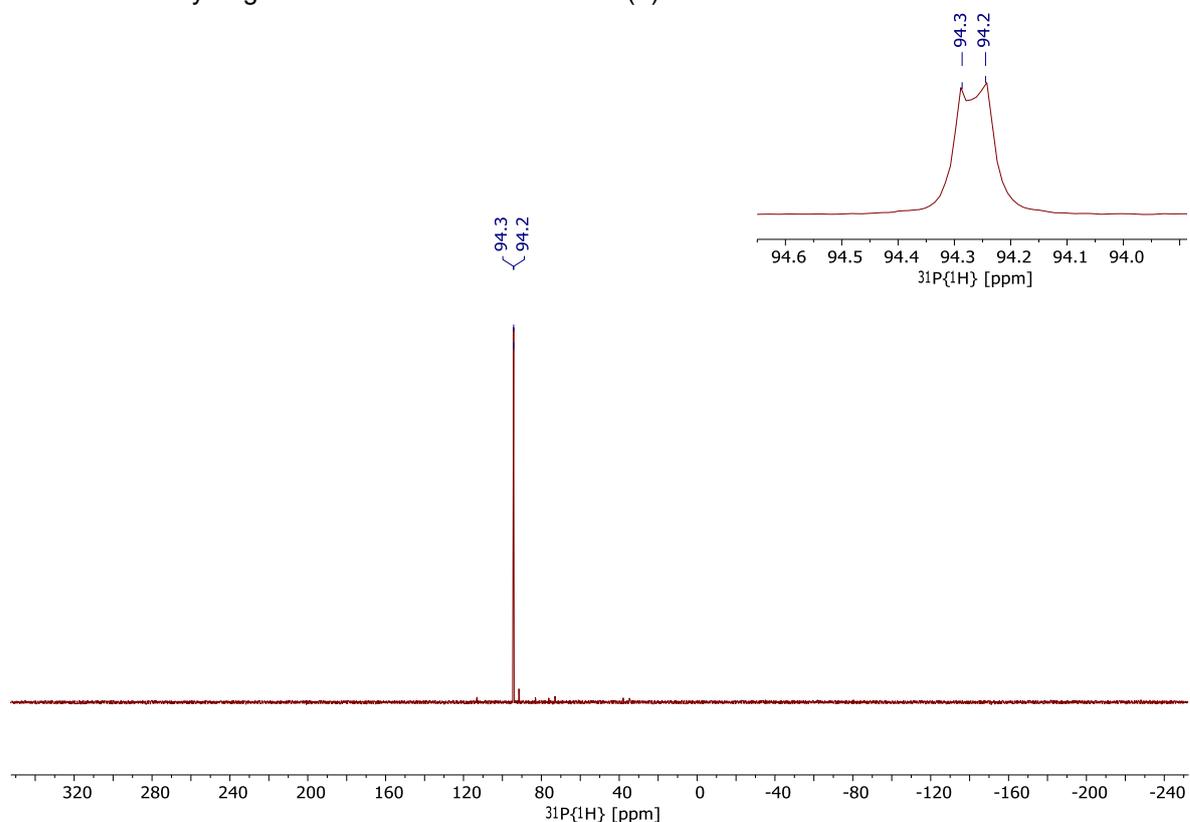


Abbildung 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**).

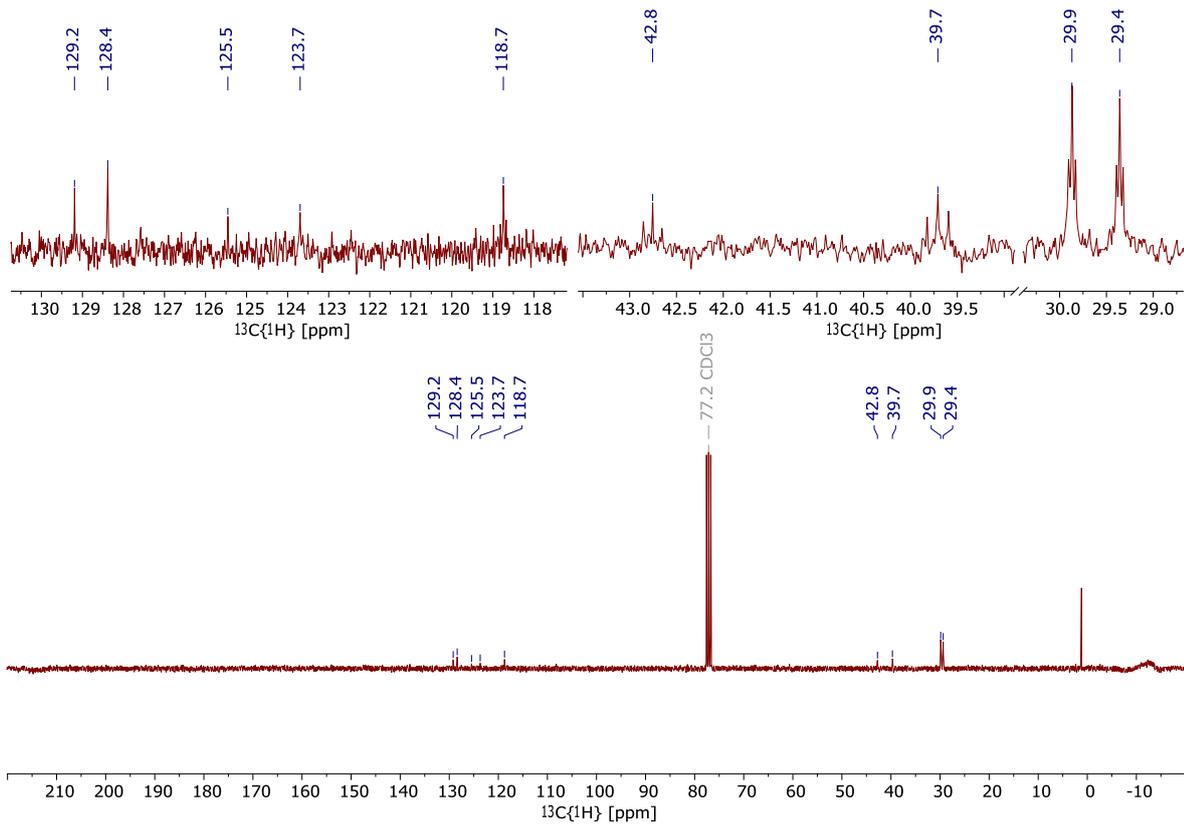


Abbildung 71: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃, 122 MHz, 298 K, 2048 Scans) von [(*t*BuPSCSP^{*t*Bu})Ir(H)(Cl)] (**2-tBu**).

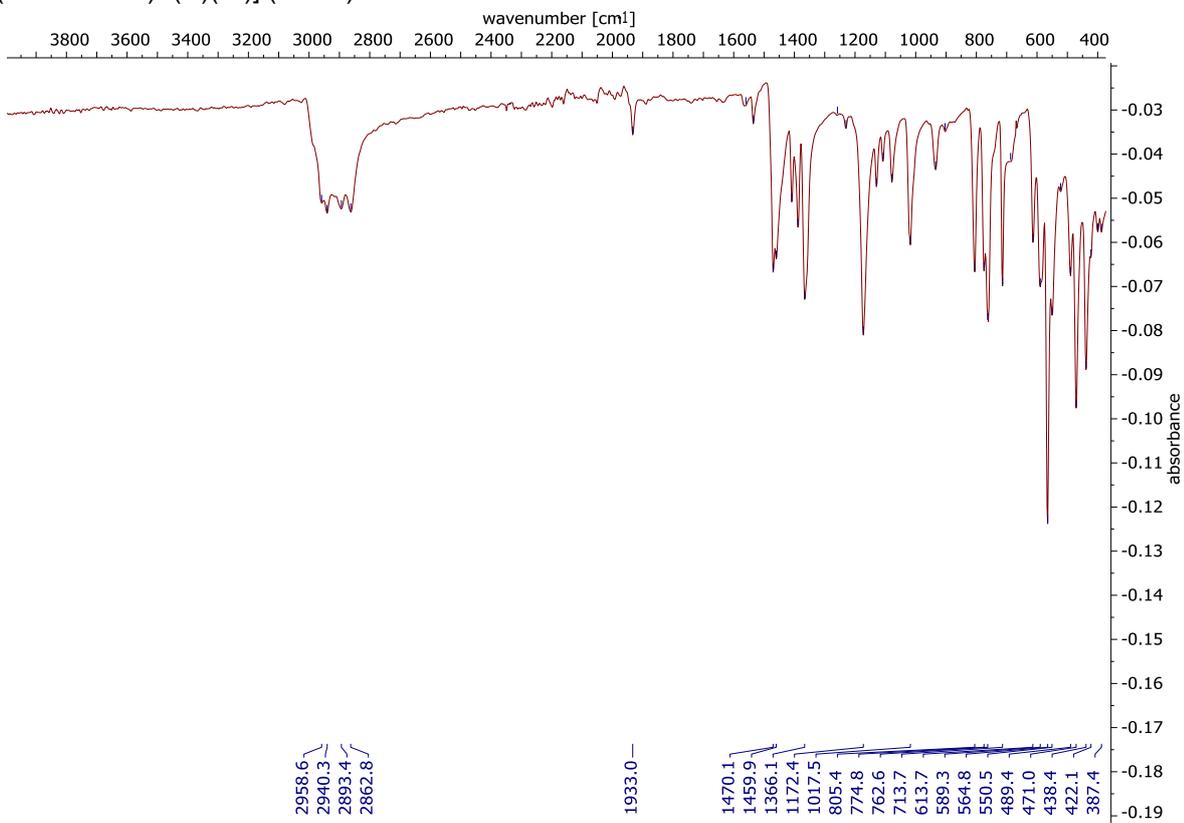
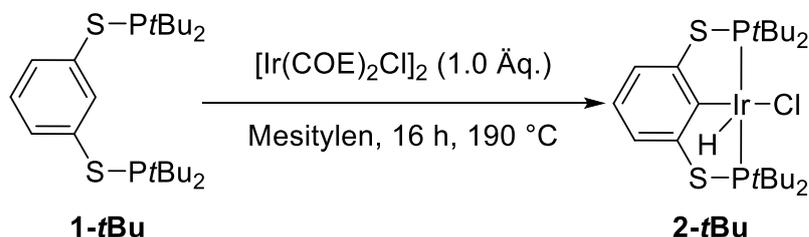


Abbildung 72: IR-Spektrum von [(*t*BuPSCSP^{*t*Bu})Ir(H)(Cl)] (**2-tBu**).

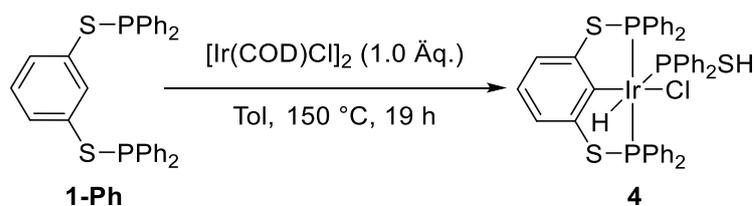
5.4.5 Synthese von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ **2-*t*Bu** unter Reflux in Mesitylen



In einem 25-mL-Dreihalskolben mit Hahnansatz und Dimroth-Kühler wurden $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ (1.00 g, 1.12 mmol) und Ligand **1-*t*Bu** (960 mg, 2.23 mmol) in der Glovebox eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurde der Kolben an die Schlenk-Anlage angeschlossen und auf den Dimroth-Kühler ein Überdruckventil im Argon-Gegenstrom aufgesetzt. Anschließend wurden die Ausgangsstoffe in Mesitylen (15 mL) aufgelöst und die orange, trübe Mischung wurde bei 190 °C (Ölbad) für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach ca. 10 min bei 190 °C wurde ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot beobachtet. Am nächsten Morgen erhielt man eine trübe, braune Reaktionsmischung, von welcher das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) vollständig entfernt wurde. Der erhaltene braune Rückstand wurde für mindestens 1 h bei 50 °C (Wasserbad) im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Danach wurde der Rückstand mit 4 x 15 mL *n*-Hexan gewaschen und das jeweilige Filtrat mittels einer Kanülenfritte vom unlöslichen braunen Rückstand abgetrennt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels vom roten, klaren Filtrat erhielt man einen rotbraunen Rückstand. Dieser wurde jeweils zweimal mit einer 1 mL kaltem (Eisbad) *n*-Pentan gewaschen. Durch Entfernung des Lösungsmittels vom *n*-Pentan-Filtrat erhielt man Komplex **2-*t*Bu**.

Gesamtausbeute: 271 mg (0.41 mmol, 18 %).

5.4.6 Synthese von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**)



In einem 25-mL-Schlenkkolben wurde Ligand **1-Ph** (153 mg, 0.30 mmol) und $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) in der Glovebox eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurden die Edukte in Toluol aufgelöst (10 mL). Die erhaltene orange Lösung wurde bei 150 °C (Ölbad) für

19 h refluxiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt (Wasserbad). Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der braune Rückstand wurde für 30 min im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Kristalle für die Einkristallröntgendiffraktometrie konnten aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei verminderter Temperatur (Kühlschrank) über Nacht erhalten werden.

Gesamtausbeute: Nicht bestimmt aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit des Experiments.

Schmp. 223 °C (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 52.74 (51.63), H 3.69 (3.25), S 10.06 (4.73).[§] **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = -9.07$ (dvt, $J_{\text{P-H/trans}} = 189$ Hz, $J_{\text{P-H/cis}} = 17$ Hz, 1 H, Ir-H), 1.37 (bs, 1 H, SH), 6.74 – 6.84 (m, 10 H, ArH), 6.85 – 6.95 (m, 9 H, ArH), 7.21 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{meta}), 7.29 – 7.40 (m, 4 H, ArH), 8.01 – 8.19 (m, 8 H, ArH) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C_6D_6 , 121 MHz, 298 K): $\delta = 26.9$ (d, $J_{\text{P-P}} = 17$ Hz, 2 P, *cis-P*), 58.3 (m, 1 P, *trans-P*) ppm. **^{31}P NMR** (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K): $\delta = 27.3$ (s, 2 P, *cis-P*), 57.9 (d, $J_{\text{P-H}} = 189$ Hz, 1 P, *trans-P*) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (tol-*d*₈, 101 MHz, 297 K): $\delta = 119.3$ (t, $J_{\text{C-P}} = 7$ Hz, 2 C, ArC_{meta}), 124.0 (s, 1 C, ArC_{para}), 127.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 10$ Hz, 4 C, ArC), 128.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, 6 C, ArC), 128.1 (s, 4 C, ArC), 128.5 (s, 5 C, ArC), 130.1 (bs, 6 C, ArC), 132.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 13$ Hz, 4 C, ArC), 133.0 (t, $J_{\text{C-P}} = 6$ Hz, 9 C, ArC), 150.6 (t, 1 C, ArC_{ipso}) ppm. **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2098.3$ (Ir-H).^{**}

[§] Trotz mehrerer Versuche konnten keine validen Ergebnisse für die EA erhalten werden.

^{**} S-H-Streckschwingung konnte – wahrscheinlich aufgrund der zu geringen Intensität – nicht detektiert werden (Abbildung 77).

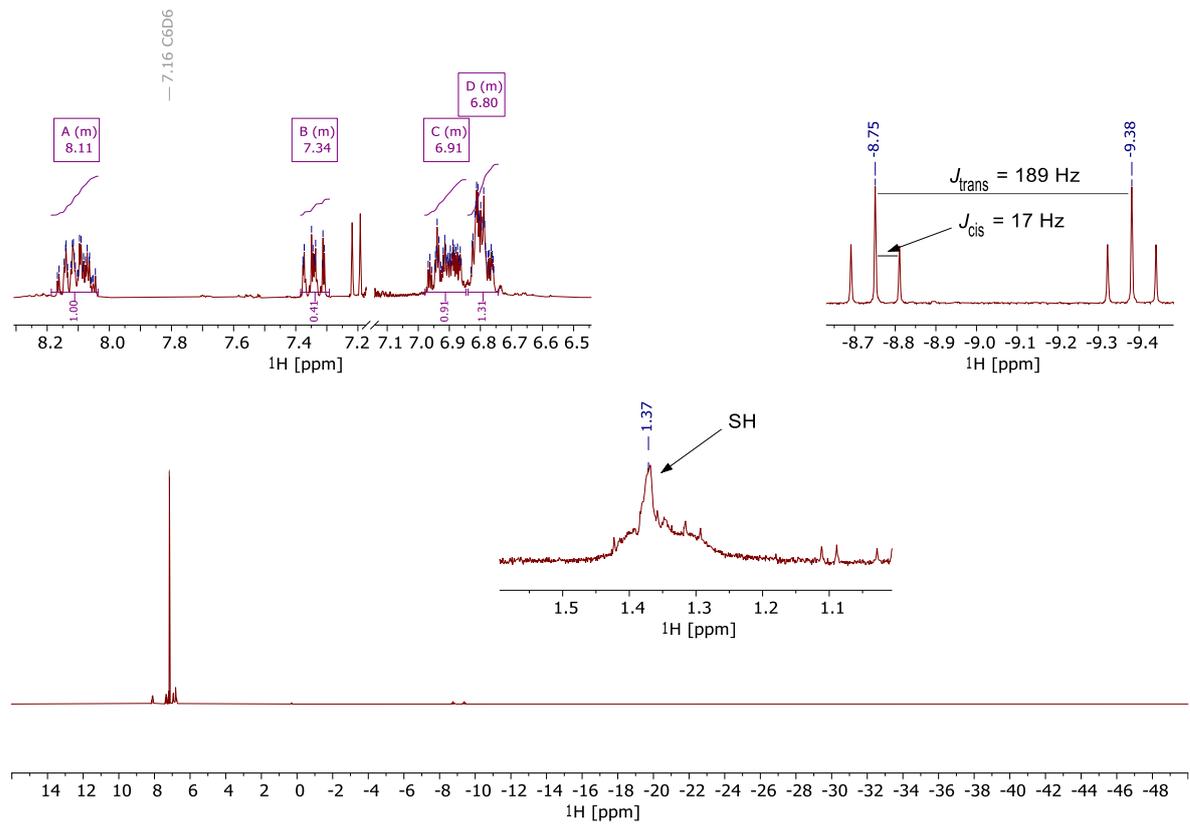


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**).

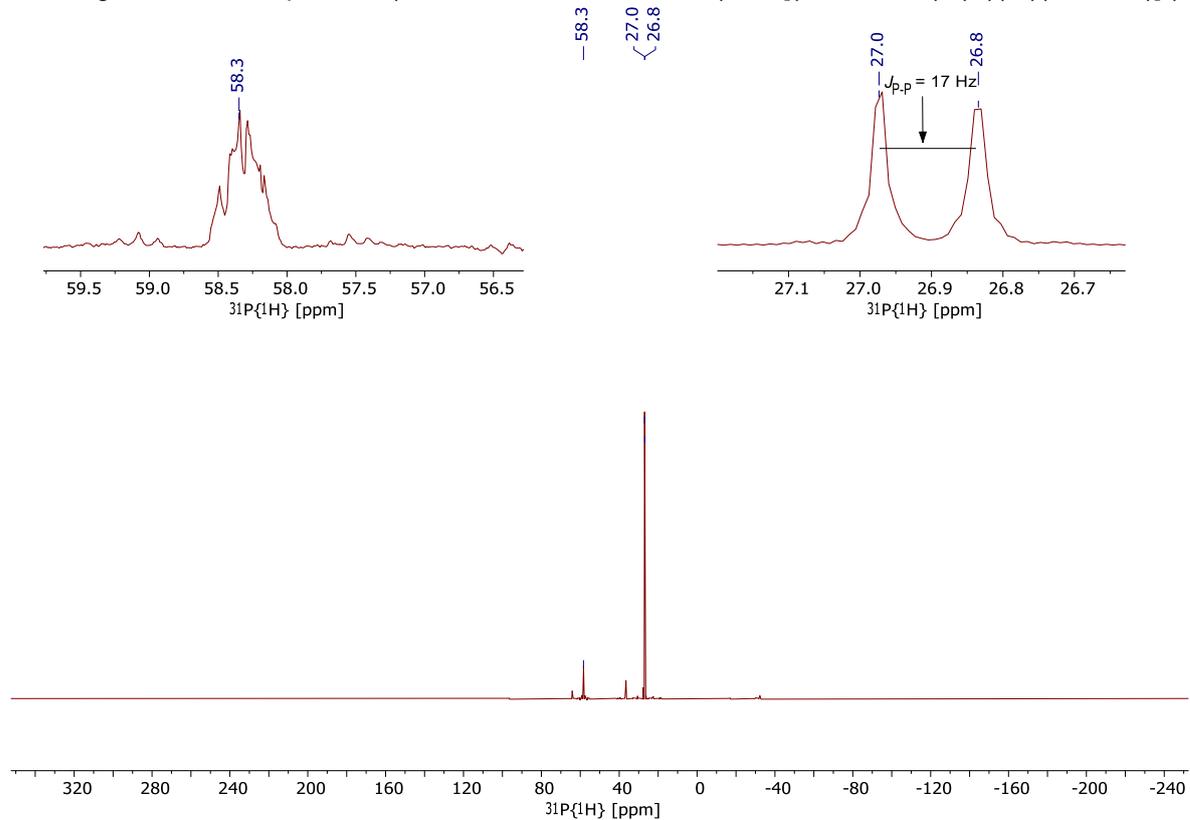


Abbildung 74: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**).

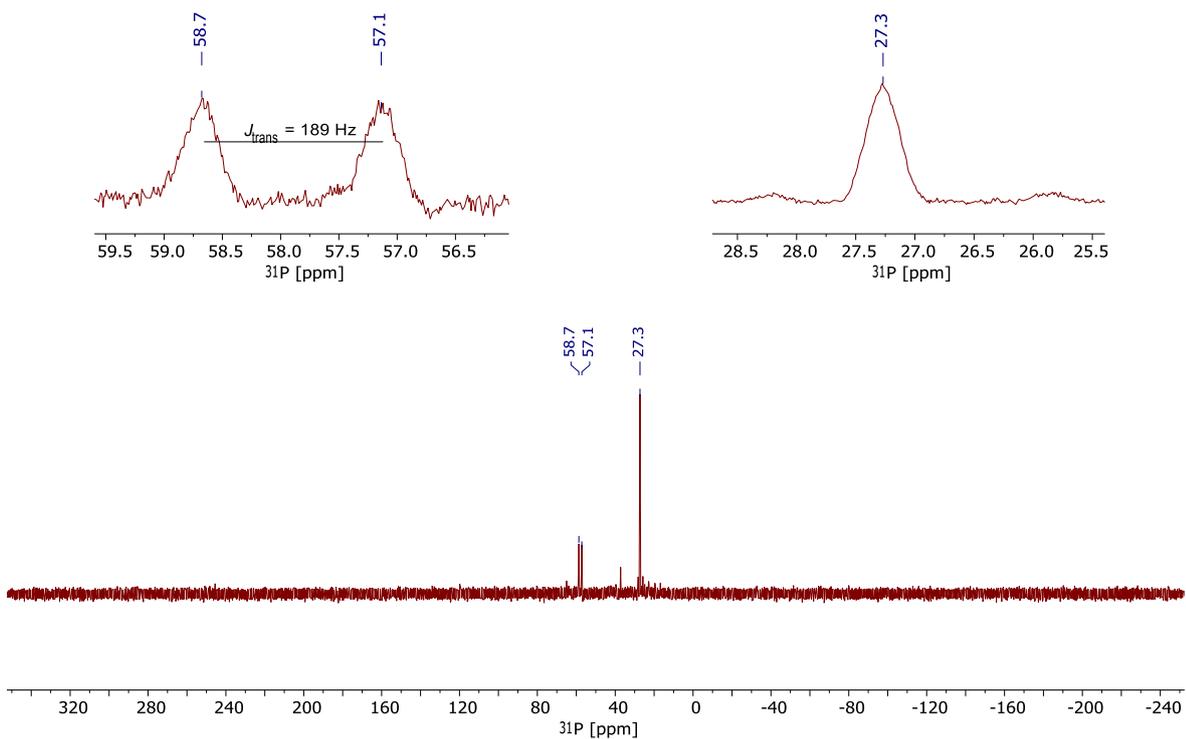


Abbildung 75: ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K) von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**).

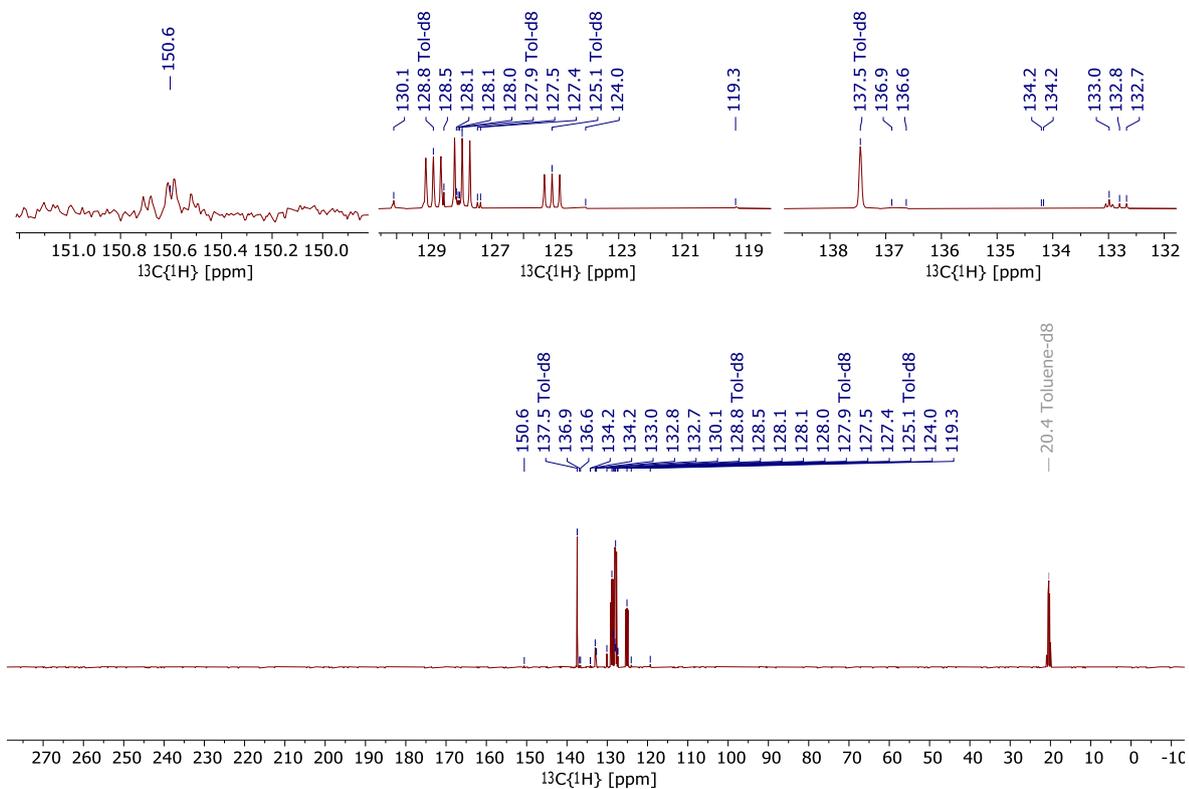


Abbildung 76: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 101 MHz, 297 K) von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**).

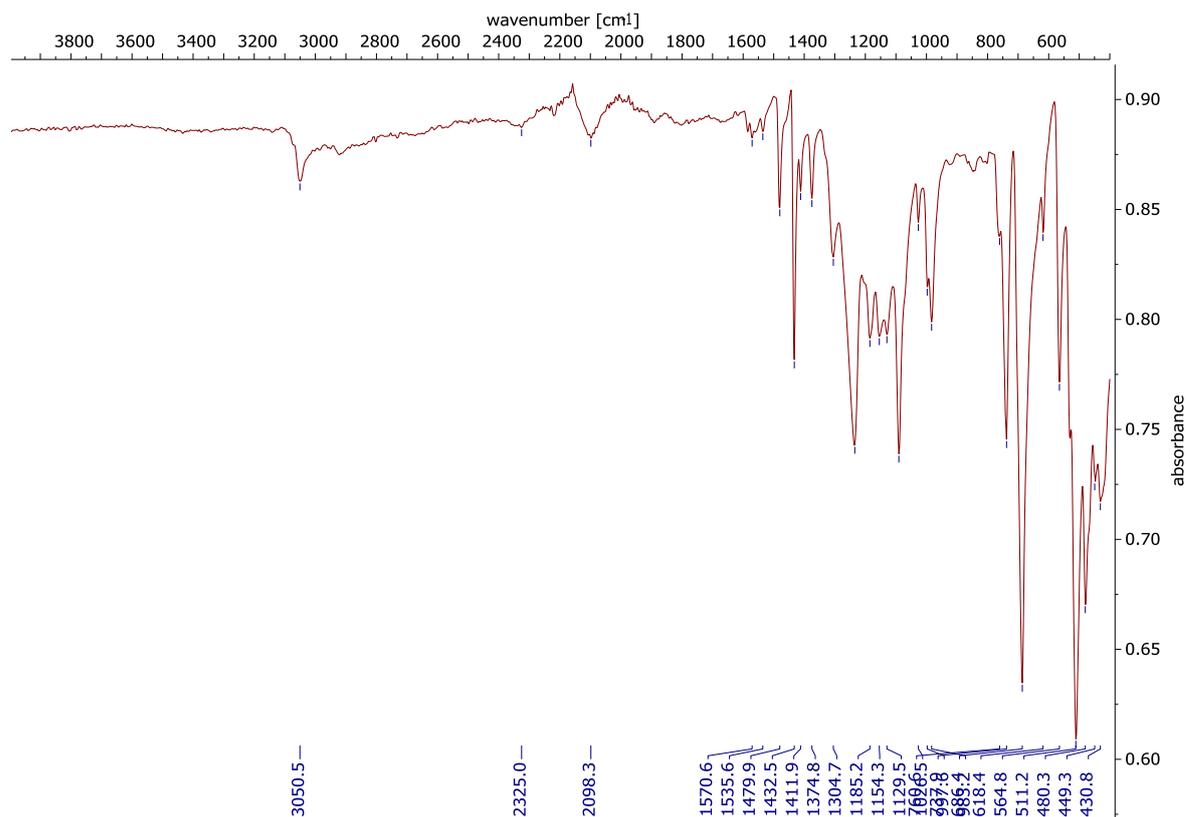
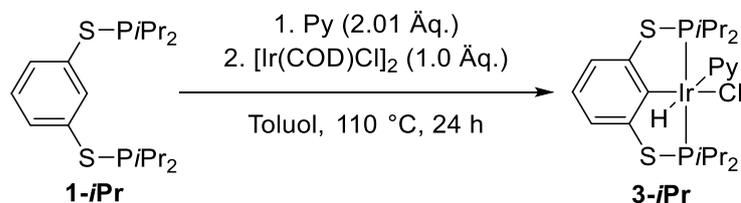


Abbildung 77: IR-Spektrum von $[(\text{Ph})\text{PSCSP}(\text{Ph})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**).

5.4.7 Synthese von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-*i*Pr**)



Die Synthese wurde nach einer leicht veränderten Vorschrift aus der Literatur durchgeführt.^[129] In einen 25-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Hahnansatz wurde $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (202 mg, 0.30 mmol) in der Glovebox eingewogen. Danach wurden in ein 25-mL-Schlenkrohr in der Glovebox der Liganden **1-*i*Pr** (223 mg, 0.60 mmol) eingewogen. Im Anschluss wurde der Ir-Präkursor in Toluol (10 mL) gelöst, wodurch eine klare, rote Lösung erhalten wurde (gegebenenfalls kräftig rühren lassen, bis sich alles gelöst hat). Darauffolgend wurde der Ligand in 6 mL Toluol gelöst. Zuerst wurde Pyridin (108 mg, 110 μL , 1.37 mmol) zum Ir(I)-Komplex gegeben. Nach Zugabe der Base trat ein sofortiger Farbumschlag von rot nach gelb ein. *Anmerkung: Die Reihenfolge der Basenzugabe ist entscheidend. Andernfalls wurden Produktmischungen erhalten.* Nun erfolgte die Zugabe des in Toluol gelösten Liganden zur Reaktionslösung,

wodurch ein sofortiger Farbumschlag nach gelborange zu beobachten war. Bevor die Reaktionslösung bei 110 °C (Ölbad) für 24 h rührte, wurde das Überdruckventil auf den Rückflusskühler im Ar-Gegenstrom aufgesetzt.

Nach Reaktionsende erhielt man eine gelborange, klare Lösung, welche auf Raumtemperatur abgekühlt (Wasserbad) wurde. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) vollständig entfernt und der orangegelbe Rückstand für mindestens 30 min bei Raumtemperatur getrocknet. Der gelborange Feststoff wurde in 10 mL DCM aufgenommen und über eine Schlenkfritte gepackt mit Celite filtriert. Das orangegelbe Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und mit *n*-Pentan überschichtet und über Nacht bei -30 °C gelagert. Am nächsten Tag konnten gelbe Kristalle isoliert werden. Der Überstand wurde mittels Schlauchfritte abfiltriert und zur erneuten Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet, wodurch eine zweite Kristallfraktion gewonnen werden konnte.

Gesamtausbeute: 181 mg (0.27 mmol, 44 %).

Schmp. 208.6 °C (Zersetzung.). **EA** ber. (gef.) in %: C 40.55 (37.23), H 5.47 (6.87), N 2.06 (0.74), S 9.41 (5.87).^{††} **¹H-NMR** (C₆D₆, 400 MHz, 297 K): $\delta = -20.41$ (vt, $J_{H-P} = 16.7$ Hz, 1 H, Ir-H), 0.87 (dd, $J_{H-H} = 7.0$ Hz, $J_{H-P} = 7.0$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 0.92 (dd, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, $J_{H-P} = 7.1$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.26 (dd, $J_{H-H} = 6.9$ Hz, $J_{H-P} = 6.9$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.49 (dd, $J_{H-H} = 6.9$ Hz, $J_{H-P} = 6.9$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 2.34 (sept, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, $J_{H-P} = 7.1$ Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.44 (sept, $J_{H-H} = 6.9$ Hz, $J_{H-P} = 6.9$ Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 6.38 (bs, 2 H, pyH_{meta}), 6.66 (t, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.72 (bt, $J_{H-H} = 7.6$ Hz, 1 H, pyH_{para}), 7.25 (d, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{meta}), pyH_{ortho} sehr breite Signale bei 8.32 und 10.26 ppm (gehinderte Rotation um die Ir-N-Achse). **³¹P{¹H}-NMR** (C₆D₆, 162 MHz, 297 K): $\delta = 66.8$ (d, $J_{P-P} = 14$ Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (C₆D₆, 101 MHz, 298 K): $\delta = 18.2$ (s, PCH(CH₃)₂), 18.3 (s, PCH(CH₃)₂), 18.6 (s, PCH(CH₃)₂), 19.2 (s, PCH(CH₃)₂), 28.4 (t, $J_{C-P} = 11$ Hz, PCH(CH₃)₂), 30.1 (t, $J_{C-P} = 14$ Hz, PCH(CH₃)₂), 119.7 (t, $J_{C-P} = 5$ Hz, ArC_{meta}), 123.5 (s, ArC_{para}), 124.6 (bs, pyC_{meta}); 136.5 (s, pyC_{para}), 150.9 (s, ArC_{ortho}), 152.4 (s, pyC_{ortho}) ppm (ArC_{ipso} konnte nicht detektiert werden). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}(\text{Ir-H}) = 2219.9$. **MS** (CI⁺, *iso*-Butan): 567 [(ⁱPrPSCSP)Ir(H)]⁺, 602 [(ⁱPrPSCSP)Ir(H)(Cl)]⁺, 646 [(ⁱPrPSCSP)Ir(Cl)]⁺, 682 [M⁺ + H]⁺.

^{††} Trotz mehrerer Versuche konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse der Elementaranalyse des umkristallisierten Produkts erhalten werden.

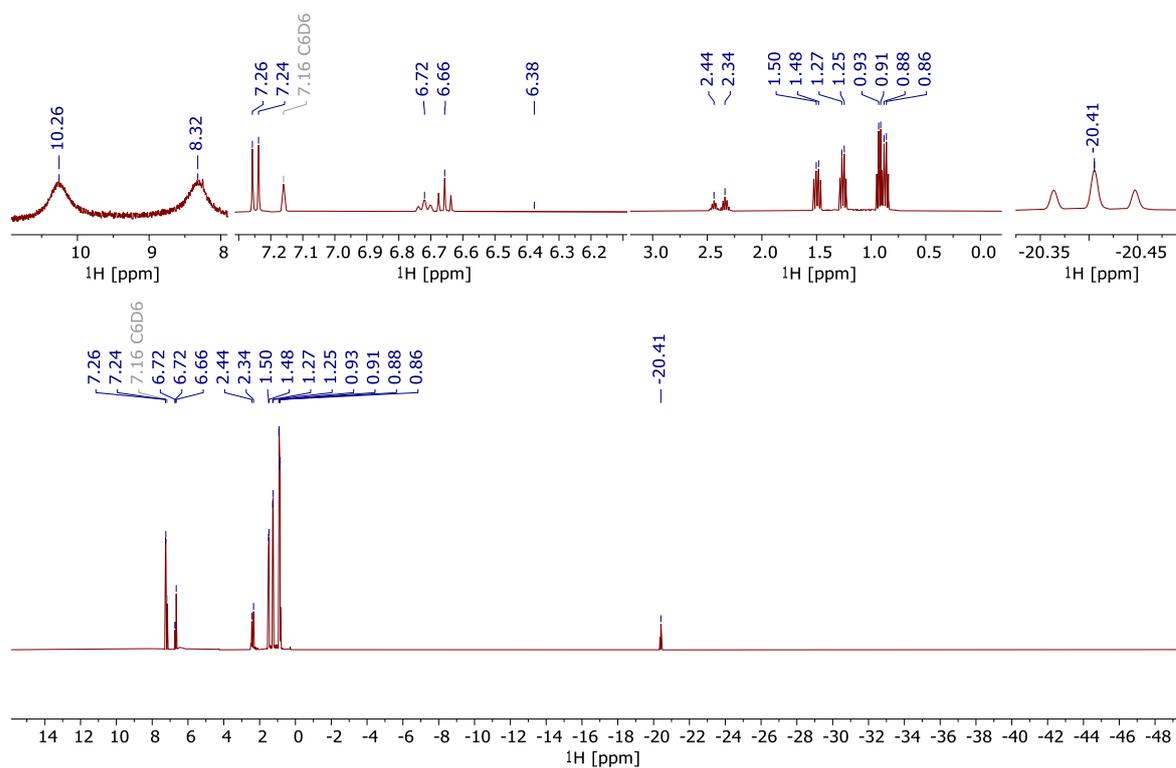


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 400 MHz, 297 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}i\text{Pr}]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})$ (**3-*i*Pr**).

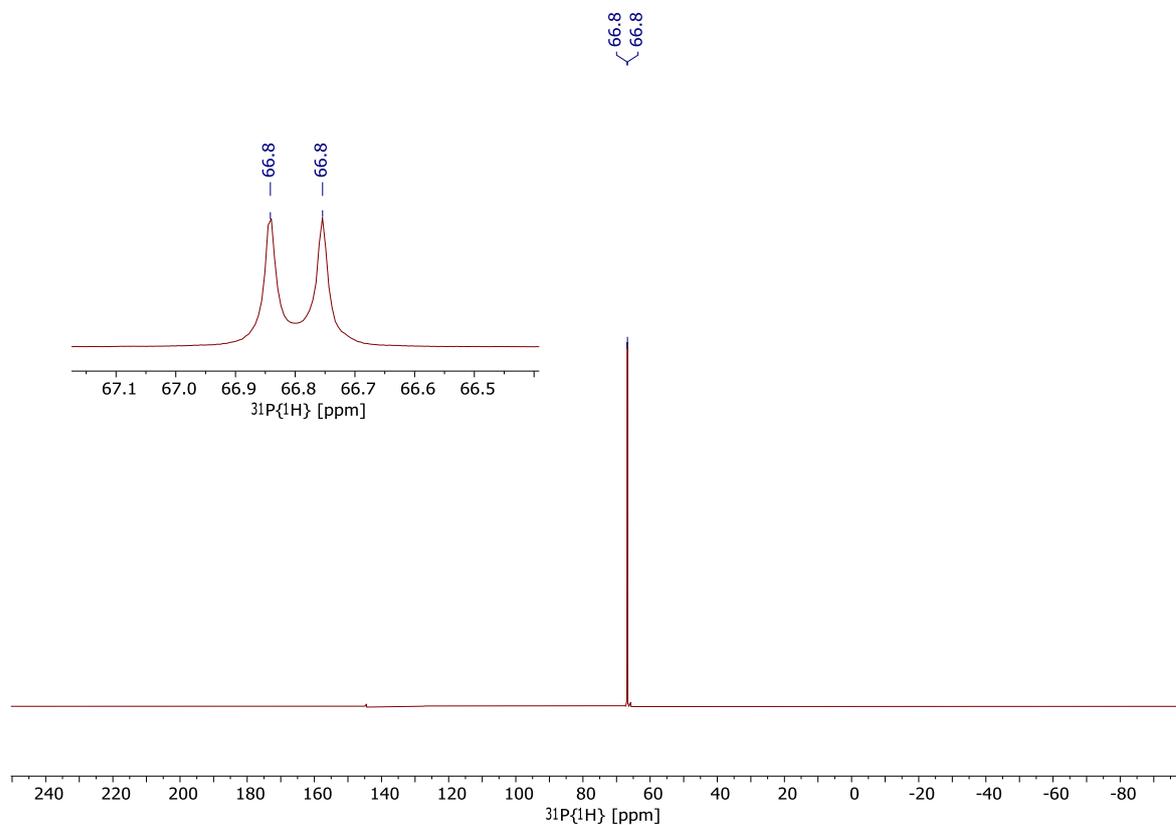


Abbildung 79: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}i\text{Pr}]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})$ (**3-*i*Pr**).

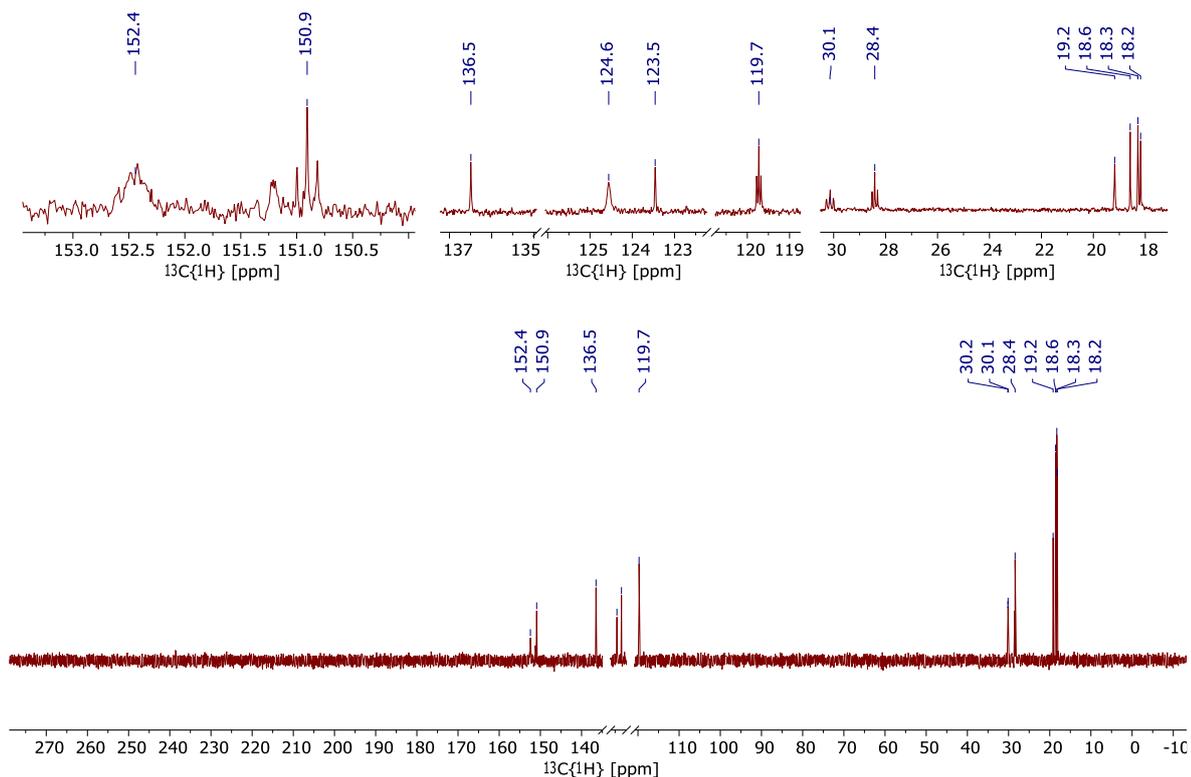
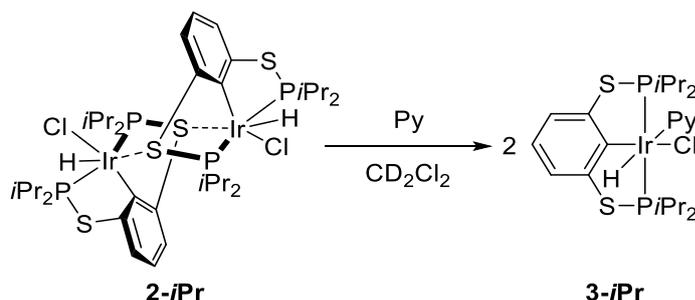


Abbildung 80: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 101 MHz, 298 K) von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})$ (**3-*iPr***).

5.4.8 Synthese von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})$ (**3-*iPr***) ausgehend von $[(i\text{Pr})\text{PSCSP}(i\text{Pr})]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ (**2-*iPr***)



Zu einer Lösung von **2-*iPr*** in CD_2Cl_2 (0.4 mL) in einem J. Young-NMR-Röhrchen wurde Pyridin (0.2 mL) im Überschuss in der Glovebox gegeben. Nach Zugabe der organischen Base, konnte ein sofortiger Farbumschlag von rot nach hellgelb beobachtet werden. Anschließende NMR-Messungen zeigten die Bildung des Pyridin-Komplexes **3-*iPr*** an (Abbildung 81 und Abbildung 82).

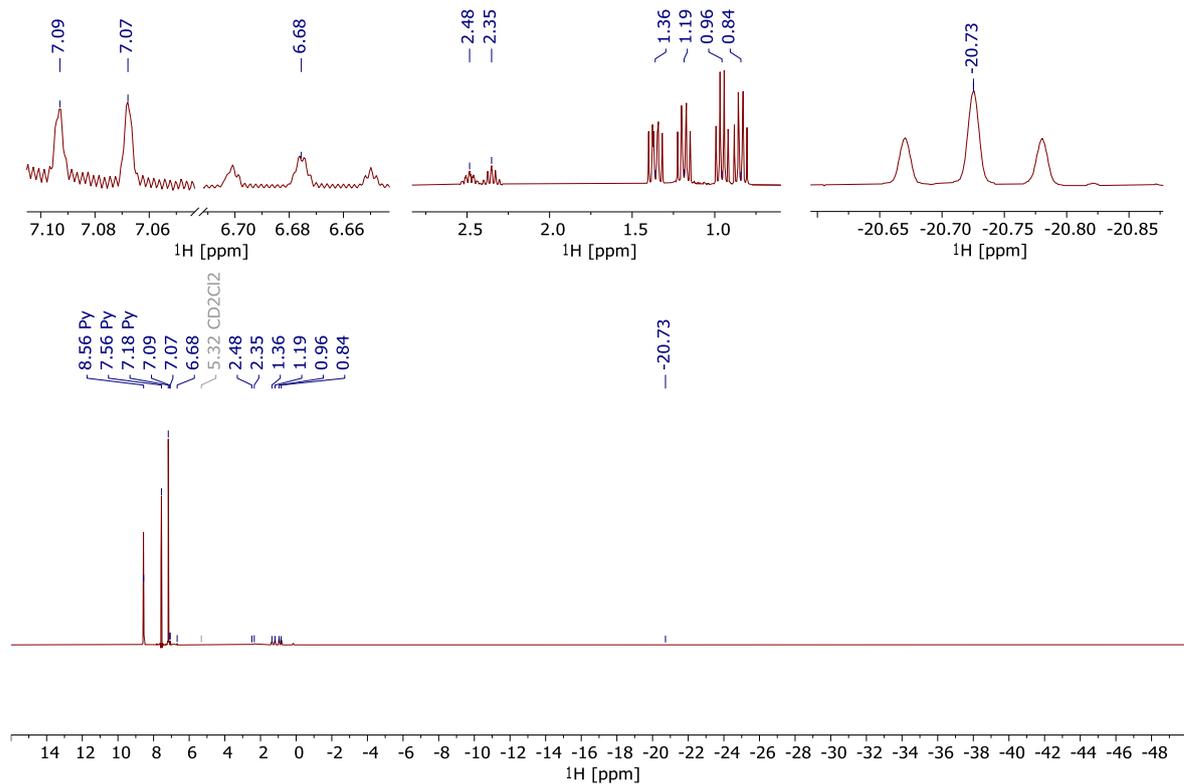


Abbildung 81: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K) von [(ⁱPr)PSCSPⁱPr]Ir(H)(Cl)(Py) (**3-iPr**) synthetisiert ausgehend von [(ⁱPr)PSCSPⁱPr]Ir(H)(Cl)] (**2-iPr**).

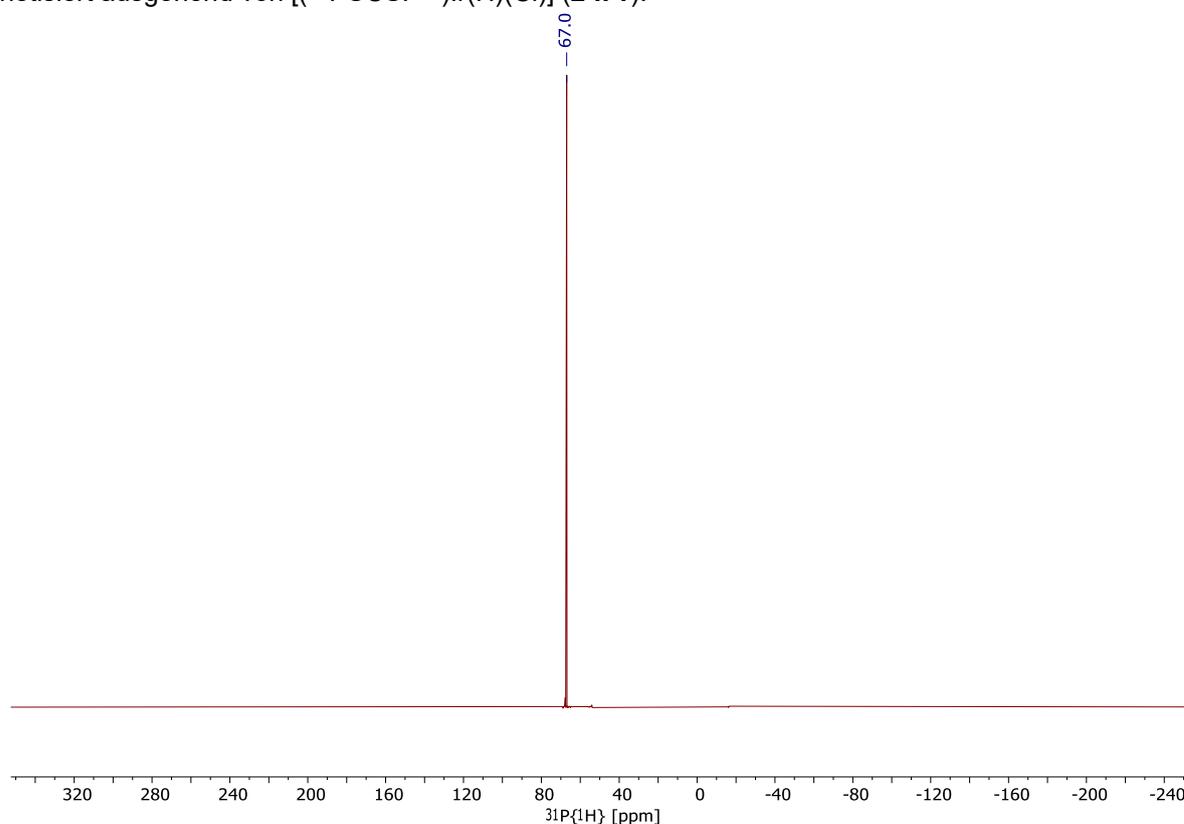
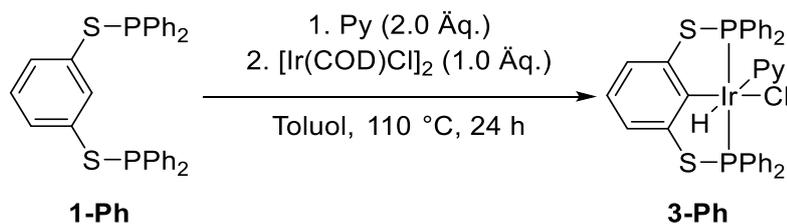


Abbildung 82: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 122 MHz, 298 K) von [(ⁱPr)PSCSPⁱPr]Ir(H)(Cl)(Py) (**3-iPr**) synthetisiert ausgehend von [(ⁱPr)PSCSPⁱPr]Ir(H)(Cl)] (**2-iPr**).

5.4.9 Synthese von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-Ph**)



Die Synthese wurde nach einer leicht veränderten Vorschrift aus der Literatur durchgeführt.^[129] In einen 25-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Hahnansatz wurde $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (219 mg, 0.33 mmol) in der Glovebox eingewogen. Danach wurden in ein 25-mL-Schlenkrohr in der Glovebox der Ligand **1-Ph** (332 mg, 0.65 mmol) eingewogen. Im Anschluss wurde der Ir(I)-Komplex in Toluol (10 mL) gelöst, wodurch eine klare, rote Lösung erhalten wurde (gegebenenfalls kräftig rühren lassen, bis sich alles gelöst hat). Darauffolgend wurde der Ligand in 6 mL Toluol gelöst. Zuerst wurde Pyridin (62 mg, 63 μL , 0.8 mmol) zum Ir(I)-Komplex gegeben. Nach Zugabe der Base trat ein sofortiger Farbumschlag von rot nach gelb ein. *Anmerkung: Die Reihenfolge der Basenzugabe ist entscheidend. Andernfalls wurden Produktmischungen erhalten.* Nun erfolgte die Zugabe des in Toluol gelösten Liganden zur Reaktionslösung über eine Kanüle, nach der ein sofortiger Farbumschlag nach gelborange zu beobachtet wurde. Bevor die Reaktionslösung bei 110 °C (Ölbad) für 24 h gerührt wurde, wurde das Überdruckventil auf den Rückflusskühler im Ar-Gegenstrom aufgesetzt. Nach ca. 15 min bei 110 °C (Ölbad) trat eine Farbintensivierung von rotorange zu dunkelrot ein. Des Weiteren war ein Niederschlag an der Kolbenwand nach ca. 1 h Reaktionszeit zu erkennen. Nach Reaktionsende erhielt man eine orange Reaktionsmischung, welche auf Raumtemperatur abgekühlt (Wasserbad) wurde und von der das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) vollständig entfernt wurde. Der erhaltene orangegelbe Rückstand wurde für mindestens 30 min bei Raumtemperatur getrocknet. Das orange Rohprodukt wurde in 10 mL DCM gelöst und über eine Kanülenfritte filtriert. Das orange Filtrat wurde im Vakuum (10^{-3} mbar) aufkonzentriert und bei -30 °C gelagert. Nach zwei Tagen konnten orange Kristalle isoliert werden, welche sich für die Röntgenstrukturanalytik eignen.

Gesamtausbeute: 255 mg (0.31 mmol, 48 %).

Schmp. 210 °C (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 51.43 (51.56), H 3.58 (3.73), N 1.71 (1.41), S 7.84 (7.64). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 302 K): $\delta = -19.30$ (vt, $J_{\text{H-P}} = 15.2$ Hz, 1 H, Ir-H), 5.33 (s, CH_2Cl_2 aus dem Kristallgitter), 6.60 (t, 2 H, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, pyH_{meta}), 6.78 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.98 – 7.06 (m, 5 H, PhH), 7.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{meta}), 7.28 (t,

$J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1 H, pyH_{para}), 7.35 – 7.44 (m, 5 H, PhH), 7.47 – 7.53 (m, 6 H, PhH), 7.94 (bd, $J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz, 2 H, $\text{pyH}_{\text{ortho}}$), 8.05 – 8.14 (m, 4 H, PhH) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 122 MHz, 302 K): $\delta = 40.4$ (s) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz, 302 K): $\delta = 119.6$ (t, ArC_{meta}), 123.4 (s, ArC_{para}), 124.7 (s, pyC_{meta}), 127.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, PhC), 128.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 6$ Hz, PhC), 130.1 (s, $\text{PhC}_{\text{quart}}$), 131.4 (s, PhC), 132.1 (t, $J_{\text{C-P}} = 6$ Hz, PhC), 134.5 (t, $J_{\text{C-P}} = 7$ Hz, PhC), 135.6 (s, pyC_{para}), 150.5 (s, $\text{ArC}_{\text{ortho}}$), 151.0 (s, $\text{pyC}_{\text{ortho}}$), 156.8 (s, ArC_{ipso}) ppm. IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2189.0$ (Ir-H). MS (CI^+ , *iso*-Butan): 80 $[\text{Py}+\text{H}]^+$, 785 $[\text{M}-\text{HCl}]^+$, 821 $[\text{M}-\text{Py} + \text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$, 900 $[\text{M} + \text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$.

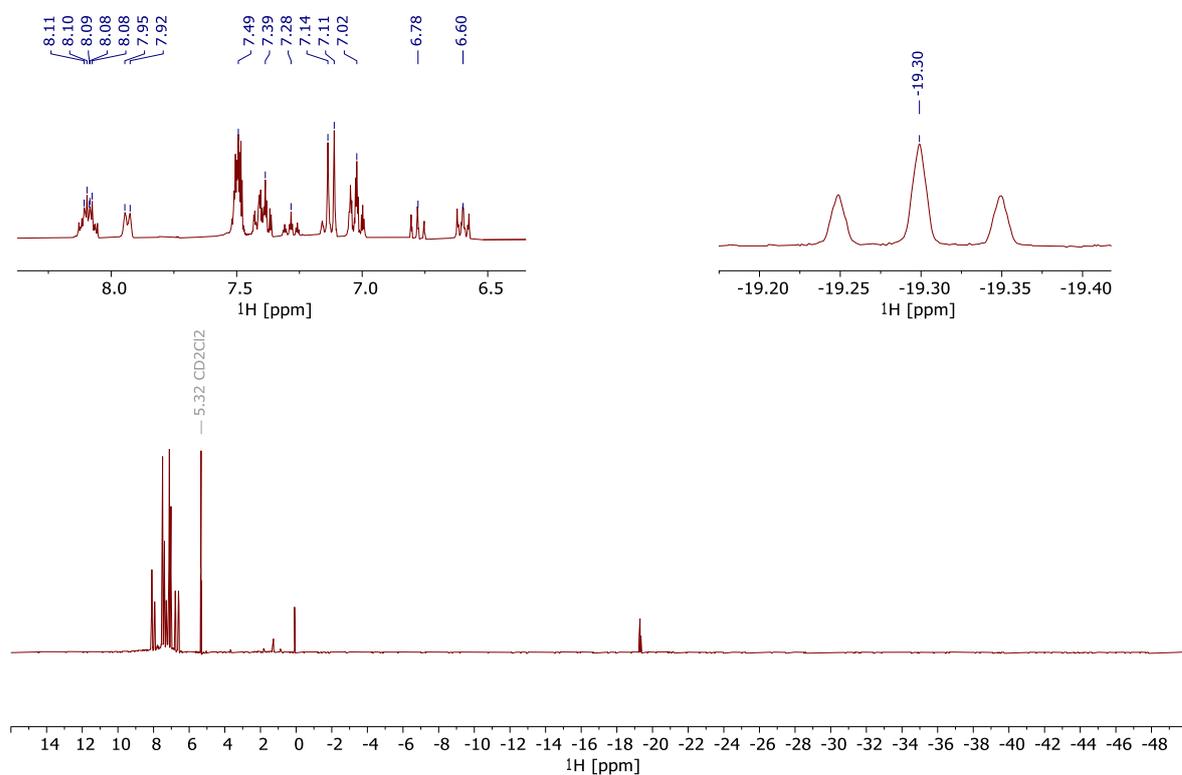


Abbildung 83: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 302 K) von $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-Ph**).

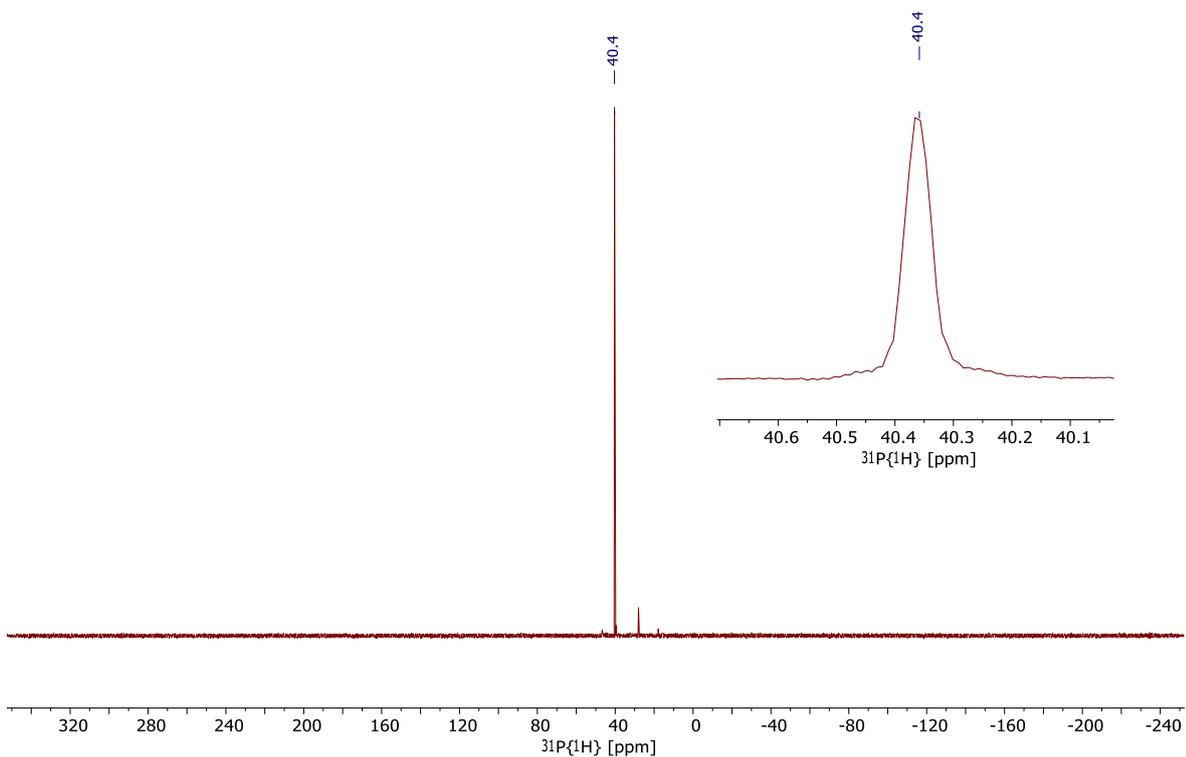


Abbildung 84: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 122 MHz, 302 K) von $[(\text{PhPSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-Ph**).

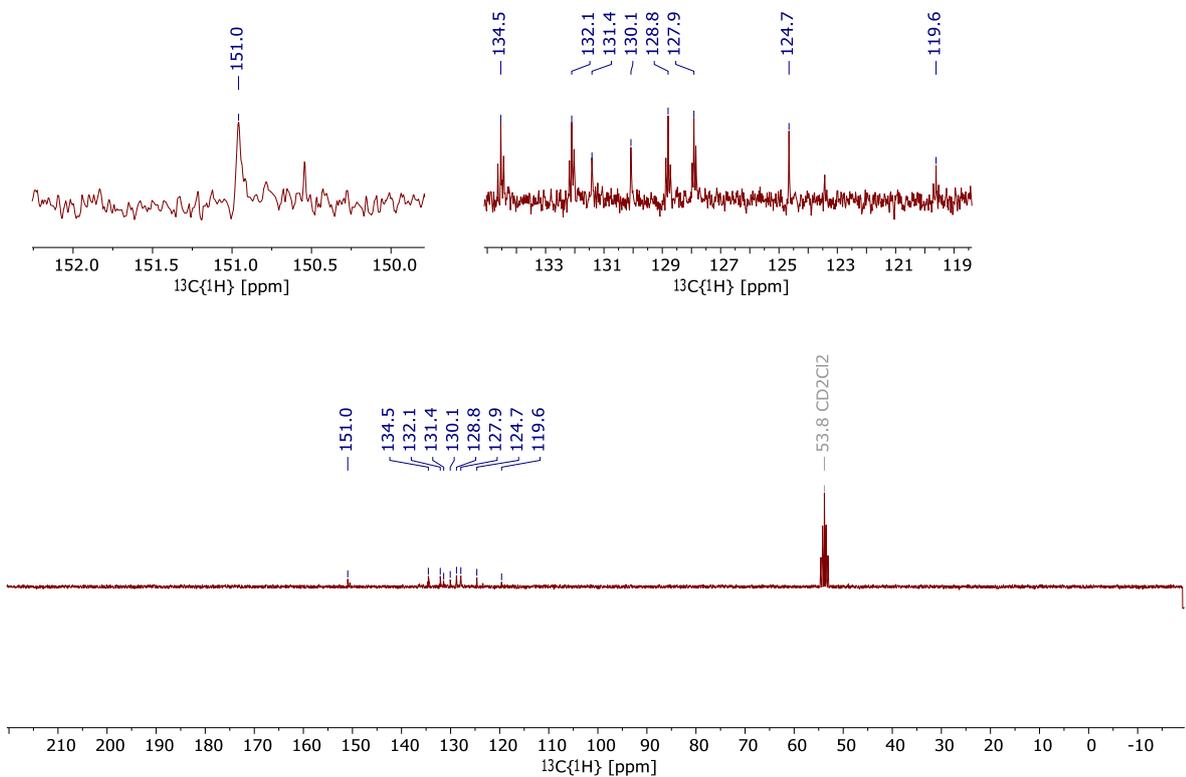
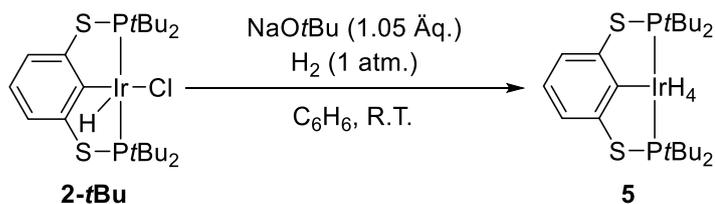


Abbildung 85: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 302 K) von $[(\text{PhPSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{Py})]$ (**3-Ph**).

5.4.10 Synthese von $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{IrH}_4]$ (**5**)



Komplex **2-tBu** (18.7 mg, 28.4 μmol) und NaOtBu (2.9 mg, 29.8 μmol) wurden in der Glovebox in ein J. Young-NMR-R\u00f6hrchen eingewogen und in Benzol- d_6 (0.6 mL) gel\u00f6st. Die Reaktionsmischung wurde au\u00dferhalb der Glovebox vollst\u00e4ndig entgast (3 x *freeze-pump-thaw*) und bei -78°C (*i*PrOH-Trockeneis-Bad) eingefroren. Danach wurde das NMR-Rohr mit H_2 bei -78°C begast und unter kr\u00e4ftigem Sch\u00fctteln auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Dieser Zyklus aus Einfrieren und Begasen wurde mindestens f\u00fcnfmal wiederholt. W\u00e4hrenddessen wurde ein Farbwechsel der L\u00f6sung von rot zu gelb beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsl\u00f6sung zeigt ein breites Singulett bei -8.49 ppm, entsprechend den Signalen der Wasserstoffliganden in Komplex **5**. Durch Entfernung des L\u00f6sungsmittels der Reaktionsl\u00f6sung im Vakuum (10^{-3} mbar) lie\u00df sich Komplex **5** in das Dihydrid **6** umwandeln.

^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): $\delta = -8.49$ (bs, 4 H), 1.32 (vt, $J_{\text{P-H}} = 7.6$ Hz, 36 H, 2x $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 6.73 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 7.27 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2 H, $\text{ArH}_{\text{ortho}}$) ppm.
 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K): $\delta = 106.7$ (s) ppm.

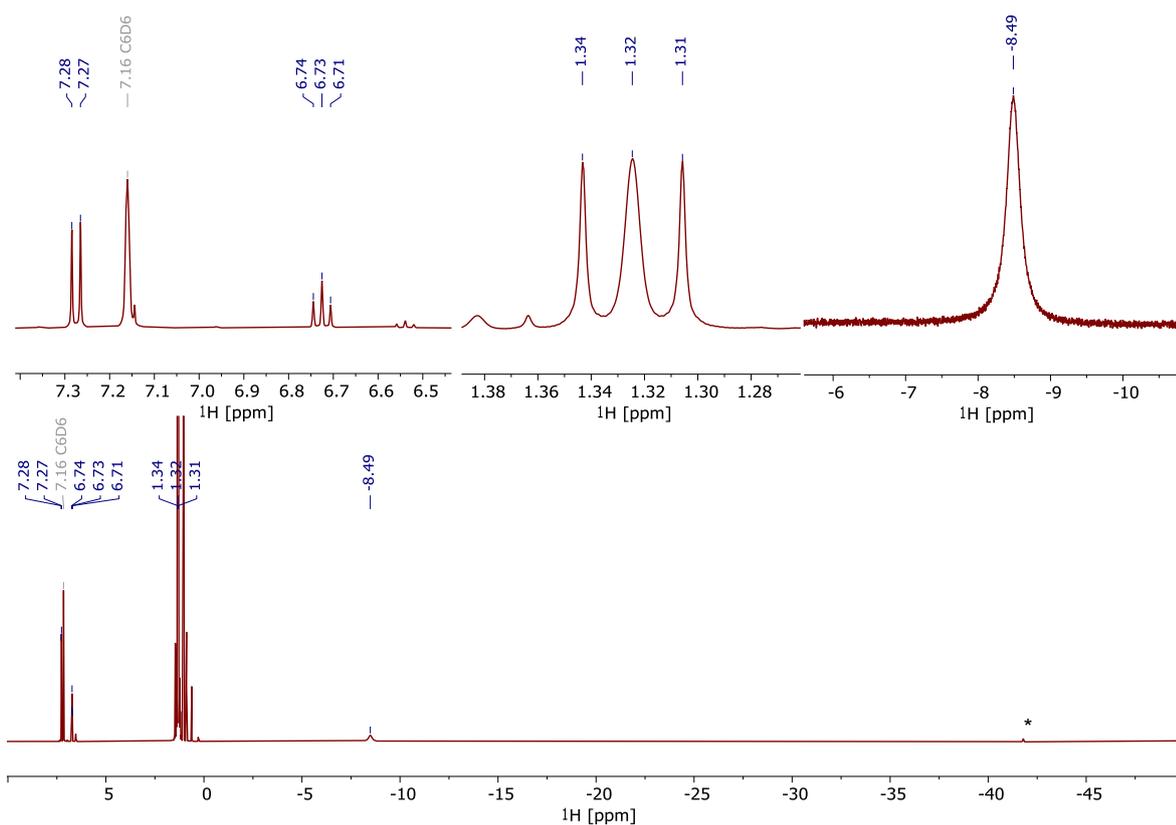


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 400 MHz, 298 K) von $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{IrH}_4]$ (**5**). Signale nicht verbrauchten Ausgangsstoffs **2-tBu** mit Sternchen (*) markiert.

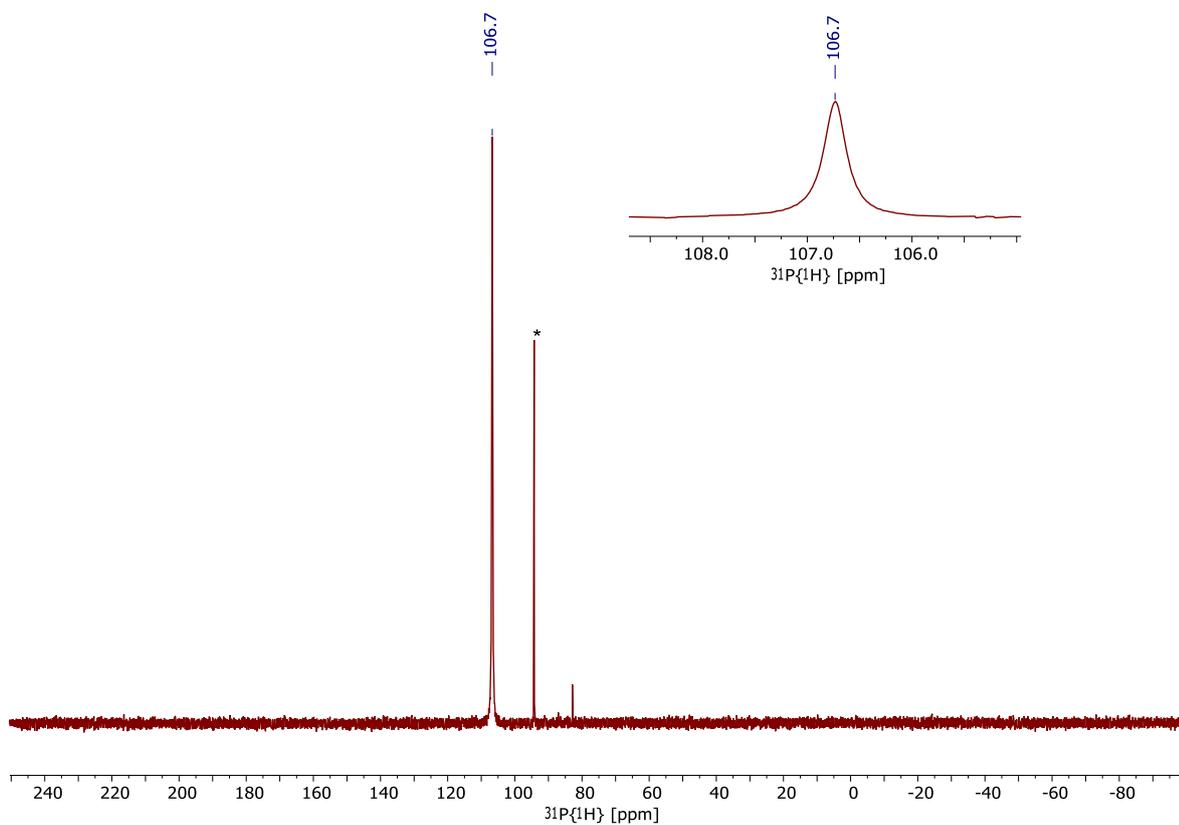
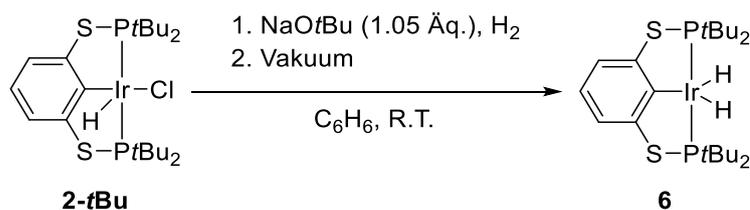


Abbildung 87: $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 162 MHz, 298 K) von $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{IrH}_4]$ (**5**). Signale nicht verbrauchten Ausgangsstoffs **2-tBu** mit Sternchen (*) markiert.

5.4.11 Synthese von $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{IrH}_2]$ (**6**)



Der Komplex **2-*t*Bu** (60.0 mg, 91.1 μmol) und NaOtBu (9.20 mg, 95.7 μmol) wurden in einem 50-mL-Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen. Das Ausgangsmaterial wurde in Benzol (8 mL) gelöst und die Lösung entgast (3 x *freeze-pump-thaw*). Dann wurde das Reaktionsgemisch bei -78°C (*i*PrOH-Trockeneis-Bad) eingefroren, Vakuum angelegt und anschließend mit H_2 begast. Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Zyklus aus Einfrieren, Begasen und Auftauen wurde mindestens dreimal wiederholt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der entstandene braune Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 6 mL) extrahiert und über eine Kanülenfritte filtriert, wobei ein gelb-braunes Filtrat erhalten wurde. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan (2 x 1,5 mL, -78°C , *i*PrOH-Trockeneis-Bad) gewaschen und im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Gesamtausbeute: 44.4 mg (71.2 μmol , 78 %).

Schmp. 174°C (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 42.36 (42.76), H 6.62 (6.80), S 10.28 (10.10). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K): $\delta = -23.24$ (vt, $J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz, 2 H, Ir-*H*), 1.40 (vt, $J_{\text{P-H}} = 7.5$ Hz, 36 H, 2x $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 6.75 (vt, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{*para*}), 7.24 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{*ortho*}) ppm. **$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K): $\delta = 126.4$ (s) ppm. **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 298 K, 2048 scans): 29.5 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 40.3 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 116.5 (t, $J_{\text{C-P}} = 5.4$ Hz, ArC_{*meta*}), 125.5 (s, ArC_{*para*}), 159.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.6$ Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1915$ cm^{-1} (Ir-H).

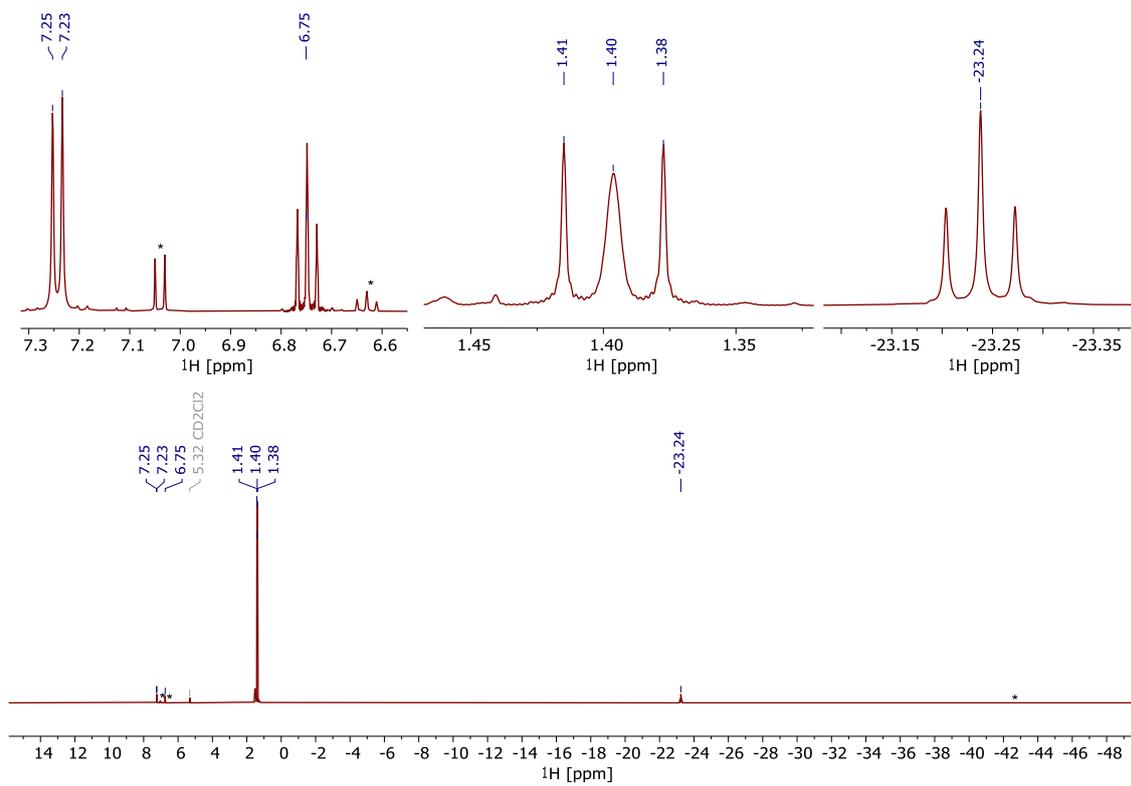


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K) von $[(t\text{Bu})\text{PSCSP}(t\text{Bu})\text{IrH}_2]$ (**6**). Signale nicht verbrauchten Ausgangsstoffs **2-tBu** mit Sternchen (*) markiert.

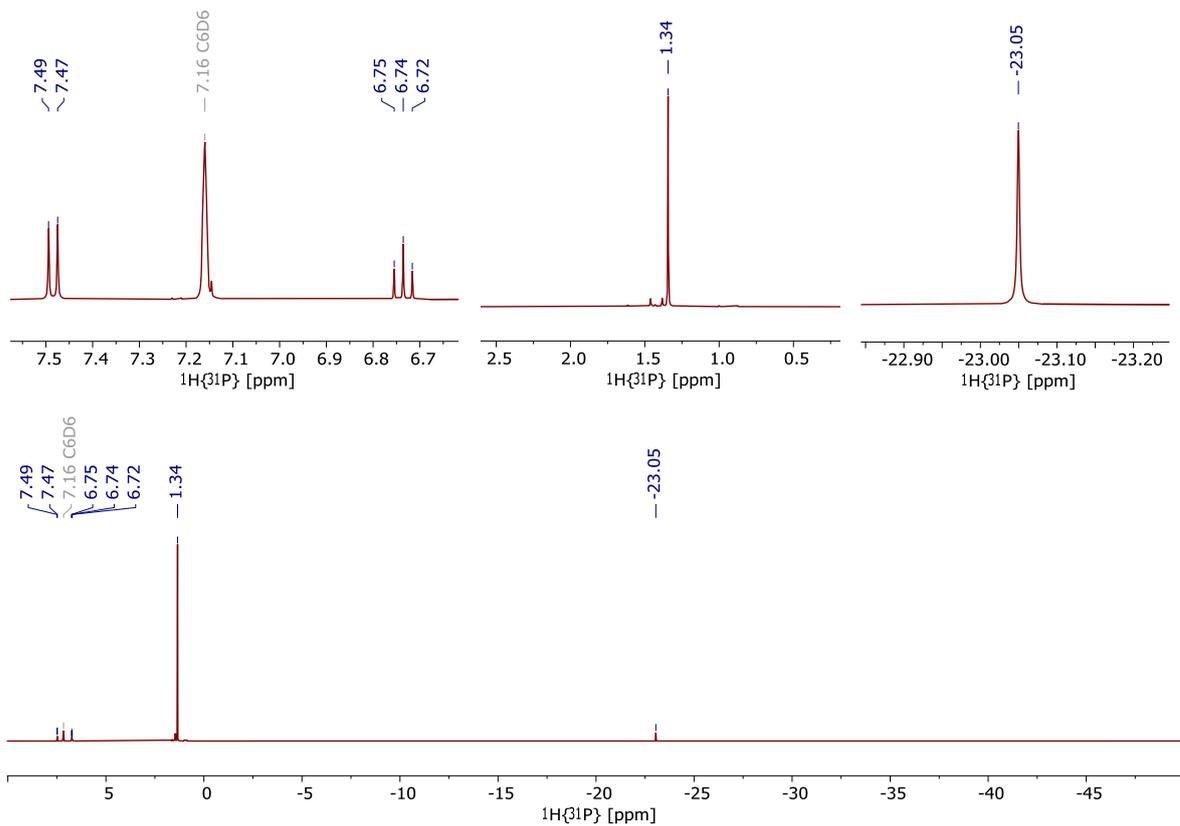


Abbildung 89: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 400 MHz, 298 K) von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{IrH}_2]$ (**6**).

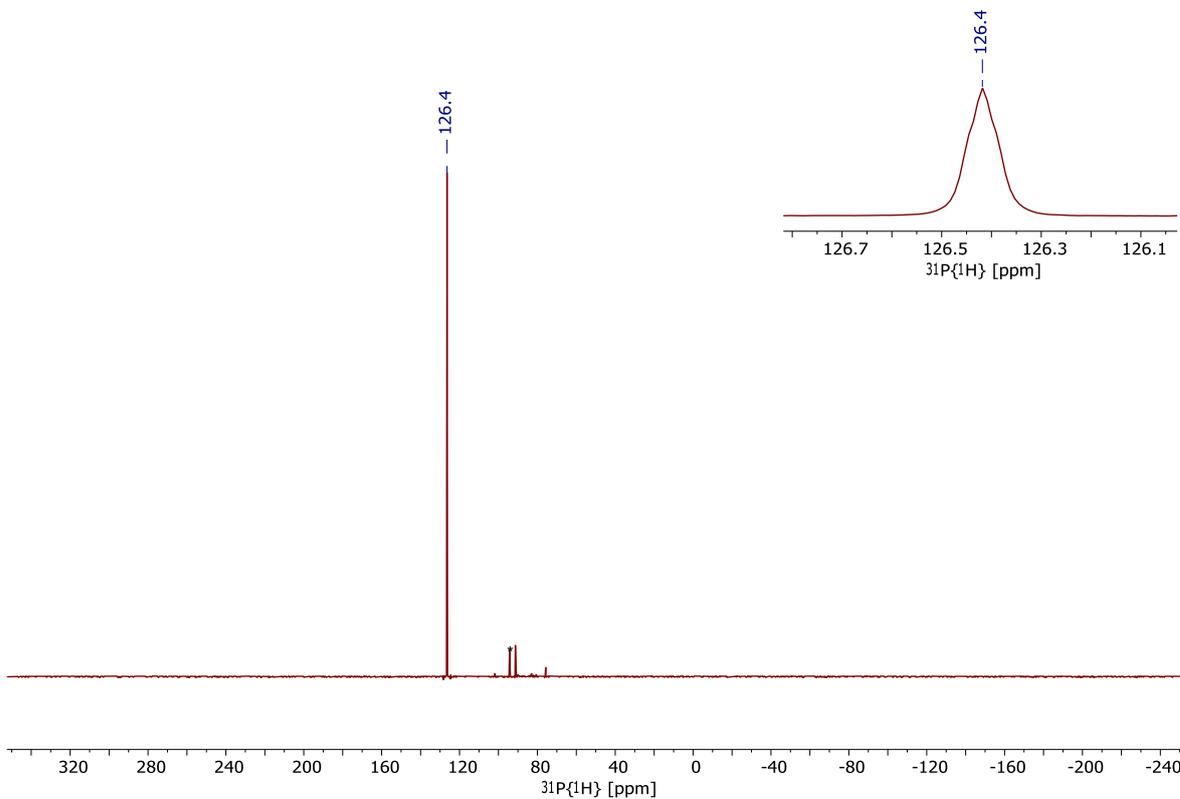


Abbildung 90: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K) von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{IrH}_2]$ (**6**).

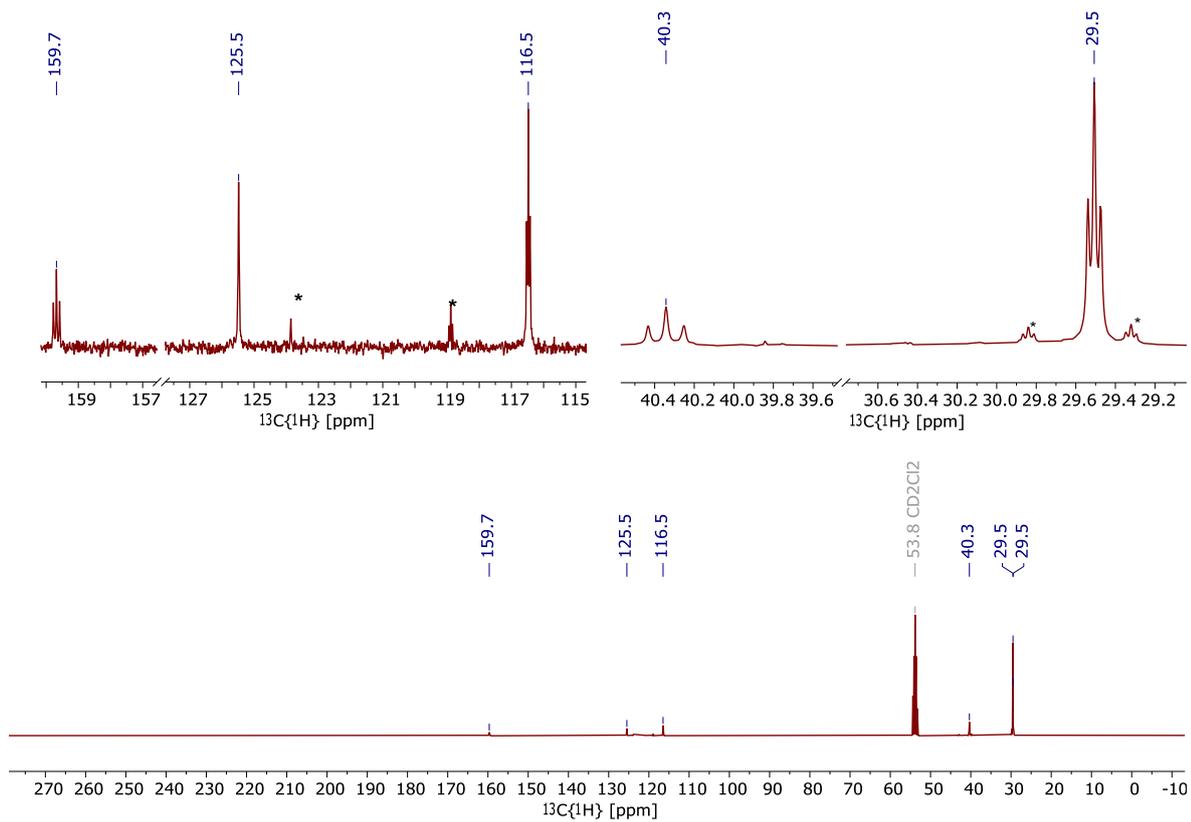


Abbildung 91: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 101 MHz, 298 K) von [(^tBuPSCSP^tBu)IrH₂] (**6**).

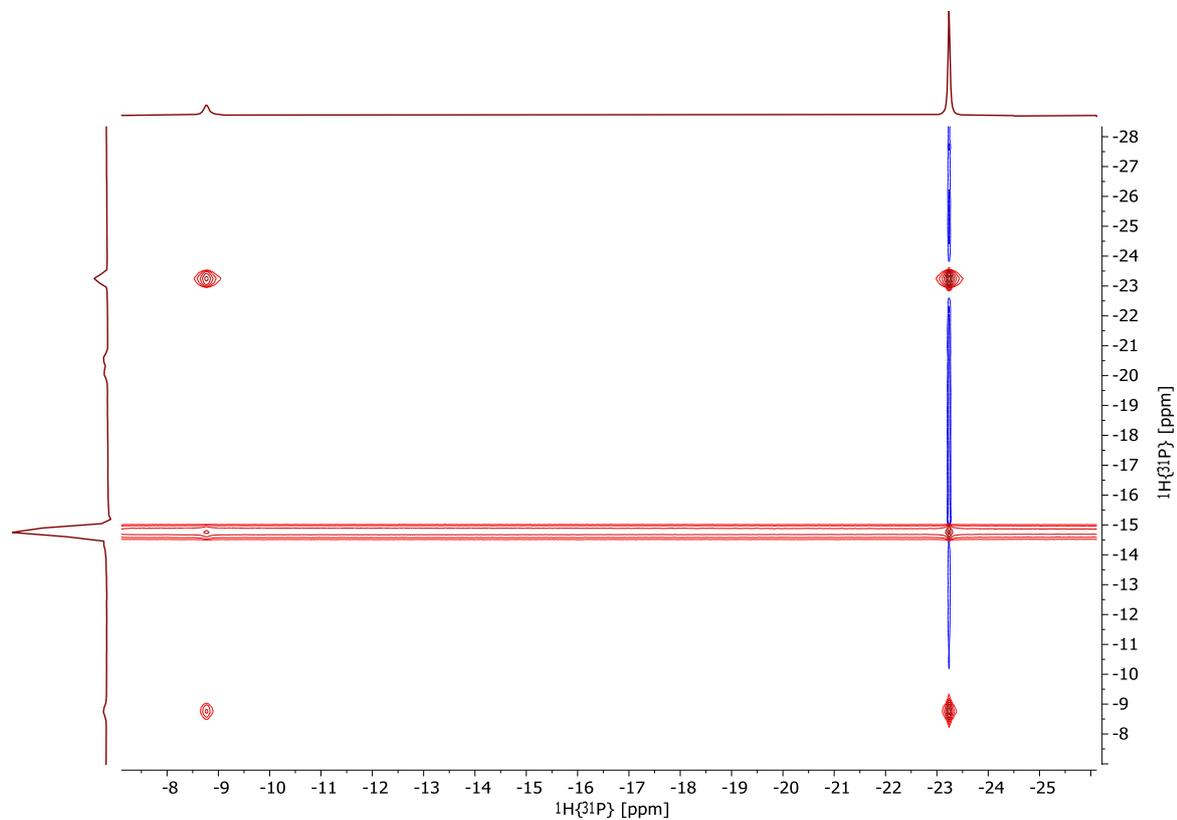


Abbildung 92: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NOESY-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 400 MHz, 297 K) von [(^tBuPSCSP^tBu)IrH₂] (**6**).

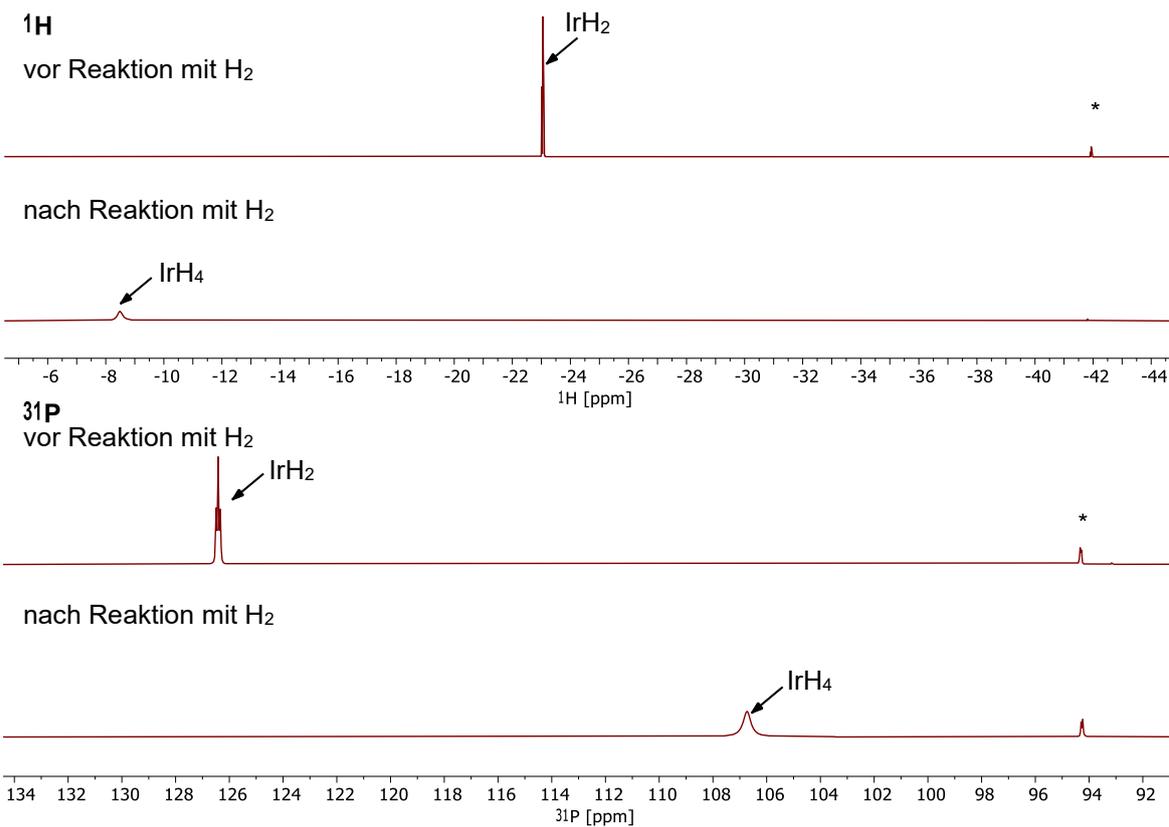


Abbildung 93: Rückreaktion von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{IrH}_2]$ (**6**) mit H_2 zu $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{IrH}_4]$ (**5**). Oben: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 400 MHz, 298 K), unten: ^{31}P -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 162 MHz, 298 K). Signale verbliebener Rückstände von **2-*t*Bu** wurden mit Sternchen (*) markiert.

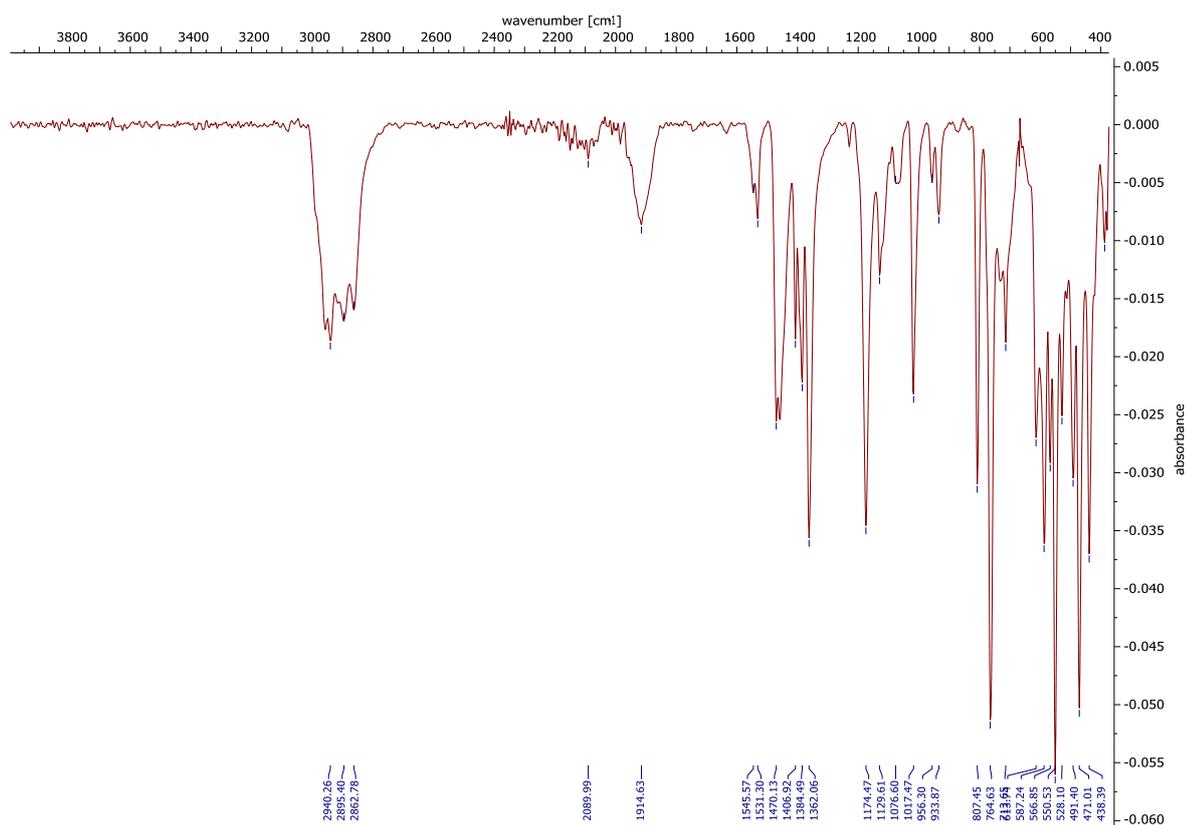


Abbildung 94: IR-Spektrum von $[(t\text{Bu})\text{PSCSP}(t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (**6**).

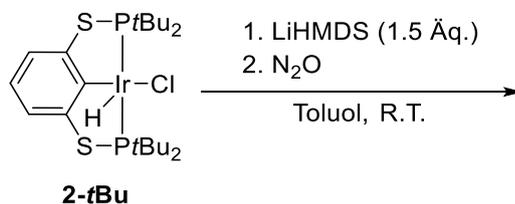
T1-Zeitbestimmung der Hydrid-Signale der Komplexe **2-tBu**, **5** und **6**

Tabelle 10: Spektroskopische Daten der Ir-Hydrido-Komplexe **2-tBu**, **6** und **5**.

Komplex	^1H NMR (400 MHz, C_6D_6)		
	$\delta_{\text{M-H}}$ [ppm]	$J_{\text{P-H}}$ [Hz]	T_1
2-tBu	-41.8	12.5	1.70 s
5	-8.49	–	318 ms
6	-23.1	13.7	1.03 s

5.4.12 Derivatisierungen über Dehydrochlorierungen in Gegenwart eines Liganden

5.4.12.1 Reaktion von $[(t\text{BuPSCSP}t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**) mit N_2O



In der Glovebox wurde der Iridium-Komplex **2-tBu** (60.2 mg, 0.09 mmol) in einen 10-mL-Dreihalskolben mit Hahnansatz eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurde eine Glaskanüle im Ar-Gegenstrom auf den Dreihalskolben gesetzt und das Reaktionsgefäß mit einem Überdruckventil verbunden. Danach wurde der Komplex (**2-tBu**) in Toluol (5 mL) gelöst. Mit einer Mikroliter-Spritze wurde die Base LiHMDS (23.4 mg, 0.14 mmol, 1.0 mol/L in THF) zur dunkelroten Toluol-Lösung gegeben. Die nun braune Reaktionslösung wurde für ca. 3 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde für etwa 5 min N_2O über die Glaskanüle durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach Reaktionsende erfolgte Entfernung der Kanüle sowie des Überdruckventils im Ar-Gegenstrom und Austausch gegen einen Glasstopfen. Im Anschluss wurde die Lösung im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur aufkonzentriert und über eine Kanülenfritte in ein 10-mL-Schlenkrohr überführt und versucht Kristalle durch weiteres Aufkonzentrieren der Lösung zu erhalten. Auf diese Weise konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden.

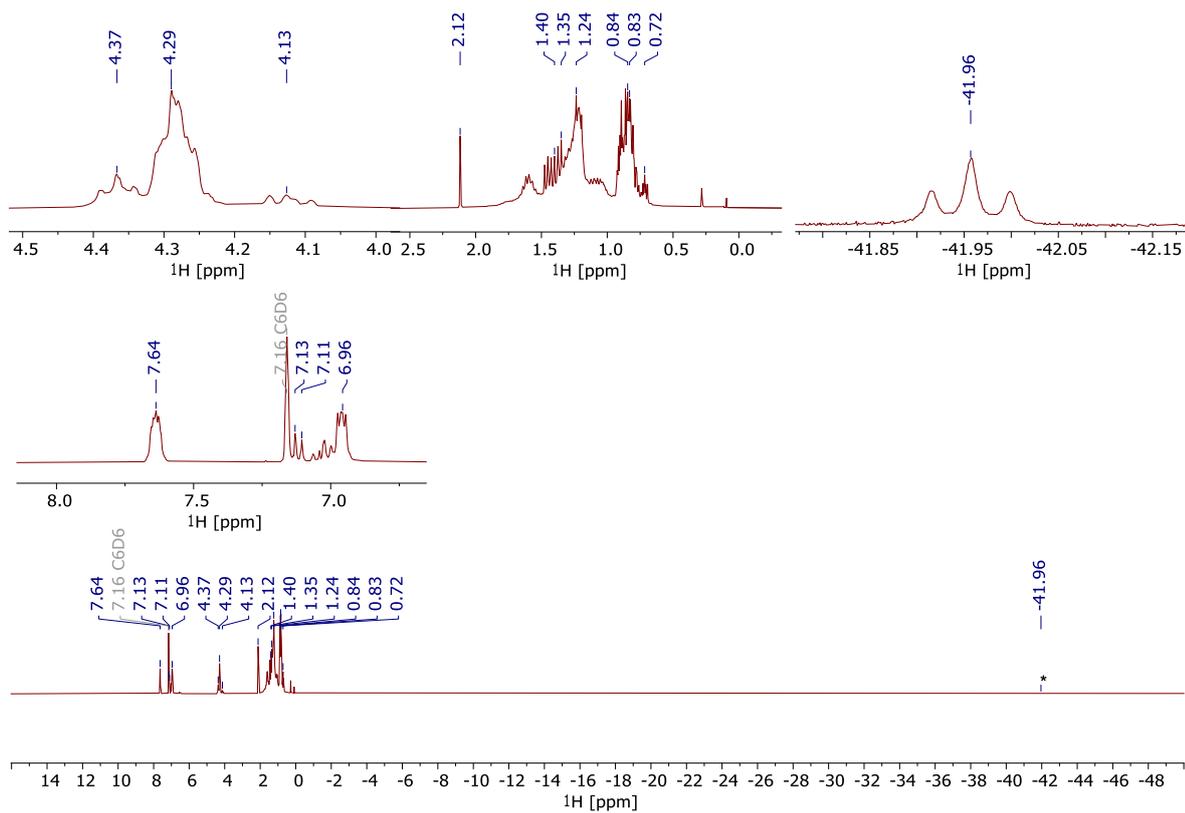


Abbildung 95: ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 122 MHz, 298 K) des Rückstands aus der Reaktionsmischung der Reaktion von [(^tBuPSCSP^tBu)Ir(H)(Cl)] (**2-tBu**) mit LiHMDS und N₂O. Hydrid-Signal des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

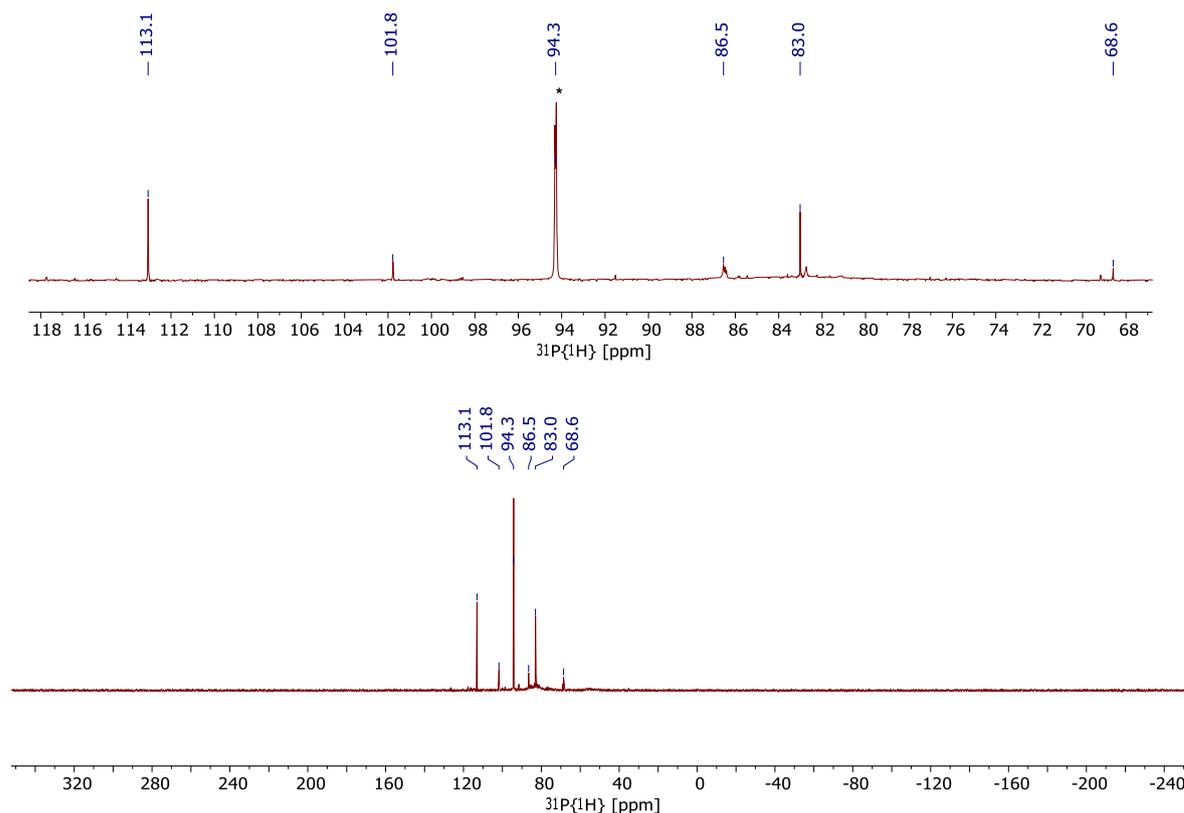
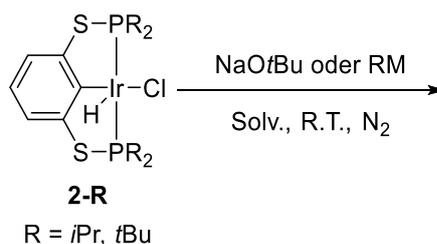


Abbildung 96: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K) des Rückstands aus der Reaktionsmischung der Reaktion von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) mit LiHMDS und N_2O . Signal des Ausgangskomplexes (**2-*t*Bu**) mit Sternchen (*) markiert.

5.4.12.2 Generelle Vorschrift für die Reaktion von $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$

(**2-*i*Pr**, **2-*t*Bu**) mit N_2

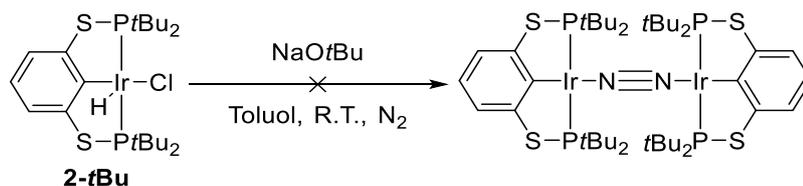


Die folgende Vorschrift ist eine allgemeine Vorschrift für Experimente zur N_2 -Aktivierung. Für **2-*t*Bu** wurde ausschließlich der Dehydrochlorierungs-Ansatz mit NaOtBu als Base (Abschnitt 5.4.12.2.1) in verschiedenen Lösungsmitteln (DCM, DCE, DFB, Toluol) gewählt und für **2-*i*Pr** wurden die zwei Reduktionsmittel CoCp_2 und KC_8 benutzt (Abschnitt 5.4.12.2.5).

In einem 25-mL-Schlenkkolben wurden Komplex (**2-*t*Bu**), NaOtBu (1.2 Äq.) bzw. Komplex (**2-*i*Pr**) und das Reduktionsmittel KC_8 (2.0 equiv.) oder CoCp_2 (2.0 Äq.) in der Glovebox ein-

gewogen. Im Falle der Experimente mit Base wurden beide Ausgangsstoffe außerhalb der Glovebox in 5 mL des jeweiligen Lösungsmittels gelöst und die erhaltenen Lösungen dreifach entgast (*freeze-pump-thaw*) und das Reaktionsgefäß im Anschluss mit N₂ begast. Für die Versuche mit Reduktionsmittel wurden die Ausgangsstoffe zuerst in der Glovebox in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen und danach die Atmosphäre an der Schlenkanlage durch dreimaliges Evakuieren und Begasen mit N₂ ausgetauscht, bevor beide Edukte in Toluol (5 mL) gelöst wurden. Die so erhaltenen Lösungen wurden dann für mehrere Stunden bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand meist wieder aufgelöst und evtl. nicht lösliche Bestandteile über eine Kanülenfritte abgetrennt. Die so erhaltenen Filtrate wurden dann im Vakuum aufkonzentriert und versucht zu kristallisieren. NMR-Spektren aus den Versuchen wurden der Vollständigkeit halber abgebildet und wenn möglich Signale bekannten Produkten zugeordnet.

5.4.12.2.1 Reaktion von [*t*BuPSCSP*t*Bu]Ir(H)(Cl)] (**2-tBu**) mit NaOtBu unter N₂-Atmosphäre in Toluol



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-tBu** (81.5 mg, 0.12 mmol) und NaOtBu (17.7 mg, 0.18 mmol, 1.5 Äq.) in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Beide Edukte wurden in Toluol (6 mL) gelöst und die erhaltene rote, klare Lösung wurde entgast (*freeze-pump-thaw*) und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß gegen N₂ ausgetauscht. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur war kein Farbwechsel zu beobachten. Die Lösung wurde deshalb auf 50 °C (Wasserbad) erwärmt. Nach weiteren 1.5 h rühren bei 50 °C (Wasserbad) wurde die Reaktionslösung auf ca. 35 °C (Wasserbad) abgekühlt, das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10⁻³ mbar, 35 °C) entfernt und der Rückstand für ca. 15 min im Vakuum (10⁻³ mbar) getrocknet. Nach NMR-Analytik konnten keine Hinweise auf die Bildung eines N₂-Komplexes gefunden werden.

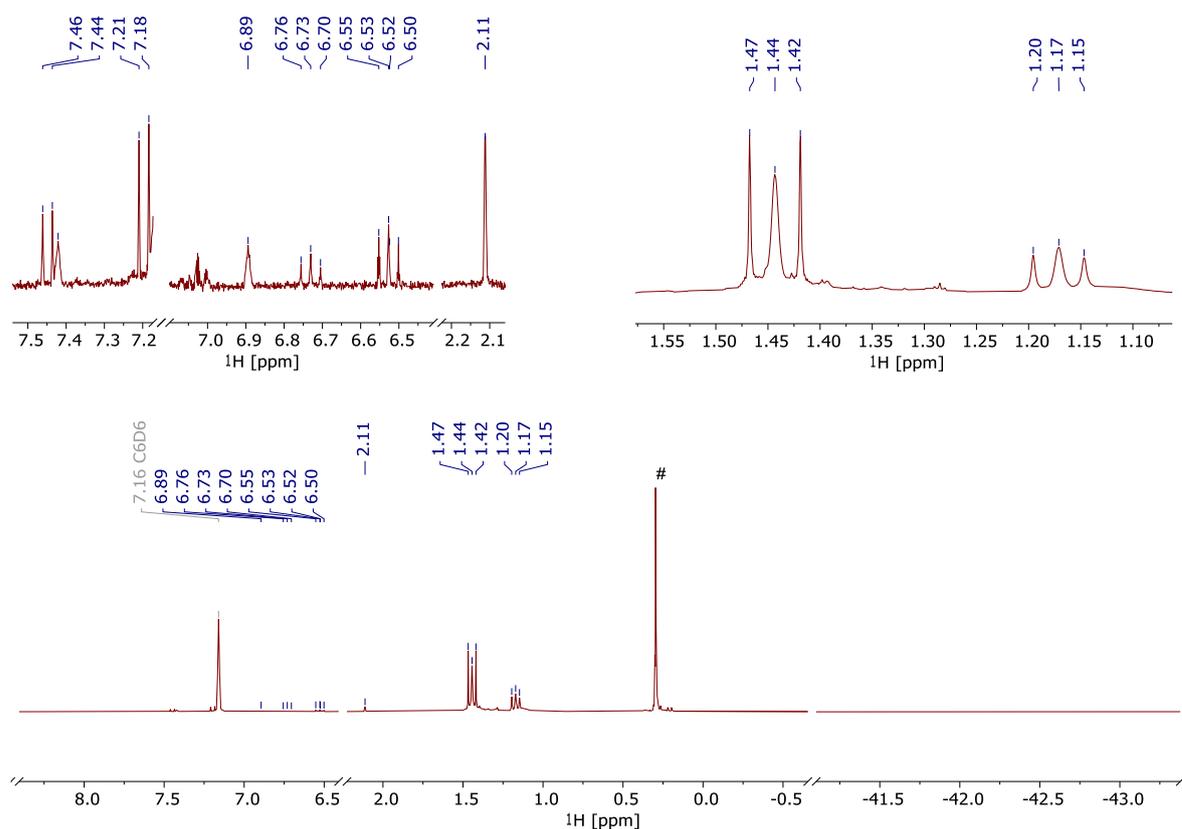
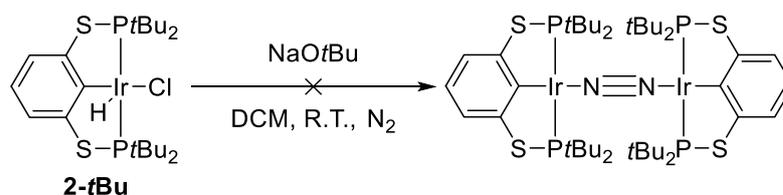


Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands nach 1 h Rühren unter N_2 -Atmosphäre. Signale des Silikon-Fetts mit Raute (#) markiert.

5.4.12.2.2 Reaktion von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**) mit NaOtBu unter N_2 -Atmosphäre in Dichlormethan



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-tBu** (64.0 mg, 0.1 mmol) und NaOtBu (15.6 mg, 0.16 mmol, 1.6 Äq.) in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Beide Edukte wurden in DCM (8 mL) gelöst und die erhaltene rote, klare Lösung wurde entgast (*freeze-pump-thaw*) und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß gegen N_2 vor dem letzten Auftauen ($-196\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 -Bad) ausgetauscht. Nach 5.5 h Rühren bei Raumtemperatur war ein Farbwechsel von rot nach violett zu beobachten und das Lösungsmittel wurde anschließend vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur entfernt. Vom erhaltenen dunkelvioletten Rückstand wurde ein ^1H - und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemessen, in denen die Bildung eines N_2 -Komplexes nicht nachweisbar war.

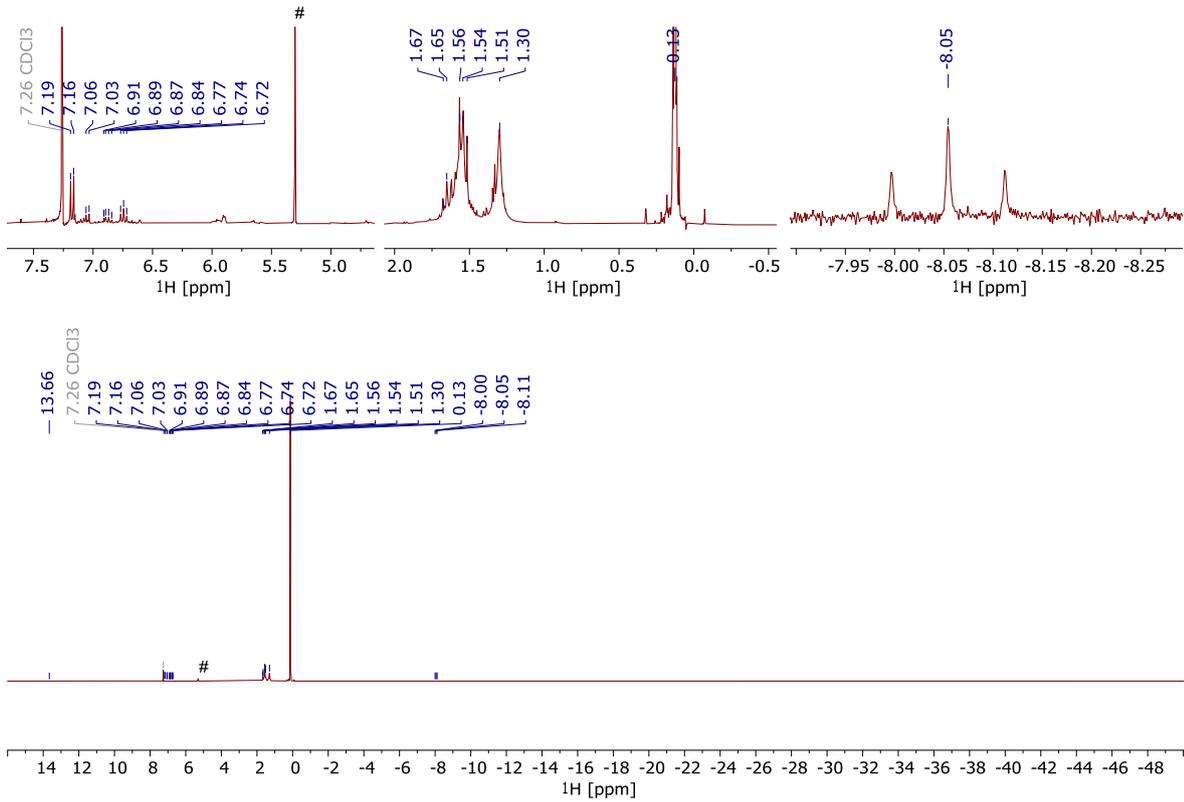


Abbildung 98: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) des isolierten violetten Rückstands. Signale restlichen Dichlormethans wurden mit Raute (#) markiert.

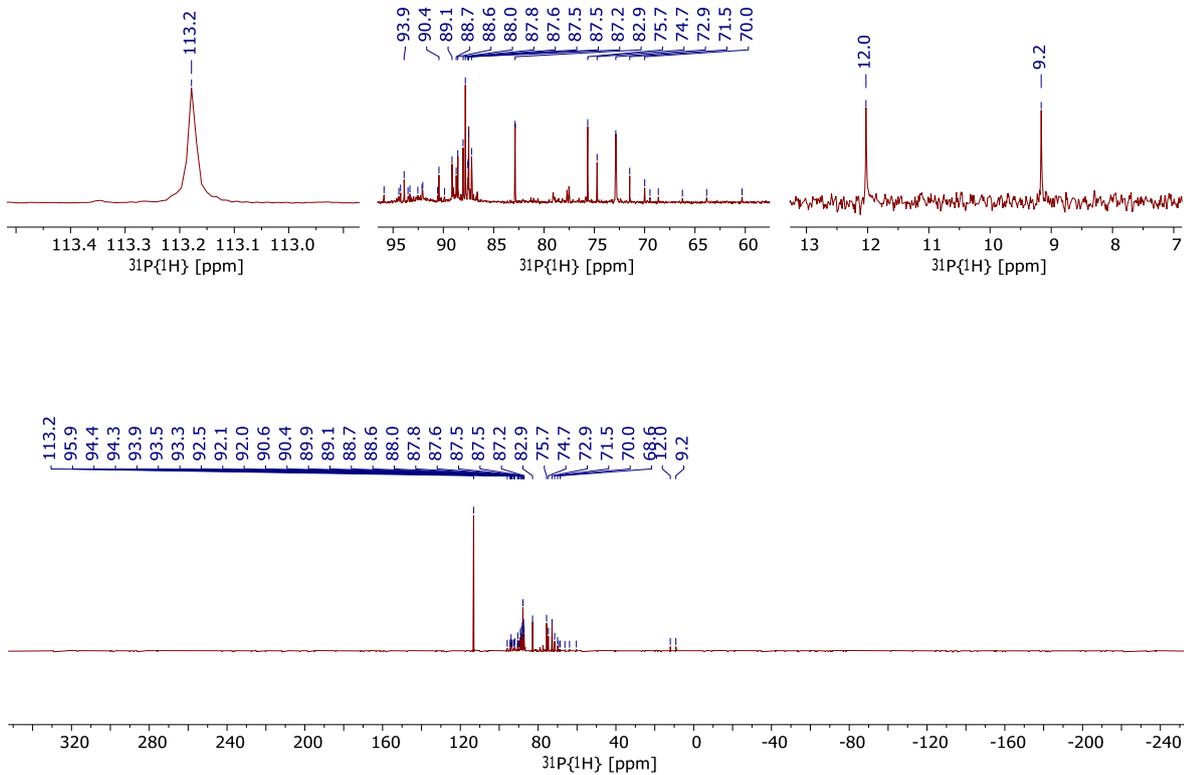
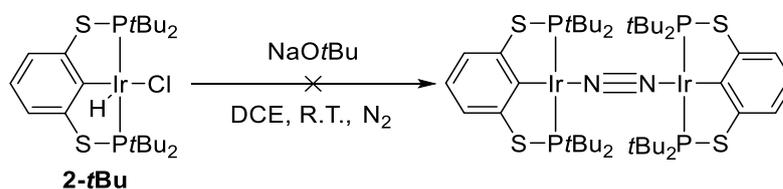


Abbildung 99: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 121.5 MHz, 298 K) des isolierten violetten Rückstands.

5.4.12.2.3 Reaktion von $[(tBuPSCSP^{tBu})Ir(H)(Cl)]$ (**2-tBu**) mit NaOtBu unter N_2 -Atmosphäre in 1,2-Dichlorethan



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-tBu** (78.0 mg, 0.12 mmol) und NaOtBu (37.1 mg, 0.39 mmol, 3.3 Äq.) in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Beide Edukte wurden in DCE (8 mL) gelöst und die erhaltene rote, klare Lösung wurde vierfach entgast (*freeze-pump-thaw*) und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß gegen N_2 vor dem letzten Auftauen ($-196\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 -Bad) ausgetauscht. Nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur war ein Farbwechsel von rot nach violett zu beobachten und das Lösungsmittel wurde anschließend vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur entfernt. Vom erhaltenen dunkelvioletten Feststoff wurde ein ^1H - und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemessen, in denen die Bildung eines N_2 -Komplexes nicht nachweisbar war.

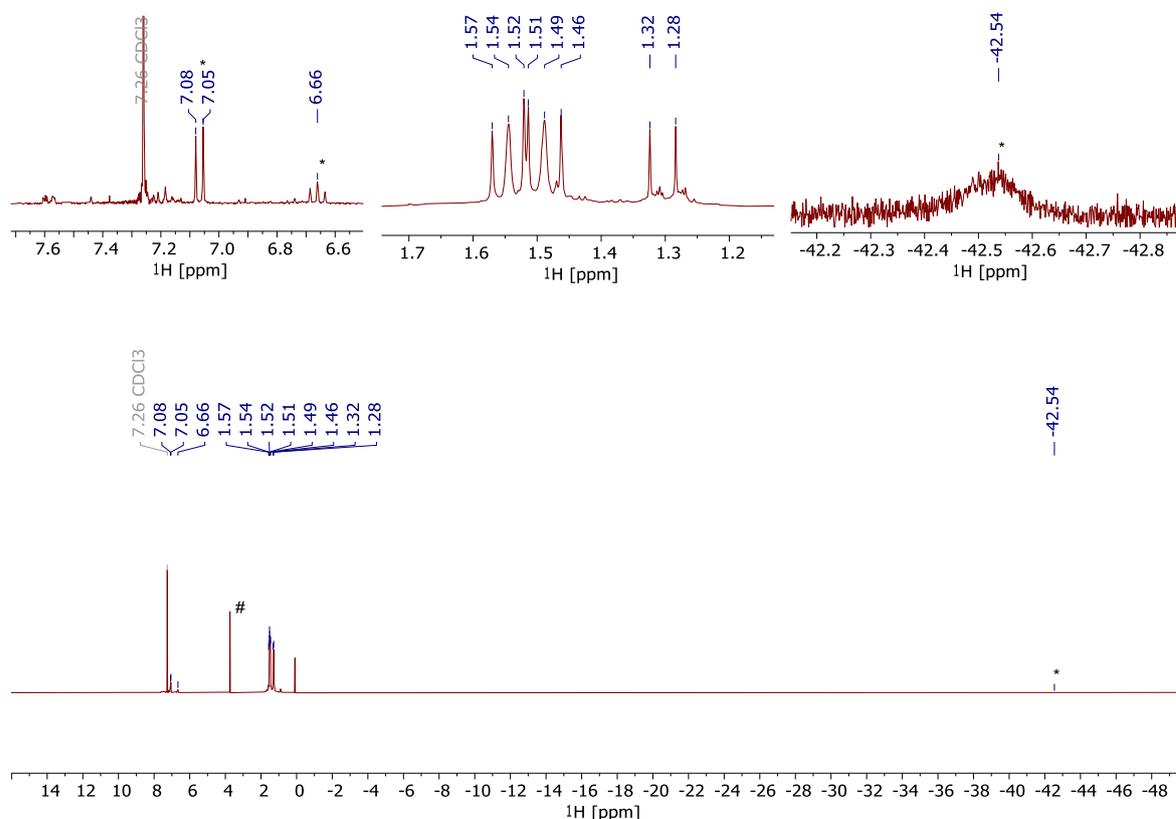


Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) des isolierten violetten Rückstands. Signale restlichen 1,2-Dichlorethans mit Raute (#) und Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

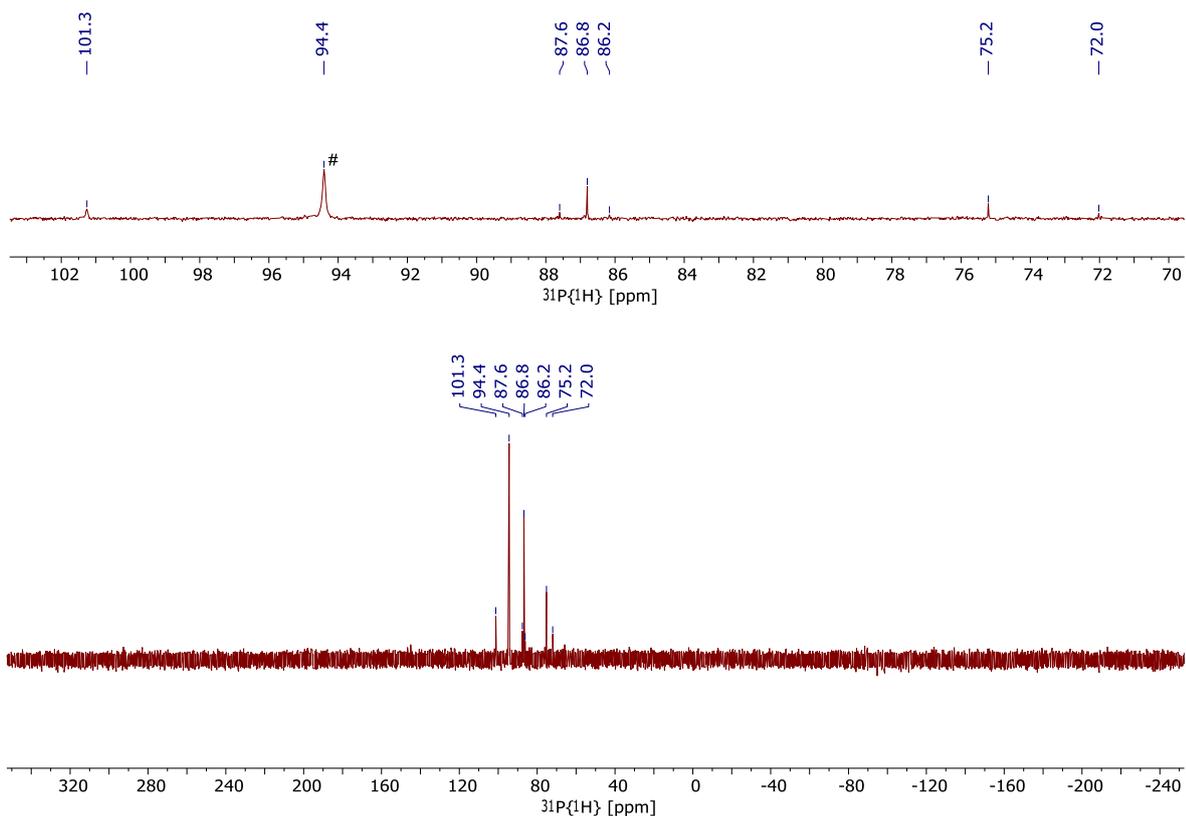
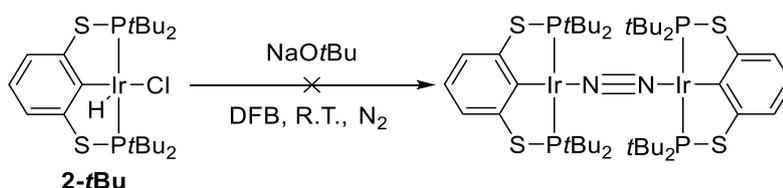


Abbildung 101: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 121.5 MHz, 298 K) des isolierten violetten Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

5.4.12.2.4 Reaktion von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**) mit NaOtBu unter N_2 -Atmosphäre in 1,2-Difluorbenzol



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-tBu** (46.2 mg, 0.07 mmol) und NaOtBu (17.0 mg, 0.18 mmol, 2.7 Äq.) in jeweils einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Die beiden Schlenkkolben wurden jeweils evakuiert und mit N_2 begast. Dann wurde die Base in DFB (7 mL) gelöst und die farblose Lösung mit Hilfe einer Kanüle im N_2 -Gegenstrom in den Kolben des Startkomplexes (**2-tBu**) überführt. Die rote, klare Lösung wurde unter N_2 -Atmosphäre für 1 h gerührt und verfärbte sich währenddessen gelblich. Dann wurde die Reaktionsmischung nochmals eingefroren (N_2 -Bad), der Gasraum über der gefrorenen Mischung vollständig evakuiert (10^{-3} mbar) und wieder mit N_2 begast. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt (Wasserbad) und die Lösung für weiter 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die gelbe Lösung über eine Kanülenfritte

in einen neuen 25-mL-Schlenk Kolben filtriert. Das DFB-Filtrat wurde im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur aufkonzentriert und bei -40 °C (Gefrierschrank) für 2 d gelagert. Es bildeten sich keine Kristalle, weshalb das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der rotgelbe Rückstand für ca. 30 min im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Der so erhaltene Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 102 - Abbildung 104). Es konnte keine Bildung eines N_2 -Komplexes nachgewiesen werden.

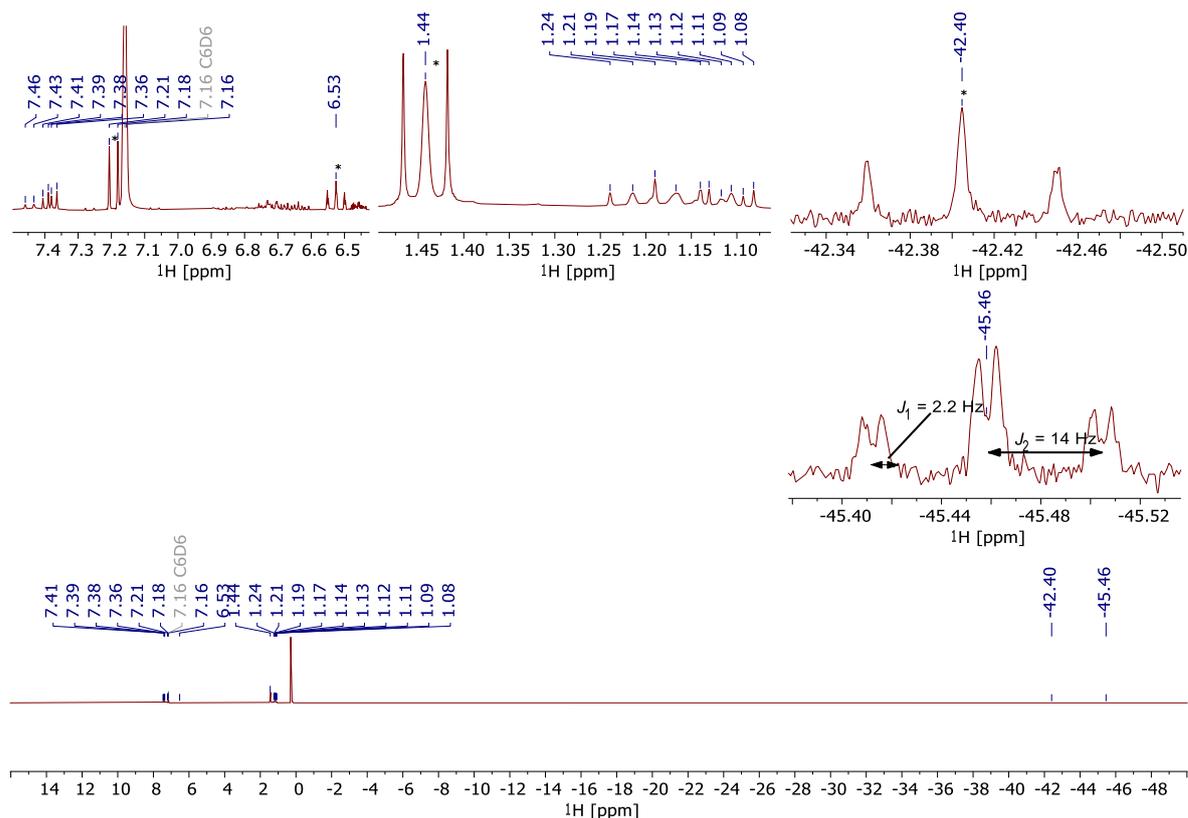


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten rotgelben Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

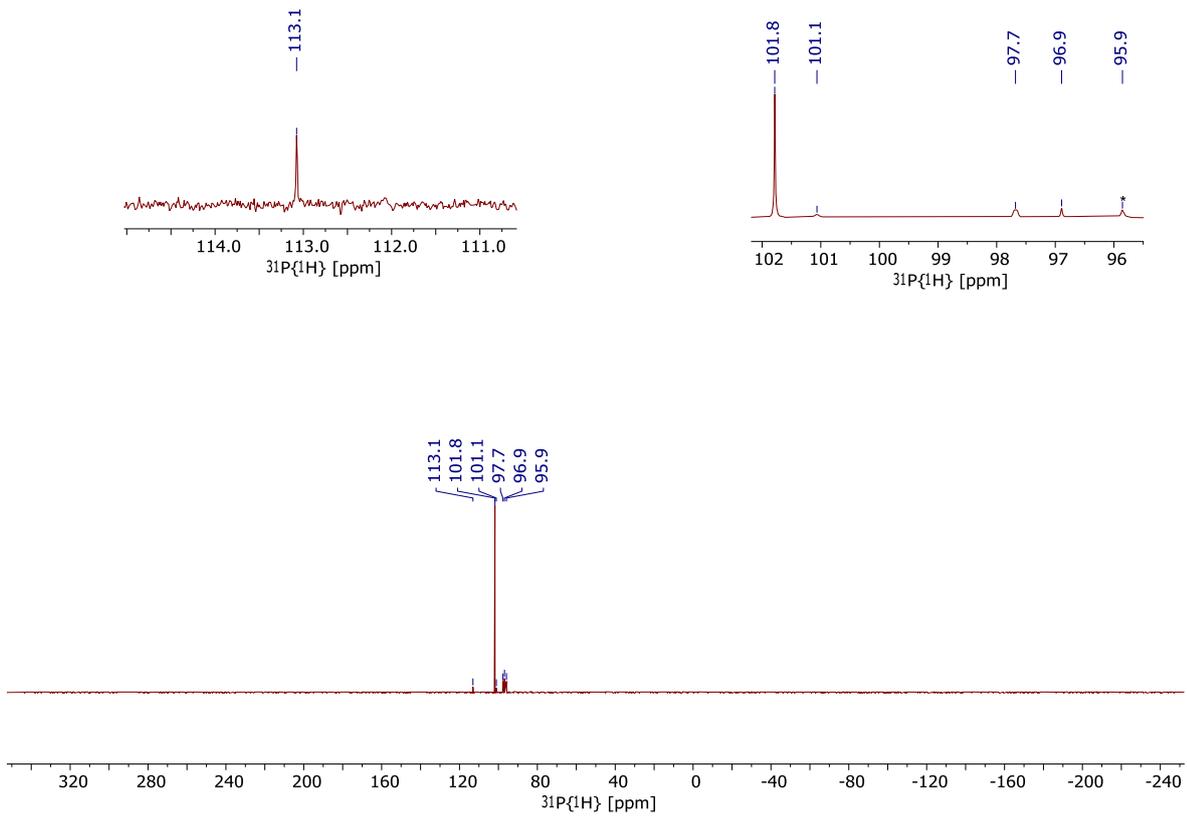


Abbildung 103: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 121.5 MHz, 298 K) des isolierten rotgelben Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

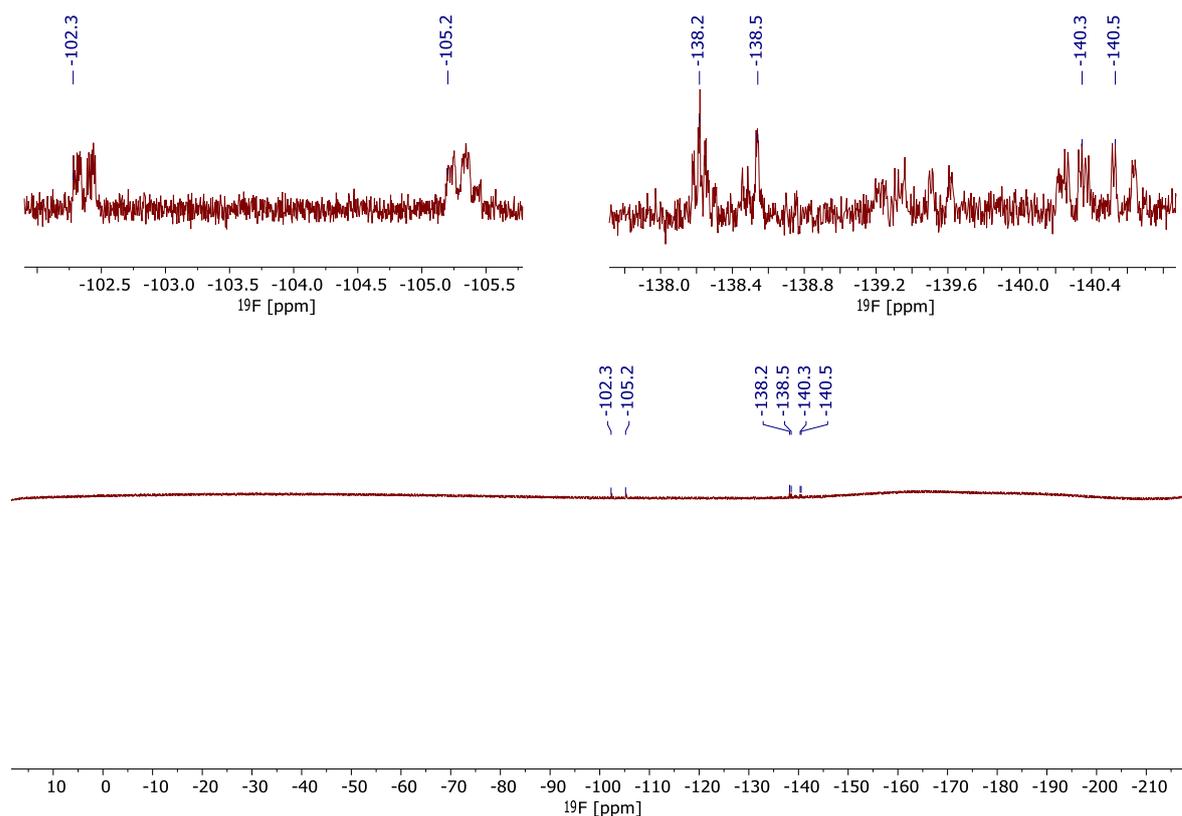
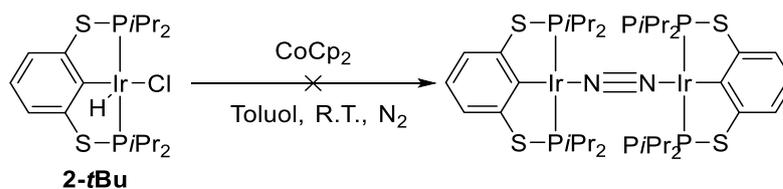


Abbildung 104: ^{19}F -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 282 MHz, 298 K) des isolierten rotgelben Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) wurden mit Sternchen (*) markiert.

5.4.12.2.5 Reaktion von $[(^i\text{Pr})\text{PSCSP}^i\text{Pr}]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ (**2-iPr**) mit CoCp_2 unter N_2 -Atmosphäre in Toluol



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-iPr** (25.0 mg, 0.02 mmol)^{††} und CoCp_2 (15.9 mg, 0.08 mmol, 4.0 Äq.) in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Der Schlenkkolben wurde dreimal evakuiert und jeweils wieder mit N_2 begast. Danach wurden beide Ausgangsstoffe in Toluol (6 mL) gelöst und es wurde eine dunkelrote Lösung erhalten, die über Nacht bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre gerührt wurde. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der schwarzgraue Rückstand für ca. 10 min im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Im Anschluss wurde der Rückstand in Toluol (6 mL) gelöst und anschließend in einen neuen Schlenkkolben mit Hilfe

^{††} Auf Dimer bezogen ($M = 1204.38$ g/mol).

einer Kanülenfritte filtriert. Das dunkelrote Filtrat wurde im Vakuum (10^{-3} mbar) aufkonzentriert und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet. Aus dieser Lösung konnten der Ausgangsstoff (**2-*i*Pr**) reisoliert werden.

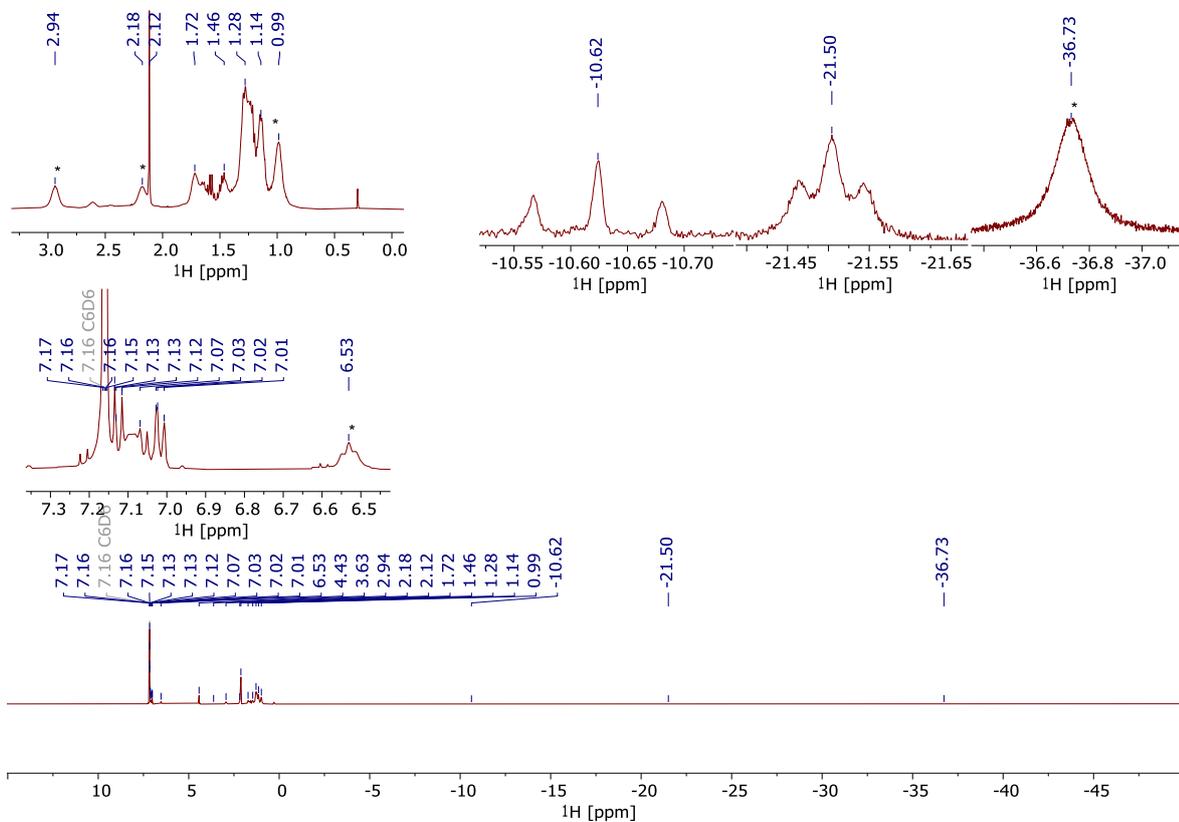


Abbildung 105: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 162 MHz, 297 K) des isolierten Rohprodukts. Signale des Ausgangskomplexes (**2-*t*Bu**) mit Sternchen (*) markiert.

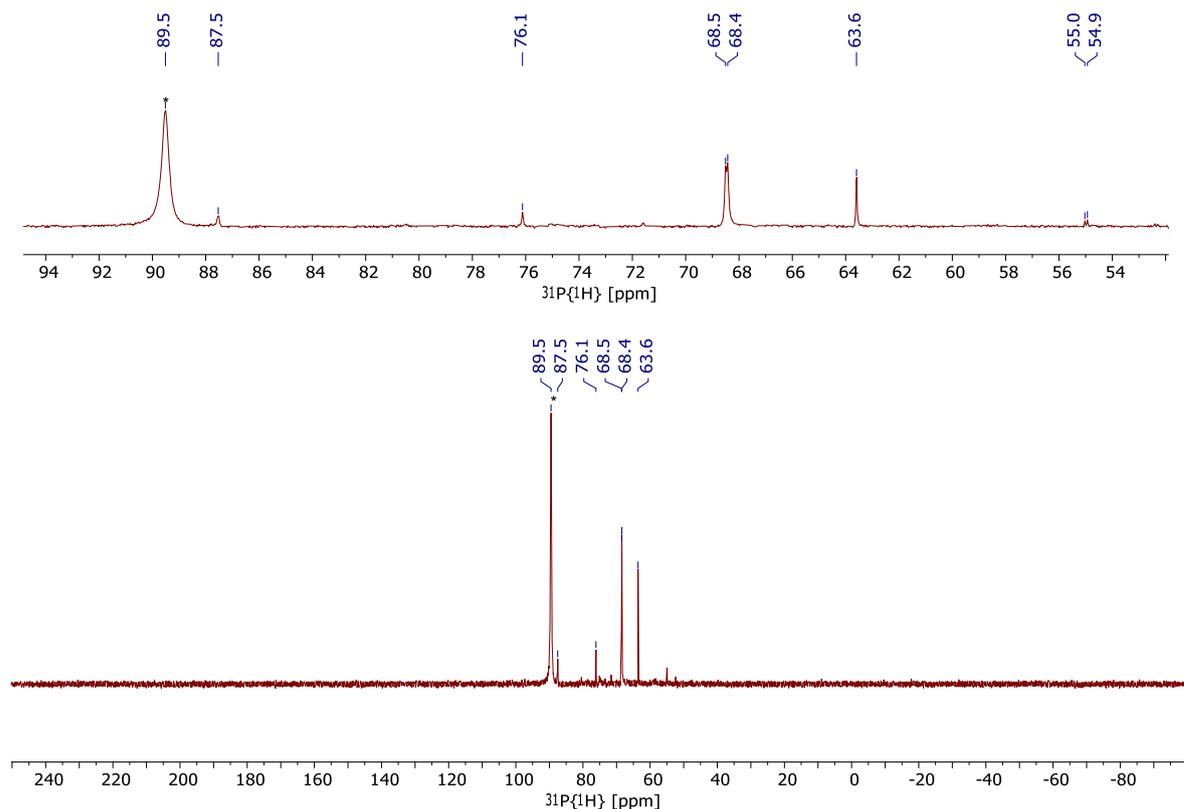
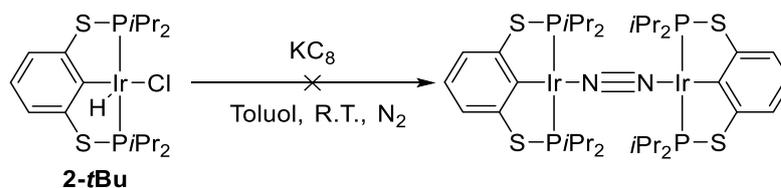


Abbildung 106: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 400 MHz, 297 K) des isolierten Rohprodukts. Signale des Ausgangskomplexes (**2-tBu**) mit Sternchen (*) markiert.

5.4.12.2.6 Reaktion von $[(^{iPr}\text{PSCSP}^{iPr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-iPr**) mit KC_8 unter N_2 -Atmosphäre in Toluol



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden in der Glovebox **2-iPr** (25.0 mg, 0.02 mmol)^{§§} und KC_8 (11.4 mg, 0.08 mmol, 4.0 Äq.) in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Der Schlenkkolben wurde dreimal evakuiert und jeweils wieder mit N_2 begast. Danach wurden beide Ausgangsstoffe in Toluol (6 mL) gelöst und es wurde eine dunkelrote Lösung erhalten, die über Nacht bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre gerührt wurde. Am nächsten Tag war ein schwarzer Bodensatz am Boden des Reaktionsgefäßes erkennbar. Der dunkelrote Überstand wurde mit einer Kanülenfritte in einen neuen 25-mL-Schlenkkolben überführt. Dann wurde das Lösungsmittel des Filtrats vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und

^{§§} Auf Dimer bezogen ($M = 1204.38$ g/mol).

der erhaltene rote Rückstand wurde für ca. 10 min bei Raumtemperatur im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Von diesem Rückstand wurden NMR-Spektren gemessen, die keinen Beweis für die Existenz eines N_2 -Komplexes lieferten. Nach erneuter vollständiger Entfernung des Lösungsmittels der NMR-Lösung im Vakuum (10^{-3} mbar), Trocknung des Rückstands und Lösen Toluol und vorsichtigem Überschichten mit *n*-Pentan in der Glovebox konnten keine Kristalle isoliert werden.

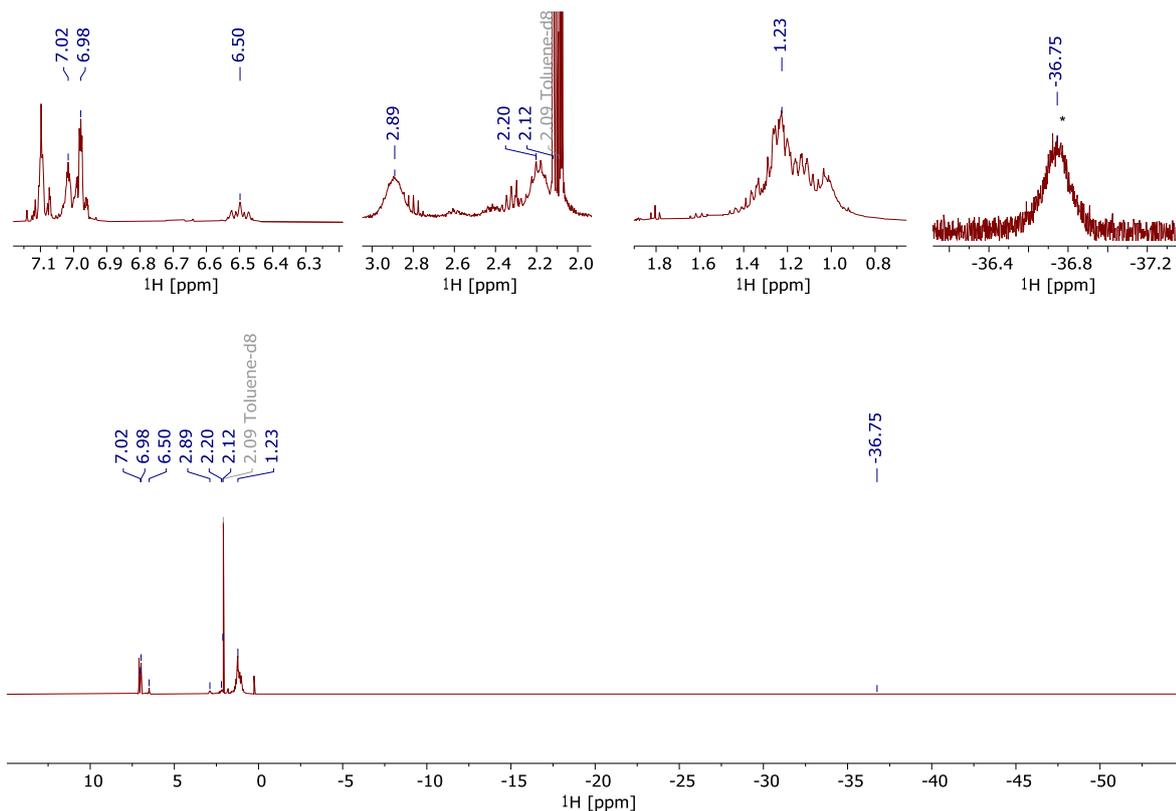


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Toluol- d_8 , 300 MHz, 300 K) des isolierten roten Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-*i*Pr**) mit Sternchen (*) markiert.

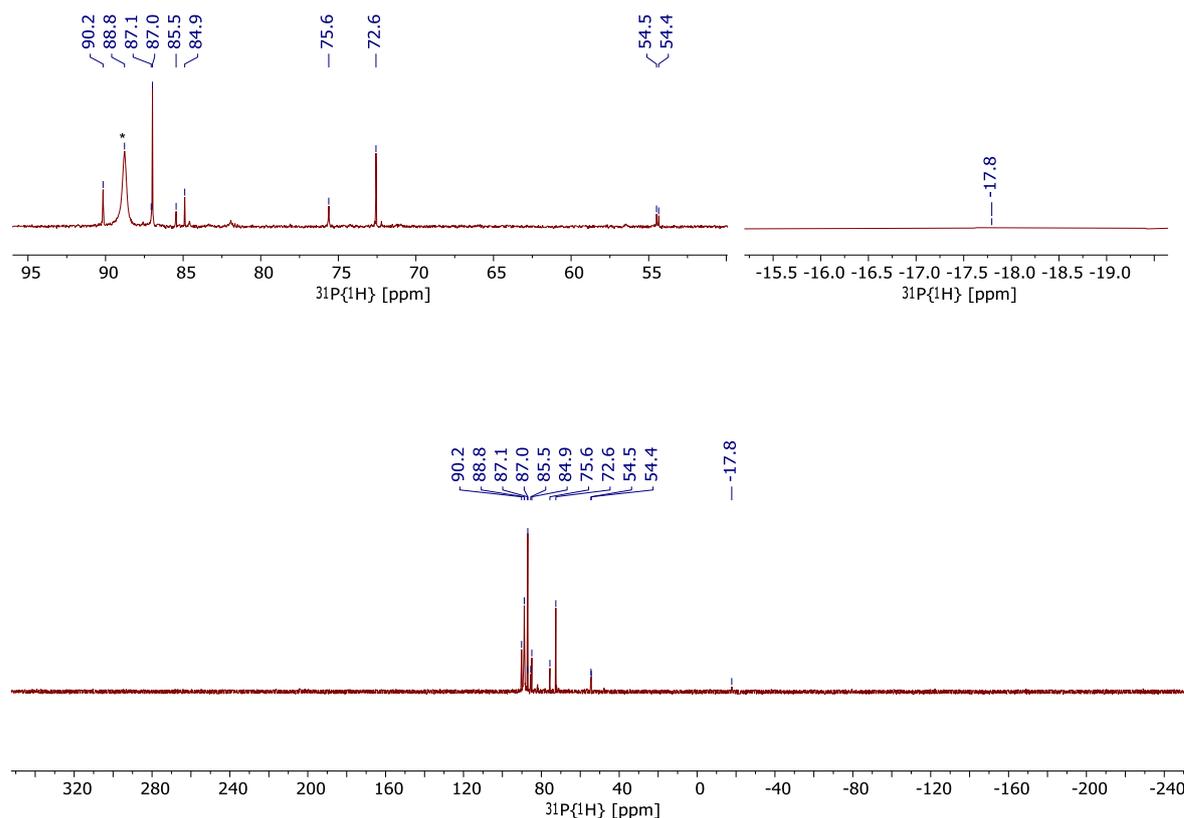
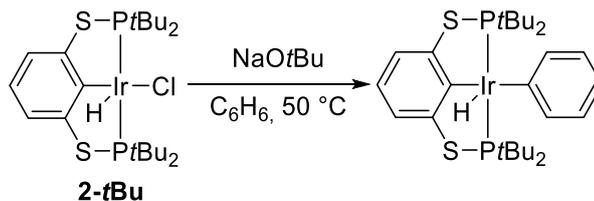


Abbildung 108: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 122 MHz, 300 K) des isolierten roten Rückstands. Signale des Ausgangskomplexes (**2-*i*Pr**) mit Sternchen (*) markiert.

5.4.12.3 Reaktion von $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) mit NaOtBu in Benzol



In ein J. Young-NMR-Röhrchen wurden Komplex **2-*t*Bu** (10.8 mg, 0.02 mmol) und NaOtBu (3.8 mg, 0.04 mmol, 2.0 Äq.) in der Glovebox eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurden beide Ausgangsstoffe in Benzol (0.6 mL) gelöst. Die erhaltene rote klare Lösung wurde vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*, N_2 -Bad) und danach für 4 h bei 50 °C im Ölbad erwärmt. Nach Ende der Reaktionszeit wurden NMR-Spektren (^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ohne Lock-für ^1H) in Benzol- h_6 gemessen (Abbildung 109, Abbildung 110). Danach wurde das Lösungsmittelgemisch im NMR-Röhrchen vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur entfernt und der rote Rückstand für einige Minuten im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Im Anschluss wurde

der Rückstand wieder in Benzol- d_6 gelöst und NMR-Spektren (^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) aufgenommen (Abbildung 111, Abbildung 112). Danach wurde die Lösung erneut für 2 h bei 50 °C (Ölbad) erwärmt. Schließlich wurden nach Ablauf der 2 h noch einmal NMR-Messungen durchgeführt (Abbildung 113, Abbildung 114).

^1H -NMR (Benzol- h_6 , 300 MHz, 298 K): -44.93 (bs, IrH), 1.16 (vt, $J_{\text{P-H}} = 7.4$ Hz, 2 x PC(CH $_3$) $_3$), 6.72 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, ArH $_{\text{para}}$), 6.87 (m, PhH), 7.41 (m, PhH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- h_6 , 121.5 MHz, 298 K): 96.7 ppm.

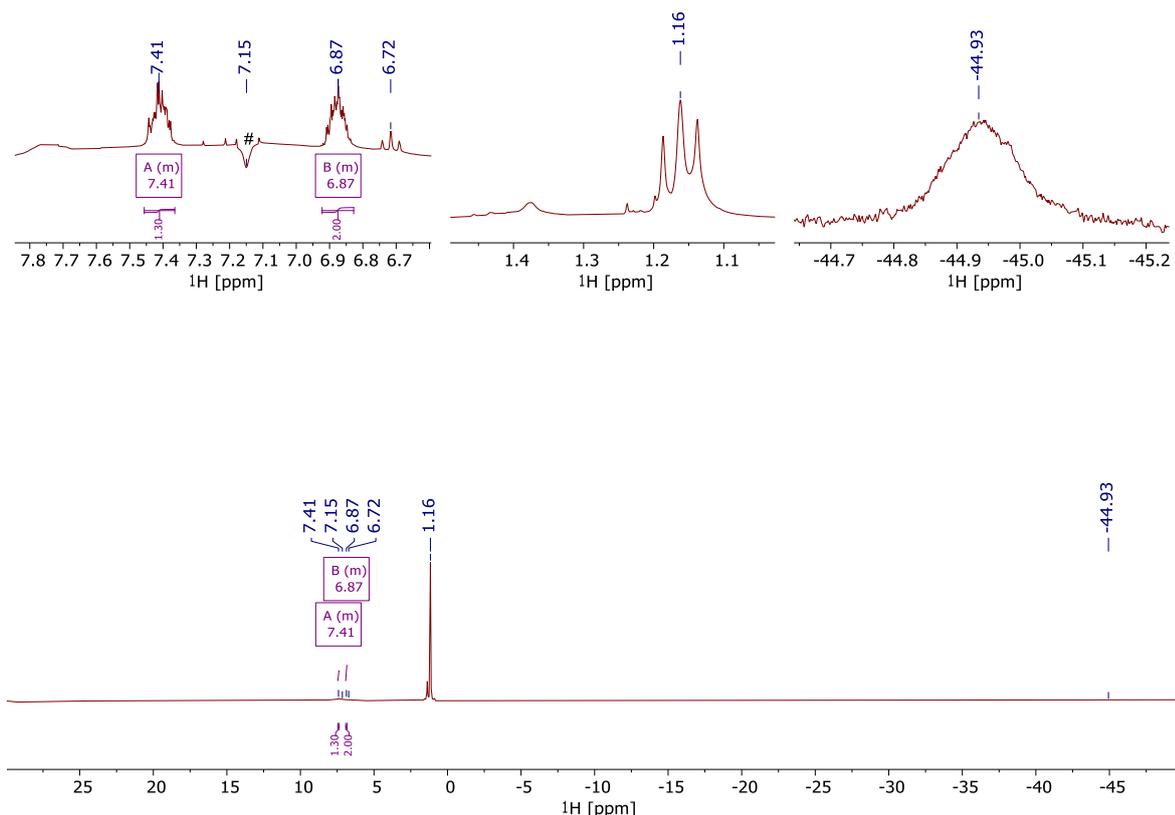


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- h_6 , 300 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-tBu**) und NaOtBu nach 4 h bei 50 °C. NMR-Spektrum wurde auf Lösungsmittelsignal von Toluol gelockt. Lösungsmittelsignal mit Hilfe der MNova-Funktion unterdrückt.

*** Tol- d_8 zum Locken hinzugegeben. PSCSP-ArH $_{\text{meta}}$ mit Benzolsignal überlagert. Integration nicht möglich aufgrund der Unterdrückung des Lösungsmittelsignals sowie Grundlinienkorrektur in MNova.

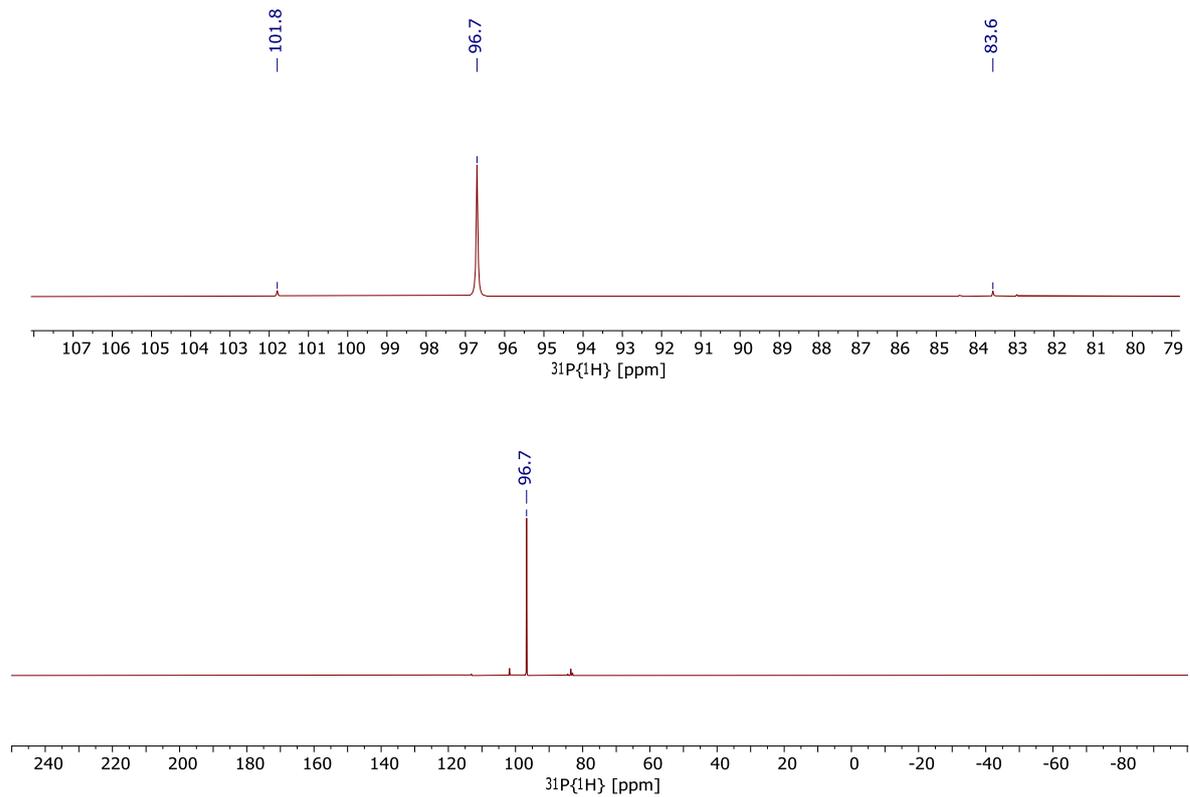


Abbildung 110: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- h_6 , 122 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2- $t\text{Bu}$**) und NaOtBu nach 4 h bei 50 °C.

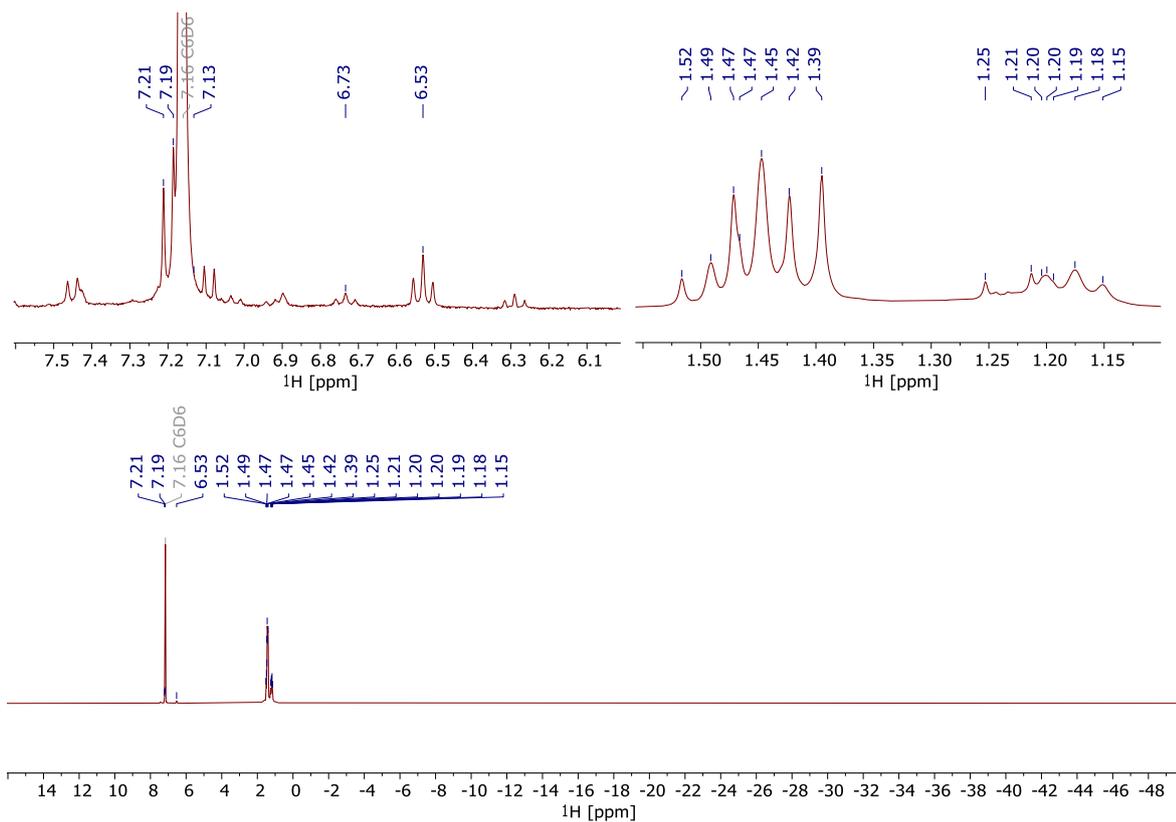


Abbildung 111: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) und NaOtBu nach 4 h bei 50 °C. Austausch des Lösungsmittels gegen Benzol- d_6 .

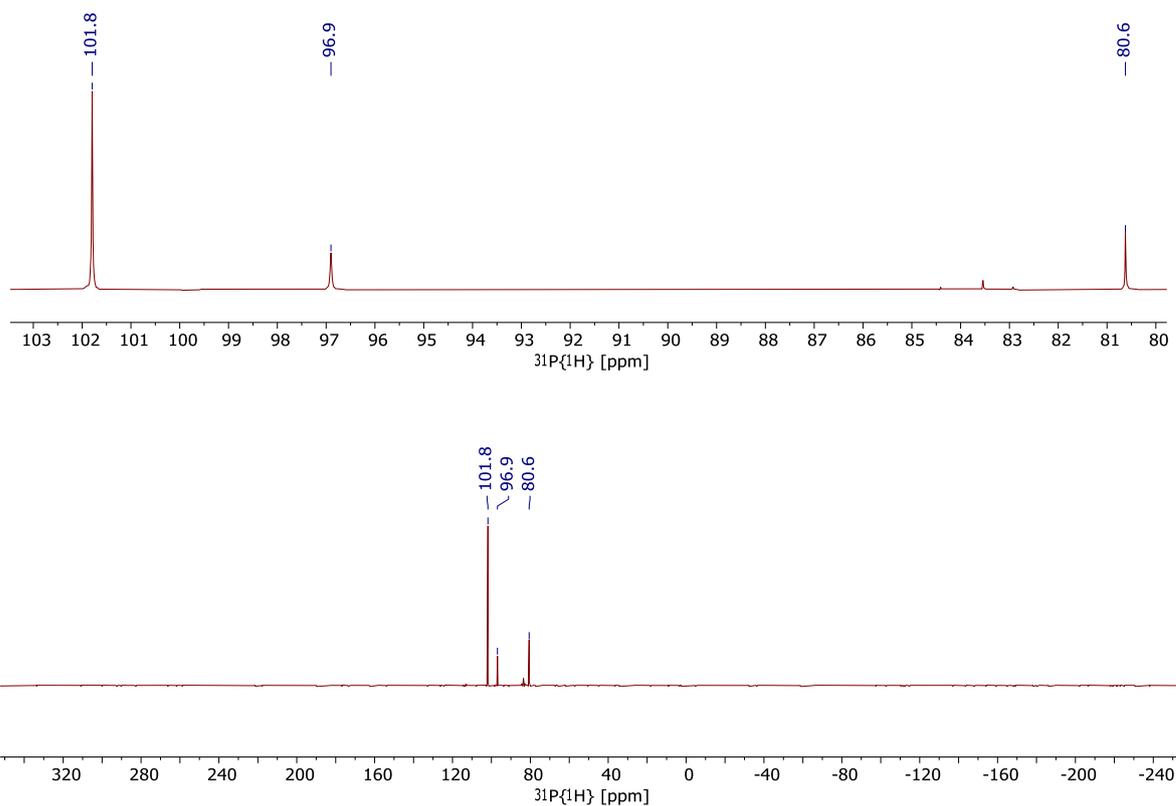


Abbildung 112: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- h_6 , 122 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(^t\text{Bu})\text{PSCSP}^t\text{Bu}]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ (**2-*t*Bu**) und NaO^tBu nach 4 h bei 50 °C. Austausch des Lösungsmittels gegen Benzol- d_6 .

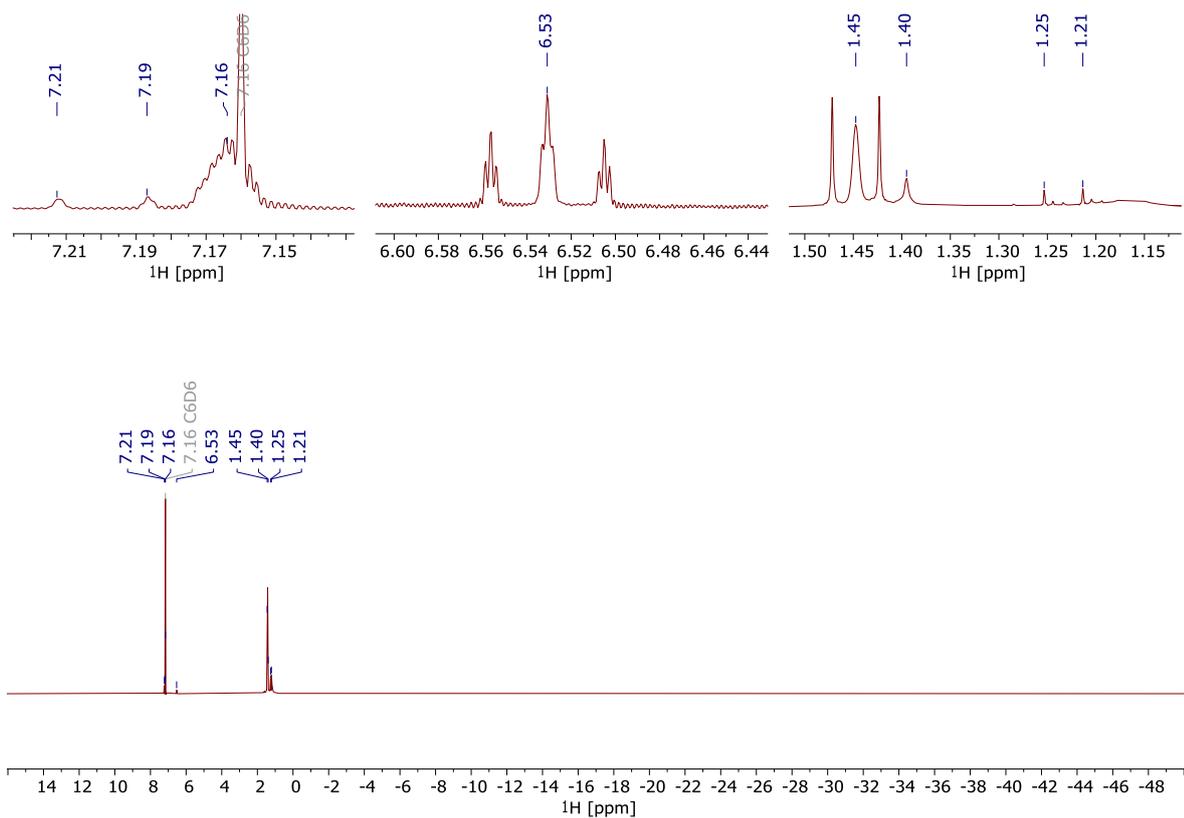


Abbildung 113: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) und NaOtBu nach erneutem Erhitzen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h.

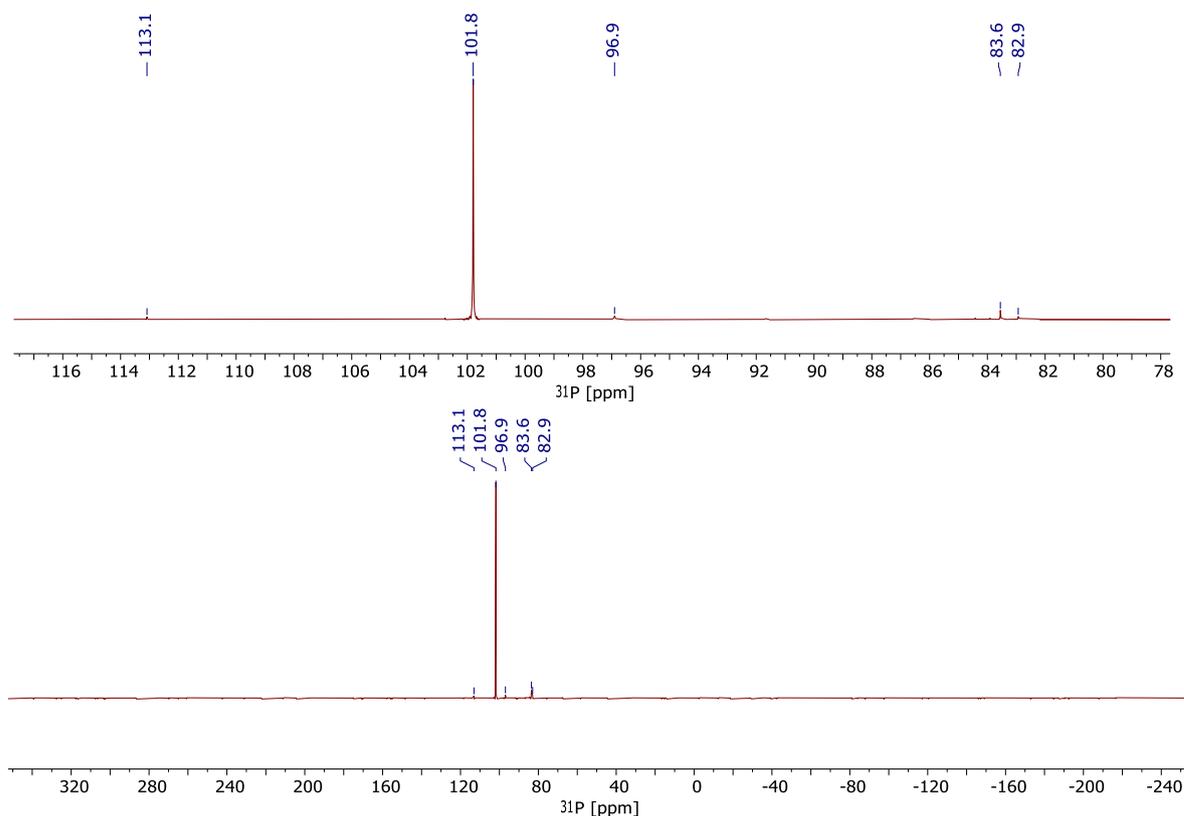
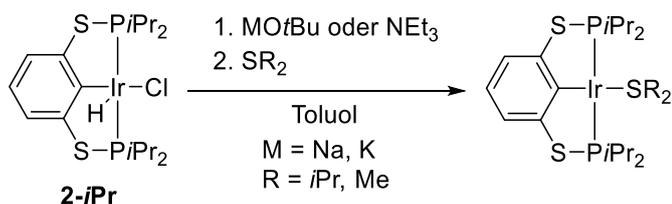


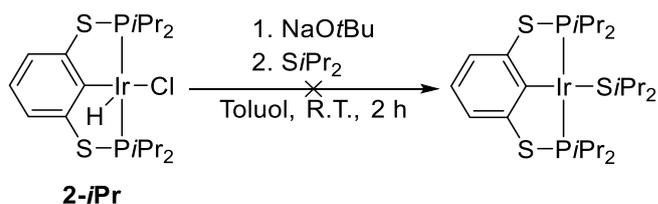
Abbildung 114: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus $[(t\text{BuPSCSP}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**) und NaOtBu nach erneutem Erhitzen aus 50 °C für 2 h.

5.4.12.4 Generelle Reaktionsvorschrift für die Reaktion von $[(i\text{PrPSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**) mit MOtBu (M = Na, K) SR₂ (R = Me, *i*Pr) und COD



Der Komplex (**2-*i*Pr**) und die Base wurden in der Glovebox in einen 25-mL-Schlenkkolben eingewogen. Nachdem der Kolben aus der Glovebox gebracht wurde, wurden beide Ausgangsstoffe in Toluol gelöst und kräftig gerührt, um eine vollständige Auflösung von **2-*i*Pr** zu gewährleisten. Zur Reaktionslösung wurde dann das organische Sulfid gegeben und die Reaktionsmischung für einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht.

5.4.12.4.1 Reaktion von $[(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(Cl)]$ (**2-iPr**) mit $SiPr_2$



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend wurden **2-iPr**^{†††} (32.4 mg, 0.03 mmol) und NaOtBu (14.8 mg, 0.15 mmol, 5.0 Äq.) in einem 25-mL-Schlenkkolben in Toluol (8 mL) gelöst und kräftig gerührt. Nachdem sich alle Ausgangsstoffe gelöst wurden, wurde $SiPr_2$ (33.0 mg, 0.28 mmol, 10 Äq.) zur roten Reaktionslösung gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Sofort nach der Zugabe konnte eine Farbintensivierung hin zu dunkelrot beobachtet werden. Nach Reaktionsende wurde die dunkelrote Lösung dann über eine mit Celite[®] gepackte Schlenk-Fritte filtriert. Vom intensivroten Filtrat wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) bei leicht erhöhter Temperatur (Wasserbad) entfernt und der erhaltene Rückstand für 20 min im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Von diesem Rückstand wurden NMR-Spektren (Abbildung 115, Abbildung 116) und ein Massenspektrum (Abbildung 117) gemessen. Kristallisationsversuche durch langsames Aufkonzentrieren von Toluol-Lösungen im Vakuum (10^{-3} mbar, 55 °C, Wasserbad) und aus konzentrierten Toluol-Lösungen bei -40 °C über Nacht schlugen fehl.

^{†††} Stoffmenge bezogen auf das Dimer von **2-iPr** berechnet ($M = 1204.38$ g/mol).

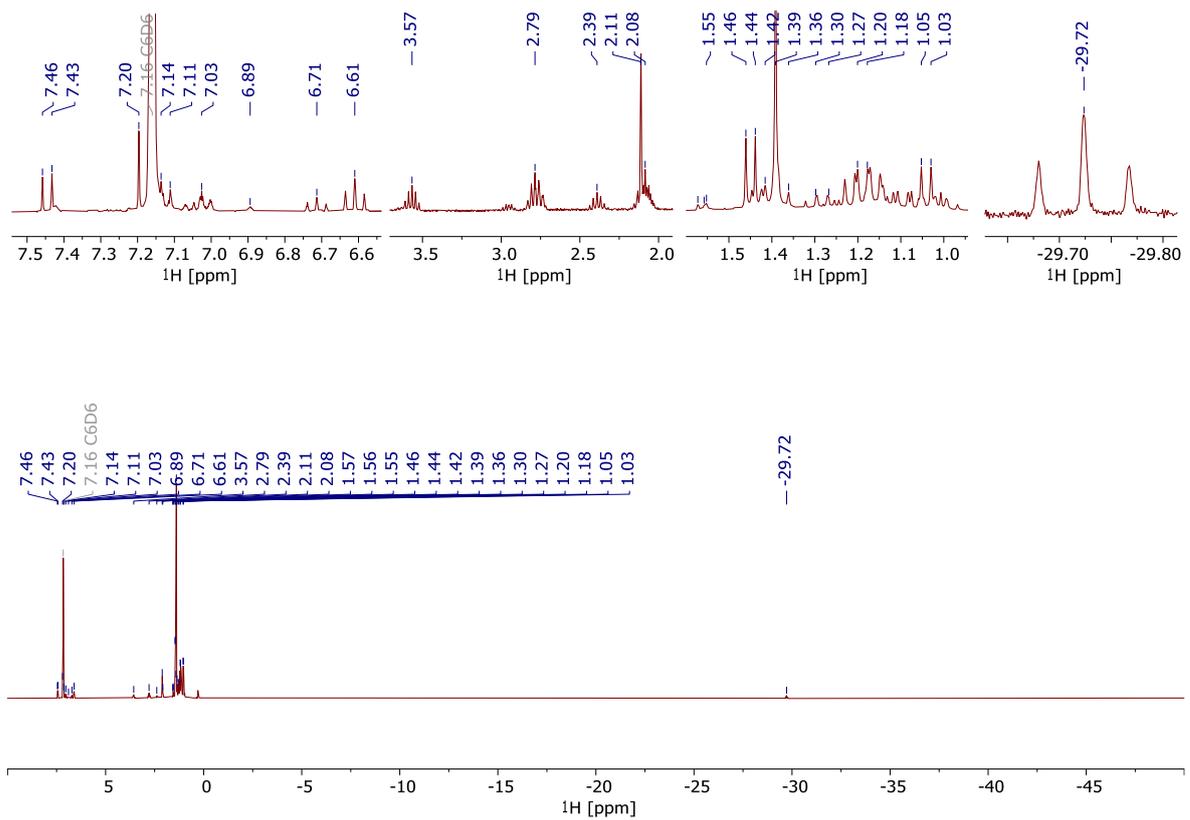


Abbildung 115: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit SiPr_2 und NaOtBu .

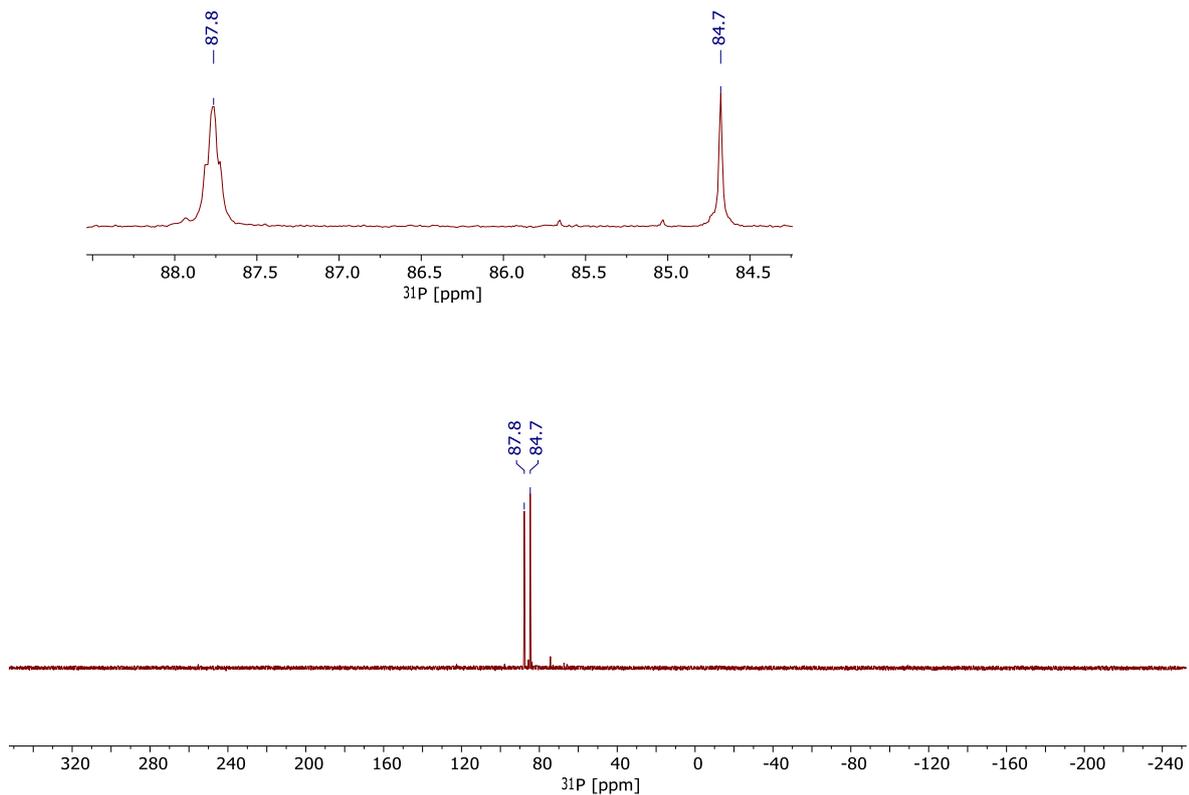
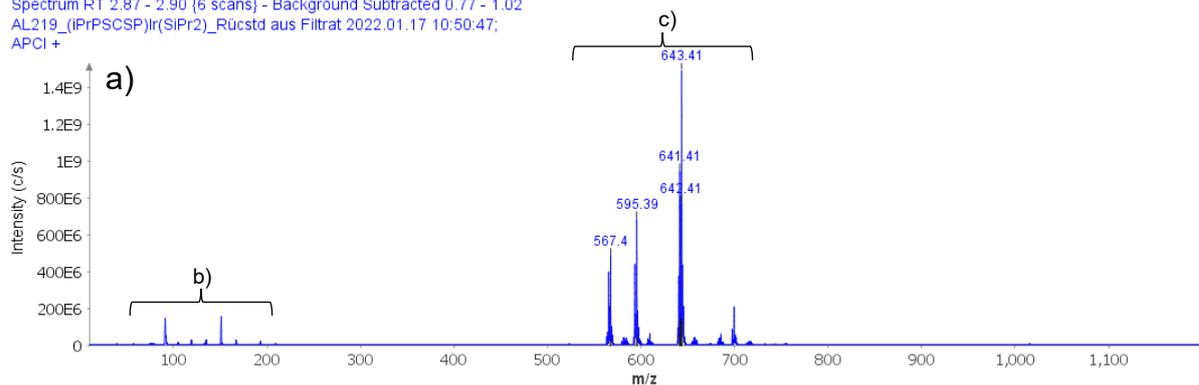
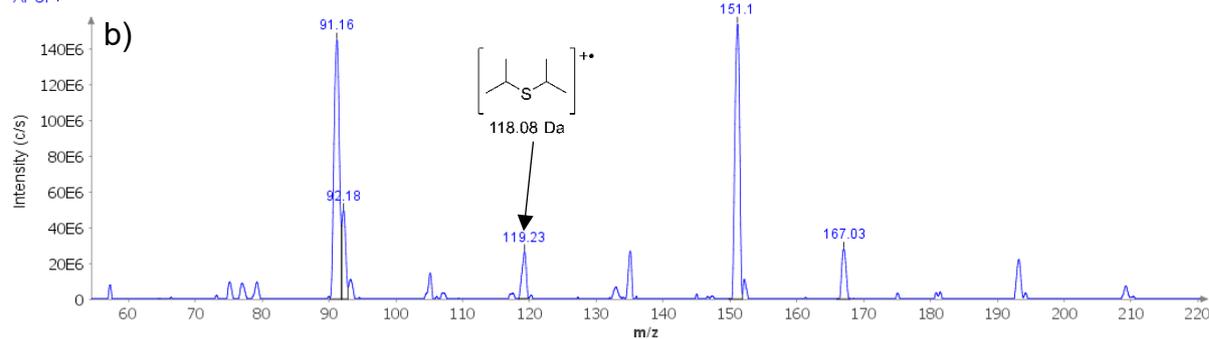


Abbildung 116: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit SiPr_2 und NaOtBu .

Spectrum RT 2.87 - 2.90 (6 scans) - Background Subtracted 0.77 - 1.02
AL219_(iPrPSCSP)Ir(SiPr2)_Rücstd aus Filtrat 2022.01.17 10:50:47;
APCI +



Spectrum RT 2.87 - 2.90 (6 scans) - Background Subtracted 0.77 - 1.02
AL219_(iPrPSCSP)Ir(SiPr2)_Rücstd aus Filtrat 2022.01.17 10:50:47;
APCI +



Spectrum RT 2.87 - 2.90 (6 scans) - Background Subtracted 0.77 - 1.02
AL219_(iPrPSCSP)Ir(SiPr2)_Rücstd aus Filtrat 2022.01.17 10:50:47;
APCI +

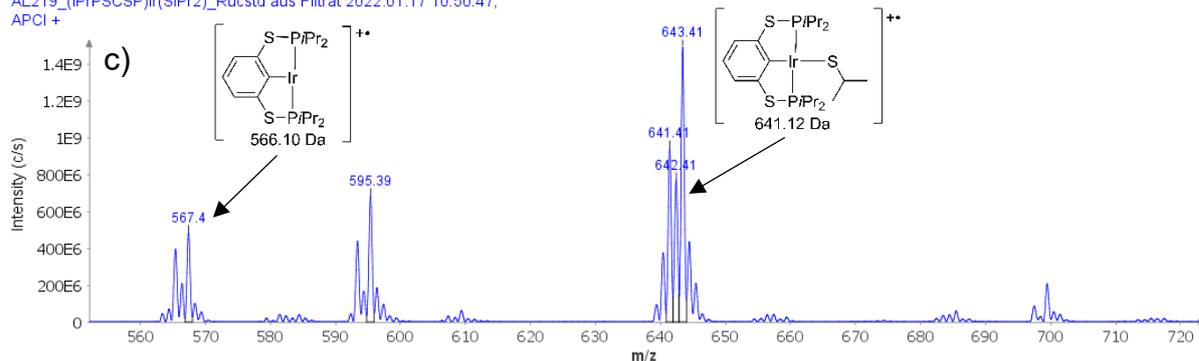
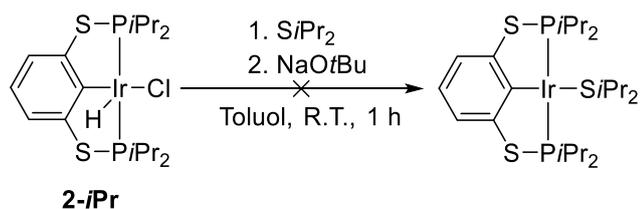


Abbildung 117: MS (APCI+) des isolierten Rohprodukts der Reaktion von **2-iPr** mit SiPr_2 und NaOtBu . Mit dem gewünschten Produkt übereinstimmende Fragmente wurden entsprechend gekennzeichnet und ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (in Da) zugeordnet.

5.4.12.4.2 Reaktion von $[(iPrPSCSP)^{iPr}Ir(H)(Cl)]$ (**2-iPr**) mit SiPr_2 (Umkehrung der Reihenfolge der Basenzugabe)



In diesem Experiment wurde die Reihenfolge – im Unterschied zum vorigen Versuch (siehe Abschnitt 5.4.12.4.1) – der Zugabe von SiPr_2 und NaOtBu vertauscht. Komplex **2-iPr**

(50.7 mmol, 0.04 mmol) und NaOtBu (22.8 mg, 0.24 mmol) wurden in der Glovebox in einen 25-mL- bzw. 10-mL-Schlenkkolben eingewogen. Beide Ausgangsstoffe wurden jeweils in Toluol (5 mL) gelöst, nachdem beide Reaktionsgefäße aus der Glovebox gebracht wurden. Danach wurde das organische Sulfid SiPr₂ (45 mg, 0.38 mmol) in einer 1 mL-Einwegspritze abgewogen und zum Hydrid-Chlorid-Komplex **2-*i*Pr** gegeben. Im Anschluss wurde die in Toluol gelöste Base über eine Kanüle zu den restlichen Ausgangsstoffen gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde ein Farbwechsel von rot nach braunrot beobachtet. Die Reaktionslösung wurde dann für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und war danach dunkelviolett. Von der Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10⁻³ mbar) bei 45 °C (Wasserbad) vollständig entfernt und der violette Rückstand für 1 h bei Raumtemperatur im Vakuum (10⁻³ mbar) getrocknet. Der erhaltene violette Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 118 - Abbildung 119). Versuche Kristalle aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen bei -40 °C oder aus mit *n*-Pentan überschichteten Benzol-Lösungen zu erhalten, scheiterten.

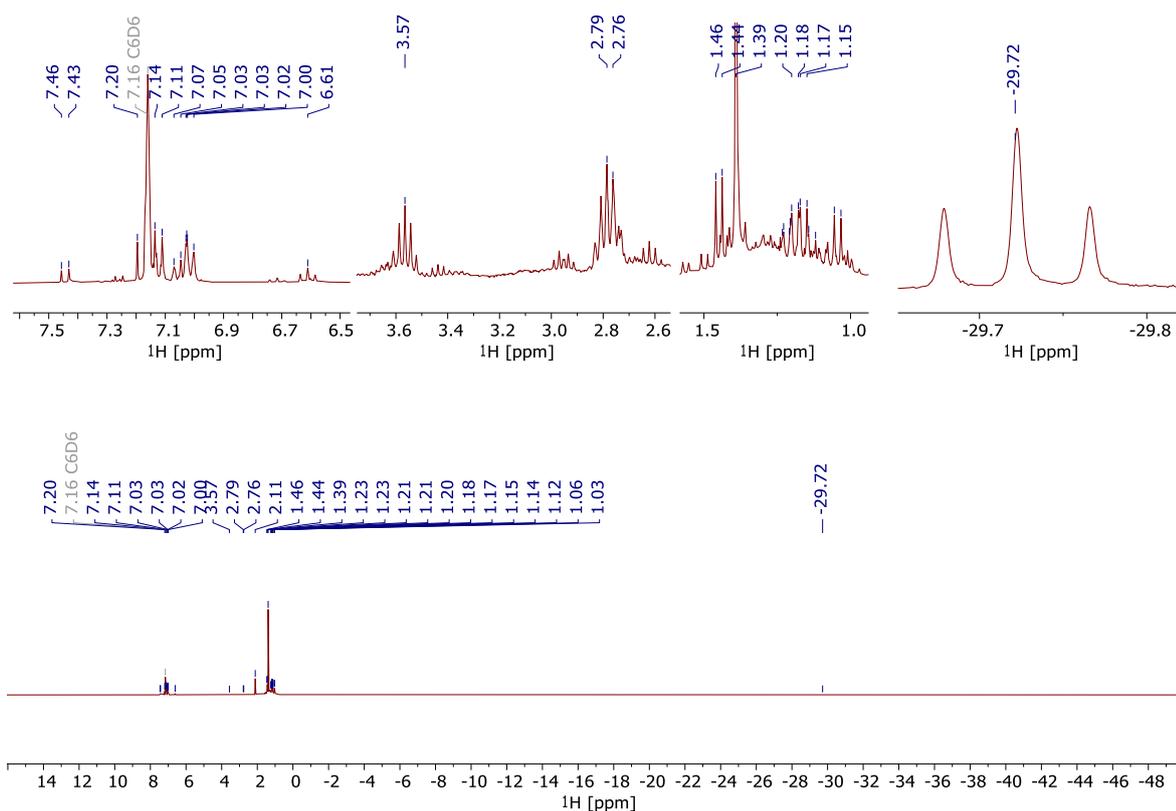


Abbildung 118: ¹H-NMR-Spektrum (Benzol-*d*₆, 300 MHz, 298 K) des violetten Rohprodukts der Reaktion von Komplex **2-*i*Pr** mit SiPr₂ und NaOtBu.

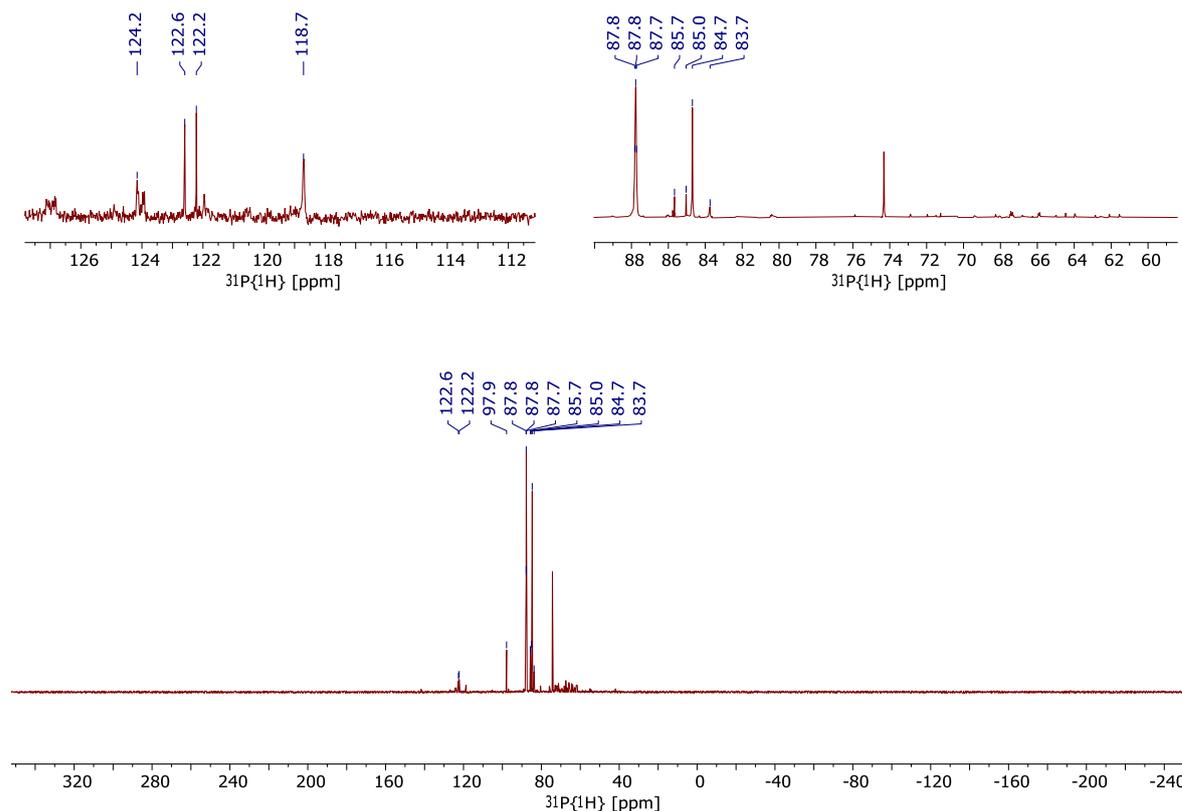
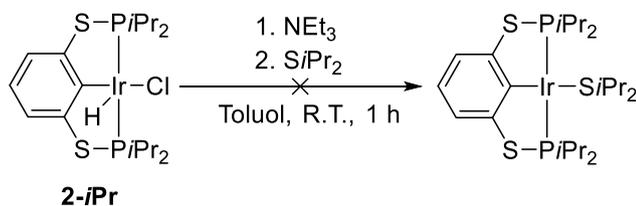


Abbildung 119: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) des violetten Rohprodukts der Reaktion von Komplex **2-*i*Pr** mit SiPr_2 und NaOtBu .

5.4.12.4.3 Reaktion von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**) mit SiPr_2 und NEt_3



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift (siehe Abschnitt 5.4.12.4) folgend, wurde Komplex **2-*i*Pr** (42.3 mg, 0.04 mmol) in der Glovebox in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in Toluol- d_8 (0.6 mL) gelöst. Die Base (7.7 mg, 0.08 mmol) und SiPr_2 (8.4 mg, 0.07 mmol) wurden in der Glovebox in jeweils ein GC-Vial eingewogen und in jeweils 0.1 mL Benzol- d_6 gelöst. Im Anschluss wurde zuerst NEt_3 zum Komplex (**2-*i*Pr**) gegeben und danach SiPr_2 . Die Lösung wurde vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*) für 30 min bei 65 °C (Trockenschrank) gelagert. Nach diesem Zeitraum wurden NMR-Spektren der Reaktionslösung gemessen. Da zu diesem Zeitpunkt noch kein Umsatz ersichtlich war, wurde die Reaktionslösung für ca. 23 h bei 60 °C (Trockenschrank) und danach nochmal für 3 d bei 100 °C (Ölbad) erwärmt und nach Ablauf des jeweiligen Zeitraums wurden NMR-Spektren gemessen. Eine Zusammenfassung der jeweiligen Spektren findet sich in den nachfolgenden Abbildungen.

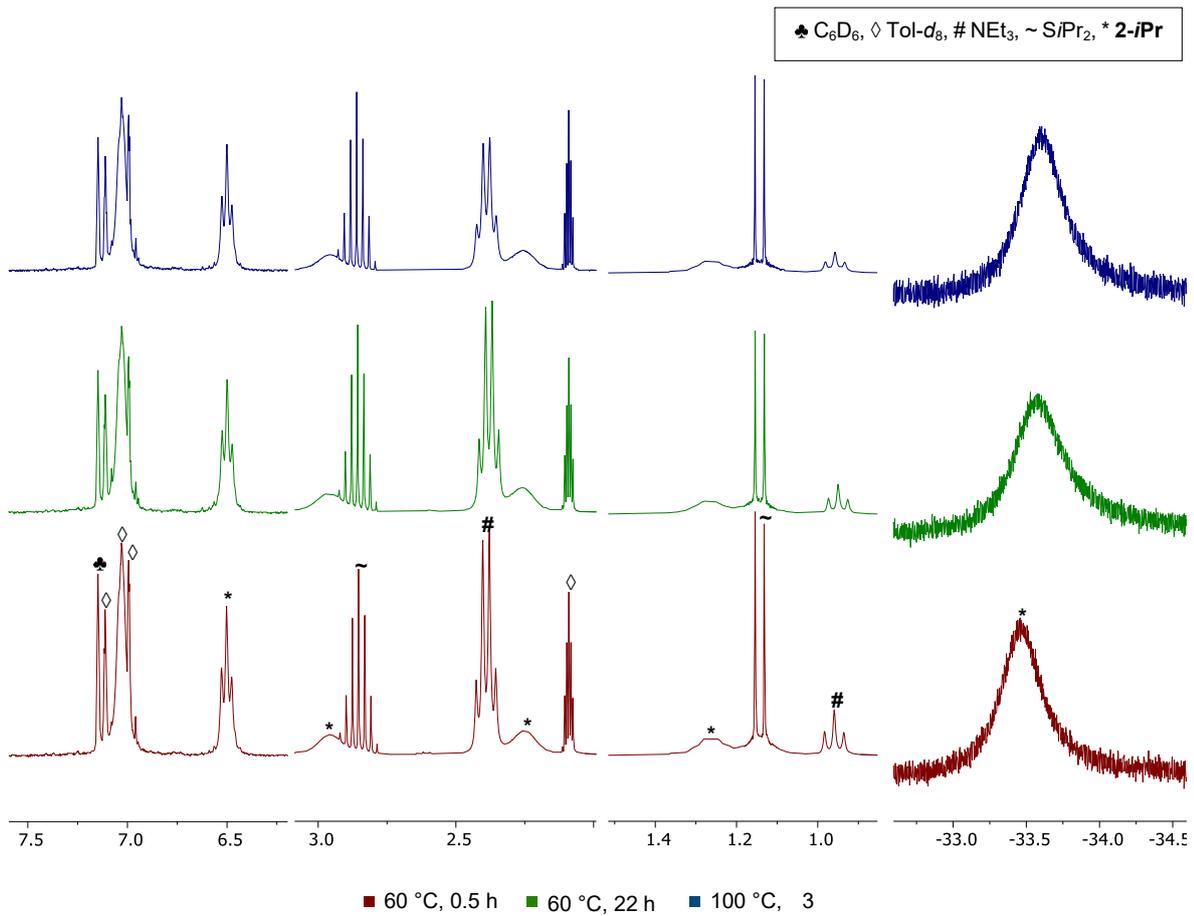


Abbildung 120: ¹H-NMR-Spektren (Toluol-*d*₈, 300 MHz, 298 K) der Reaktionslösung der Reaktion von **2-*i*Pr** mit SiPr₂ und NEt₃ nach verschiedenen Zeiten bei 60 °C und 3 d bei 100 °C.

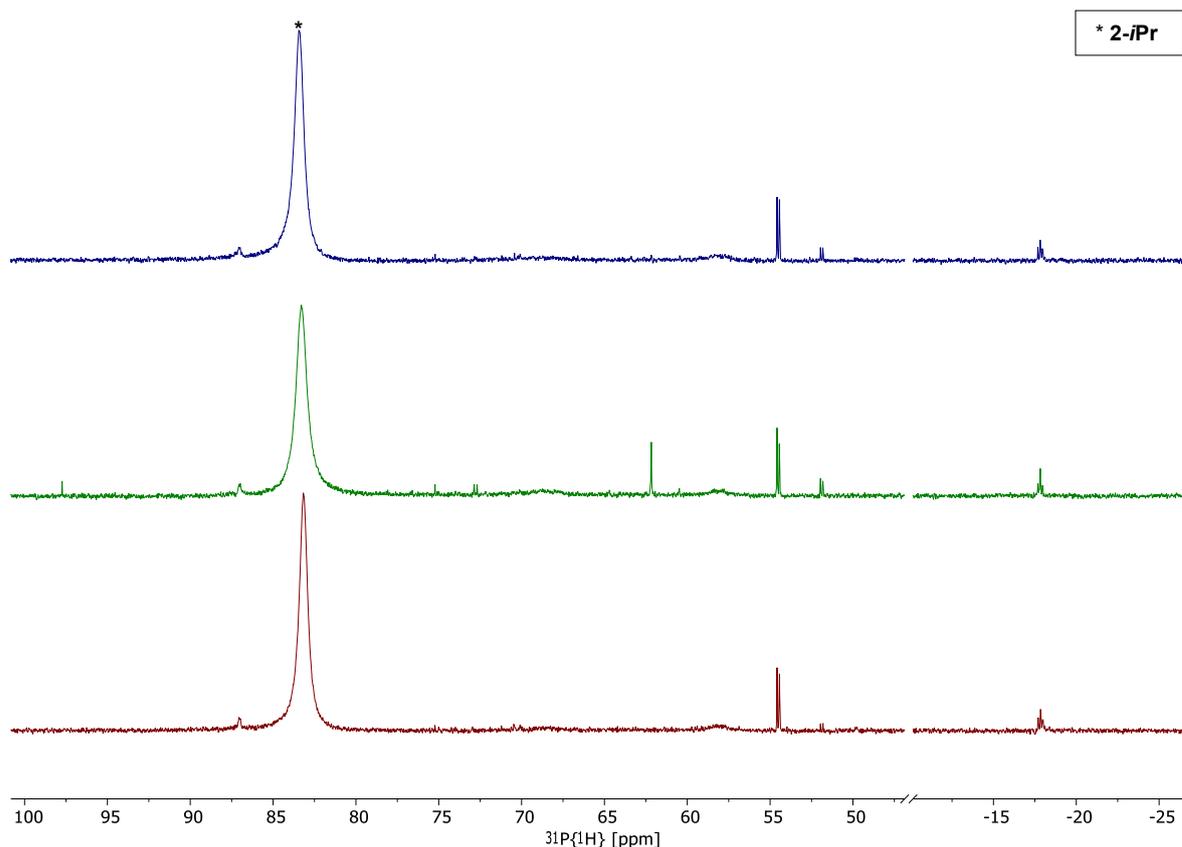
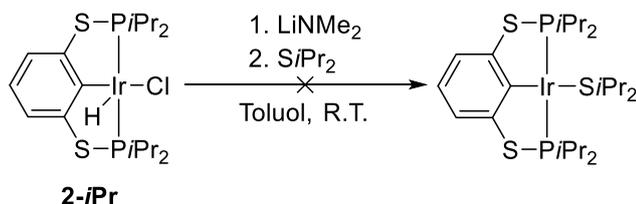


Abbildung 121: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Toluol- d_6 , 122 MHz, 298 K) der Reaktionslösung der Reaktion von **2-iPr** mit SiPr_2 und NEt_3 nach verschiedenen Zeiten bei 60 °C und 3 d bei 100 °C.

5.4.12.4.4 Reaktion von $[(^{iPr}\text{PSCSP}^{iPr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-iPr**) mit SiPr_2 und LiNMe_2



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift (siehe Abschnitt 5.4.12.4) folgend, wurden Komplex **2-iPr** (25.7 mg, 0.02 mmol), LiNMe_2 (2.8 mg, 0.06 mmol) und SiPr_2 (52.6 mg, 0.44 mmol^{†††}) in der Glovebox in einen 25-mL-Schlenkcolben bzw. ein GC-Vial eingewogen. Der Thioether wurde in Toluol (1 mL) in der Glovebox gelöst. Lithiumdimethylamid wurde direkt als Feststoff zum Ausgangskomplex (**2-iPr**) gegeben und beide Edukte wurden in ca. 2 mL Toluol gelöst. Rasch wurde SiPr_2 zu den restlichen Ausgangsstoffen in der Glovebox gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 min wurde ein Farbwechsel von rot zu hellgelb beobachtet. Am nächsten Morgen wurde

^{†††} Hier wurden irrtümlicherweise ca. zehn Äquivalente aufgrund eines verschobenen Kommas eingewogen.

das Lösungsmittel vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der gelbe Rückstand für ca. 10 min getrocknet. Die Bildung eines Ir(I)-Thioether-substituierten Pincer-Komplexes konnte nicht nachgewiesen werden (Abbildung 122, Abbildung 123).

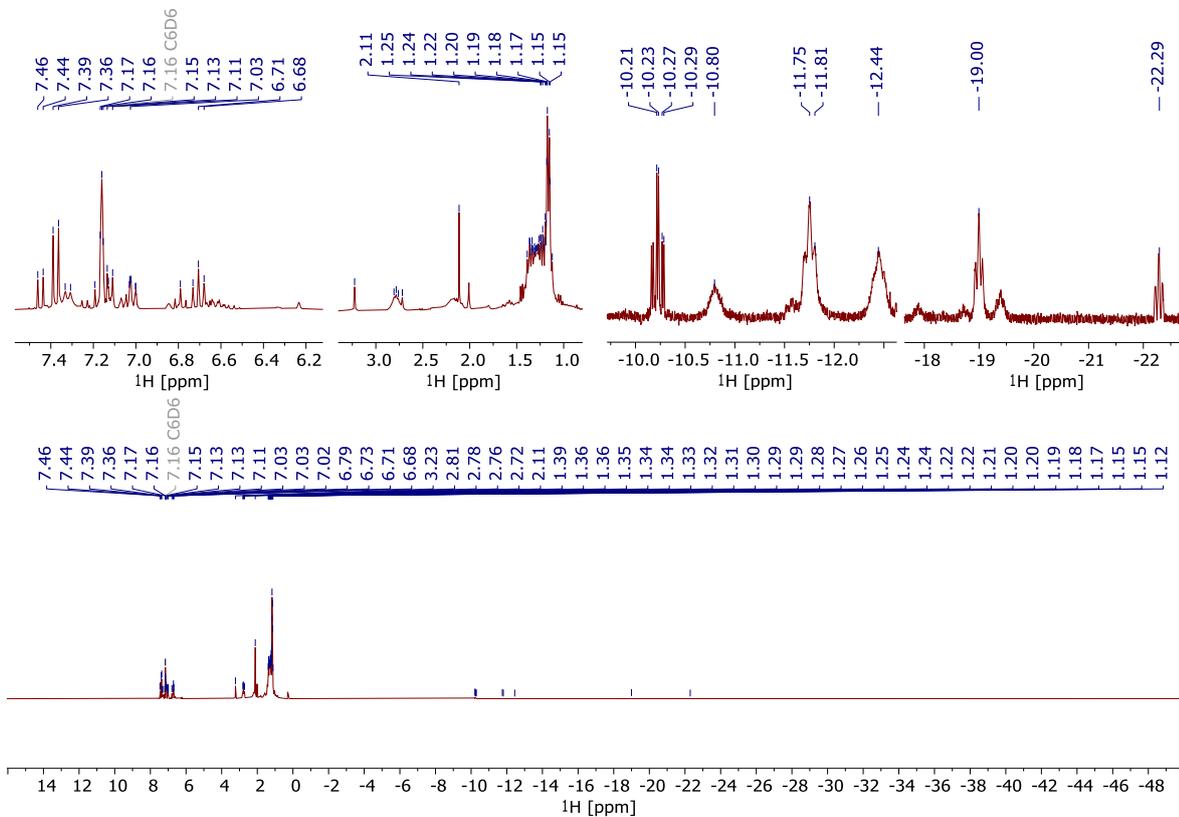


Abbildung 122: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit SiPr_2 und LiNMe_2 .

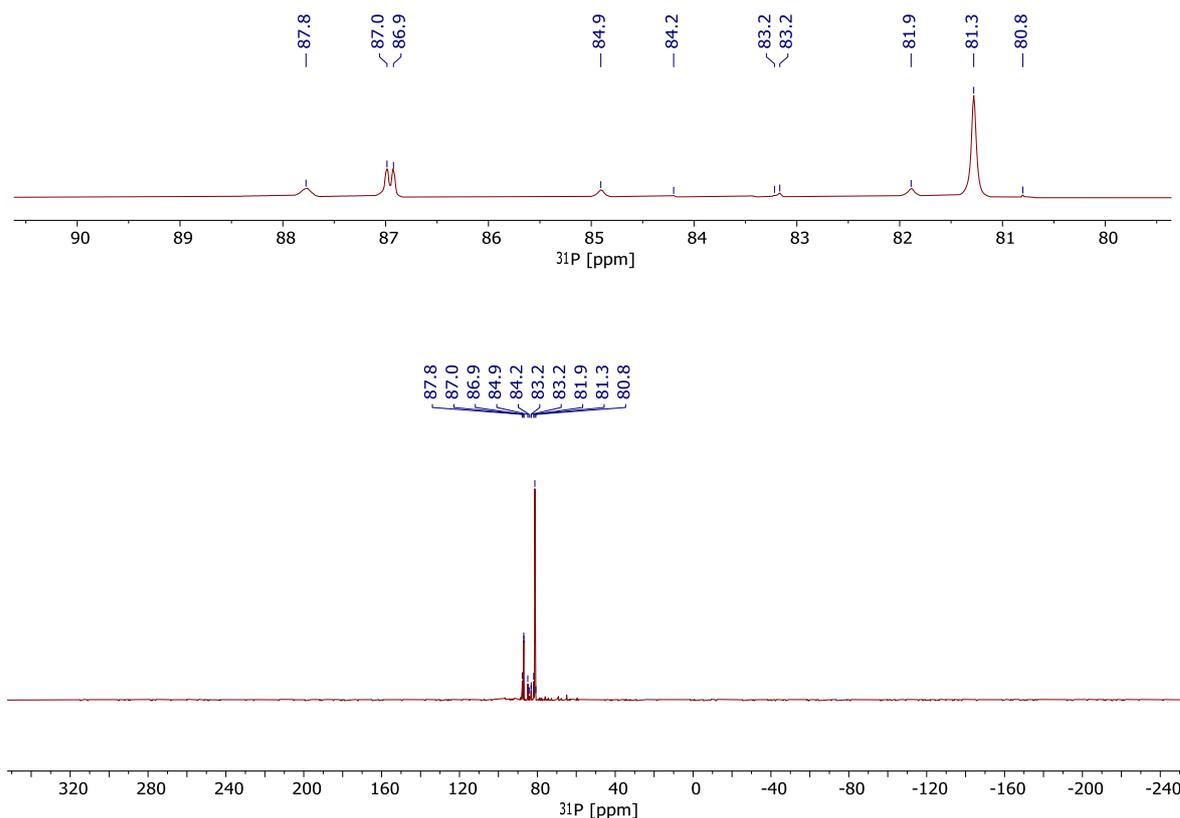
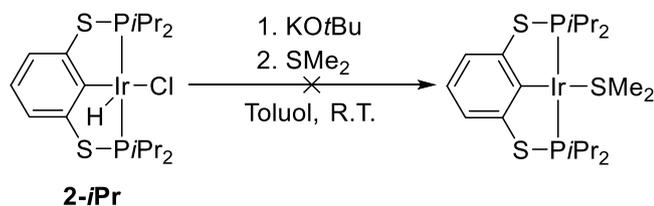


Abbildung 123: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 122 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit SiPr_2 und LiNMe_2 .

5.4.12.4.5 Reaktion von $[(^i\text{Pr}PSCSP^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**) mit SMe_2



In der Glovebox wurden Komplex **2-*i*Pr** (25.7 mg, 0.02 mmol), Dimethylsulfid (4.0 mg, 0.06 mmol) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (5.9 mg, 0.05 mmol) in jeweils ein Glas-Vial eingewogen und in jeweils etwas Toluol gelöst. Dann wurde die Lösung des Hydrido-Chlorido-Komplexes (**2-*i*Pr**) in ein J. Young-NMR-Röhrchen überführt und danach die SMe_2 -Lösung zugegeben. Im Anschluss wurde die in Toluol gelöste Base zu den restlichen beiden Ausgangsstoffen gegeben und die Lösung mehrmals kräftig geschüttelt, um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten. Nach ca. 5 min wurde ein Farbwechsel von rot nach hellorange beobachtet. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wechselte die Farbe der Lösung nochmals zu dunkelviolet. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig im Vakuum (10^{-3} mbar) vollständig entfernt und gegen Toluol- d_8 in der Glovebox ausgetauscht. Schließlich wurden NMR-Spektren gemessen (Abbildung

124, Abbildung 125). Die Bildung eines Ir(I)-Dimethylsulfid-PSCSP-Komplexes konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

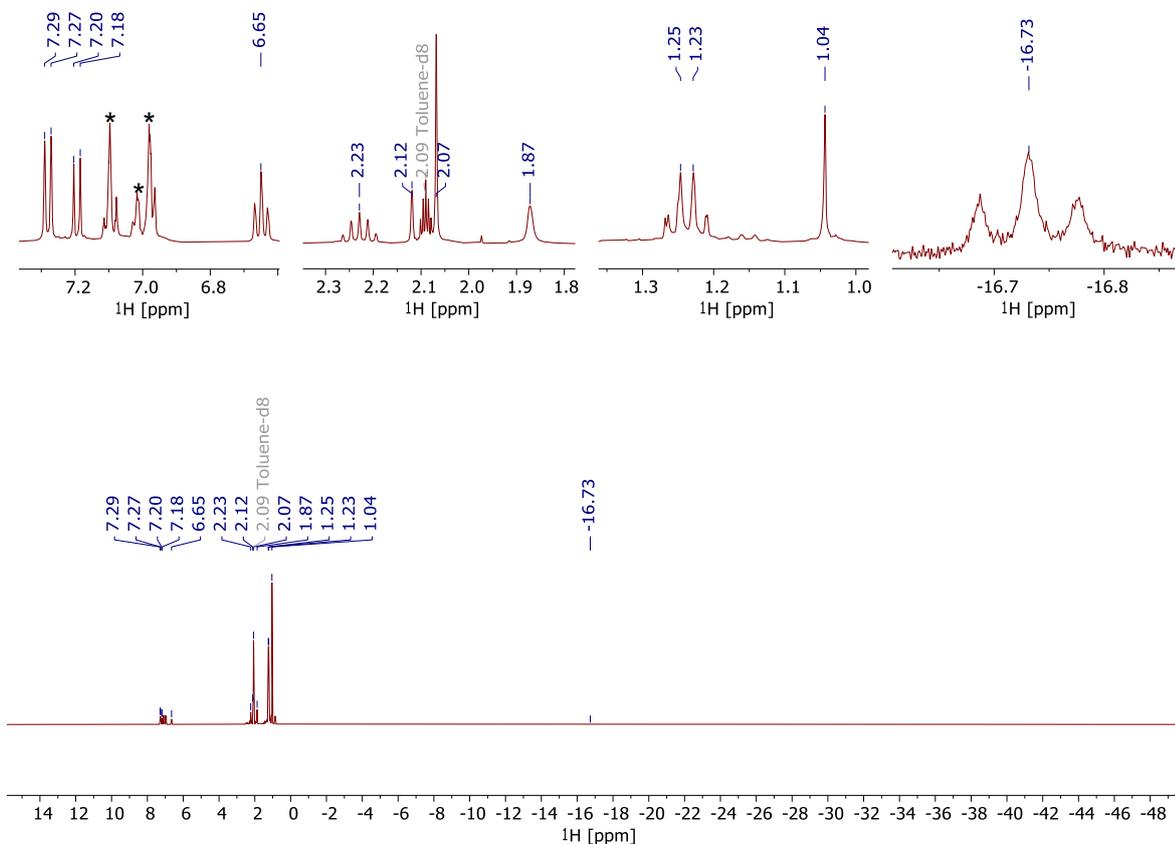


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Toluol- d_8 , 400 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands aus der Reaktion zwischen **2-*i*Pr**, SMe_2 und KOtBu . Signale von Toluol- d_8 mit Sternchen (*) markiert.

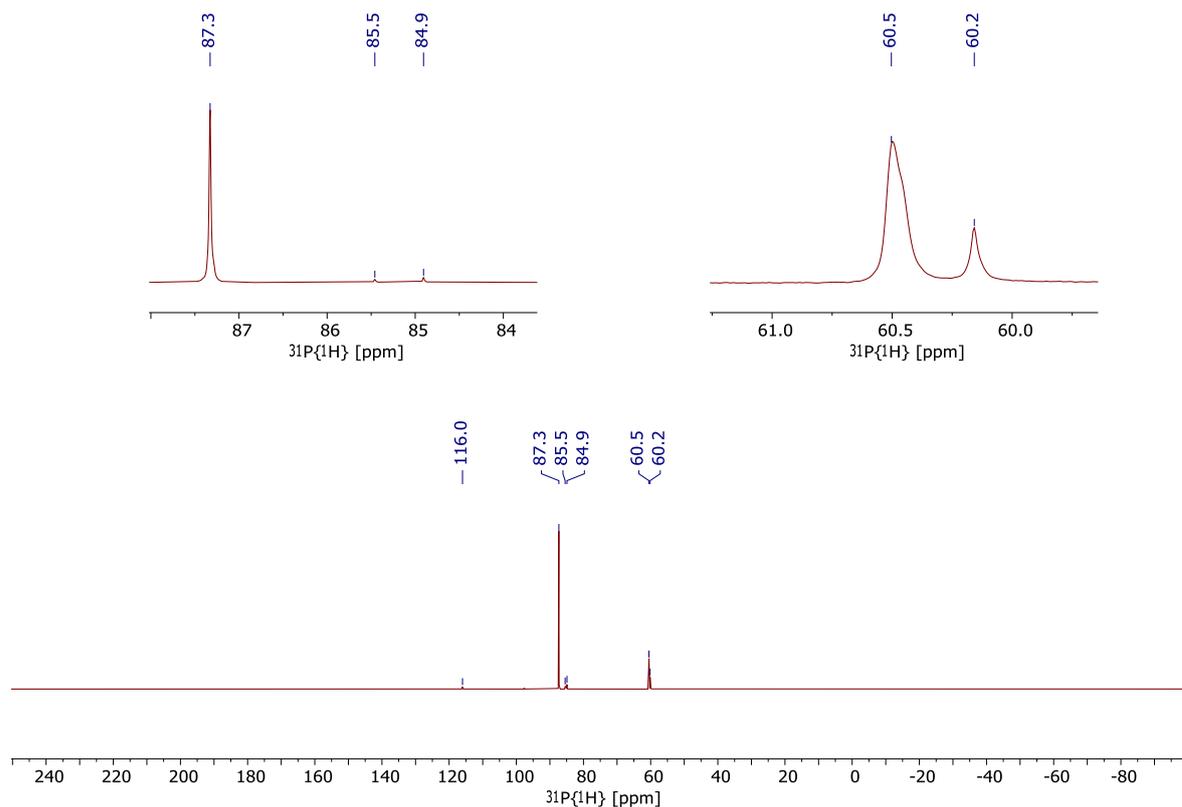
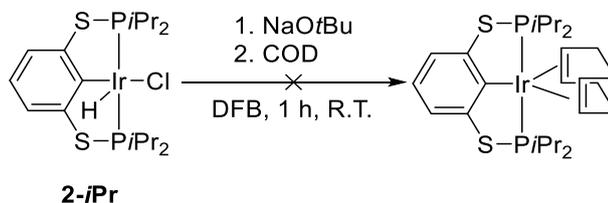


Abbildung 125: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 400 MHz, 298 K) des isolierten Rückstands aus der Reaktion zwischen **2-*i*Pr**, SMe_2 und $\text{KO}t\text{Bu}$.

5.4.12.4.6 Reaktion von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**) mit COD



Der allgemeinen Reaktionsvorschrift folgend, wurden Komplex **2-*i*Pr** (47.3 mg, 0.04 mmol) und NaOtBu (8.2 mg, 0.09 mmol) in einen 25-mL-Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen. Das cyclische Dien (8.9 mg, 0.08 mmol) wurde in der Glovebox in einen 10-mL-Schlenkkolben eingewogen und dann in DFB (2 mL) gelöst. Die restlichen Ausgangsstoffe wurden ebenfalls im fluorierten Lösungsmittel (8 mL) gelöst. Zur erhaltenen Lösung aus Komplex (**2-*i*Pr**) und Base wurde über eine Kanüle das gelöste COD außerhalb der Glovebox gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 1.5 h veränderte die rote klare Lösung ihre Farbe von rot nach braun. Die Reaktionslösung wurde für insgesamt 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss vollständig im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde für 15 min im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur

getrocknet. Des Weiteren wurden danach NMR-Spektren (Abbildung 126 - Abbildung 127) gemessen. Der verbliebene Feststoff wurde in Benzol gelöst und die braune, klare Lösung im Vakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur aufkonzentriert. Dann wurde die konzentrierte Lösung vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet und über Nacht im Gefrierschrank (-40 °C) gelagert. Am nächsten Tag konnte ein feiner kristalliner Niederschlag an der Kolbenwand beobachtet werden. Die röntgenkristallografische Untersuchung eines solchen Kristalls ergab einen difluorophenyl-substituierten Ir(III)-Komplex als Strukturmotiv (Abbildung 128).

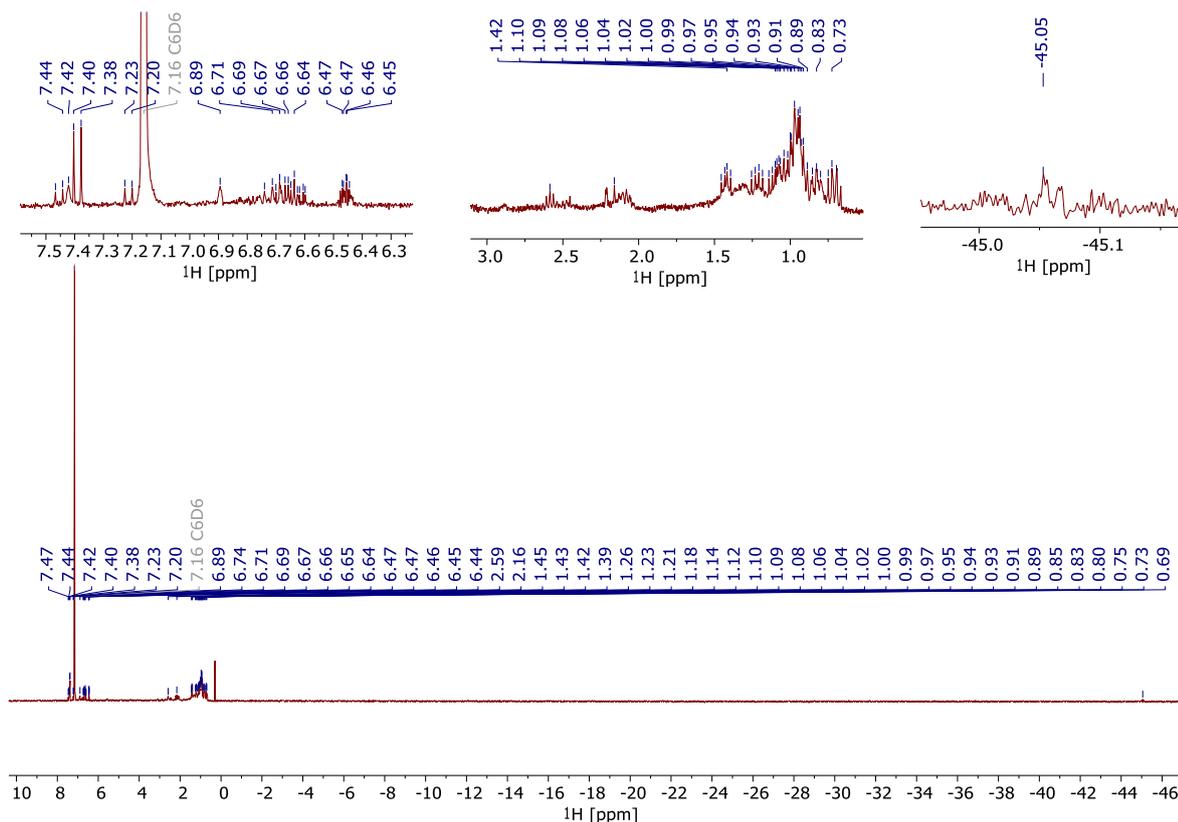


Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten braunen Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit NaOtBu und COD.

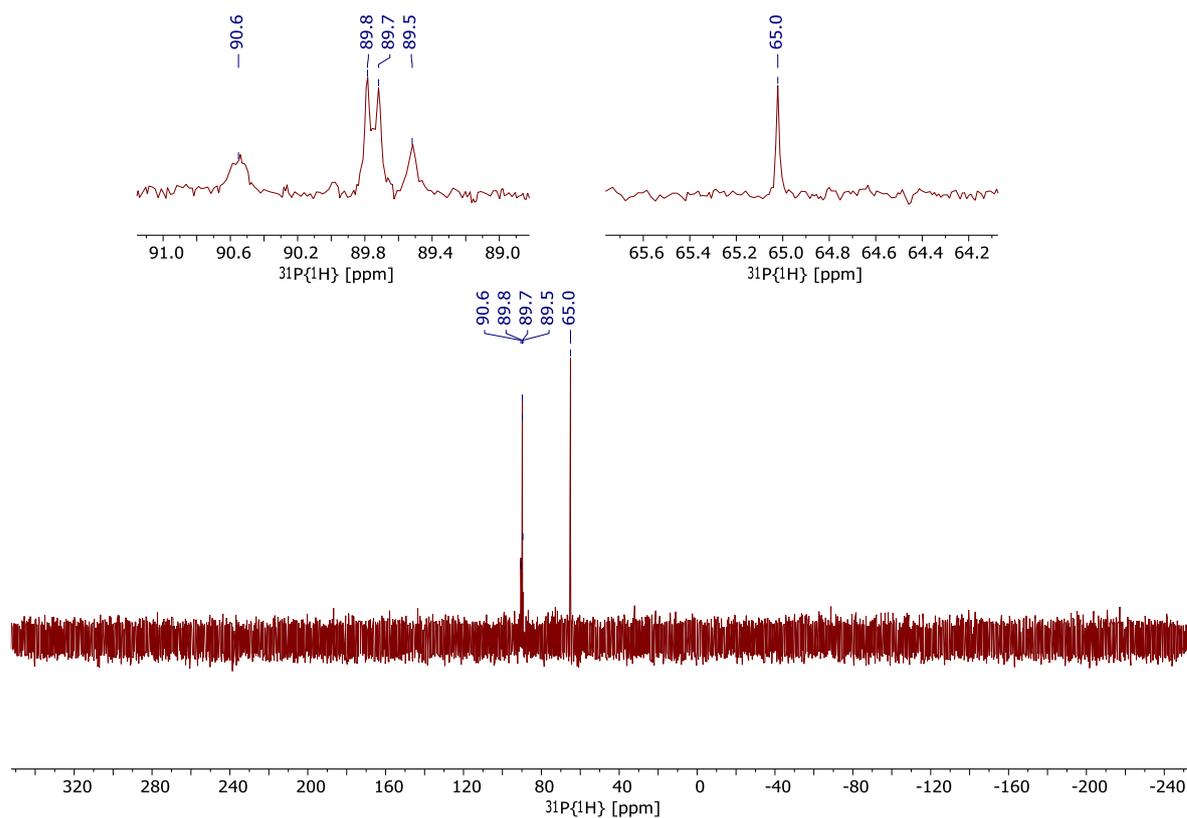


Abbildung 127: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 300 MHz, 298 K) des isolierten braunen Rückstands der Reaktion von **2-*i*Pr** mit NaOtBu und COD.

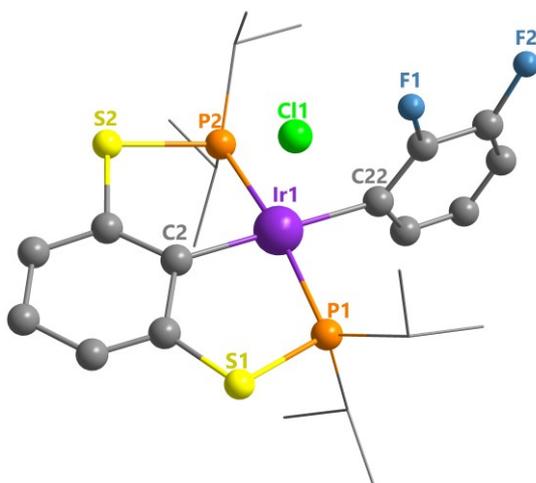
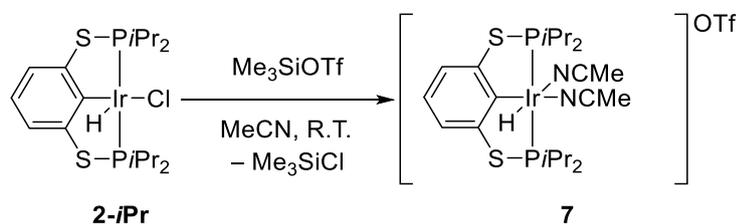


Abbildung 128: Strukturmodell der nach der Reaktion von **2-*i*Pr** mit NaOtBu und COD in 1,2-Difluorbenzol aus einer gesättigten Benzol-Lösung isolierten Kristalle. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (C_6H_6) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Aufgrund der schlechten Kristallqualität und dem daraus resultierenden schlechten Datensatz muss diese Strukturlösung mit Vorsicht betrachtet werden.

5.4.13 Derivatisierung über Austausch des Chlorido-Liganden in $[(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(Cl)]$ (**2-*iPr***)

5.4.13.1 Synthese von $[(iPr)PSCSP(iPr)Ir(H)(MeCN)_2]OTf$ (**7**)



Der Komplex wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[145]

Der Hydrido-Chlorido-Komplex **2-*iPr*** (100 mg, 0.08 mmol)^{§§§} wurde in einem 25-mL-Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox gebracht und Acetonitril (10 mL) zu **2-*iPr*** gegeben. Dann wurde TMSOTf (83 mg, 0.37 mmol, 4.5 Äq.) in einer Spritze eingewogen und bei Raumtemperatur zur blassgelben Suspension gegeben. Nach der Zugabe wurde keine Farbveränderung beobachtet, und das Gemisch wurde 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine klare, gelbe Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) vollständig entfernt und im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 40 °C (Wasserbad) für 1 h getrocknet. Das erhaltene gelbe Pulver (**7**) wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Gesamtausbeute: 121 mg (0.15 mmol, 95 %).

Schmp.: 137 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 32.59 (31.75), H 4.95 (3.04), N 3.62 (2.53), S 12.43 (7.74).^{****} **¹H-NMR** (CD₃CN, 400 MHz, 297 K): δ = -20.34 (vt, J_{P-H} = 15.7 Hz, 1 H, Ir-*H*), 1.12 (dd, J_{H-P} = 8.2 Hz, J_{H-H} = 6.7 Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.20 (dd, J_{H-P} = 9.3 Hz, J_{H-H} = 6.9 Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.36 (dd, J_{H-H} = 7.3 Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.41 (dd, J_{H-P} = 7.2 Hz, J_{HH} = 8.5 Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.96 (s, 3H, CH₃CN_{trans}), 2.43 (s, J_{HD} = 0.88 Hz, 3 H, CH₃CN_{cis}), 2.50 (sept, J_{H-H} = 6.9 Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.79 (sept, J_{H-H} = 6.9 Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 6.69 (t, J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, ArH_{meta}), 6.99 (t, J_{H-H} = 7.8 Hz, 1 H, ArH_{para}) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (CD₃CN, 162 MHz, 297 K): δ = 71.8 (d, J_{P-P} = 13 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (C₆D₆, 75.5 MHz, 2048 Scans): δ = 3.9 (s, CH₃CN_{cis}), 18.4 (s, PCH(CH₃)₂), 18.6 (s, PCH(CH₃)₂), 18.7 (s, PCH(CH₃)₂), 19.1 (s, PCH(CH₃)₂), 29.6 (m, PCH(CH₃)₂), 29.8 (m, PCH(CH₃)₂), 120.6 (t, J_{C-P} = 5.4 Hz, ArC_{meta}), 125.5 (s, ArC_{para}), 142.6 (s, ArC_{ipso}), 150.6 (vt, J_{C-P} = 8.8 Hz, ArC_{ortho}) ppm.

^{§§§} Stoffmenge bezogen auf das Dimer von **2-*iPr*** berechnet (M = 1204.38 g/mol).

^{****} Innerhalb der Fehlertoleranz liegende EA-Ergebnisse konnten trotz mehrmaliger Messungen nicht erhalten werden.

^{19}F -NMR (CD_3CN , 376 MHz, 297 K): $\delta = -79.3$ (s) ppm. IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2242.9$ (Ir-H), 2267.4 (Ir-MeCN_{trans}) 2322.4 (Ir-MeCN_{cis}). MS (ESI-TOF, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{MeOH}$) m/z ber. (gef.): $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$ 608.1310 (608.1317), $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ 148.9525 (148.9525).

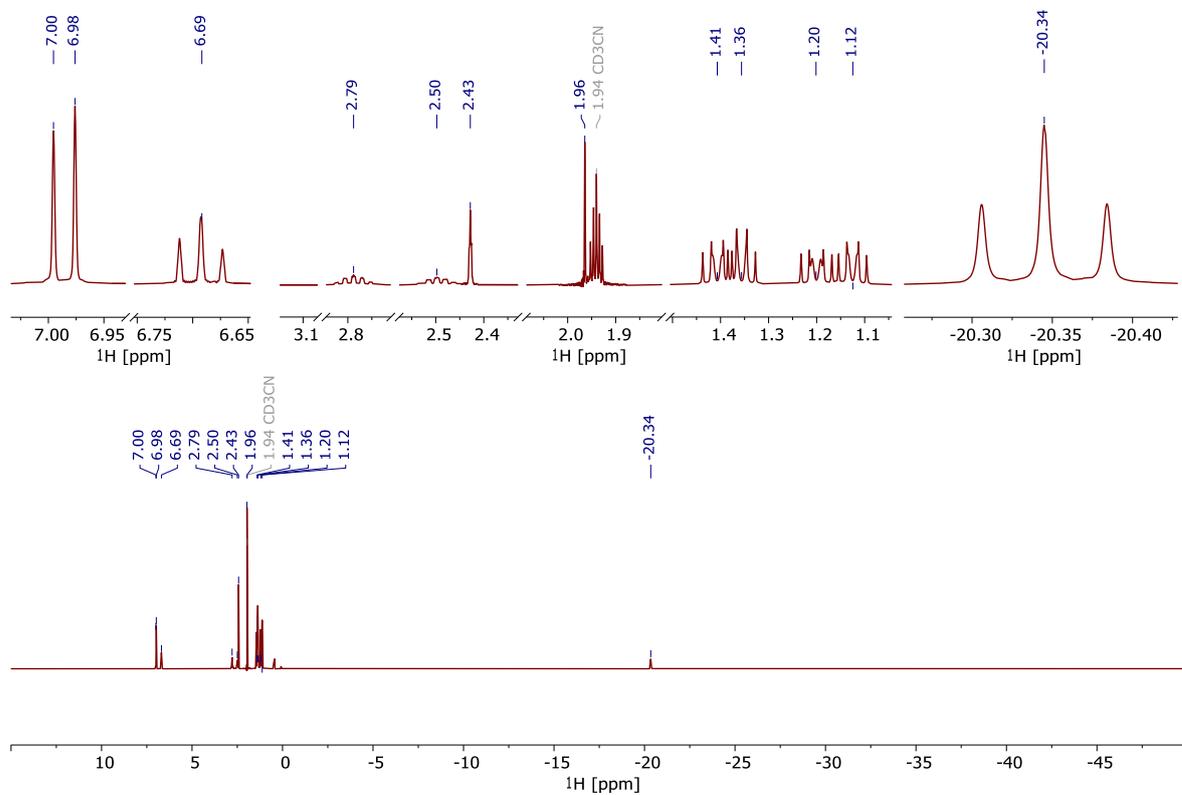


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 400 MHz, 297 K) des kationischen Bis-Acetonitril-Ir(III)-Komplex (7).

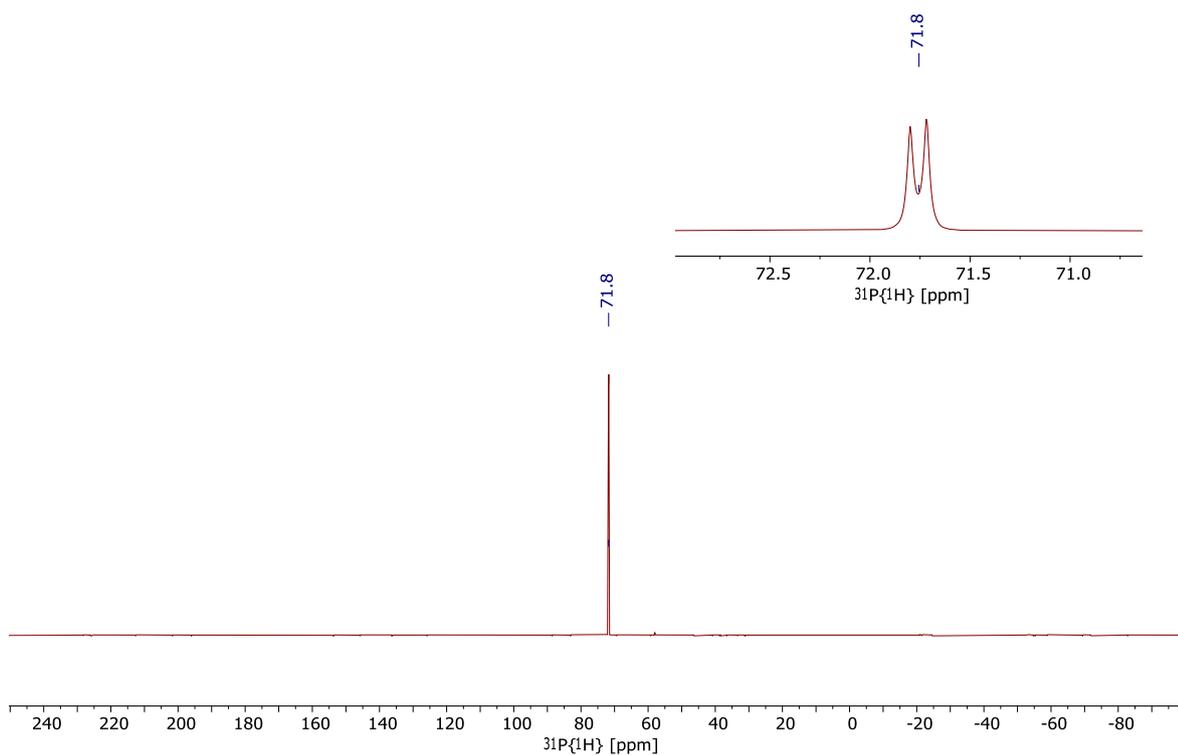


Abbildung 130: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) des kationischen Bis-Acetonitril-Ir(III)-Komplex (**7**).

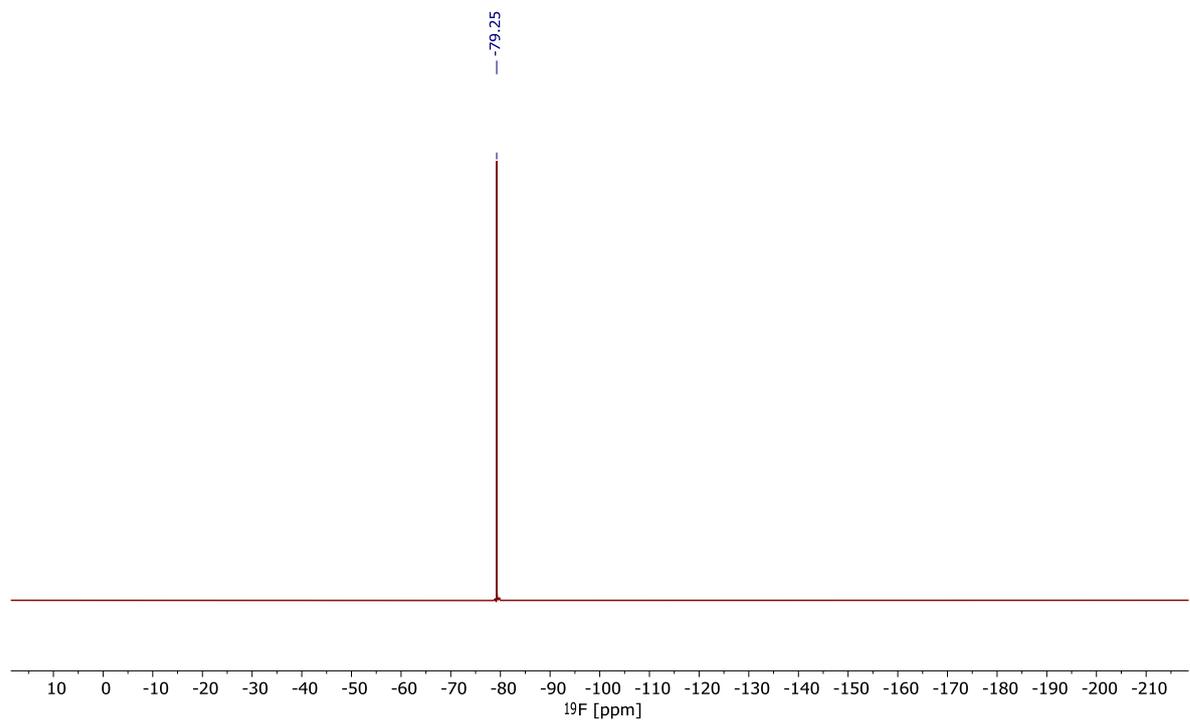


Abbildung 131: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_3CN , 376 MHz, 297 K) des kationischen Bis-Acetonitril-Ir(III)-Komplex (7).

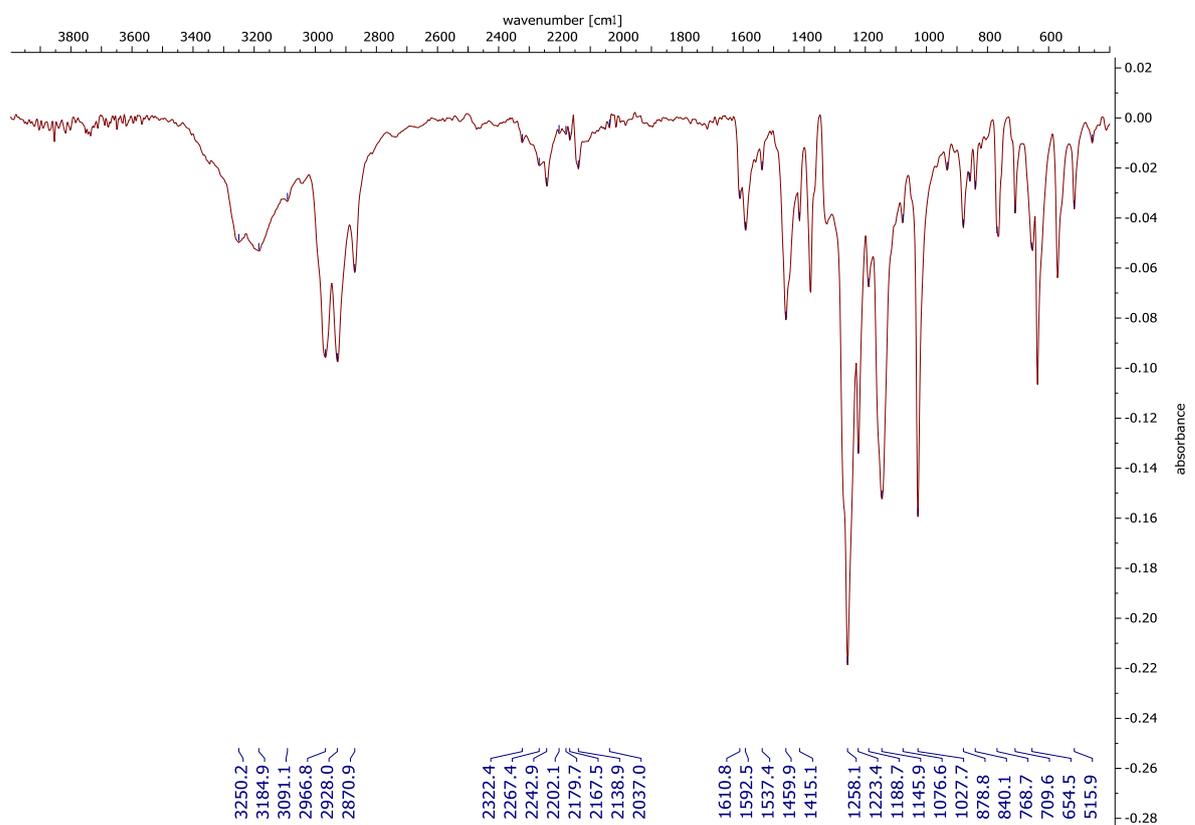


Abbildung 132: IR-Spektrum des kationischen Bis-Acetonitril-Ir(III)-Komplex (7).

Thermischer Stabilitätstest mit **7**

In der Glovebox wurde der Bis-Acetonitril-Komplex **7** (9.0 mg, 0.01 mmol) in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in Acetonitril- d_3 (0.68 mL) gelöst. Von der erhaltenen hellgelben Lösung wurden erneut NMR-Spektren bei Raumtemperatur gemessen, um diese mit nachfolgenden Messungen bei erhöhter Temperatur und variabler Zeit (Lagerung für etwa 43 Wochen in der Glovebox unter Argon) vergleichen zu können. Eine Zersetzung des Komplexes konnte anhand der NMR-Spektren ($^1\text{H}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) nicht nachgewiesen werden. Im Anschluss wurde das J. Young-NMR-Röhrchen zuerst vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*) und danach für 17.5 h bei 100 °C in einem Ölbad erhitzt. Danach wurde das NMR-Röhrchen erneut für ca. 21 h auf 100 °C erwärmt und NMR-spektroskopisch vermessen (Abbildung 133). Bis auf das Verschwinden der Resonanz des *cis*-ständigen Acetonitril-Liganden ($\delta = 2.42$ ppm),^{†††} konnten keine Zersetzungsprodukte oder Signale des dimeren Acetonitril-Komplexes (**8**, siehe Abschnitt 5.4.13.4) nachgewiesen werden.

^{†††} Das Verschwinden der Resonanz kann durch Austausch des *cis*-MeCN-Liganden mit dem deuterierten Lösungsmittel (CD_3CN) erklärt werden. Ursächlich hierfür ist der *trans*-Effekt des Hydrid-Liganden in **7**, welcher die Ligand-Substitution beschleunigt.

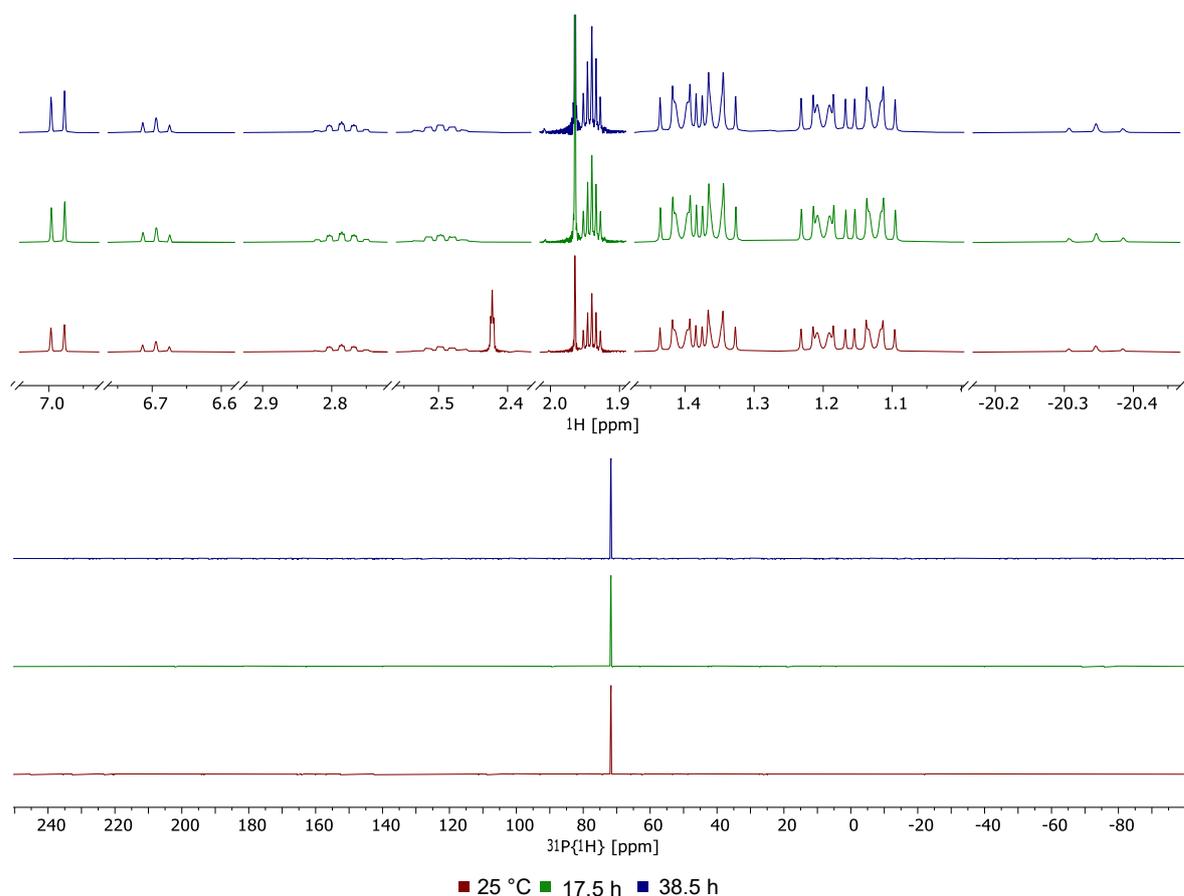
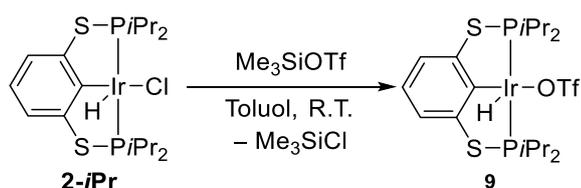


Abbildung 133: ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 400 MHz, 297 K) von **7** nach verschiedenen Zeiträumen bei 100 °C. Ziel war die Testung der thermischen Stabilität von **7** und Prüfung auf mögliche Umwandlung in den dimeren Komplex (**8**).

5.4.13.2 Synthese von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{OTf})]$ (**9**)



Der Komplex wurde nach einem leicht modifizierten Literaturverfahren synthetisiert.^[145]

Komplex **2-iPr** (103 mg, 0.09 mmol)^{††††} wurde in einen 50-mL-Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen. Der Ausgangsstoff (**2-iPr**) wurde außerhalb der Glovebox in Toluol (4 mL) gelöst und anschließend bei 50 °C (Wasserbad) kräftig gerührt, um ein homogenes Reaktionsgemisch zu erhalten. Die rote, klare Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, dann wurde TMSOTf (732 mg, 3,29 mmol, 40 Äq.) zugegeben. Dies führte zu einer sofortigen Farbintensivierung. Die Reaktionslösung wurde ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend

^{††††} Ansatz auf Dimer ($2-i\text{Pr}$)₂ berechnet ($M = 1204.38 \text{ g/mol}$).

wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 25 °C (Wasserbad) entfernt und der farblose Rückstand weitere 60 min bei Raumtemperatur getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) bei 45 °C (Wasserbad) bis zur einsetzenden Kristallisation aufkonzentriert. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen wurde, wurde das Reaktionsgefäß über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Nach Abtrennung der ersten Kristallfraktion über eine Kanülenfritte, wurde die Mutterlauge ein weiteres Mal über Nacht im Kühlschrank gelagert und am nächsten Tag konnte eine zweiten Kristallfraktion isoliert werden.

Gesamtausbeute: 85.5 mg (0.06 mmol, 70 %).

Schmp.: 227 °C (Zersetzung). **CHN** ber. (gef.) in %: C 31.88 (29.81), H 4.51 (4.01), S 13.44 (11.92).^{§§§§} **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 400 MHz, 297 K): δ = -29.24 (vt, J = 16.1 Hz, 1 H, Ir-H), 1.16 (dd, $J_{\text{H-P}}$ = 6.9 Hz, $J_{\text{H-H}}$ = 8.4 Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.30 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.26 – 1.34 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.34 – 1.41 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.41 – 1.50 (m, 6 H), 2.63 (sept, $J_{\text{H-H}}$ = 7.2 Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.97 (sept, $J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 6.64 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.8 Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.96 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 7.8 Hz, 2 H, ArH_{meta}) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 162 MHz, 297 K): δ = 80.6 (s) ppm. **¹⁹F NMR**-(CD₂Cl₂, 376 MHz, 297 K): δ = -78.03 (s) ppm. **¹³C{¹H} NMR**-(CD₂Cl₂, 101 MHz, 297 K, 1024 Scans): δ = 18.5 (s, PCH(CH₃)₂), 18.9 (s, PCH(CH₃)₂), 19.1 (s, PCH(CH₃)₂), 29.6 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 11 Hz, PCH(CH₃)₂), 30.7 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 14 Hz, PCH(CH₃)₂), 120.8 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 5 Hz, ArC_{meta}), 125.7 (s, ArC_{ortho}), 129.0 (s, ArC_{ipso}), 151.2 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 9 Hz, ArC_{ortho}) ppm. **IR** (ATR, 64 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2247.0 (Ir-H). **MS** (CI⁺, iso-Butan): 566 [ⁱPrPSCSPⁱPrIr]⁺, 717 [ⁱPrPSCSPⁱPrIrHOTf + H]⁺, 1289 [M-OTf⁺], 1424 [M-8H]⁺.^{*****}

^{§§§§} Trotz mehrere Versuche konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden.

^{*****} Substanz wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

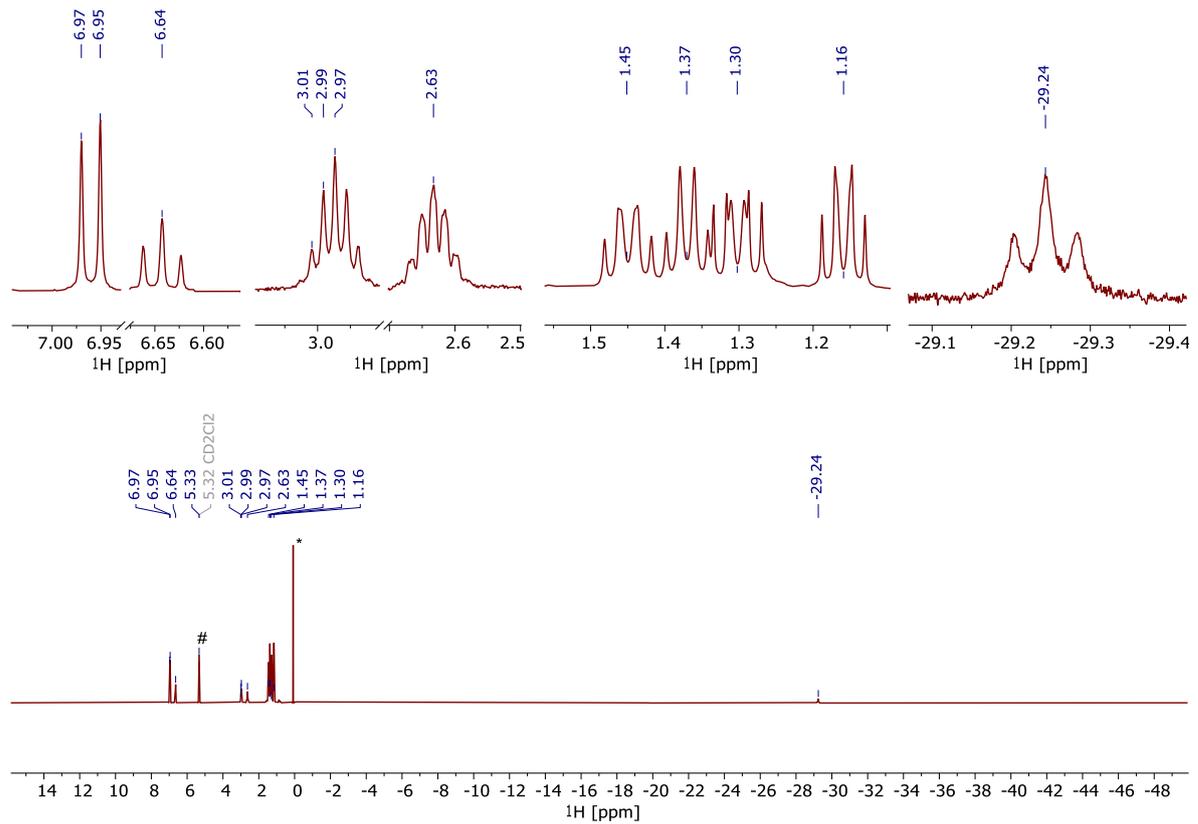


Abbildung 134: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 297 K) des neutralen Triflat-Komplexes (**9**). Signale des Silikon-Fetts und Dichlormethans aus dem Kristallgitter mit Sternchen (*) bzw. Raute (#) markiert.

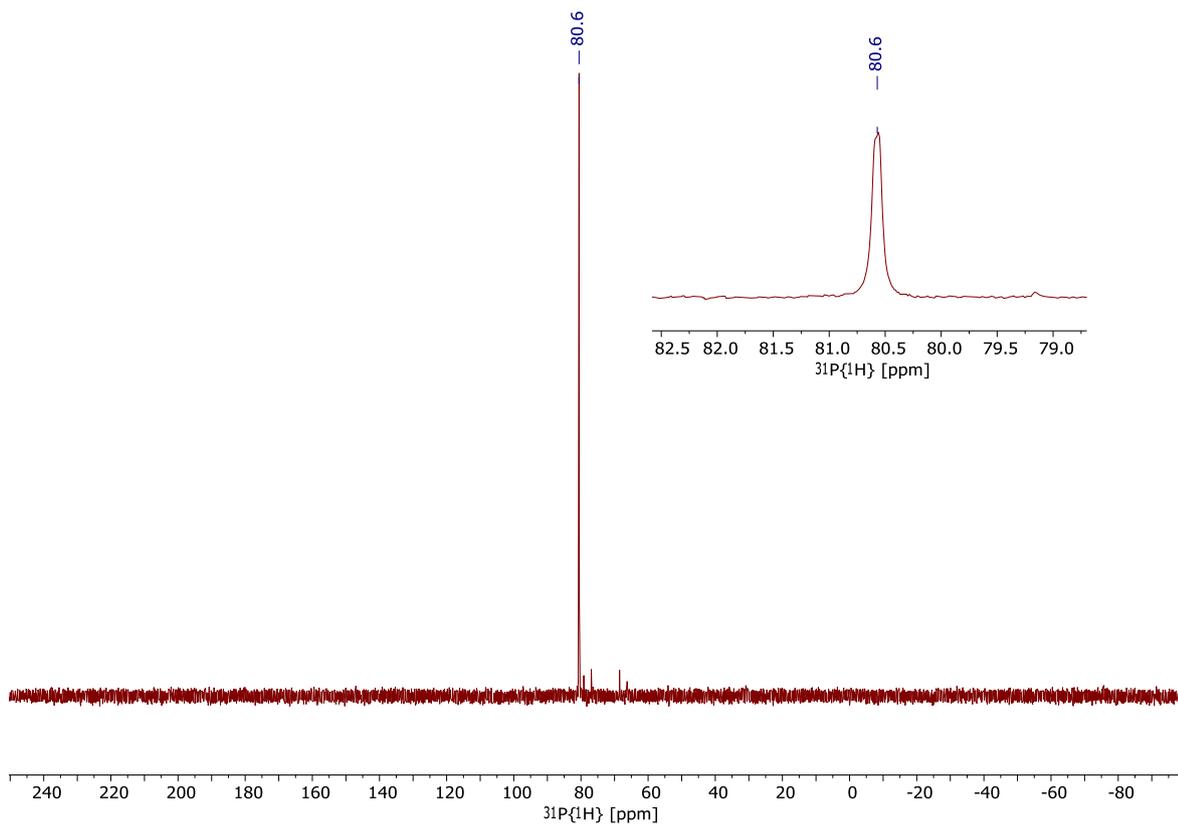


Abbildung 135: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) des neutralen Triflato-Komplexes (**9**).

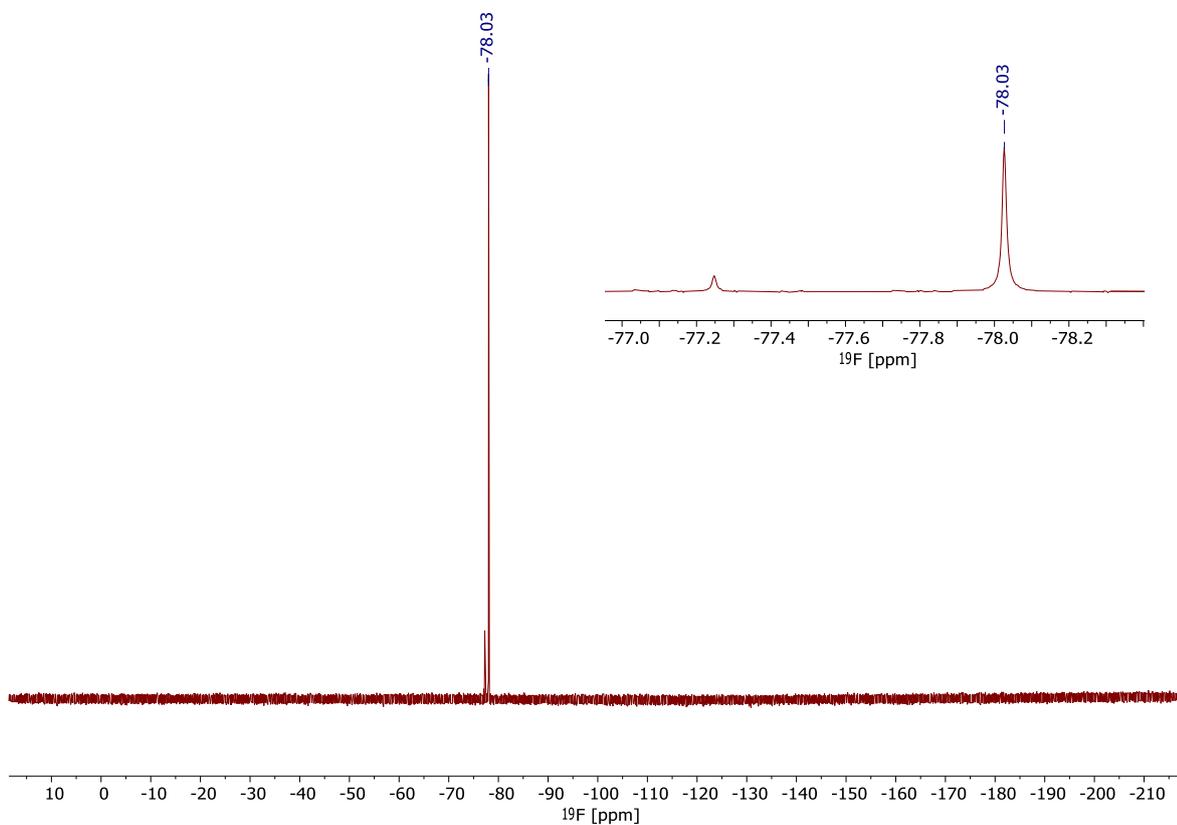


Abbildung 136: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 376 MHz, 297 K) des neutralen Triflato-Komplexes (**9**).

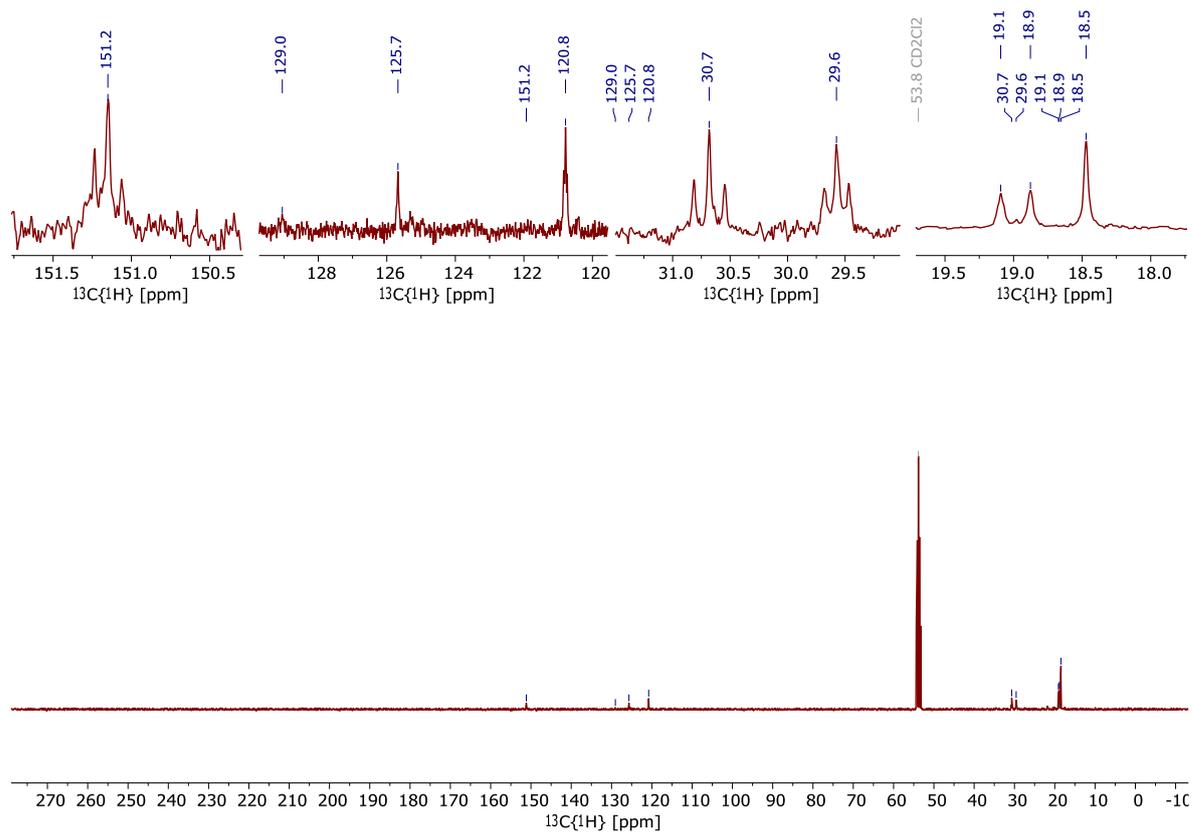


Abbildung 137: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 297 K) des neutralen Triflato-Komplexes (**9**).

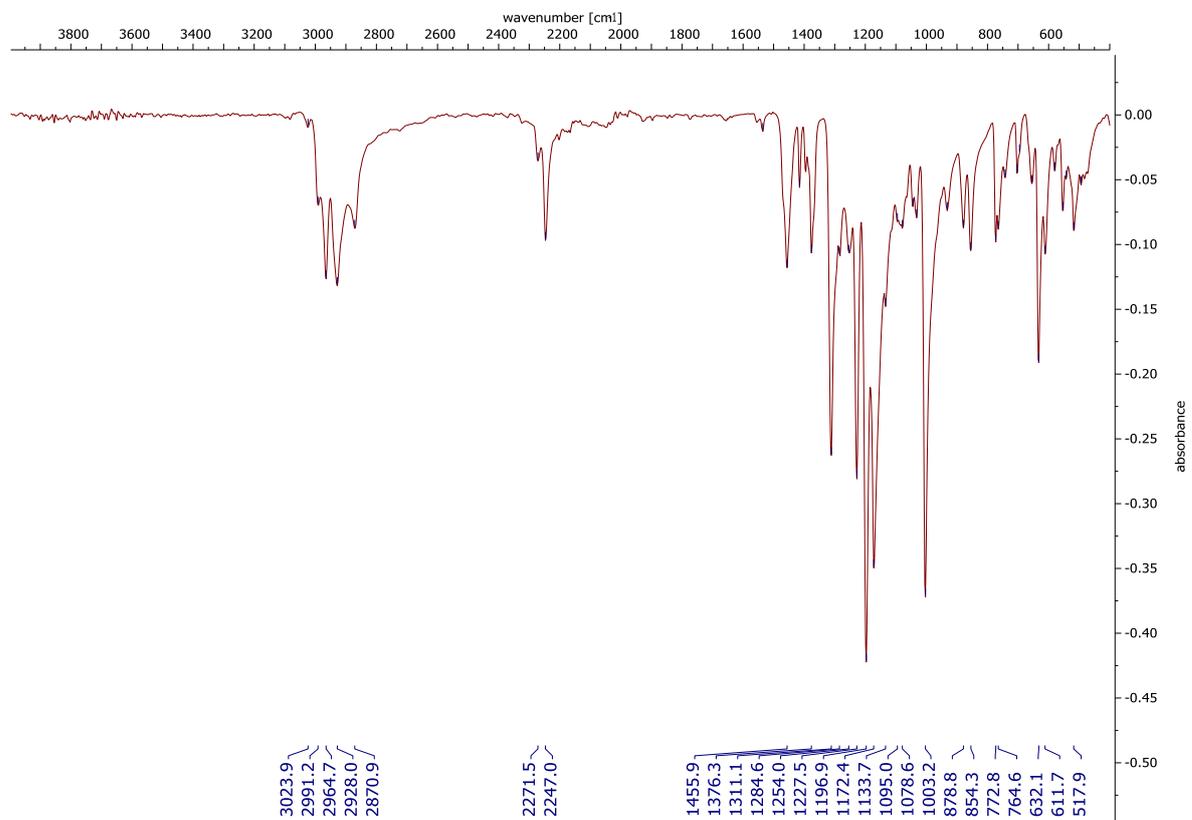
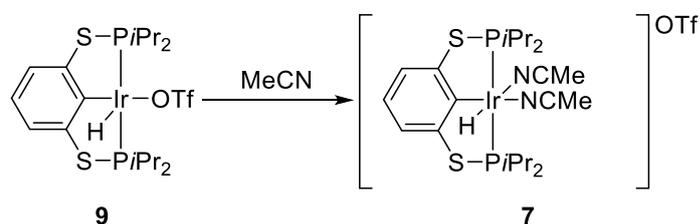


Abbildung 138: IR-Spektrum des neutralen Triflato-Komplexes (**9**).

5.4.13.3 Reaktion von $[(iPrPSCSPiPr)Ir(H)(OTf)]$ (**9**) mit Acetonitril in Dichlormethan- d_2 unter Bildung von $[(iPrPSCSPiPr)Ir(H)(MeCN)_2]OTf$ (**7**)



In der Glovebox wurden zu einer Lösung bestehend aus Dichlormethan- d_2 (0.6 mL) und Komplex **9** (20 mg, 1.4 μ mol) in einem J. Young-NMR-Röhrchen einige Tropfen (ca. 61.9 mg, 1.5 mmol) Acetonitril gegeben und die resultierende Mischung mehrmals kräftig geschüttelt. Danach war ein sofortiger Farbwechsel von blassorange zu hellgelb zu beobachten. Die Signale der im Anschluss gemessenen NMR-Spektren (Abbildung 139 - Abbildung 141) belegten eindeutig die Bildung des Bis-Acetonitril-Komplexes (**7**) (vgl. Abbildung 129, Abbildung 130).

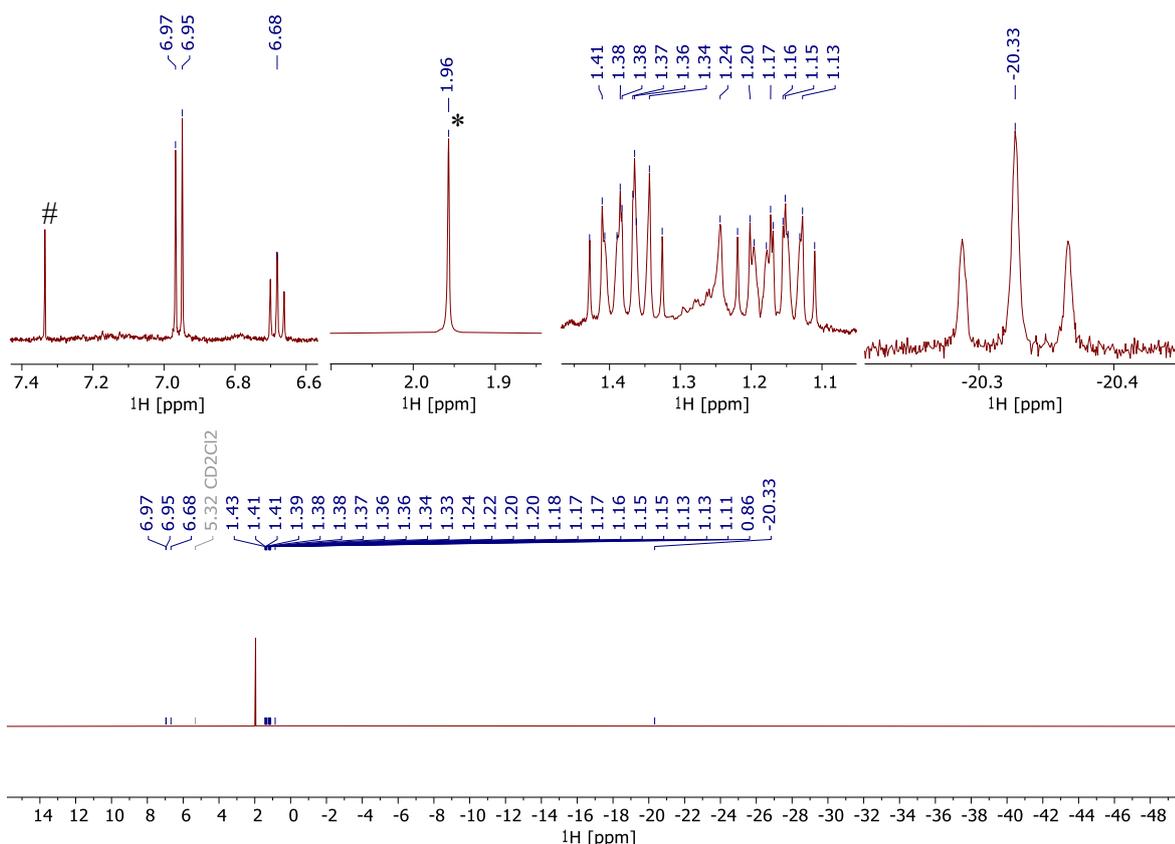


Abbildung 139: 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 297 K) einer Lösung von **9** in CD_2Cl_2 nach Zugabe von Acetonitril in der Glovebox. Signale des Benzols aus dem Kristallgitter und des Acetonitrils mit Raute (#) bzw. Sternchen (*) markiert.

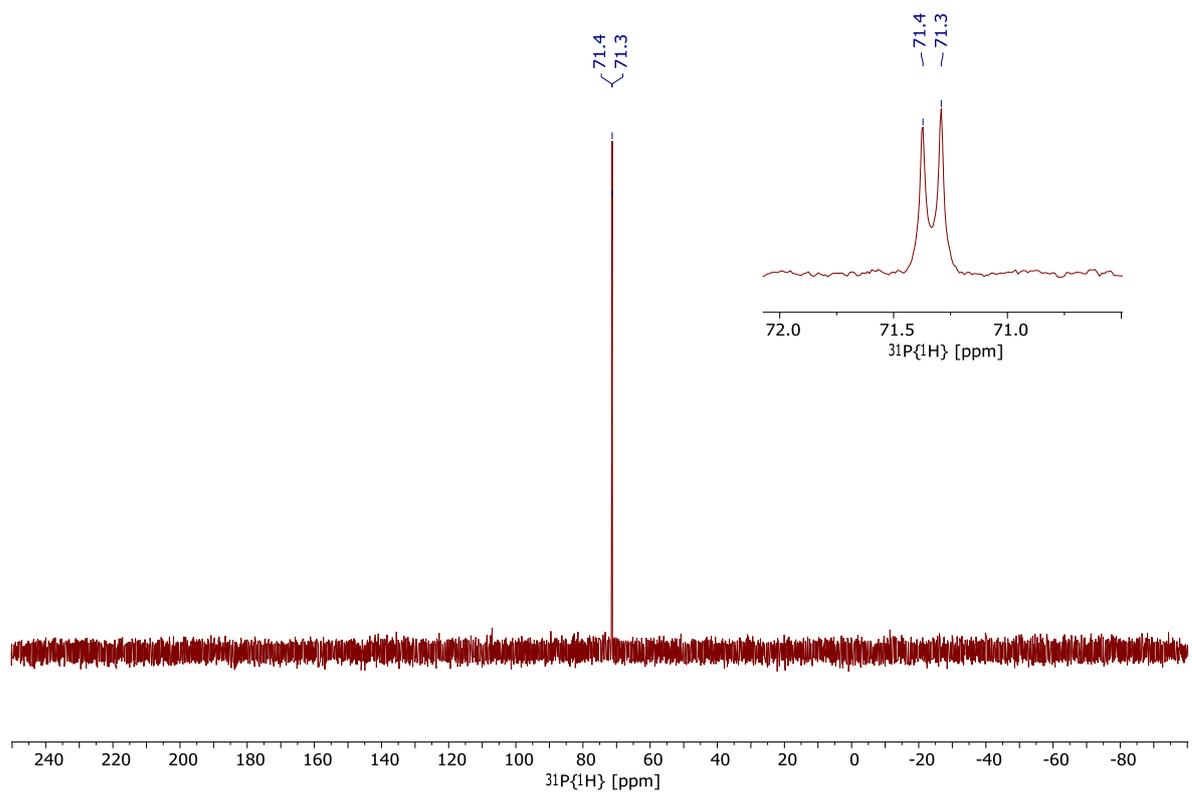


Abbildung 140: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) einer Lösung von **9** in CD_2Cl_2 nach Zugabe von Acetonitril in der Glovebox.

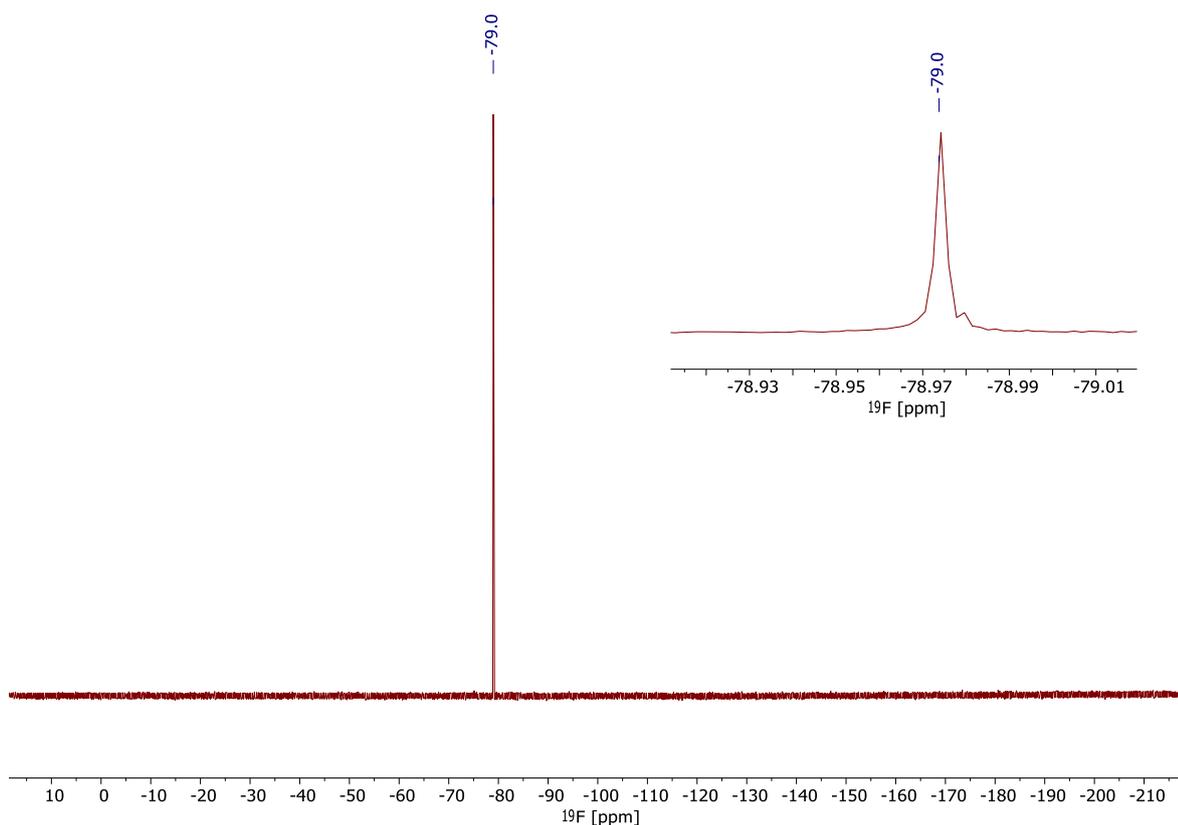
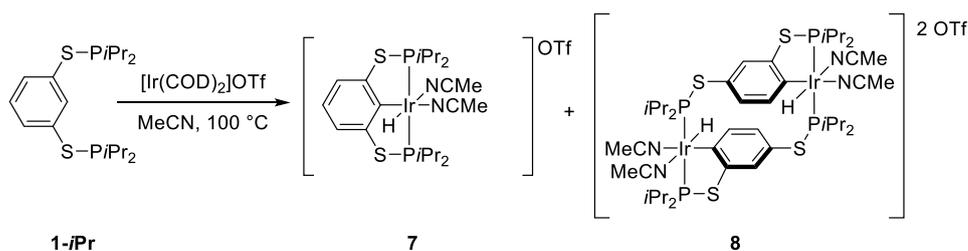


Abbildung 141: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 376 MHz, 297 K) einer Lösung von **9** in CD_2Cl_2 nach Zugabe von Acetonitril in der Glovebox.

5.4.13.4 Reaktion von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1-*iPr***) mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in Acetonitril –

Isolation des Dimers $\{[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\}_2$ (**8**)



Der Iridium-Komplex (173 mg, 0.31 mmol) und der Ligand (**1-*iPr***, 116 mg, 0.31 mmol) wurden in jeweils einen 25-mL-Schlenkcolben in der Glovebox eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurde zuerst der Pincer-Ligand (**1-*iPr***) in Acetonitril (4 mL) gelöst und danach über eine Kanüle zum Metallkomplex gegeben. Die erhaltene orange Lösung wurde einmal entgast (*freeze-pump-thaw*) für 19 h bei 100 °C (Ölbad) gerührt. Nach Reaktionsende wurde eine klare, goldgelbe Lösung erhalten, die auf Raumtemperatur abgekühlt wurde (Wasserbad). Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) bei 40 °C (Wasserbad) vollständig entfernt

und der orange Rückstand bei 40 °C für 30 min getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt in einer minimalen Menge Acetonitril vollständig gelöst^{††††} und mit einer 1-mL-Spritze in ein GC-Vial, welches sich in einem 10-mL-Schlenkkolben befand, überführt. Das GC-Vial wurde vorsichtig mit Benzol umschichtet und die geschlossene Apparatur für 2-3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach konnten nadelförmige, kleine Kristalle isoliert werden.

Alternativ zur vorher beschriebenen Aufarbeitung, konnte das Rohprodukt mit Benzol (2 x 3 mL) gewaschen werden. Das hellgelbe Benzolfiltrat enthielt fast ausschließlich den monomere Bis-Acetonitril-Komplex (7:8 = 200:9), wohingegen der unlösliche Feststoff ein ähnliches Verhältnis (7:8 = 5:6) beider Produkte zueinander enthielt (Abbildung 145). Des Weiteren konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in die aufkonzentrierte Lösung des Benzolfiltrats bei Raumtemperatur Kristalle gewonnen werden, die nach Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur des dimeren Acetonitril-Komplexes ergaben. Nach Abtrennung der Mutterlauge von den Kristallen über eine Spritze, wurden erneut NMR-Spektren beider Fraktionen gemessen (Abbildung 146).

Gesamtausbeute: nicht bestimmt, da Produktmischung.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 297 K): $\delta = -19.79$ (vt, $J = 16.4$ Hz, 1 H, Ir-*H*), 0.87 (dd, $J_{P-H} = 7.0$ Hz, $J_{H-H} = 17.1$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.46 (dd, $J_{P-H} = 6.7$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂)^{††††}, 1.53 (dd, $J_{P-H} = 7.0$ Hz, $J_{H-H} = 18.3$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.65 ($J_{P-H} = 7.1$ Hz, $J_{H-H} = 16.5$ Hz, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.96 (s, 3 H, CH₃CN_{trans}), 2.42 (s, 3 H, CH₃CN_{cis}), 2.52 (sept, 4 H, PCH(CH₃)₂)^{††††}, 2.71 (sept, 4 H, PCH(CH₃)₂), 6.37 (dd, $J_{P-H} = 1.8$ Hz, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, 2 H, Ar*H*), 7.01 (dd, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, 2 H, Ar*H*), 7.12 (dd, $J_{P-H} = 1.8$ Hz, $J_{H-H} = 7.9$ Hz, 2 H, Ar*H*_{ipso}) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 162 MHz, 298 K): $\delta = 59.9$ (dd, $^1J_{P-P} = 364$ Hz, $J_{P-P} = 10$ Hz, 2 P), 87.1 (dd, $J_{P-P} = 364$ Hz, $J_{P-P} = 10$ Hz, 2 P) ppm. ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376 MHz, 297 K): $\delta = -79.36$ (s) ppm.

^{††††} Waschen des Rohprodukts mit Benzol lieferte ein blassgelbes Filtrat und orangegelben Rückstand. Das NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die Abnahme der Signalintensitäten des Dimers relativ zum monomeren Komplex (X-Ir-MeCN). Das NMR-Spektrum des zurückgebliebenen Rückstands ähnelt dem des Rohprodukts.

^{††††} Teilweise von Signalen des Monomers 7 überlagert.

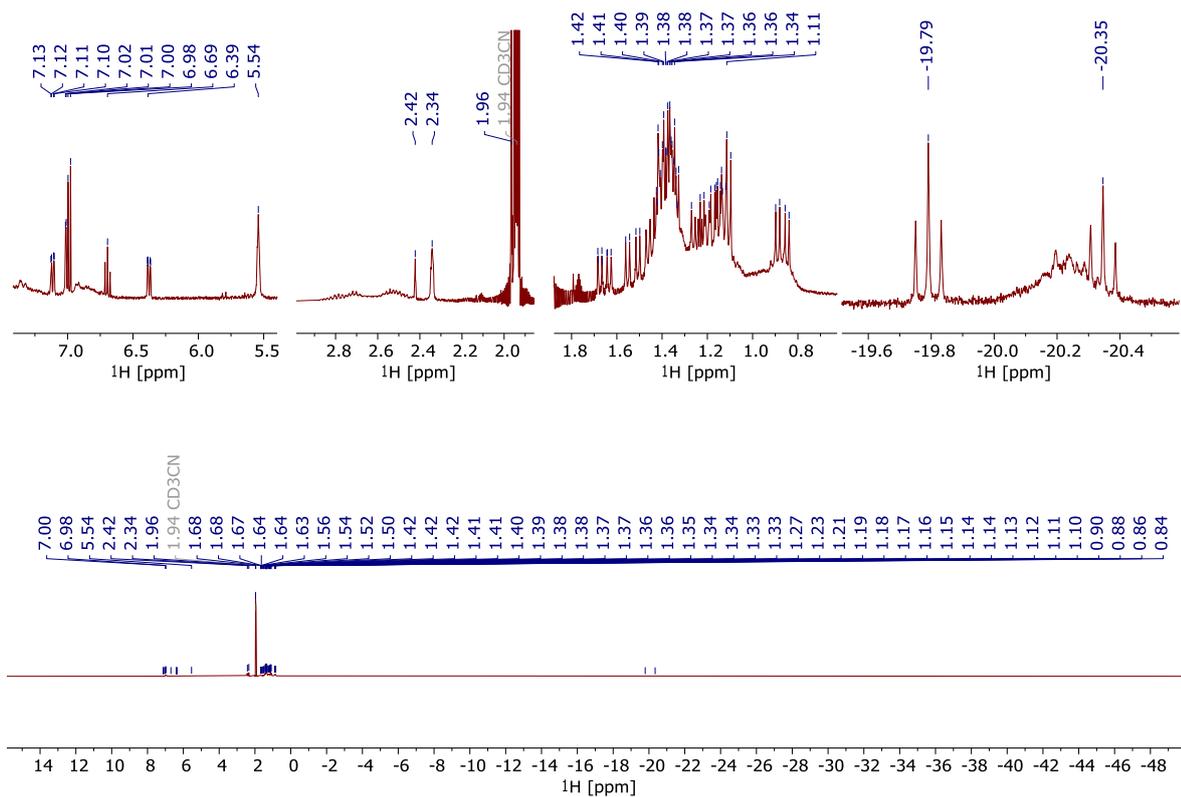


Abbildung 142: ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 400 MHz, 297 K) des Rohprodukts der Reaktion von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in CH_3CN .

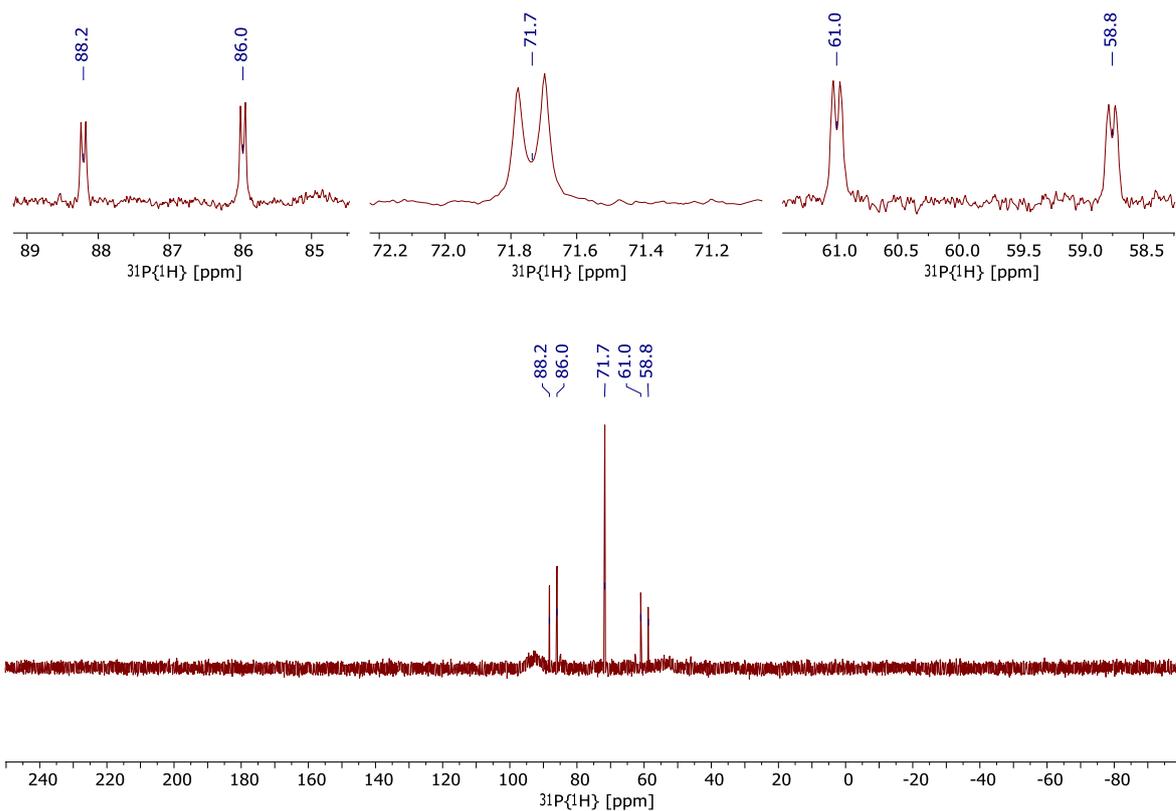


Abbildung 143: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) des Rohprodukts der Reaktion von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in CH_3CN .

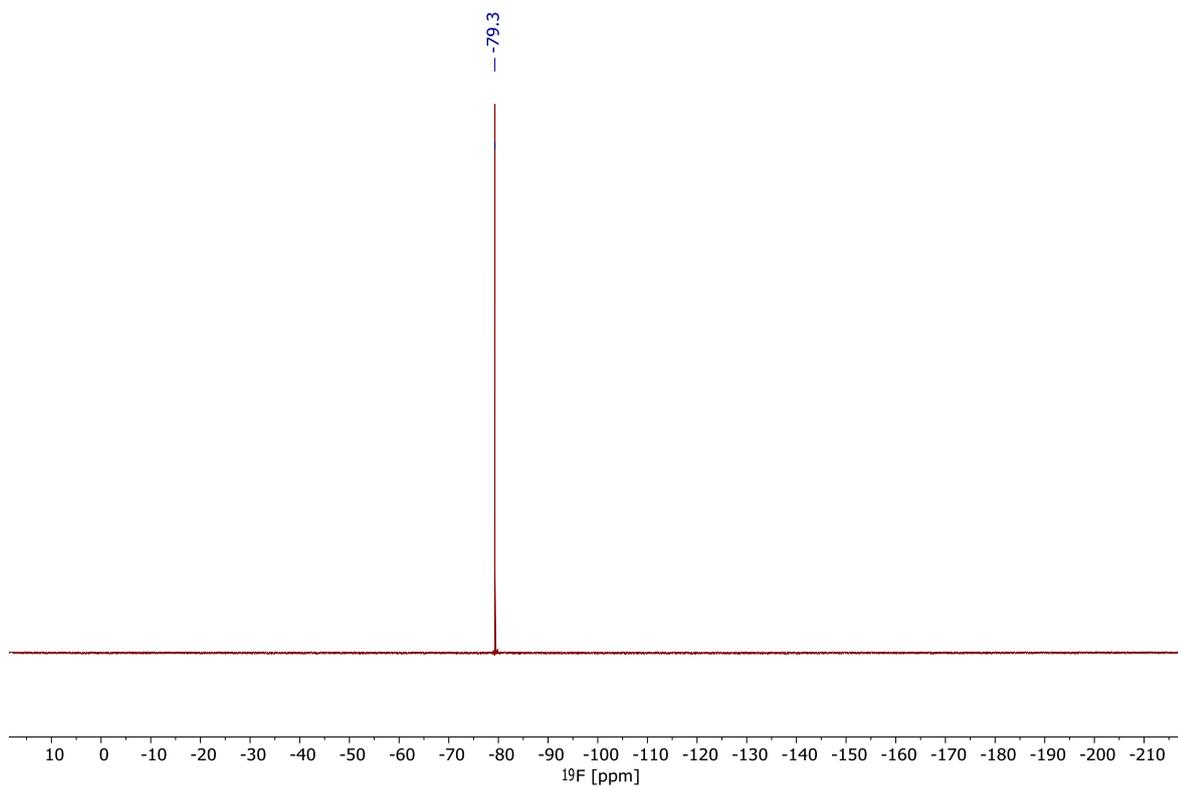


Abbildung 144: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_3CN , 376 MHz, 297 K) des Rohprodukts der Reaktion von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in CH_3CN .

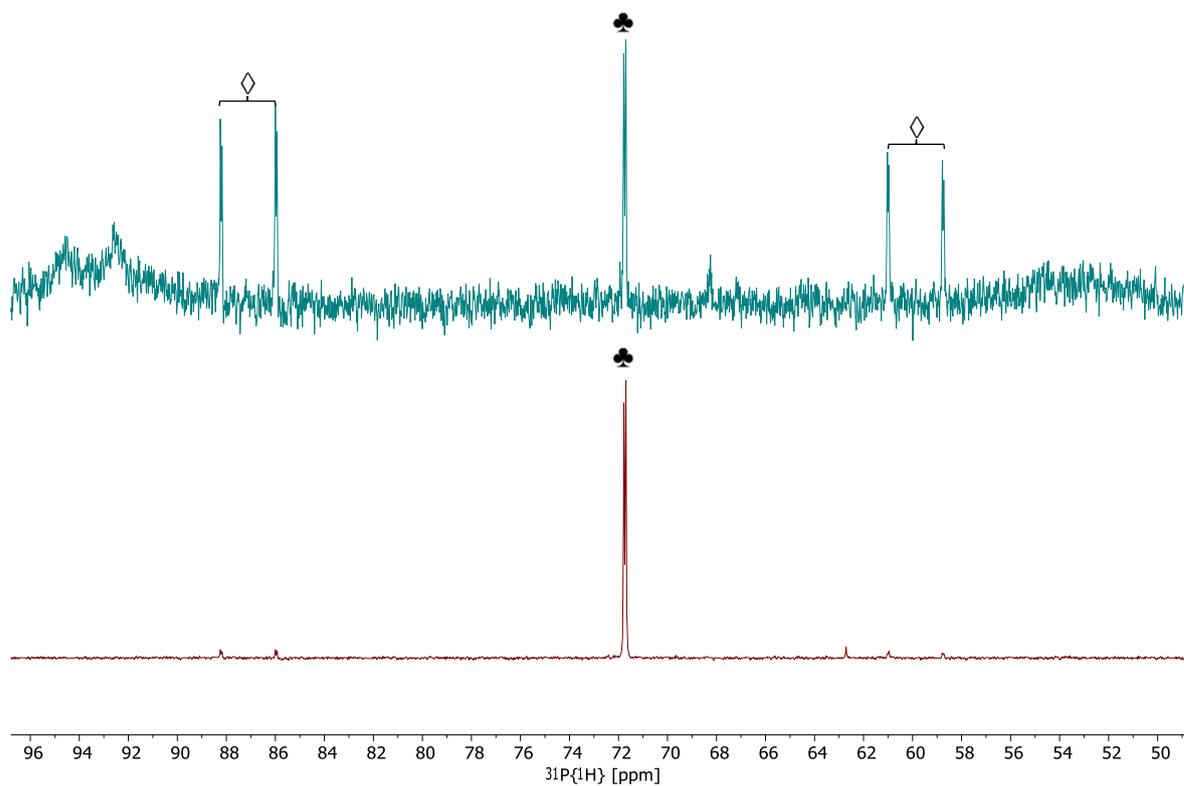


Abbildung 145: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) des Benzol-Filtrats (unten) und des nicht in Benzol löslichen Rückstands (oben). Die Signale des monomeren (**7**, ♣) und dimeren Acetonitril-Komplexes (**8**, ◇) wurden entsprechend markiert.

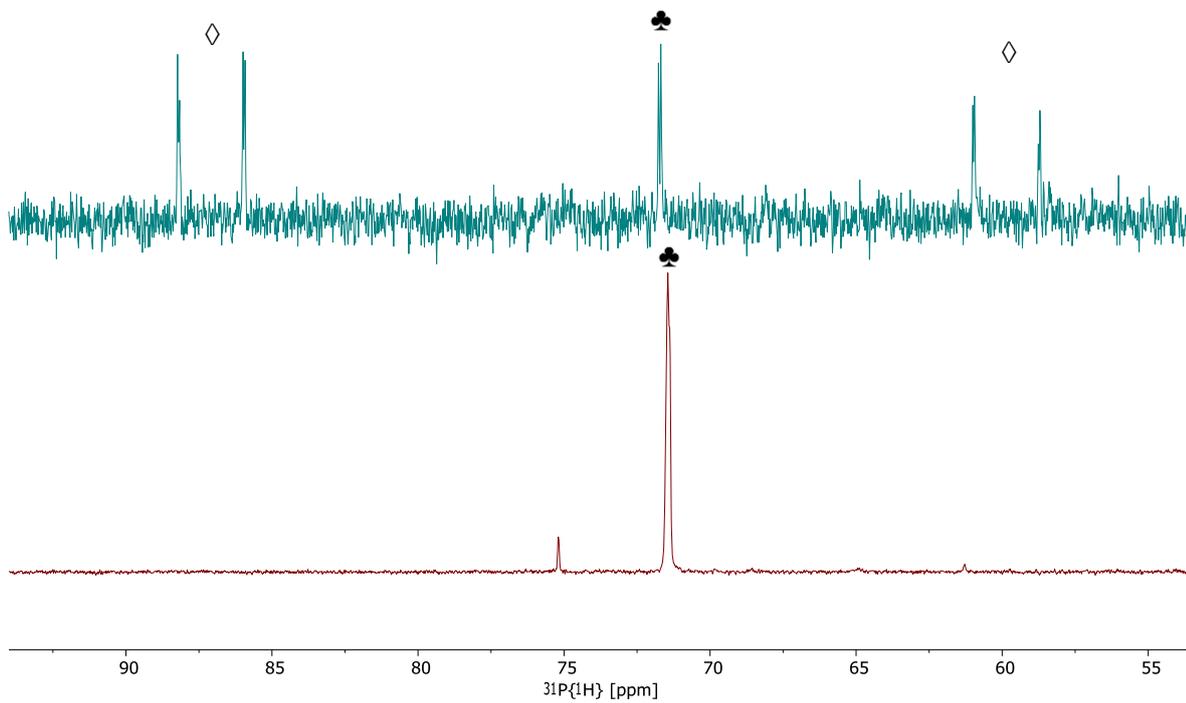


Abbildung 146: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des von den Kristallen abgetrennten Überstands (unten, C_6D_6 , 162 MHz, 297 K) und der Kristallfraktion (oben, CD_3CN , 162 MHz, 298 K). Die Signale des monomeren (**7**, \clubsuit) und dimeren Acetonitril-Komplexes (**8**, \diamond) wurden entsprechend markiert.

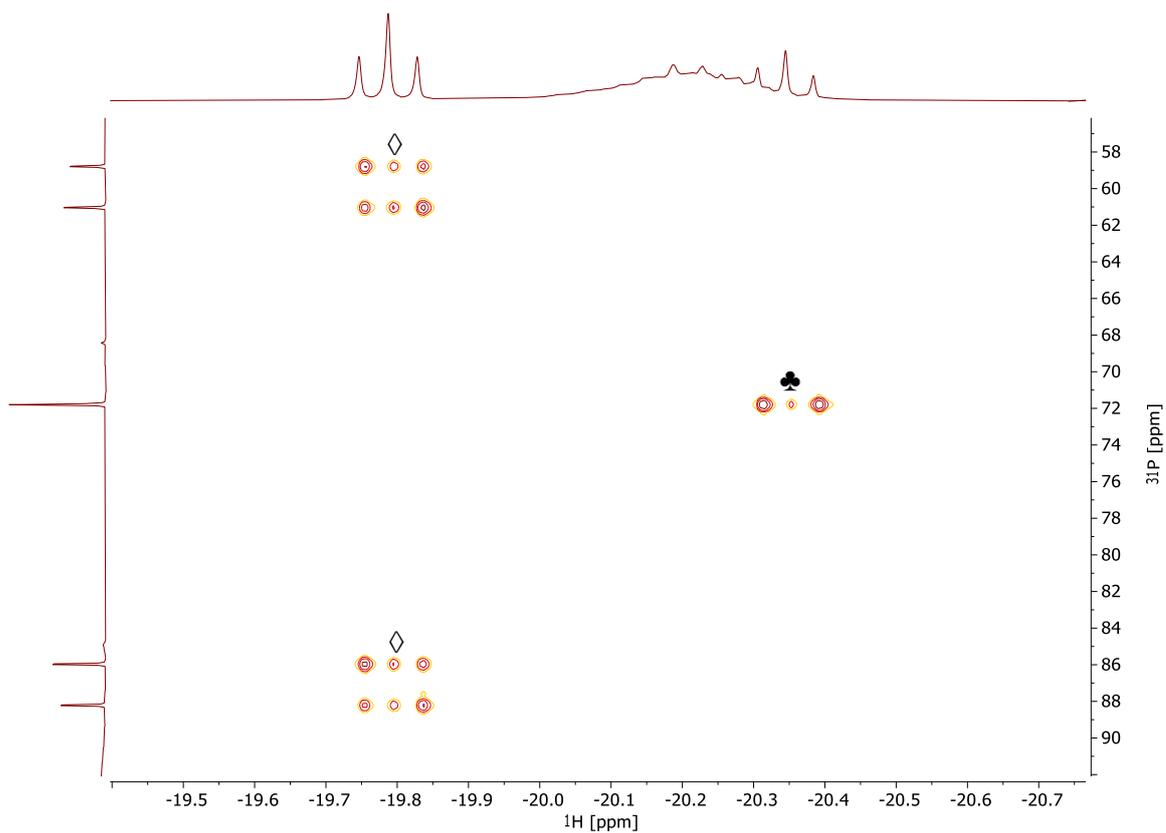


Abbildung 147: $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum (CD_3CN , 400 MHz, 297 K) des Rohprodukts der Reaktion von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in CH_3CN . Die Signale des monomeren (**7**, ♣) und dimeren Acetonitril-Komplexes (**8**, ◇) wurden entsprechend markiert.

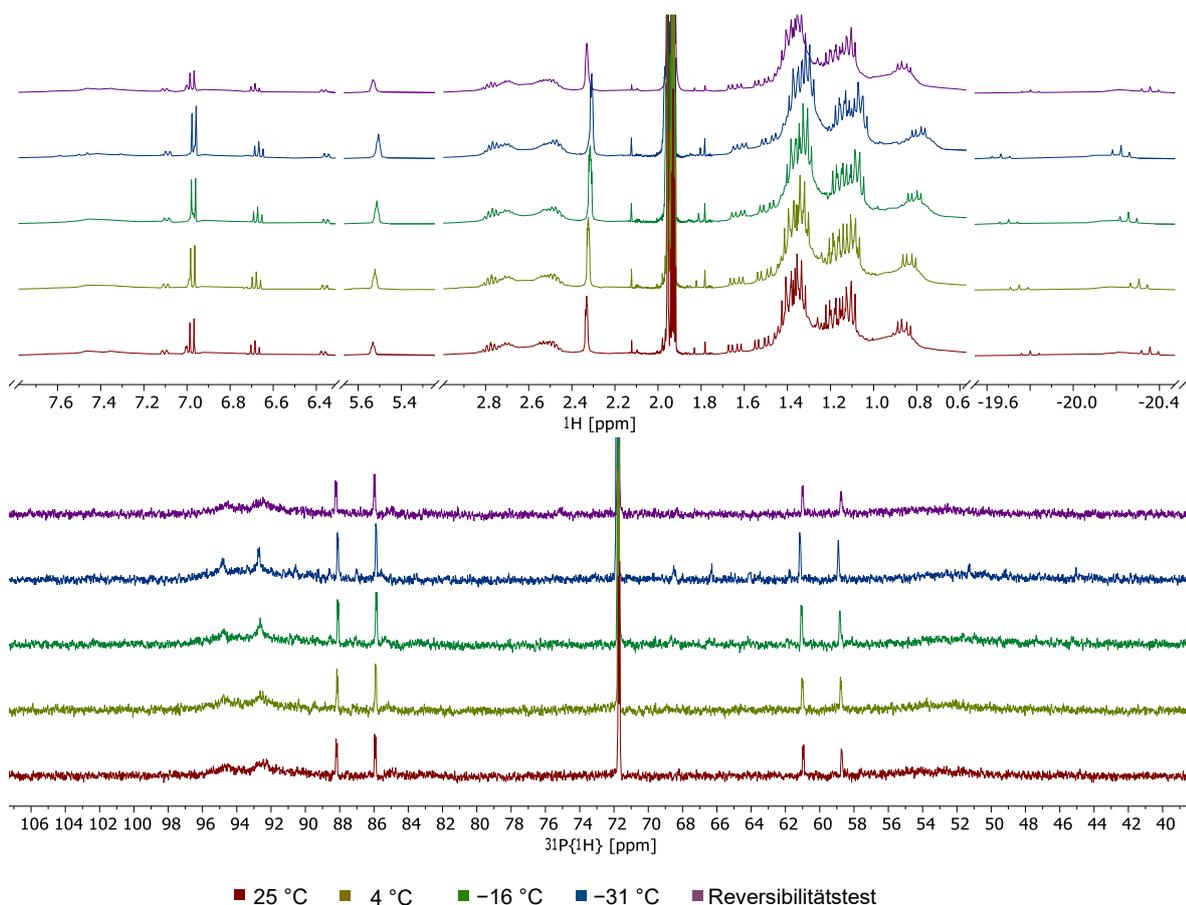
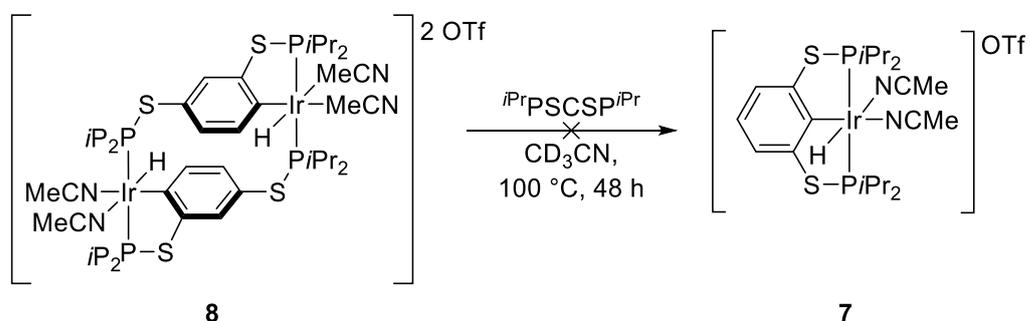


Abbildung 148: ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 400 MHz bzw. 162 MHz, 297 K) des Rohprodukts der Reaktion von **1-*i*Pr** mit $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ in CH_3CN bei unterschiedlichen Temperaturen (297–242 K). Ein Effekt auf die Signalintensitäten konnte nicht beobachtet werden. Breite Signale in den Bereichen 93.0 – 95.0 ppm konnten nicht zugeordnet werden.

5.4.13.5 Reaktion von $\{[(^i\text{Pr})\text{PSCSP}^i\text{Pr}]\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2\}_2$ (**8**) mit $^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr}$

(**1-*i*Pr**)



In der Glovebox wurde zum Rohprodukt aus voriger Reaktion (10.5 mg, siehe Abschnitt 5.4.13.4) der Bis(thiophosphinit)-Ligand (**1-*i*Pr**, 33.8 mg, 0.09 mmol) in ein J. Young-NMR-Röhrchen gegeben. Danach wurden beide Ausgangsstoffe in Acetonitril- d_3 (0.6 mL) gelöst und

im Ölbad auf 100 °C für 48 h erwärmt. Die postulierte Darstellung des monomeren Acetonitril-Komplexes (7) konnte nicht nachgewiesen werden (Abbildung 149 - Abbildung 152).

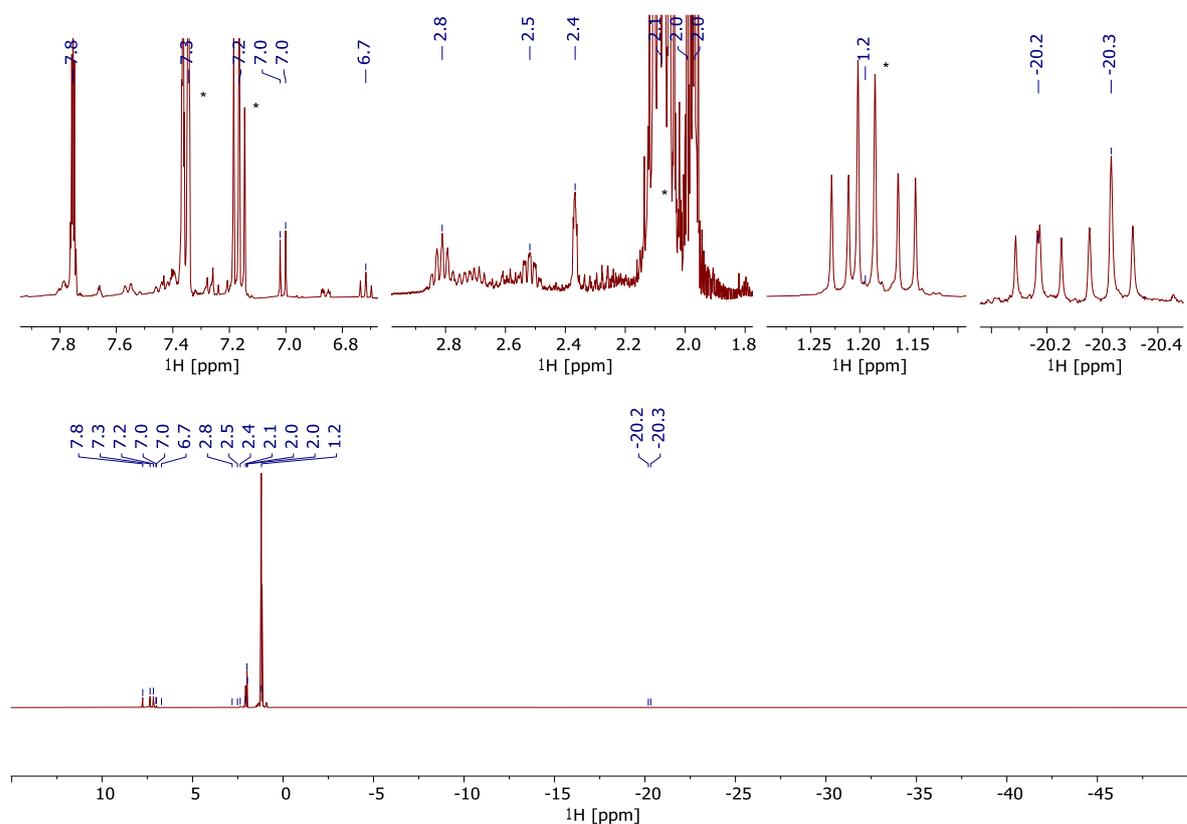


Abbildung 149: ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN, 400 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 48 h bei 100 °C. Signale des im Überschuss eingesetzten Liganden (**1-*i*Pr**) mit Sternchen (*) markiert.

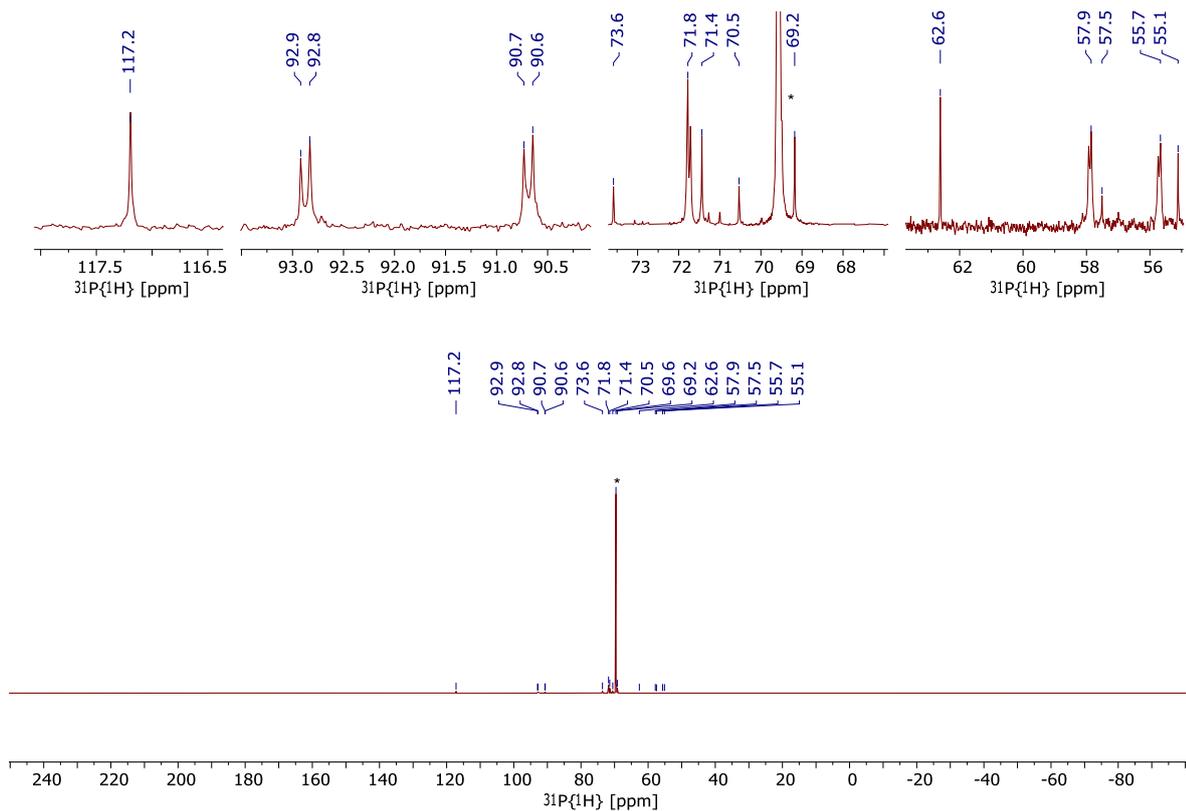


Abbildung 150: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 48 h bei 100 °C. Signale des im Überschuss eingesetzten Liganden (**1-*i*Pr**) wurden mit Sternchen markiert.

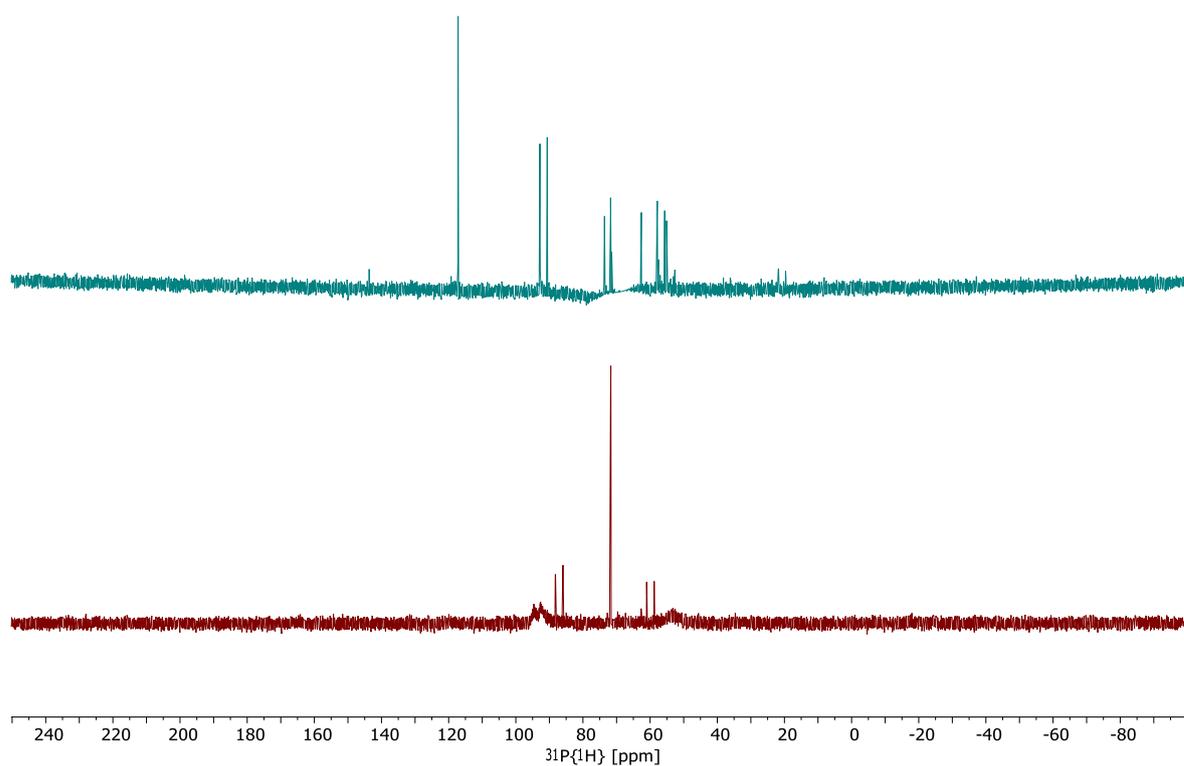


Abbildung 151: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) des Rohprodukts vor (unten) und nach Zugabe von freiem Liganden (oben; Signal des Liganden **1-*i*Pr** bei 69.58 ppm unterdrückt) nach 48 h bei 100 °C.

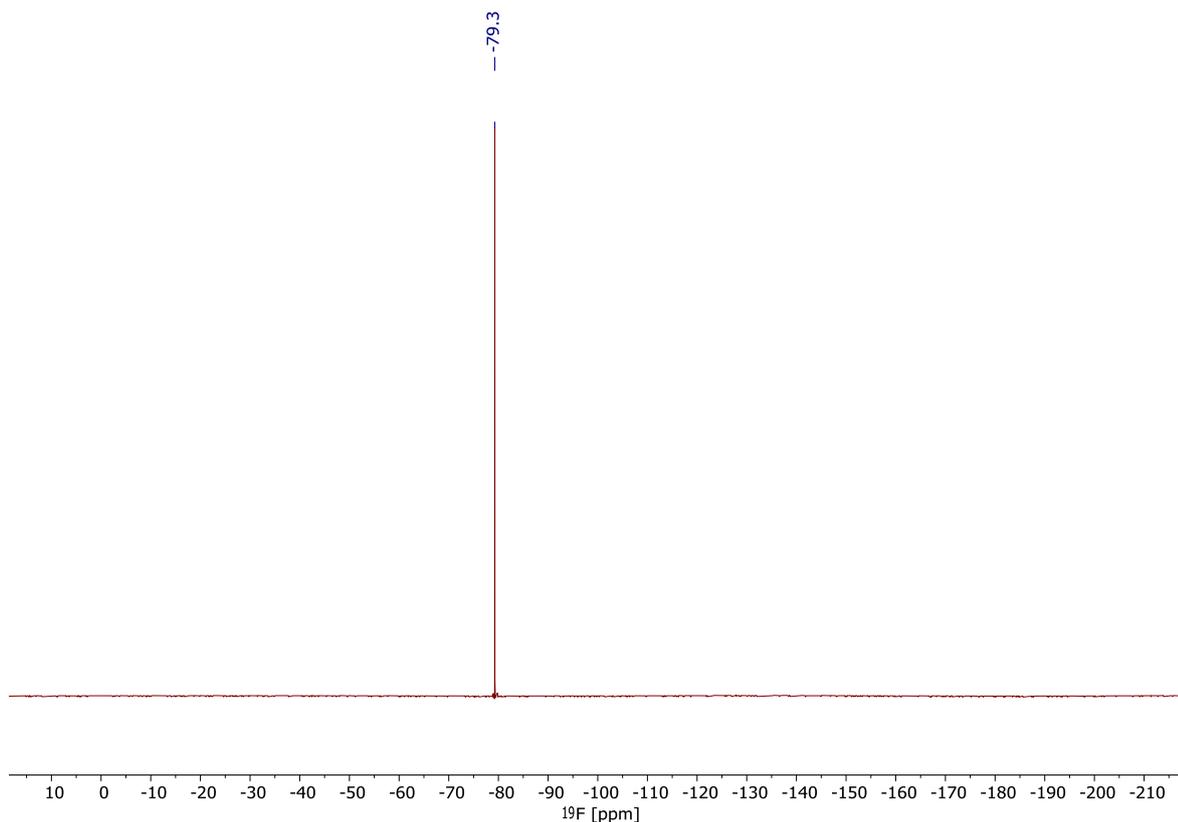
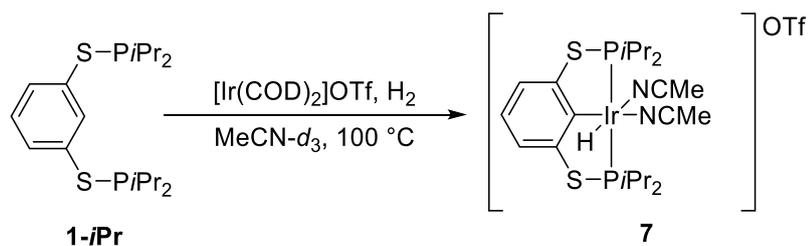


Abbildung 152: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_3CN , 376 MHz, 297 K) des Rohprodukts nach Zugabe von freiem Liganden (**1-*i*Pr**).

5.4.13.6 Reaktion von $i\text{PrPSCSP}i\text{Pr}$ (**1-*i*Pr**) mit $[\text{Ir}(\text{COD})]\text{OTf}$ unter H_2 -Atmosphäre



In der Glovebox wurde der Ligand **2-*i*Pr** (8.4 mg, 0.02 mmol) in ein GC-Vial eingewogen und in CD_3CN (0.5 mL) gelöst. Die entstandene farblose Lösung wurde zum zuvor in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen Iridium-Präkursor (12.0 mg, 0.02 mmol) gegeben und von der Reaktionslösung bei Raumtemperatur ein LF-NMR (*low-field*-NMR) gemessen (Abbildung 153-Abbildung 154). Danach wurde die Lösung vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*) und die Atmosphäre gegen H_2 (ca. 1.0 – 1.2 atm) ausgetauscht. Kräftiges Schütteln des NMR-Röhrchens, zur besseren Durchmischung von Gasraum und Flüssigkeit, sorgte für einen Farbwechsel von orange nach gelb. Es wurde erneut ein LF-NMR-Spektrum nach ca. 1 h aufgenommen

(Abbildung 153-Abbildung 154). Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf im Ölbad 100 °C erwärmt und nach etwa 90 Minuten wieder ein LF-NMR-Spektrum gemessen. Schließlich wurde die Reaktionslösung nochmals für 18 h auf 100 °C erwärmt und ein finales NMR-Spektrum gemessen (Abbildung 155 - Abbildung 157).

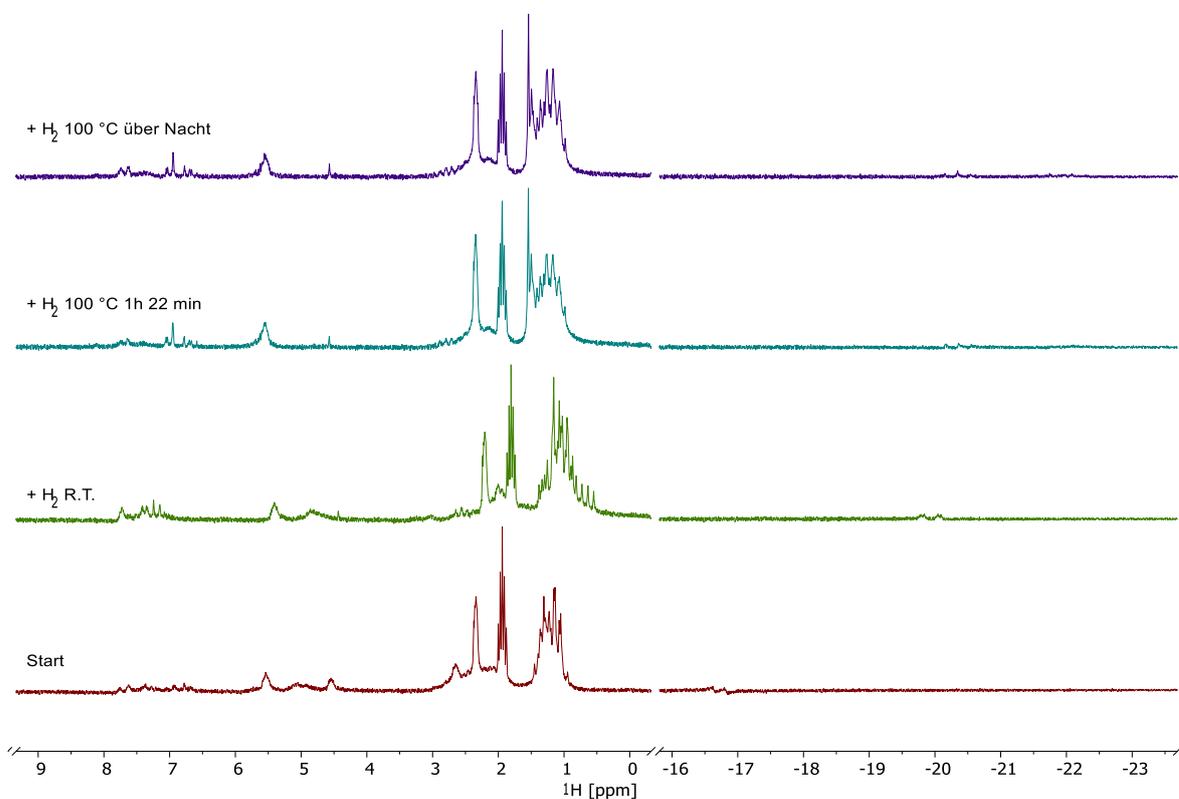


Abbildung 153: ¹H-NMR-Spektren (CD₃CN, 80.5 MHz, 298 K) der Reaktionslösung nach verschiedenen Zeiten und Bedingungen.

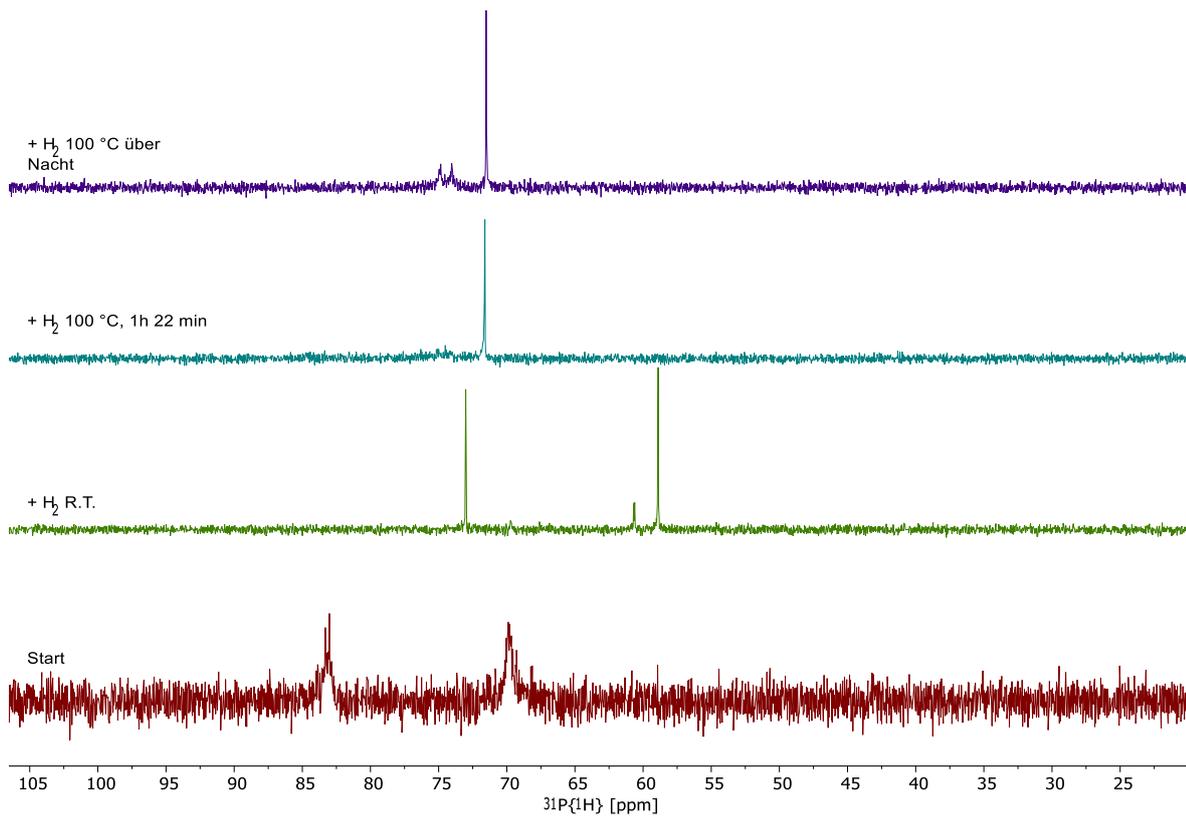


Abbildung 154: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_3CN , 32.6 MHz, 298 K) der Reaktionslösung nach verschiedenen Zeiten und Bedingungen.

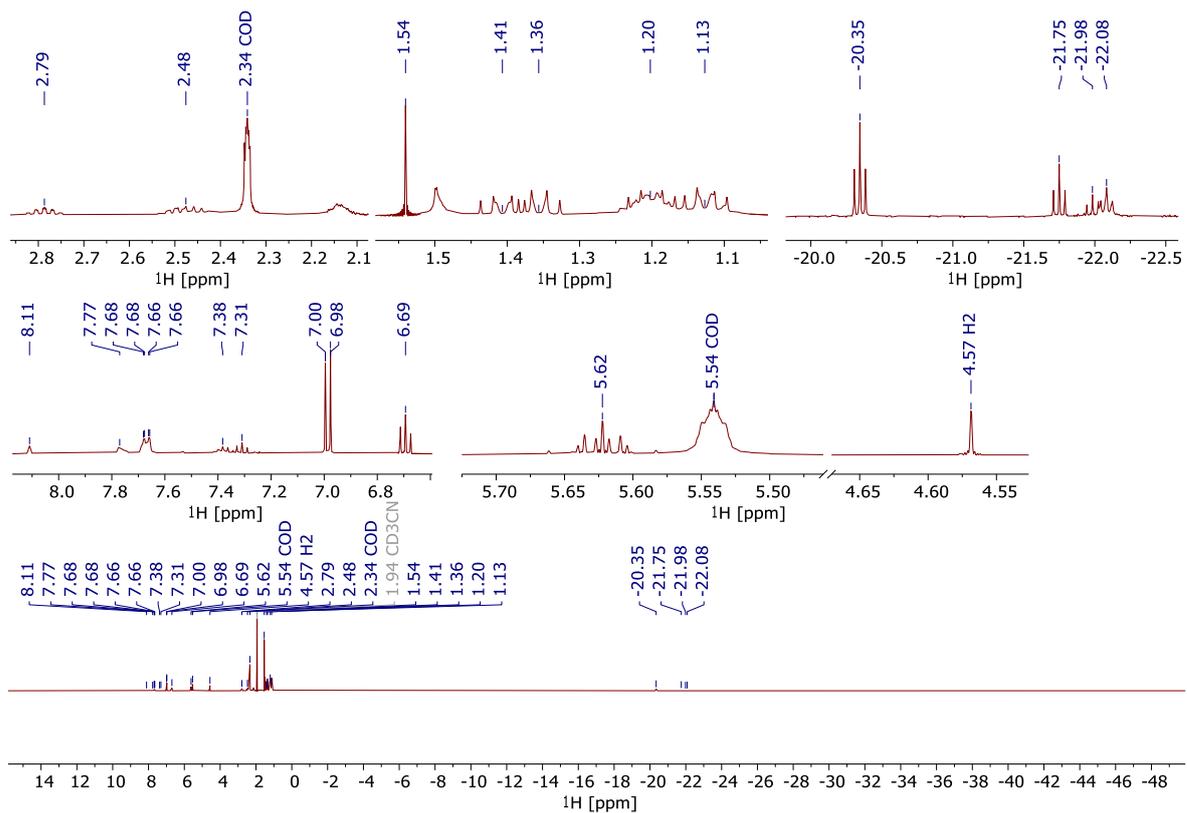


Abbildung 155: ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 400 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 18 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

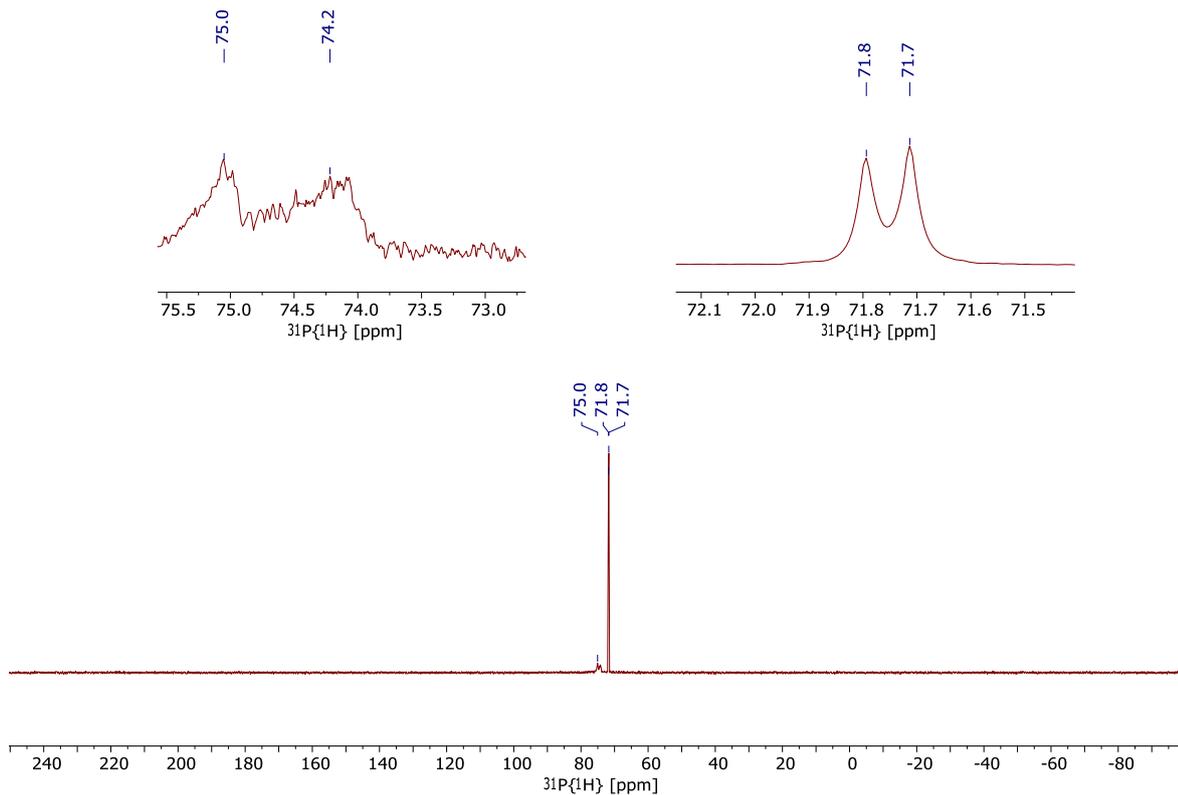


Abbildung 156: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN , 162 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 18 h bei 100 °C.

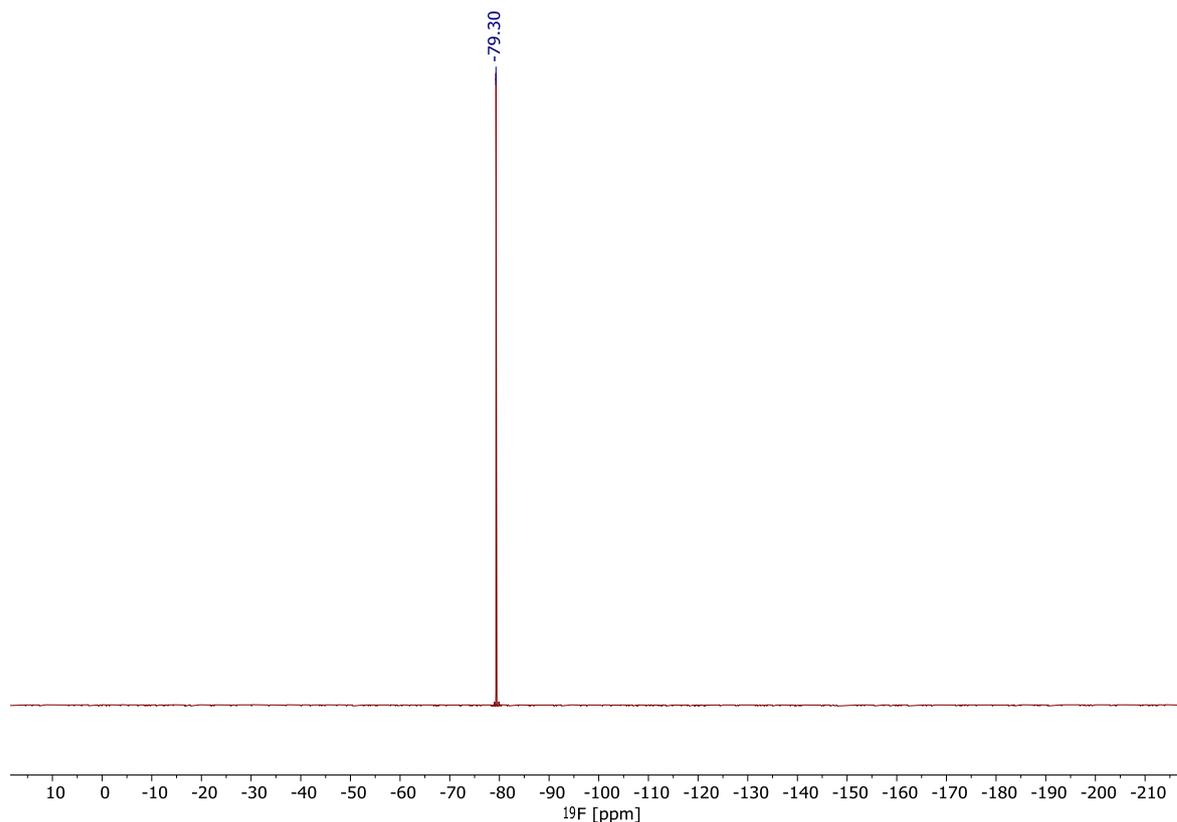
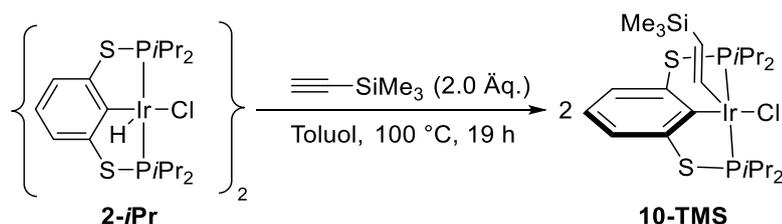


Abbildung 157: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_3CN , 376 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 18 h bei 100 °C.

5.4.14 Generelle Reaktionsvorschrift für die Synthese der Iridium-Pincer-Vinyl-Komplexe (**10-R**)

Der Iridium-bis(thiophosphinit)-Pincer-Komplex **2-*i*Pr** wurde in einen 25-ml-Schlenk-Kolben in der Glovebox eingewogen. Das entsprechende terminale Alkin wurde in ein GC-Vial in der Glovebox eingewogen, in Toluol (1 mL) oder Dichlormethan (1 mL) gelöst und zu **2-*i*Pr** gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox gebracht und die Reaktionsmischung vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*). Abschließend wurde die Lösung über Nacht (ca. 17 – 19 h) bei 100 °C im Ölbad gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der violette Rückstand 5 min lang im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Gesamtausbeuten wurden aufgrund der Schwierigkeit der Isolation der Vinyl-Komplexe in reiner Form nicht angegeben.

5.4.14.1 Synthese von $[(iPr)PSCSP^iPr]Ir(C(H)=C(H)-SiMe_3)(Cl)$ (**10-SiMe₃**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (vgl. 5.4.14) wurde **2-iPr** (86.8 mg, 0.072 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (5 mL) gelöst. Anschließend wurde das Alkin (14.1 mg, 0.144 mmol, 2.0 Äquiv.) in der Glovebox zum Komplex (**2-iPr**) gegeben. Die rote Reaktionsmischung färbte sich nach etwa 3 min bei Raumtemperatur langsam violett. Anschließend wurde die Lösung entgast (3 x *freeze-pump-thaw*) und über Nacht (19 h) bei 100 °C im Ölbad gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) vollständig entfernt, was einen violetten, viskosen Rückstand ergab, der 15 min im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet wurde. Der Rückstand wurde erneut in Toluol (5 mL) gelöst und unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) bei 60 °C (Wasserbad) bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurden am Boden des Schlenk-Kolbens quaderförmige, farblose Kristalle beobachtet. Eine Zellbestimmung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie zeigte die Anwesenheit des Ausgangskomplexes (**2-iPr**) an. Daher wurde der violette Überstand mit einer Spritze abgetrennt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels des Überstands und erneuter Auflösung in Benzol-*d*₆ wurde ein NMR-Spektrum (Abbildung 178 - Abbildung 159) gemessen, aus welchem die Bildung des Vinylkomplexes **10-SiMe₃** ersichtlich ist. Die Isolierung des Zielmoleküls **10-SiMe₃** durch Kristallisation war nicht möglich und es wurde stets der Ausgangskomplexes (**2-iPr**) reisoliert. Aufgrund der bisher fehlgeschlagenen Isolierung des Vinyl-Komplexes (**10-SiMe₃**) in reiner Form, erfolgte die Charakterisierung lediglich über NMR-Spektroskopie.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 298 K): $\delta = -0.02$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.03 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.12 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.32 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.48 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 2.76 (septd, $J_{HH} = 7.2$ Hz, $J_{HP} = 3.4$ Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.96 (sept, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 2 H, PCH(CH₃)₂), 4.84 (dt, $J_{HH} = 13.1$ Hz, $J_{HP} = 1.7$ Hz, 1 H, (CH₃)₃Si-C(H)=C(H)), 6.55 (t, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH-*para*), 7.17 (d, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH-*meta*), 7.20 (dt, $J_{HP} = 1.7$ Hz, 1 H, (CH₃)₃Si-C(H)=C(H))^{§§§§§} ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (C₆D₆, 122 MHz, 298 K): $\delta = 72.9$ (s) ppm.

^{§§§§§} Signal wird teilweise von vorigem Dublett (7.17 ppm, ArH-*meta*) überlagert.

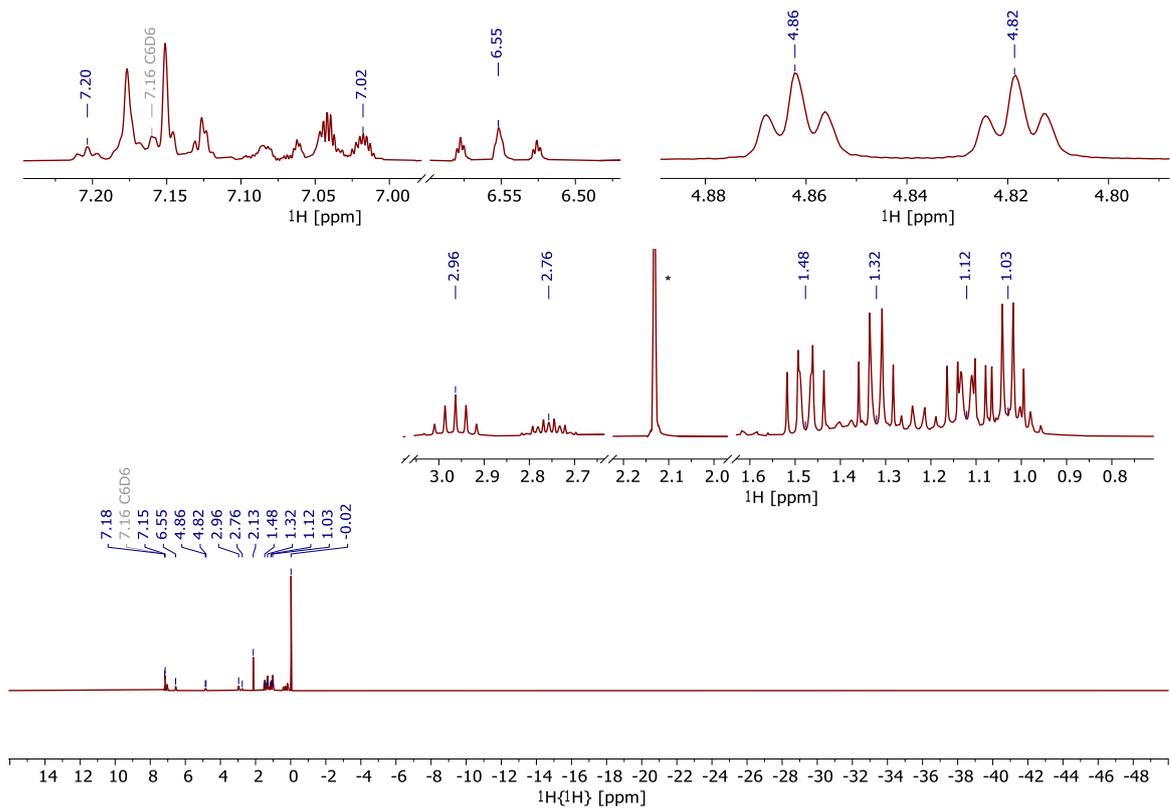


Abbildung 158: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K) von Komplex **10-SiMe₃**. Signale restlichen Toluols wurden mit Sternchen (*) markiert.

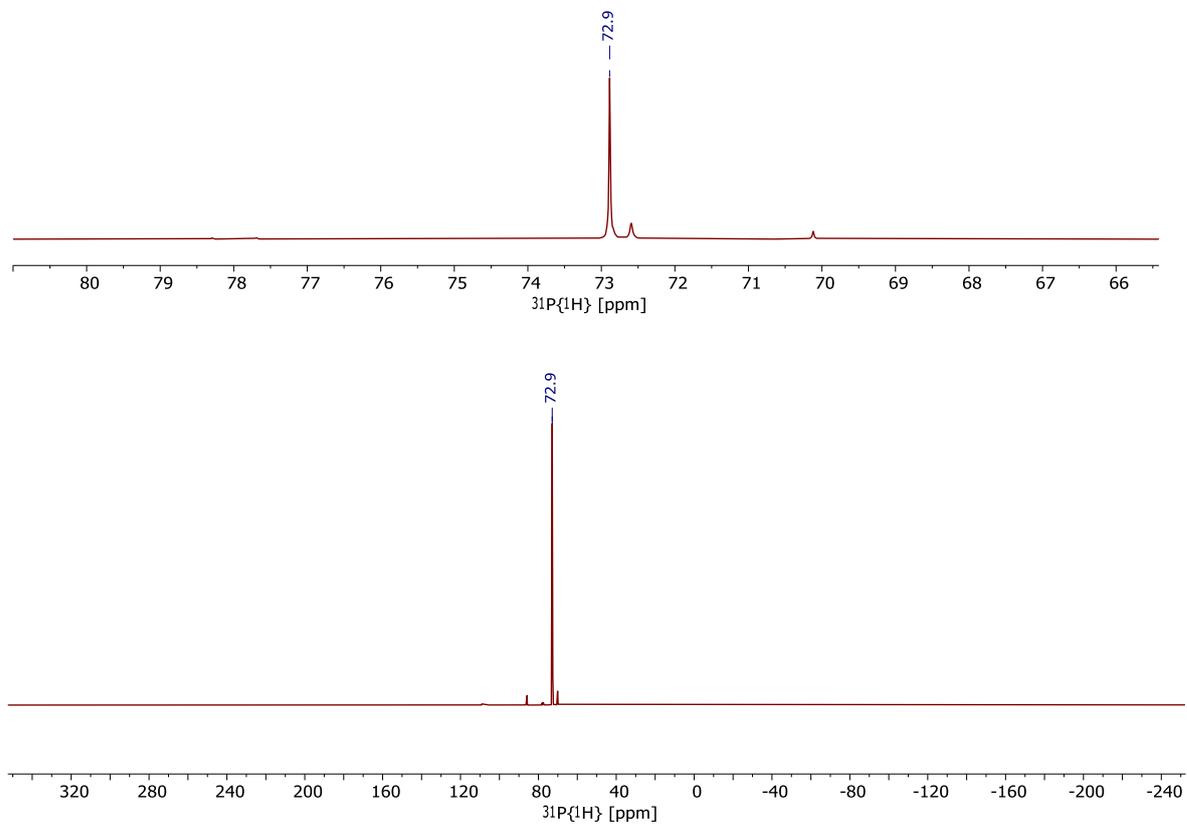
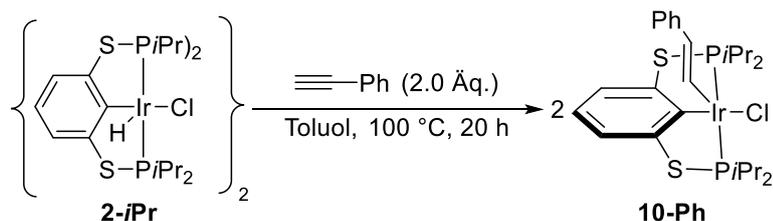


Abbildung 159: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 122 MHz, 298 K) von Komplex **10-SiMe₃**.

5.4.14.2 Synthese von $[(iPr)PSCSP(iPr)Ir(C(H)=C(H)-Ph)(Cl)]$ (**10-Ph**)



Nach der allgemeinen Vorschrift (vgl. 5.4.14) wurde **2-iPr** (50.3 mg, 0.042 mmol, 1.0 \u00c5q.) in Toluol (5 ml) gel\u00f6st. Dann wurde das Phenylacetylen (11.5 mg, 0.113 \u00b5mol, 2.7 \u00c5q.) in der Glovebox zu **2-iPr** gegeben. Anschließend wurde die L\u00f6sung vollst\u00e4ndig entgast (*freeze-pump-thaw*) und \u00fcber Nacht (20 h) bei 100 °C im \u00d6lbad ger\u00fchrt. Am n\u00e4chsten Tag war die L\u00f6sung violett. Nach dem Abk\u00fchlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das L\u00f6sungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der R\u00fcckstand 30 min lang bei Raumtemperatur getrocknet (10^{-3} mbar). Anschließend wurde der violette R\u00fcckstand erneut in einer minimalen Menge Toluol gel\u00f6st und die ges\u00e4ttigte L\u00f6sung vorsichtig mit *n*-Pentan \u00fcberschichtet. Schlie\u00dflich wurde der Schlenk-Kolben \u00fcber Nacht bei -40 °C im Gefrierschrank aufbewahrt. Nach zwei Tagen konnten schwarze Kristalle (**10-Ph**) isoliert und mittels Einkristallr\u00f6ntgendiffraktometrie vermessen werden. In geringem Ma\u00df kristallisierte auch restlicher Startkomplex (**2-iPr**) aus, was eine Isolierung des Vinyl-Komplexes in reiner Form erschwerte. Das Produkt (**10-Ph**) wurde daher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 300 MHz, 299 K): δ = 1.01 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.53 (septd, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HP}} = 3.4$ Hz, 2 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (sept, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.78 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, 1 H, Ir-C(H)=C(H)-Aryl), 6.06 (m, 1 H, $=\text{C(H)-Ar C}_{para}$), 6.16 (m, $=\text{C(H)-Ar C}_{arom.}$), 6.58 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 7.15 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{meta}), 7.88 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, 1 H, Ir-C(H)=C(H)-Aryl) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (Toluol- d_8 , 122 MHz, 299 K): δ = 72.4 (s) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (Toluol- d_8 , 101 MHz, 298 K, 1024 Scans): δ = 18.3 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 18.4 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 18.9 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 19.4 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 27.4 (t, $J_{\text{CP}} = 12$ Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 29.6 (t, $J_{\text{CP}} = 11$ Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 103.4 (t, $J_{\text{CP}} = 9$ Hz, Ir-C(H)=C(H)-Ar), 120.2 (t, $J_{\text{CP}} = 6$ Hz, ArC_{meta}), 124.5 (s, ArC_{para}), 125.5 (s, $=\text{C(H)-Ar C}_{arom.}$), 125.7 (s, $=\text{C(H)-Ar C}_{arom.}$), 132.1 (t, $J_{\text{CP}} = 4$ Hz, C(H)=C(H)-Ar), 138.0 (t, $J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, $=\text{C(H)-Ar C}_{ipso}$), 152.4 (t, $J_{\text{CP}} = 9$ Hz, ArC_{ortho}), 153.9 (s, ArC_{ipso}) ppm.

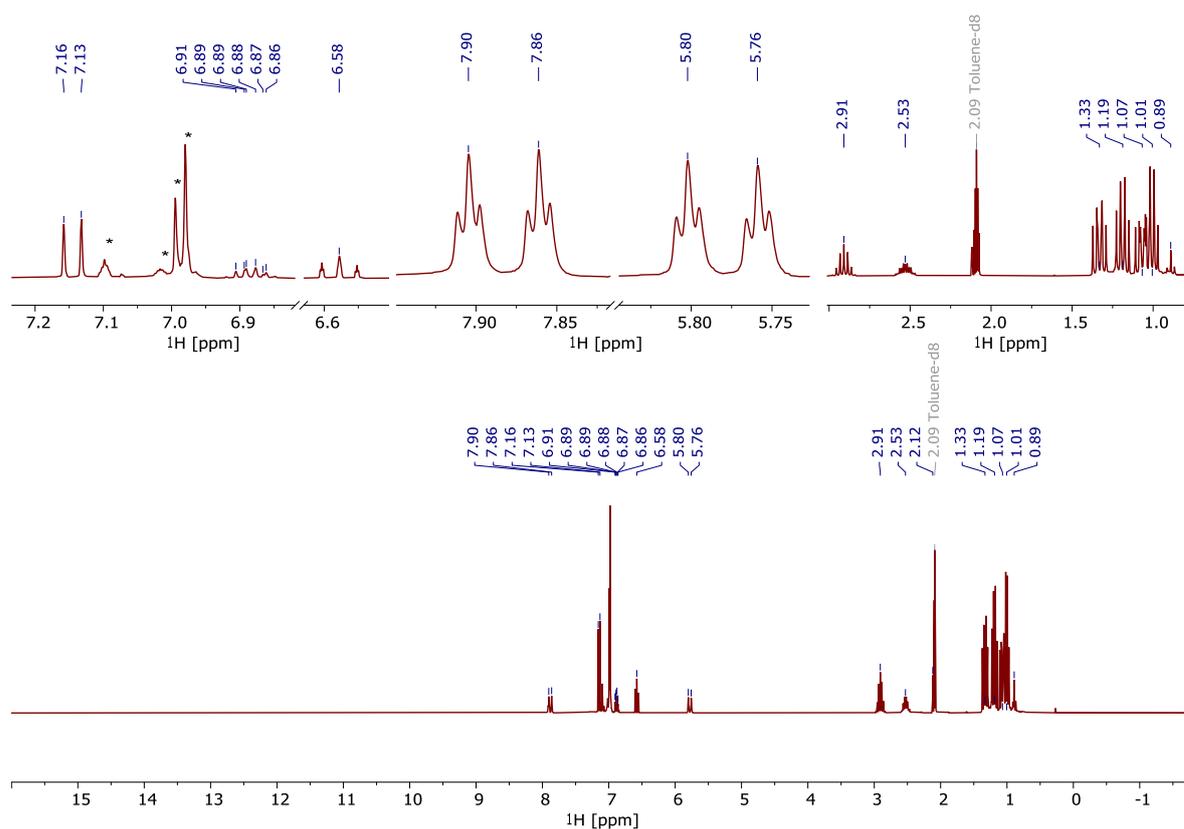


Abbildung 160: ^1H -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 300 MHz, 299 K) von Komplex **10-Ph**. Signale der protonischen Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels mit Sternchen (*) markiert.

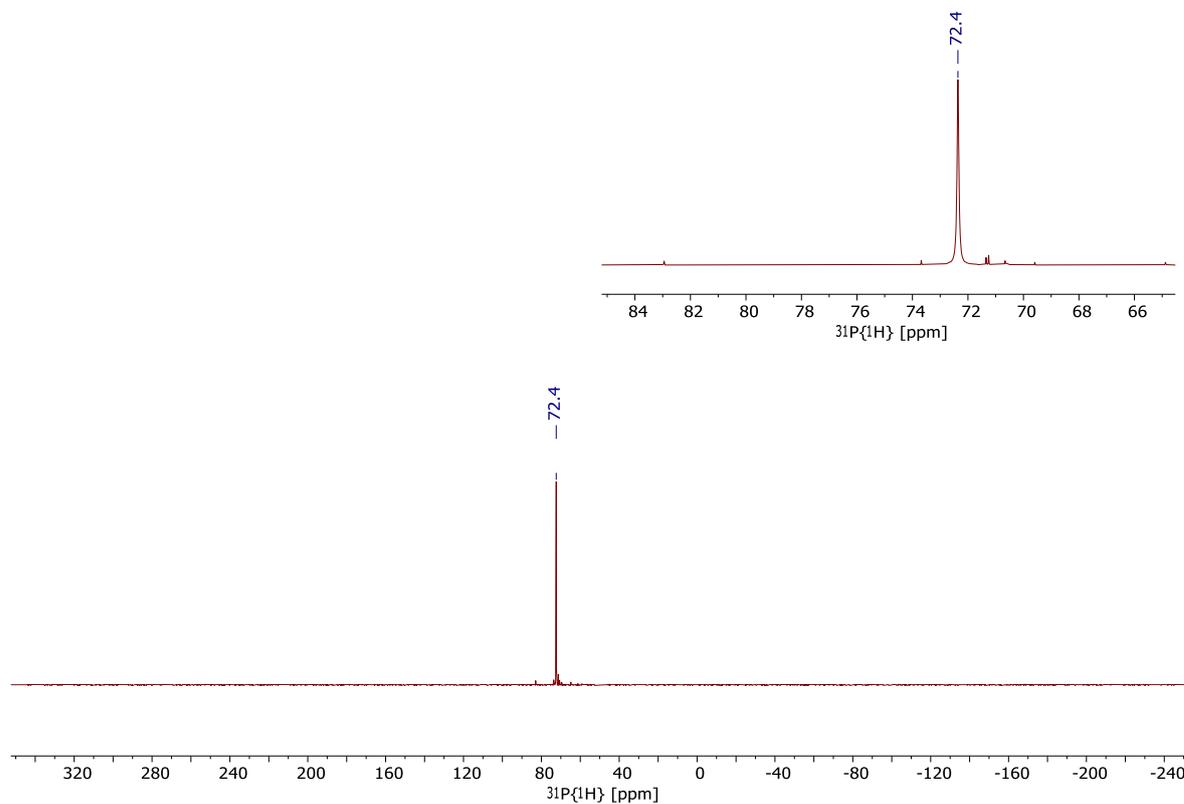


Abbildung 161: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 122 MHz, 299 K) von Komplex **10-Ph**.

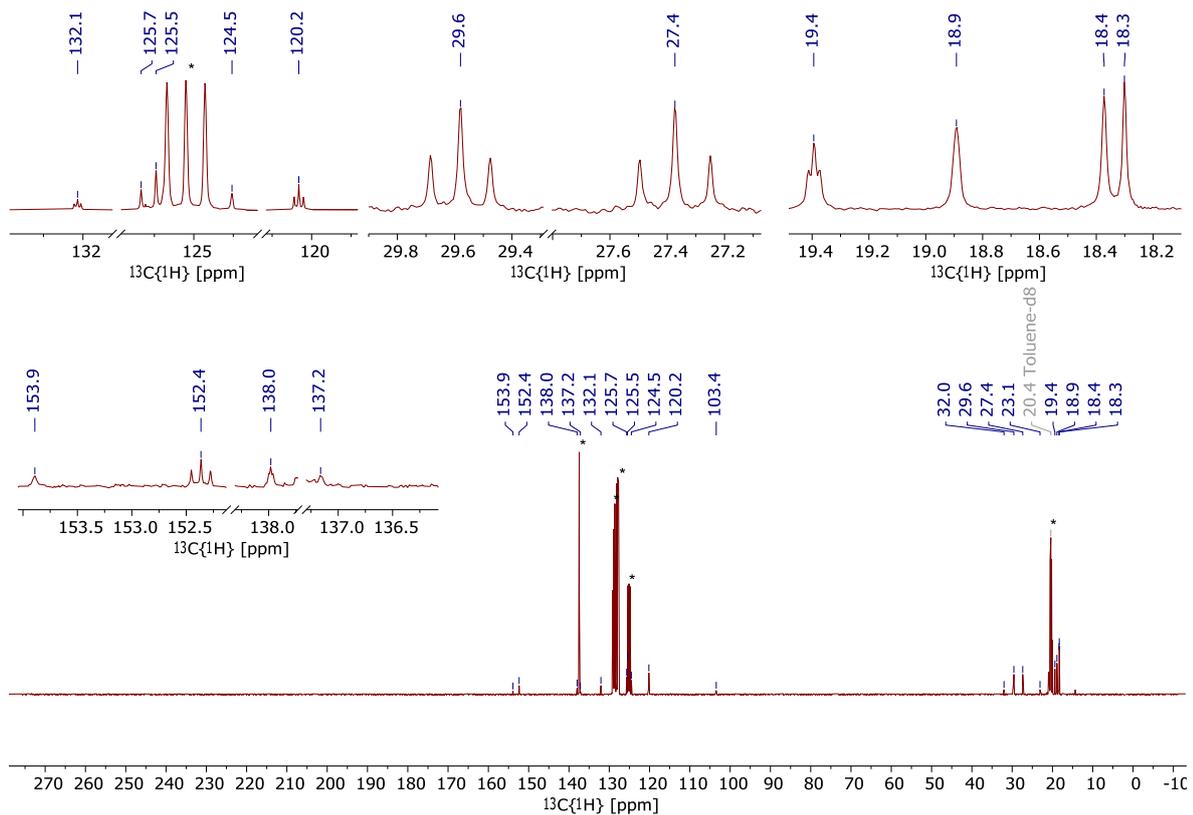


Abbildung 162: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 101 MHz, 298 K, 1024 Scans) von isolierten Kristallen des Komplexes **10-Ph**. Signale der protischen Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels wurden mit Sternchen (*) markiert.

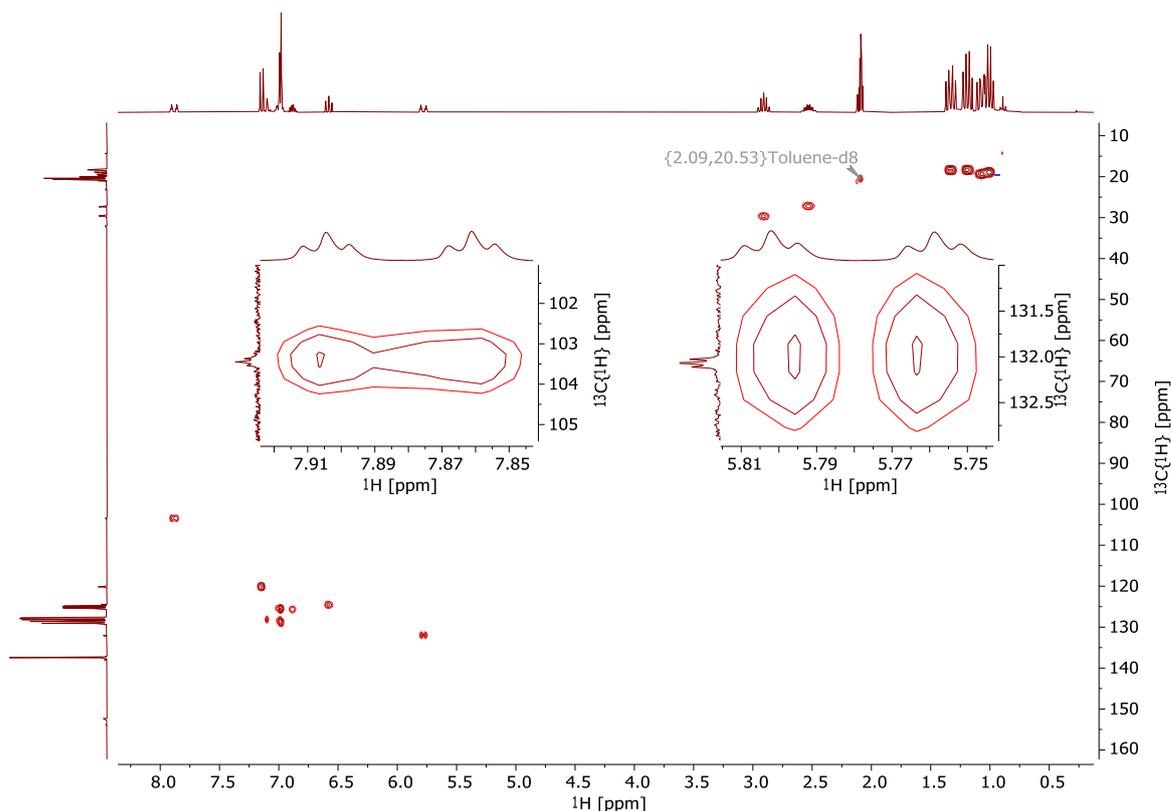
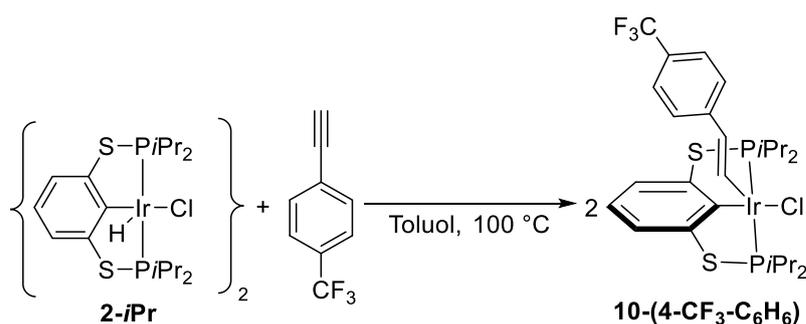


Abbildung 163: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 400 MHz, 298 K) von Vinyl-Komplex (**10-Ph**). Ausgeschnittene Spektrenbereiche zeigen Korrelationen innerhalb der $\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})$ -Einheit des Vinyl-Komplexes.

5.4.14.3 Synthese von $[(i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{Cl}))]$ (**10-Vinyl-(4-CF₃-C₆H₄)**)



Nach der allgemeinen Vorschrift (vgl. 5.4.14) wurde **2-*iPr*** (59.1 mg, 0.05 mmol, 2.2 Äq.) in Toluol (3.5 ml) gelöst. Dann wurde das 1-Ethynyl-4-(trifluoromethyl)benzol (18.1 mg, 0.11 mmol, 2.2 Äq.) in der Glovebox zu **2-*iPr*** gegeben. Anschließend wurde die Lösung vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*) und über Nacht (20 h) bei 100 °C im Ölbad gerührt. Am nächsten Tag war die Lösung violett. Nachdem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt und der rote Rückstand

für 5 min bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet (10^{-3} mbar). Anschließend wurde der violette Rückstand erneut in einer minimalen Menge Toluol gelöst. Aus dieser Lösung konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan im Kühlschrank Kristalle für die Einkristallröntgendiffraktometrie gewonnen werden. Der Startkomplex (**2-*i*Pr**) kristallisierte mit aus, weshalb die Isolation des Vinylkomplexes (**7-Vinyl-(4-CF₃-C₆H₄)**) in reiner Form nicht möglich war. Die Charakterisierung erfolgte über Röntgenstrukturanalytik sowie NMR-Spektroskopie (Abbildung 164 - Abbildung 165).

¹H-NMR (Benzol-*d*₆, 400 MHz, 297 K): δ = 0.98 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.07 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.20 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.30 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 2.48 (m, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.93 (sept, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, PCH(CH₃)₂), 5.80 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1 H, Ir-C(H)=C(H)-Aryl), 6.61 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.79 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H, =C(H)-Ar H_{ortho}), 7.21 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H, =C(H)-Ar H_{meta}), 7.22 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{para}), 8.24 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 1 H, Ir-C(H)=C(H)-Aryl) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆, 162 MHz, 297 K): 72.9 (bs) ppm.

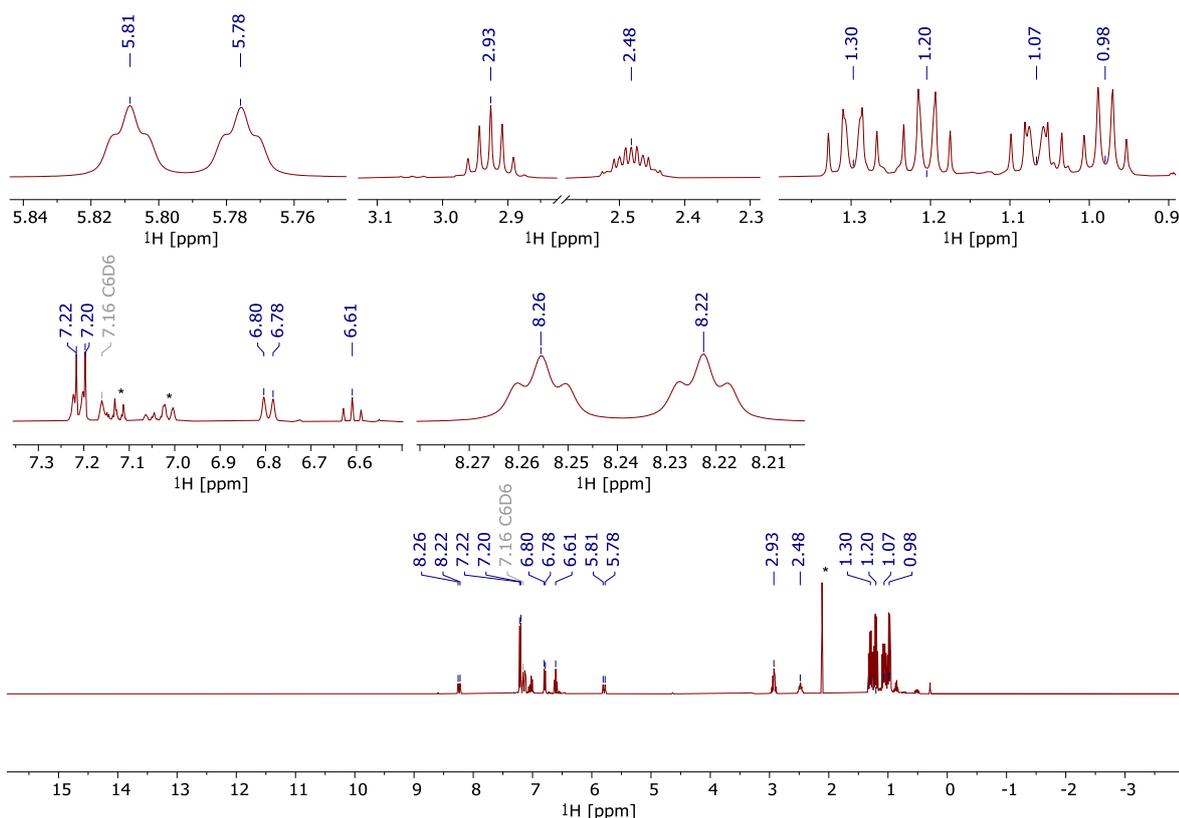


Abbildung 164: ¹H-NMR-Spektrum (Benzol-*d*₆, 400 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes (**7-Vinyl-(4-CF₃-C₆H₄)**). Signale des restlichen Toluols wurden mit Sternchen (*) markiert.

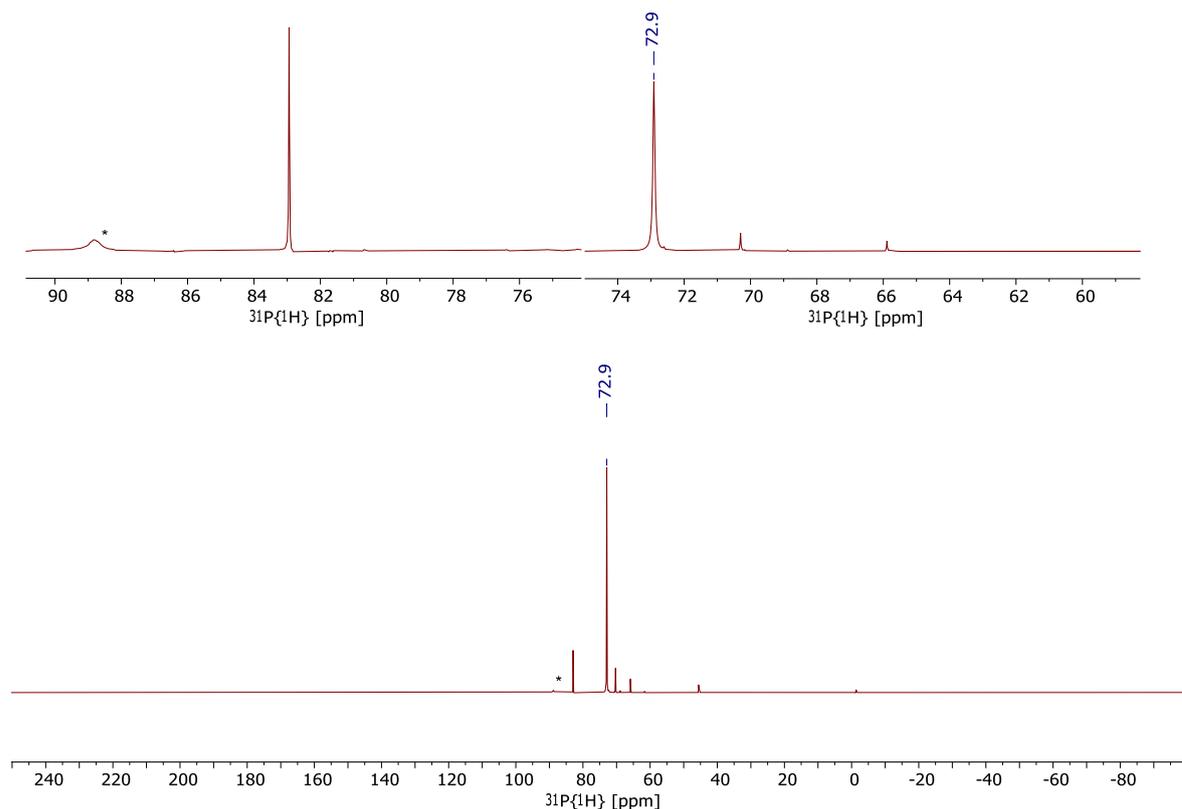
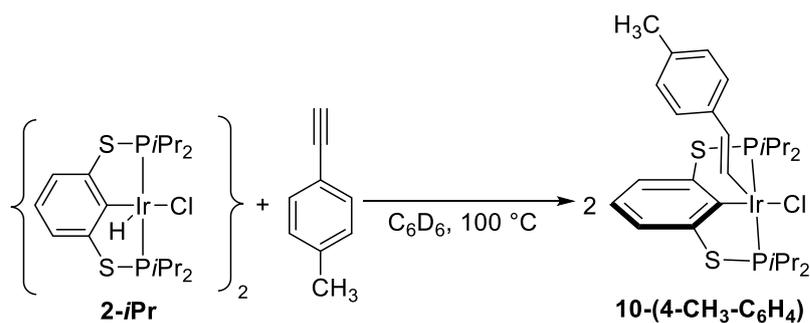


Abbildung 165: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 162 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes (**7-Vinyl-(4- CF_3 - C_6H_4)**). Signal des Startkomplexes (**2- $i\text{Pr}$** , ca. 4 %) mit Sternchen markiert (*).

5.4.14.4 Synthese von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-(4\text{-Me-C}_6\text{H}_5)(\text{Cl}))]$ (**10-(4-Me-C₆H₄)**)



Der allgemeinen Vorschrift (vgl. 5.4.14) folgend, wurde **2- $i\text{Pr}$** (12.9 mg, 0.01 mmol, 2.2 Äq.) in Benzol- d_6 (0.6 mL) in einem Young-NMR-Röhrchen gelöst. Dann wurde das 1-Ethynyl-4-methylbenzol (2.7 mg, 0.02 mmol, 2.2 Äq.) in der Glovebox zu **2- $i\text{Pr}$** gegeben. Anschließend wurde die dunkelrote Lösung vollständig entgast (*freeze-pump-thaw*) und für 2 h auf 100 °C im Ölbad erwärmt. Nachdem die nun violette Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurde diese im Vakuum (10^{-3} mbar) vorsichtig aufkonzentriert. Danach wurde das

Konzentrat vorsichtig in der Glovebox mit *n*-Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen konnten dunkelviolette Kristalle isoliert werden. Der Vinyl-Komplex (**7-Vinyl-(4-Me-C₆H₄)**) wurde mittels Einkristallröntgendiffraktometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 166 - Abbildung 167).

¹H-NMR (Benzol-*d*₆, 400 MHz, 297 K): $\delta = 0.99$ (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.10 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.20 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 1.37 (m, 6 H, PCH(CH₃)₂), 2.02 (s, 3 H, =C(H)-Ar, 4-CH₃), 2.57 (m, 2 H, PCH(CH₃)₂), 2.96 (sept, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, PCH(CH₃)₂), 5.88 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, Ir-C(H)=C(H)-Aryl), 6.60 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.86 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, =C(H)-Ar, ArH_{arom.}), 7.00 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, =C(H)-Ar, ArH_{arom.}), 7.22 (d, $J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz 2 H, ArH_{para}), 7.92 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆, 162 MHz, 297 K): $\delta = 72.6$ (s) ppm.

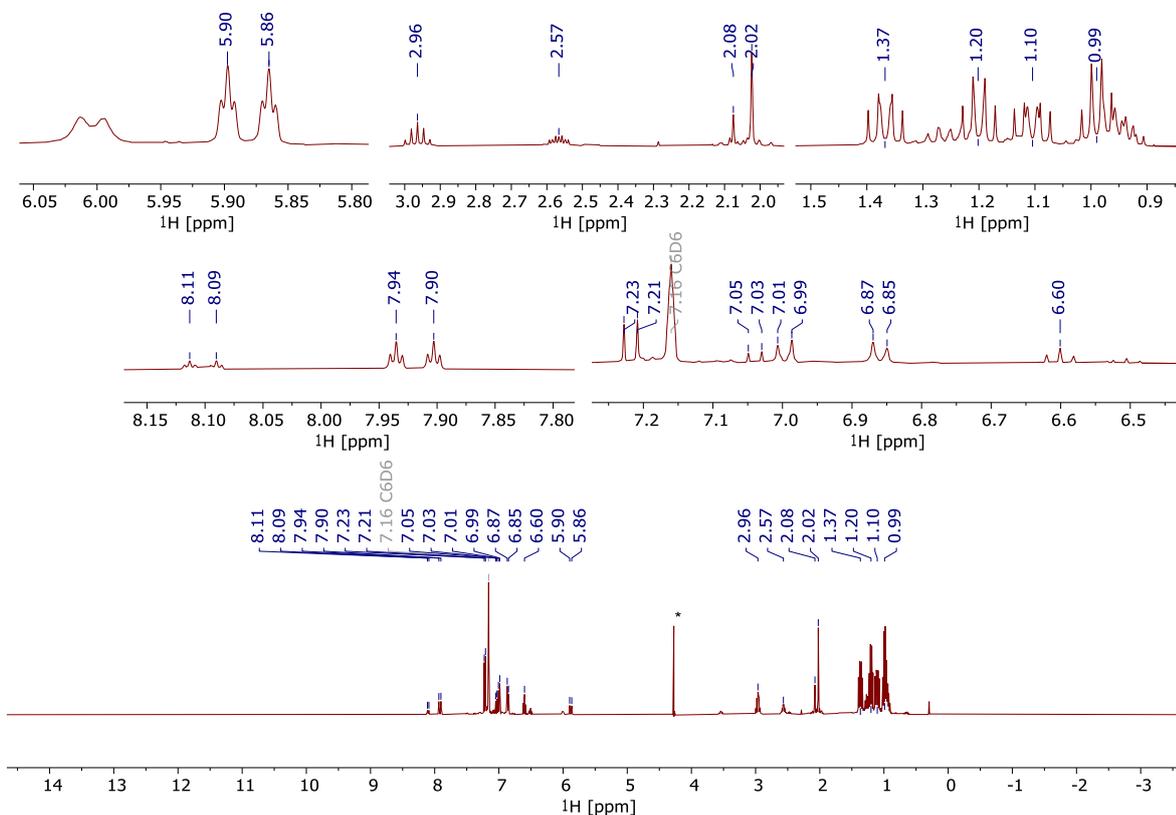


Abbildung 166: ¹H-NMR-Spektrum (Benzol-*d*₆, 400 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes **7-Vinyl-(4-CH₃-C₆H₄)**. Signal des Dichlormethans mit Sternchen (*) markiert.

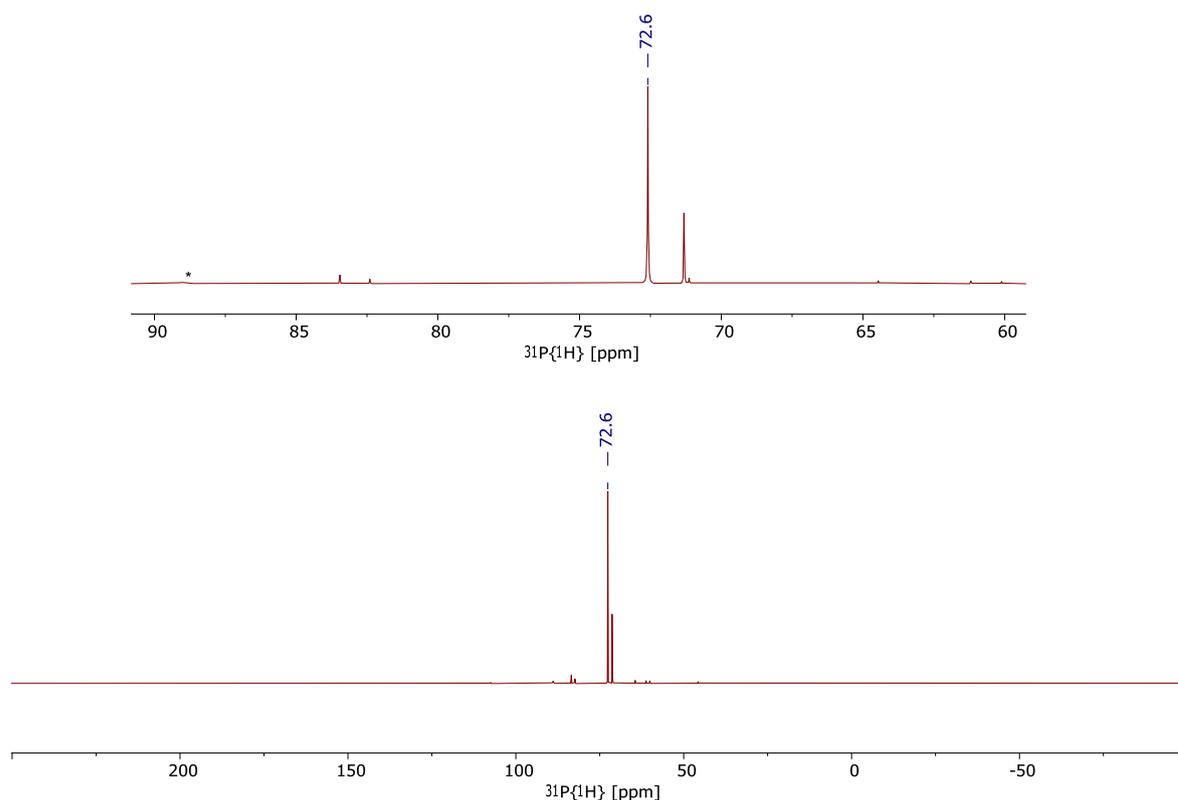
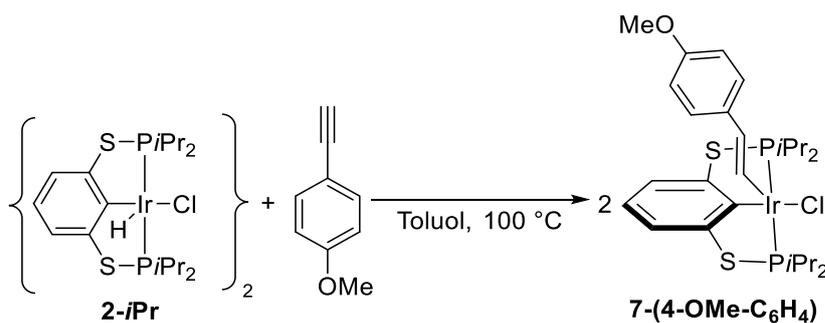


Abbildung 167: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 162 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes **7-Vinyl-(4-CH₃-C₆H₄)**. Signal des Startkomplexes (**2-*i*Pr**) mit Sternchen (*) markiert.

5.4.14.5 Synthese von $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_5)(\text{Cl}))]$ (**10-(4-OMe-C₆H₄)**)



Der allgemeinen Vorschrift (vgl. 5.4.14) folgend, wurden **2-*i*Pr** (82.2 mg, 0.07 mmol) und 1-Ethynyl-4-methoxybenzol (17.8 mg, 0.14 mmol, 2.0 Äq.) in der Glovebox in einen 25-mL-Schlenkcolben eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurden die Ausgangsstoffe in Toluol (5 mL) gelöst und die dunkelrote Lösung wurde für 17.5 h bei 100 °C im Ölbad gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum (10^{-3} mbar) vollständig entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde anschließend in Benzol- d_6 (0.6 mL) aufgenommen und

in der Glovebox in ein J. Young-NMR-Röhrchen überführt. Aus den NMR-Spektren (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) war ein Umsatz von ca. 64 % erkennbar und nach der Messung wurde ein heller, kristalliner Niederschlag beobachtet. Die violette Lösung wurde deshalb in der Glovebox in ein neues J. Young-NMR-Röhrchen überführt (NMR-Spektren siehe Abbildung 168 - Abbildung 169).

^1H -NMR (Benzol- d_6 , 400 MHz, 297 K): $\delta = 1.00$ (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (m, 6 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.59 (s, 3 H, $=\text{C}(\text{H})\text{-Ar}$, 4- CH_3), 2.59 (m, 2 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 (sept, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.23 (s, 3 H, OCH_3), 5.85 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{Ir-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-Aryl}$), 6.61 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, ArH_{para}), 6.65 (d, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $=\text{C}(\text{H})\text{-Ar}$, $\text{ArH}_{\text{arom.}}$), 6.97 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $=\text{C}(\text{H})\text{-Ar}$, $\text{ArH}_{\text{arom.}}$), 7.22 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, ArH_{para}), 7.75 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz) ppm.
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6 , 162 MHz, 297 K): $\delta = 72.4$ ppm.

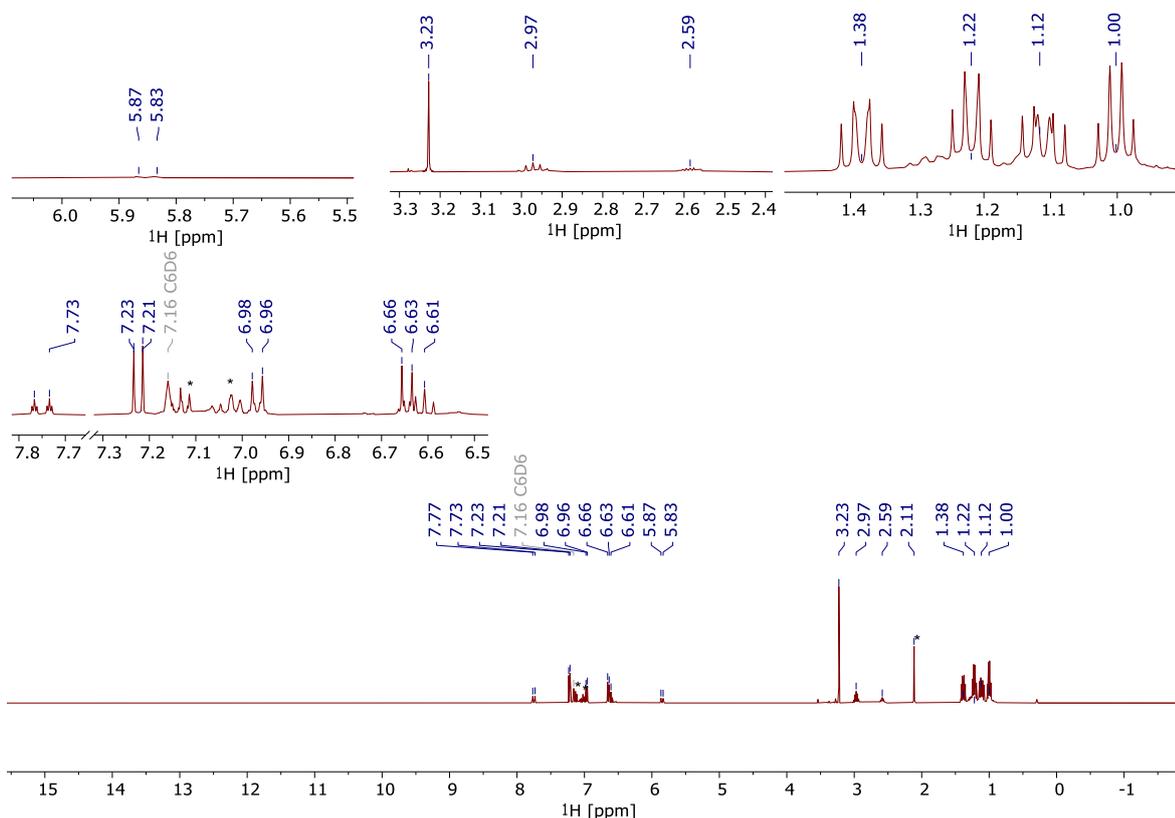


Abbildung 168: ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 400 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes **7-Vinyl-(4-OMe- C_6H_4)**. Signale restlichen Toluols mit Sternchen (*) markiert.

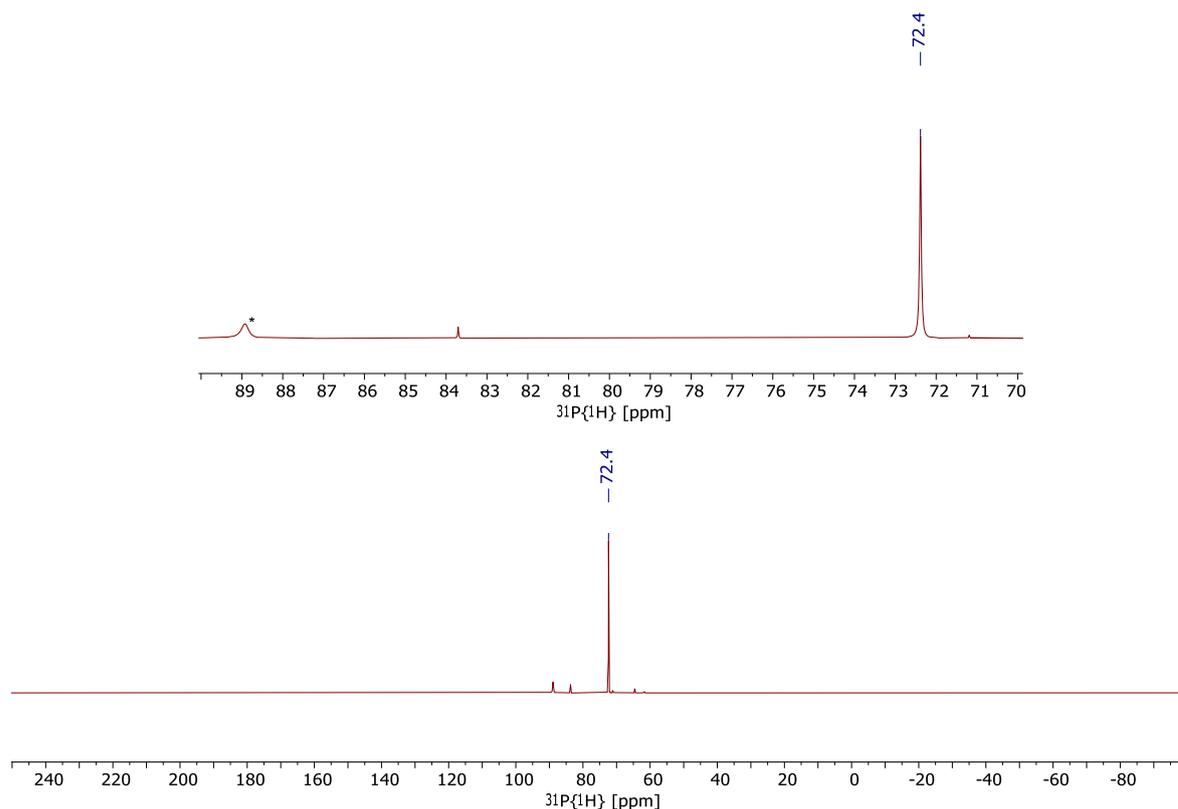


Abbildung 169: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 162 MHz, 297 K) des Vinyl-Komplexes **7-Vinyl-(4-OMe-C $_6$ H $_4$)**. Signale des Startkomplexes (**2-*i*Pr**) mit Sternchen (*) markiert.

5.5 Katalytische Tests in der Transferdehydrierung von Cyclooctan

Alle Experimente zur Transferdehydrierung wurden nach leicht modifizierten Literaturverfahren durchgeführt.^[39b,91]

Alle katalytischen Tests wurden in 50-mL-Schlenk-Rohren durchgeführt, die mit Teflon-Schraubkappen verschlossen wurden, und vor Gebrauch dreimal im Vakuum mit einer Heißluftpistole ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt wurden. Die Schlenk-Rohre wurden in den Kavitäten eines beheizten Metallblocks bei 200 °C erwärmt. Die Ausgangsstoffe wurden in der Glovebox eingewogen und in 50-mL-Schlenk-Rohre überführt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß aus dem Aluminiumblock entfernt und unter Argon-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Mehrere Volumeneinheiten wurden der Reaktionsmischung in der Glovebox entnommen und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert. Es wurden jeweils drei ^1H -NMR-Spektren von derselben Reaktionslösung aufgenommen, um die

Umsatzzahl (TON) zu einem bestimmten Zeitpunkt zu bestimmen. Die TONs wurden aus dem Verhältnis der Integrale der olefinischen COE- und TBE-Signalen berechnet. Der Komplex **2-*i*Pr** erwies sich bei 200 °C in Gegenwart von NaOtBu als instabil (Abbildung 173 - Abbildung 176), so dass er bei der Transferdehydrierung nicht getestet wurde.

Für die in der Transferdehydrierung von COA mit TBE untersuchten Komplexe **2-*t*Bu**^{*****} und **6**^{†††††}, konnte keine Dehydrierung des COA nachgewiesen werden.

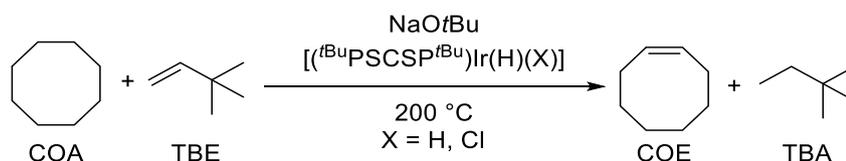


Abbildung 170: COA/TBE-Transferdehydrierung mit Ir(III)-bis(thiophosphinit)-Komplexen (**2-*t*Bu**, **6**). Für keinen der beiden verwendeten Komplexe konnte ein Umsatz nachgewiesen werden.

Testung der thermischen Stabilität der Ir-bis(thiophosphinit)-Komplexe

Für den Komplex **2-*t*Bu** konnte in mehreren Versuchen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (NaOtBu statt KOtBu, COA:TBE = 3:1) keine Umsetzung beobachtet werden. Daher wurde die thermische Stabilität von **2-*t*Bu** in bei 200 °C in Gegenwart von NaOtBu in einem Experiment im NMR-Maßstab getestet: Die Ausgangsstoffe **2-*t*Bu** (9.0 mg, 14 µmol) und NaOtBu (2.6 mg, 27 µmol) wurden in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in Toluol-*d*₈ (0.6 mL) in der Glovebox gelöst, was eine rote, klare Lösung ergab. Das NMR-Röhrchen wurde aus der Glovebox gebracht und in eine Kavität eines Aluminium-Heizblocks eingelassen und bei 200 °C für 2.5 h erhitzt (Abbildung 171 - Abbildung 172). Nach 5 min wurde die Reaktionsmischung schwarz und trübte ein.

Ein ähnliches Experiment wurde für **2-*i*Pr** (10 mg, 8.3 µmol) mit NaOtBu (2.4 mg, 24.9 µmol) in Toluol-*d*₈ (0.6 mL) durchgeführt. Im Gegensatz zum oben erwähnten Experiment konnte eine Farbintensivierung von rot nach dunkelrot unmittelbar nach Zugabe des Lösungsmittels beobachtet werden. Das J. Young-NMR-Röhrchen wurde aus der Glovebox gebracht und für 10 min in ein Ultraschallbad gehalten, um eine gute Durchmischung der Ausgangsstoffe zu gewährleisten. Die Lösung färbte sich nach ca. 1 h violett, nachdem die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bei Raumtemperatur (Abbildung 173 - Abbildung 174) gemessen wurden.

***** COA (4.71 g, 42.0 mmol, 3000 Äq.), TBE (3.54 g, 42.1 mmol, 3000 Äq.), Kat. (9.7 mg, 15 µmol, 1.1 Äq.), NaOtBu (2.3 mg, 24 µmol, 1.6 Äq.)

††††† COA (2.70 g, 24.1 mmol, 3000 Äq.), TBE (2.02 g, 24.0 mmol, 3000 Äq.), Kat. (6.3 mg, 10 µmol, 1.0 Äq.), keine Base verwendet.

Anschließend wurde das NMR-Röhrchen in einen Hohlraum eines Heizblocks für 2.5 h auf 200 °C erwärmt. Danach konnte ebenfalls eine Schwarzfärbung und Eintrübung des Reaktionsgemischs beobachtet werden (Abbildung 175 - Abbildung 176). Im Gegensatz zu den Bis(thio)phosphinito-Ir-Komplexen zeigte BROOKHARTs Komplex $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (10 mg, 16 μmol) nur partielle Zersetzung nach 24 h bei 200 °C in Gegenwart von NaOtBu (3.5 mg, 37 μmol) (Abbildung 177 - Abbildung 178).

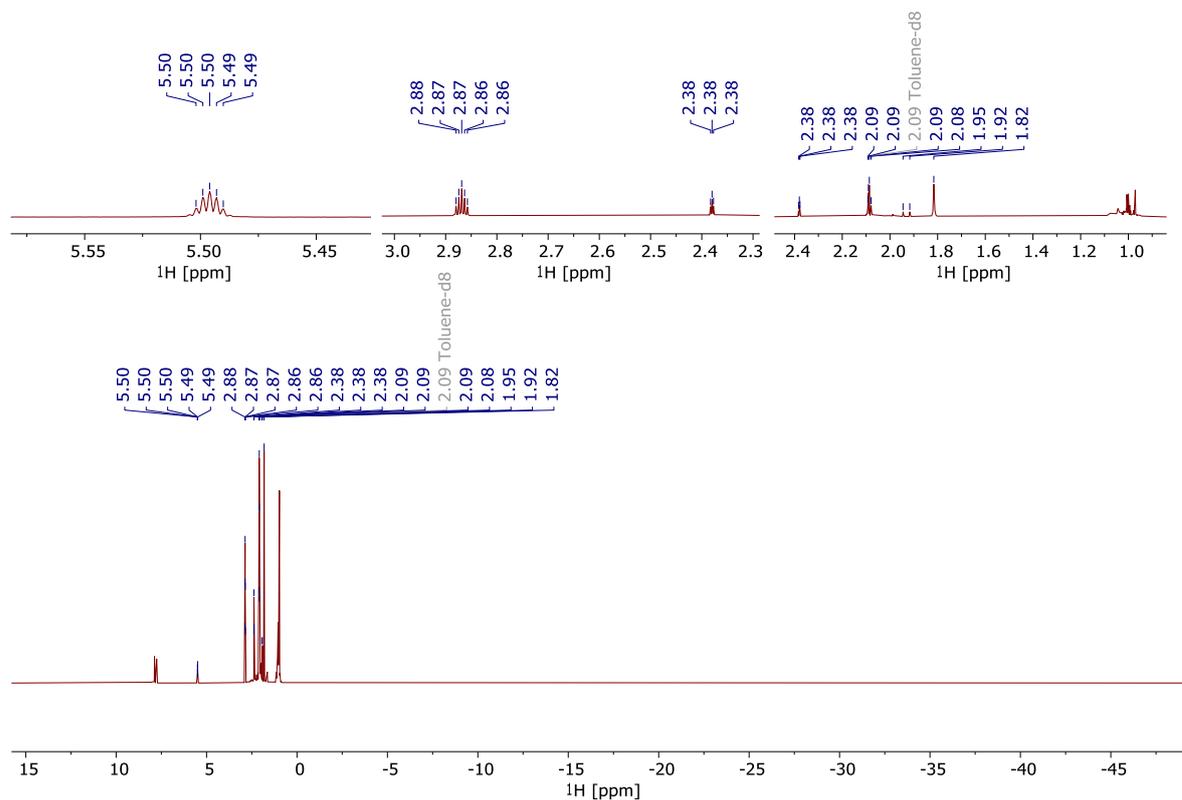


Abbildung 171: ^1H -NMR-Spektrum (Toluol-d_8 , 400 MHz, 297 K) von **2-tBu** in Gegenwart von NaOtBu bei 200 °C nach 2 h 25 min.

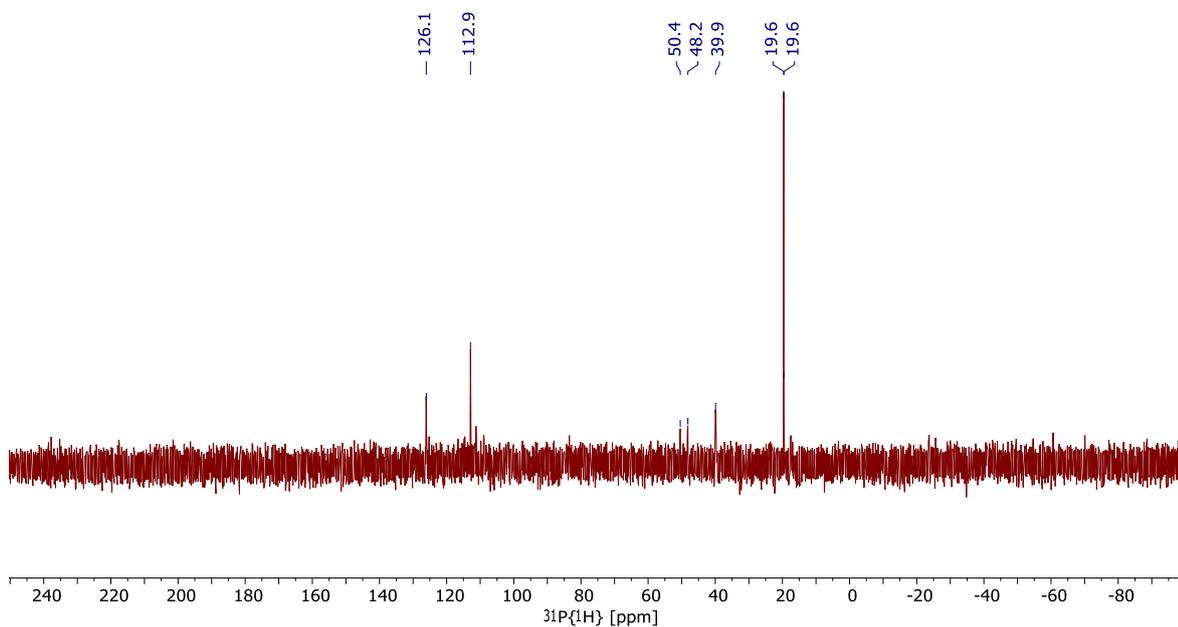


Abbildung 172: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 162 MHz, 297 K) von **2-tBu** in Gegenwart von Na-OtBu bei 200 °C nach 2 h 25 min.

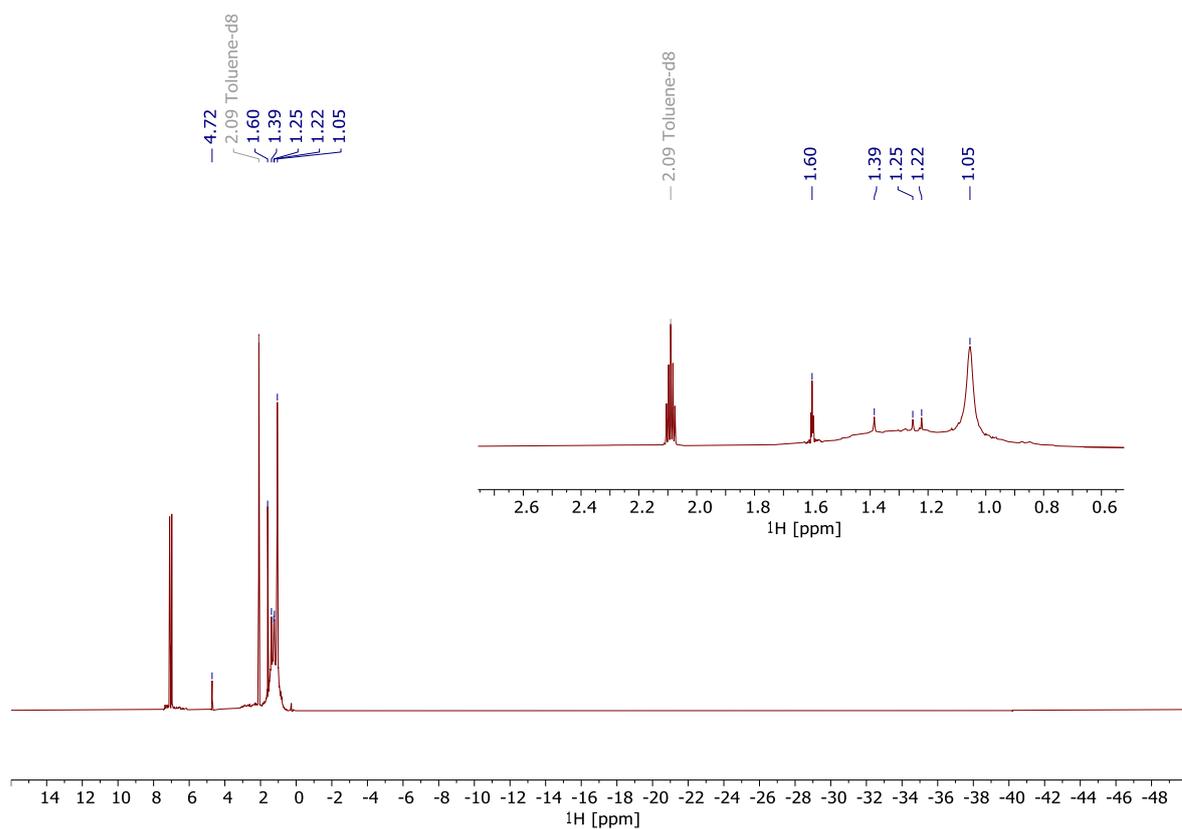


Abbildung 173: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{Toluol-}d_8$, 300 MHz, 298 K) von **2-*i*Pr** in Gegenwart von NaOtBu bei Raumtemperatur.

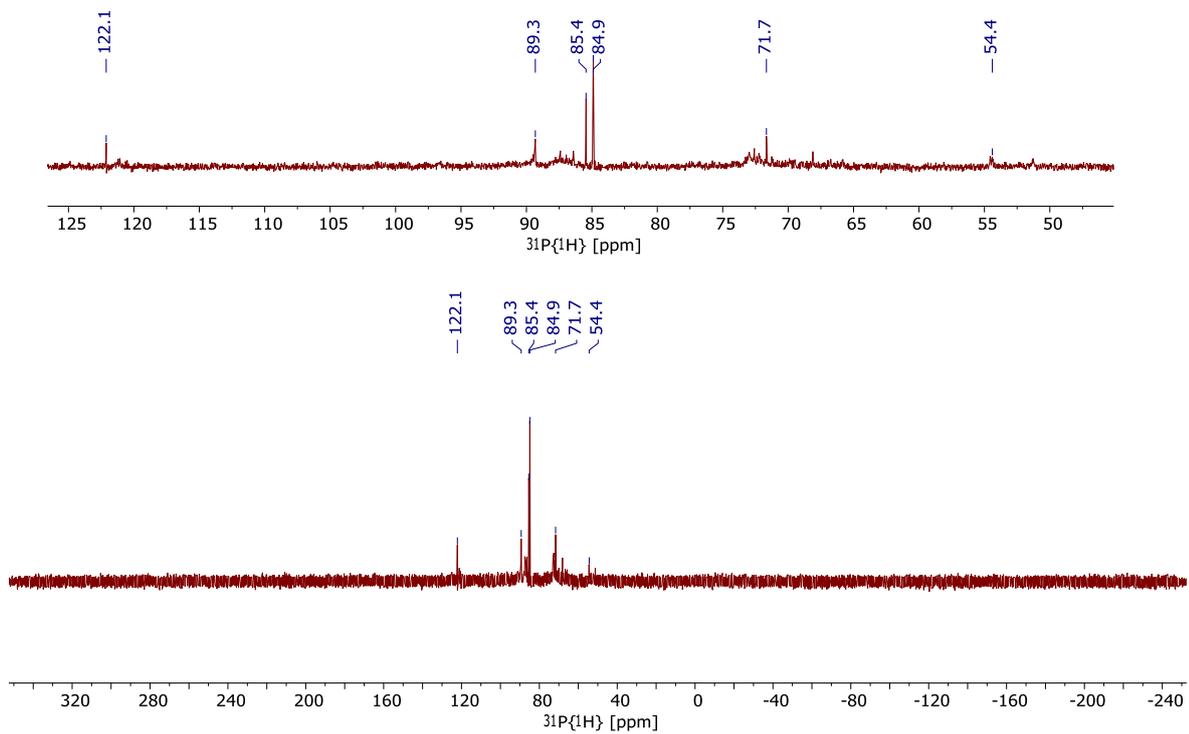


Abbildung 174: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{Toluol-}d_6$, 122 MHz, 298 K) von **2-iPr** in Gegenwart von Na-OtBu bei Raumtemperatur.

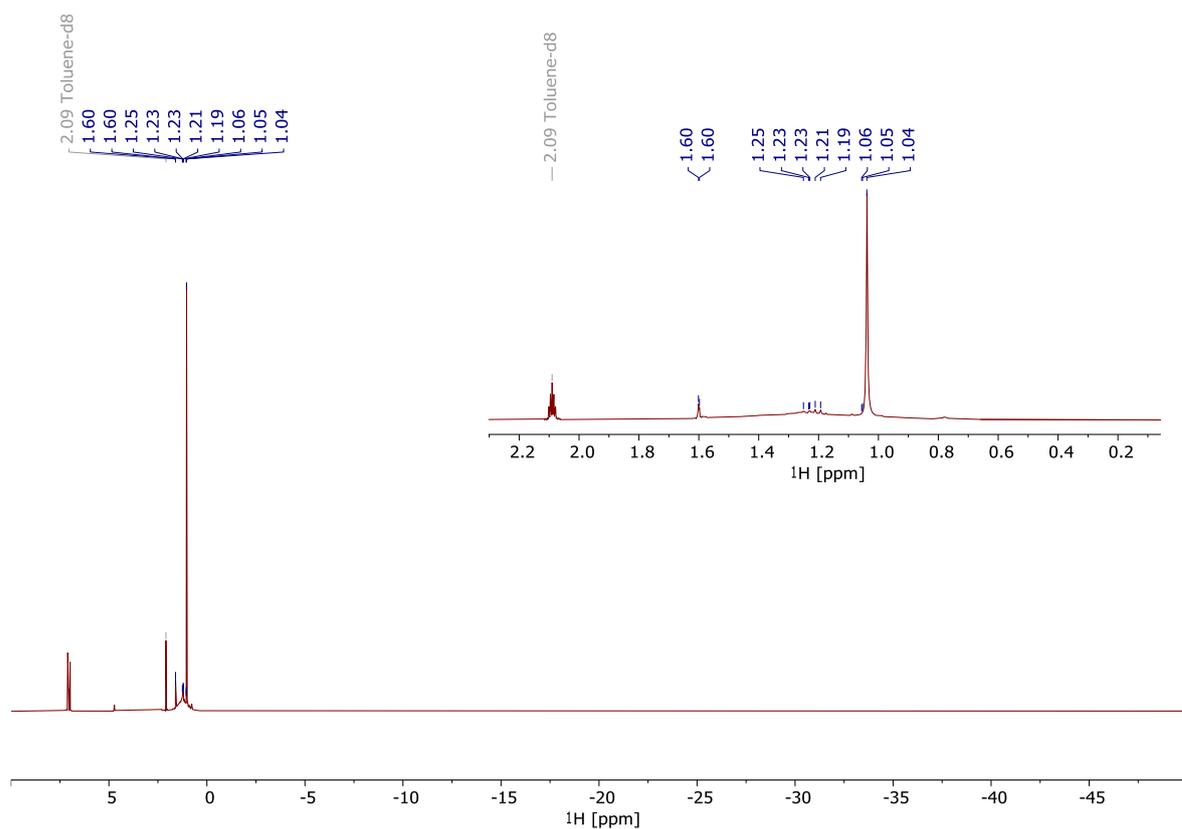


Abbildung 175: ^1H -NMR-Spektrum ($\text{Toluol-}d_8$, 400 MHz, 297 K) von **2-iPr** in Gegenwart von NaOtBu bei 200 °C nach 2 h 40 min.

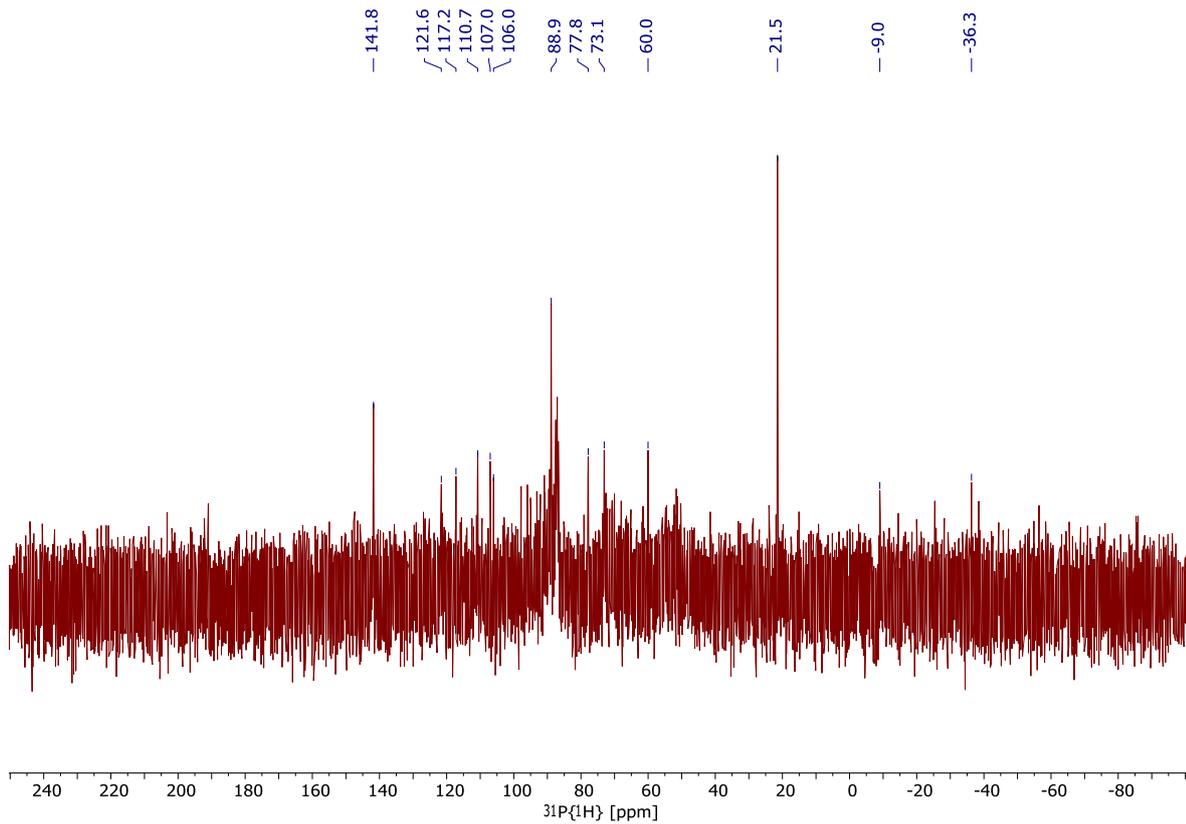


Abbildung 176: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 162 MHz, 297 K) von **2-*i*Pr** in Gegenwart von NaOtBu bei 200 °C nach 2 h 40 min.

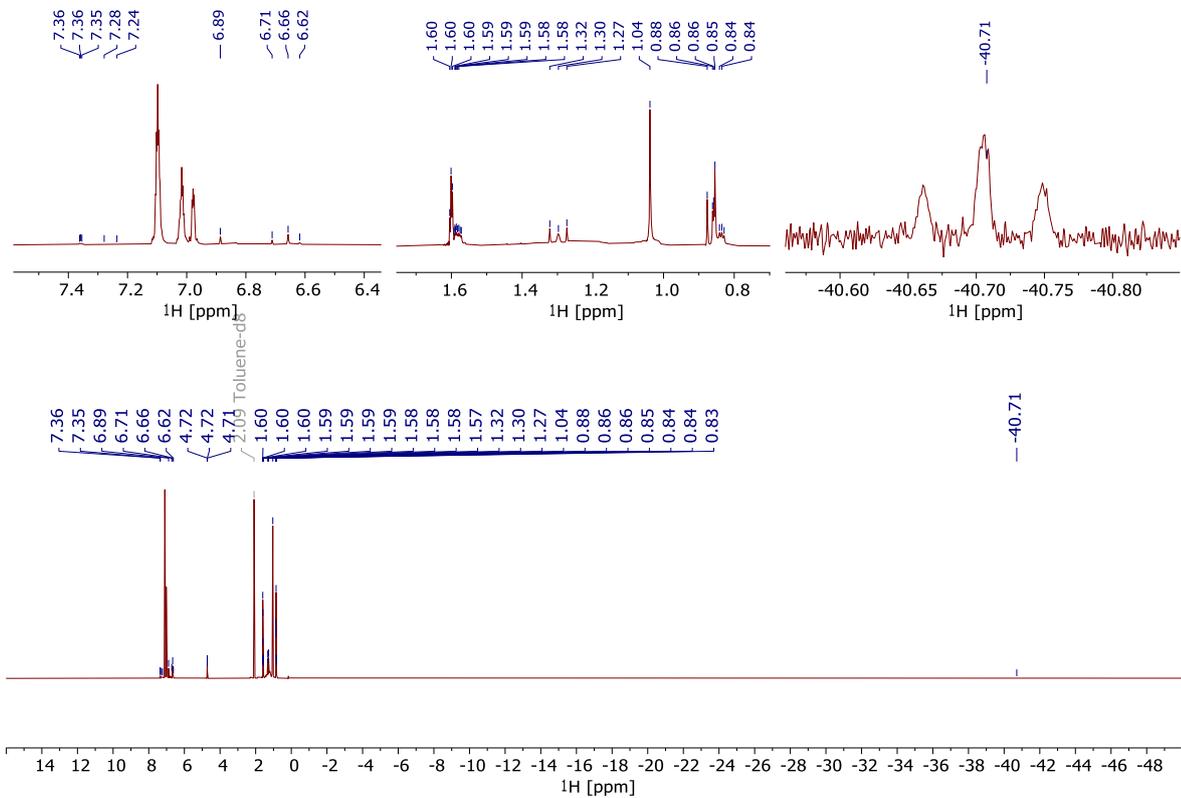


Abbildung 177: ^1H -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 300 MHz, 298 K) von Komplex $[(^t\text{Bu})\text{POCOP}(^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ in Gegenwart von NaOtBu nach 24 h bei 200 °C.

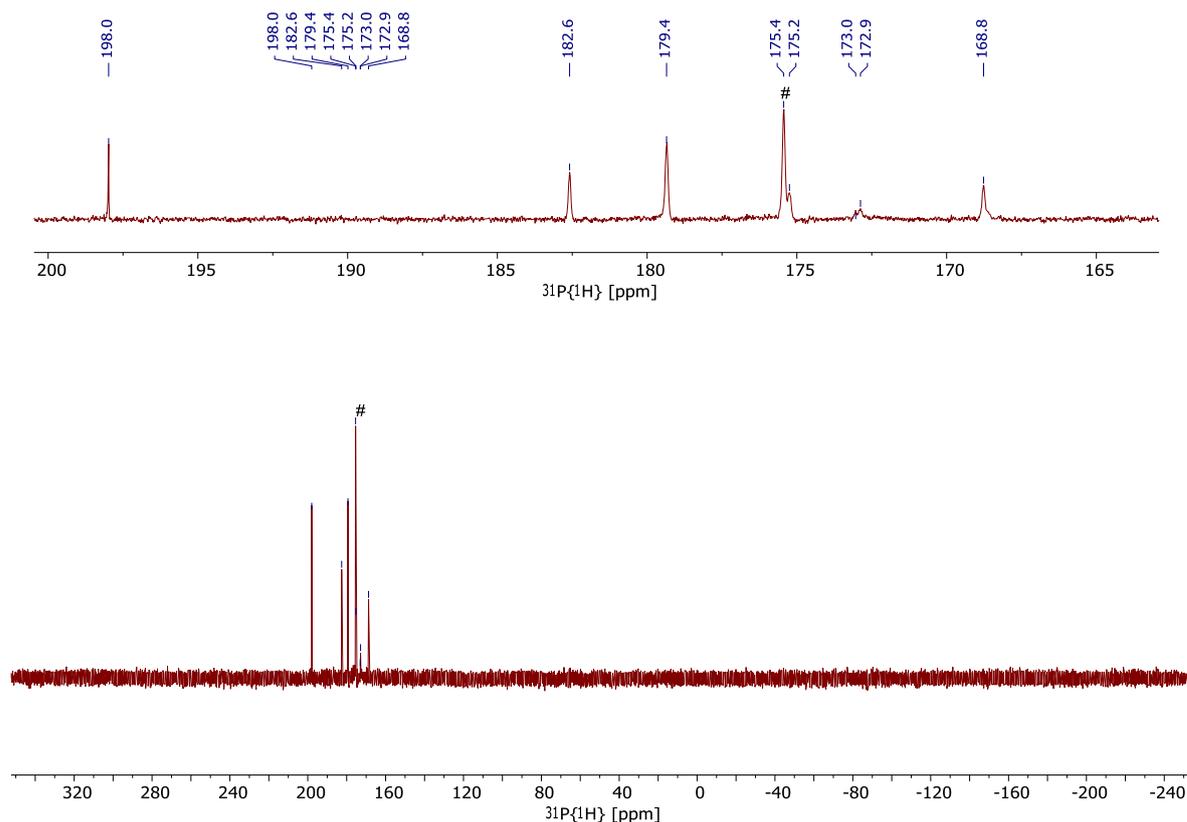
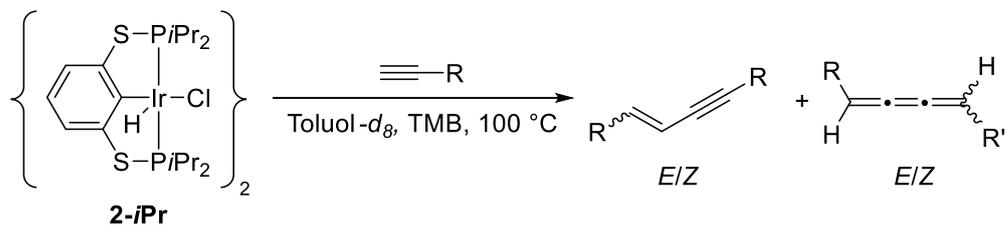


Abbildung 178: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 122 MHz, 122 K) von Komplex $[(^t\text{BuPOCO-P}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ in Gegenwart von NaO^tBu nach 24 h bei 200 °C. Signal ($\delta_{\text{P}} = 175.4$ ppm) von $[(^t\text{BuPOCO-P}^{t\text{Bu}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ wurde mit Raute (#) markiert.

5.6 Alkin-Dimerisierung zu 1,3-Eninen mit $[(^i\text{PrPSCSP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*iPr***)

In ein J. Young-NMR-Röhrchen wurden in der Glovebox der Hydrido-Chlorido-Komplex (**2-*iPr***, 1 Äq), das entsprechende Alkin (100 Äq.) sowie der Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) eingewogen und in Toluol- d_8 (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde aus der Glovebox gebracht und im Ölbad für mehrere Stunden auf 100 °C erwärmt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die genauen Einwaagen der einzelnen Versuche sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Einwaagen der katalytischen Tests von **2-*i*Pr** in der Dimerisierung terminaler Alkine zu 1,3-Eninen.



R =	$m_{\text{Alkin}}/\text{mg}$ ($n_{\text{Alkin}}/\text{mmol}$)	$m_{\text{Kat.}}/\text{mg}$ ($n_{\text{Kat.}}/\text{mmol}$)	m_{TMB}/mg ($n_{\text{TMB}}/\text{mmol}$)	t/h	E:Z:Trien ^[a]	Umsatz/% ^[b]
SiMe ₃	128 (1.30)	15.6 (0.01)	1.8 (0.01)	8	0:1:0.5	100
Ph	67.4 (0.66)	4.7 (0.004)	11.8 (0.07)	24	0.5:1:0	60
<i>n</i> Pr	63.0 (0.92)	5.6 (0.005)	11.0 (0.07)	18	-	-
<i>n</i> Pent	69.7 (0.73)	4.3 (0.004)	11.9 (0.07)	18	-	-
Cy	24.0 (0.22)	2.6 (0.002)	3.6 (0.02)	21	-	-
(CH ₂) ₂ -OH	16.8 (0.24)	2.8 (0.002)	3.9 (0.02)	20	-	-
4-OMe-C ₆ H ₄	29.1 (0.22)	2.6 (0.002)	3.2 (0.02)	17	-	-
4-CF ₃ -C ₆ H ₄	38.4 (0.23)	2.6 (0.002)	4.6 (0.03)	20	-	-

[a] Trien-Isomere konnten nicht NMR-spektroskopisch unterschieden werden;^[160] [b] aus ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

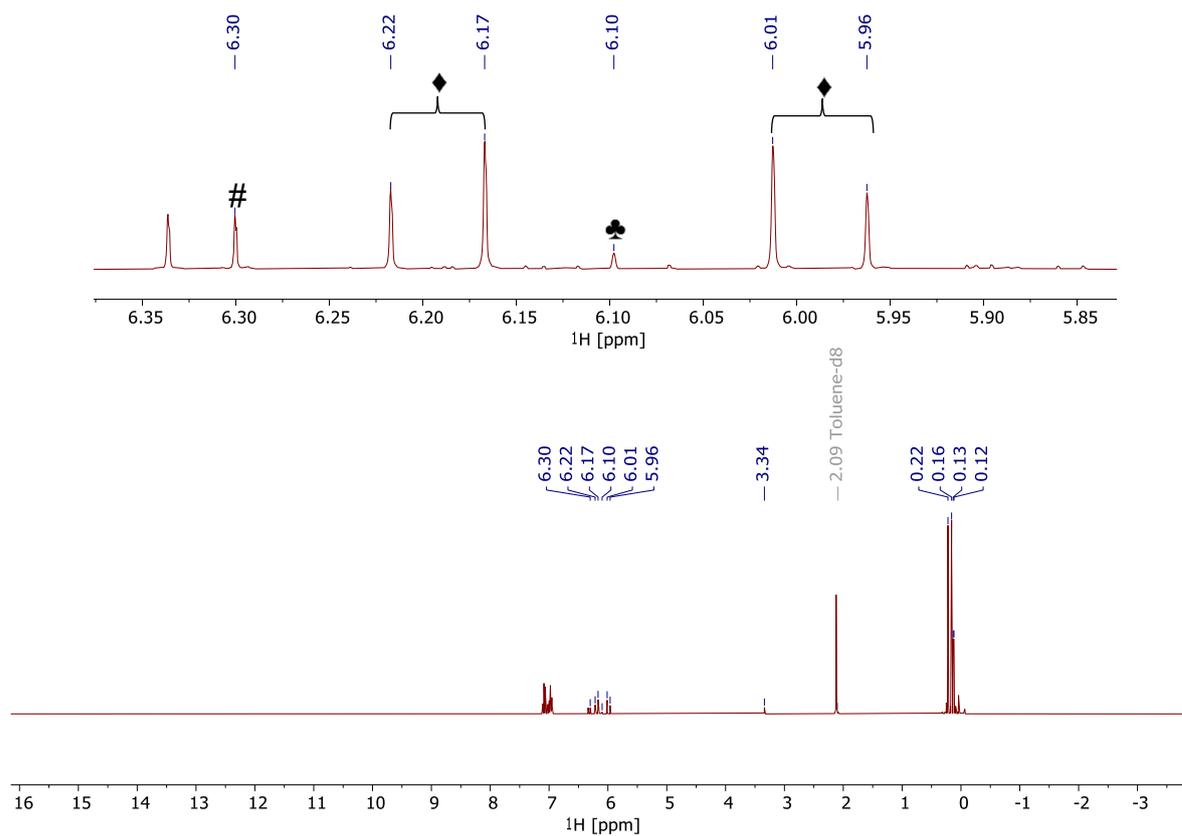


Abbildung 179: ¹H-NMR-Spektrum (Toluol-*d*₈, 300 MHz, 298 K) der Reaktionsmischung aus Me₃SiC≡CH zum (*Z*)-1,3-Enin (♦) mit **2-*i*Pr** als Katalysator und Trimethoxybenzol (♣) als internem Standard nach insgesamt 8 h Reaktionszeit bei 100 °C. Das (*E/Z*)-Trien (#) wurde als Nebenprodukt der Reaktion beobachtet.

die Messung gestartet. Dann wurden alle 40 min ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Die genauen Einwaagen der jeweiligen Versuche sind im Folgenden aufgelistet (Tabelle 12).

Tabelle 12: Einwaagen der untersuchten Katalysatoren für die Alkin-Dimerisierung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$.

	M/g mol^{-1}	n/mmol	m/mg	Kat:Alkin
2-<i>i</i>Pr-Dimer	1204.38	0.01	12.1	1:100
9-Dimer	1431.6	0.005	7.2	1:100
7	797.91	0.01	11.2	1:50

Zur Auswertung der Versuche wurden die Integrale der Edukt- ($\delta_{\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CH}} = 2.23$ ppm) bzw. Produkt-Signale ($\delta_{\text{Z-Enin}} = 6.03$, $\delta_{\text{Trien}} = 6.18$ ppm) bestimmt und auf ihre Protonenzahl normiert. Die so erhaltenen relativen Integrale wurden gegen die Zeit aufgetragen.

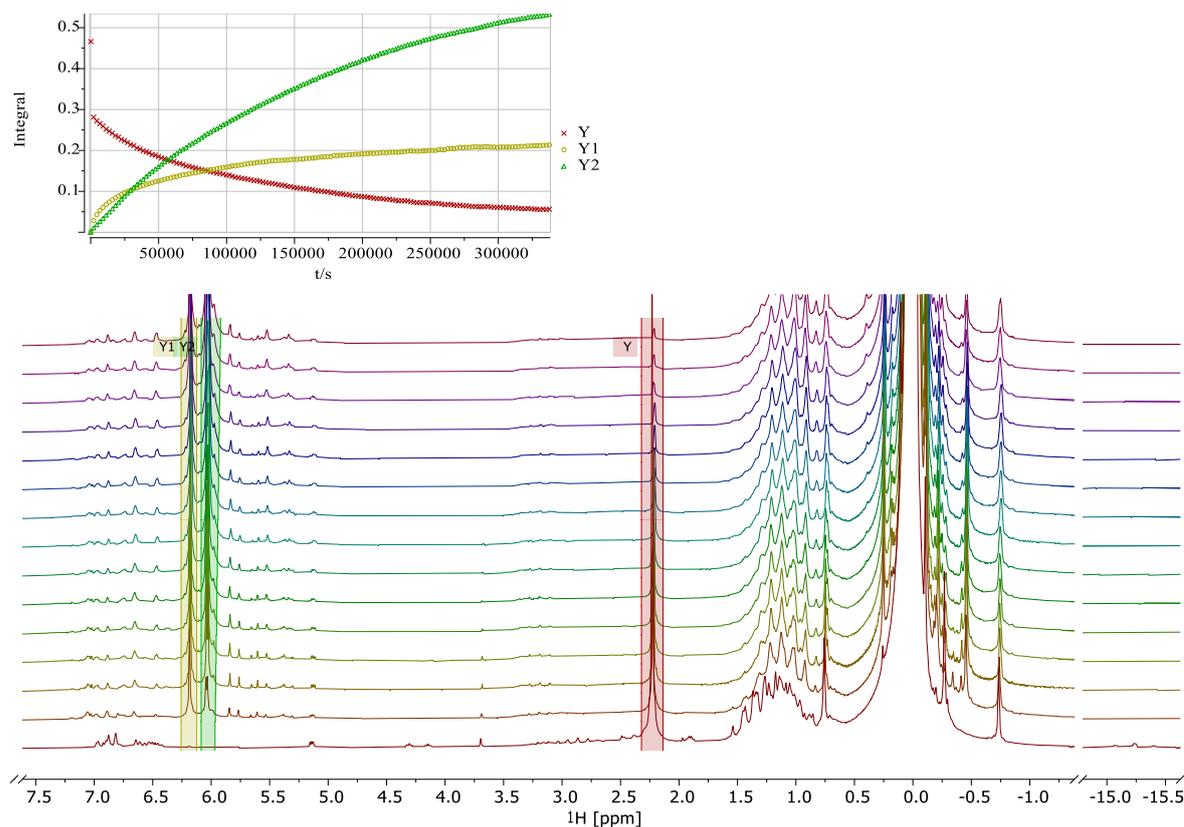


Abbildung 181: ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 80.5 MHz, 298 K) der Reaktion von **2-*i*Pr** mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und die den Spektren entnommenen (nicht normierten) Integrale des Edukts (Y) und der Reaktionsprodukte (Y1 = Triene, Y2 = Z-Enin).

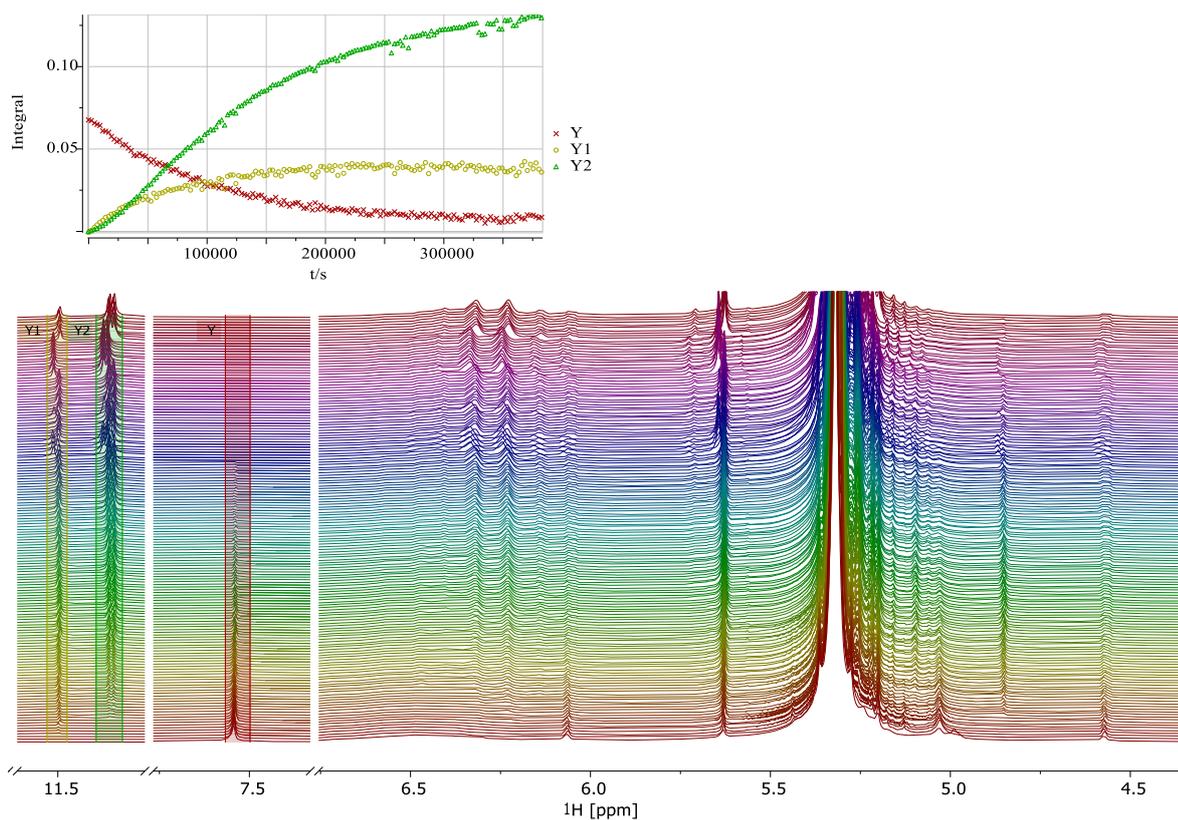


Abbildung 182: Vollständige ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 80.5 MHz, 298 K) der Reaktion von **9** mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und die den Spektren entnommenen (nicht normierten) Integrale des Edukts (Y) und der Reaktionsprodukte (Y1 = Triene, Y2 = Z-Enin).

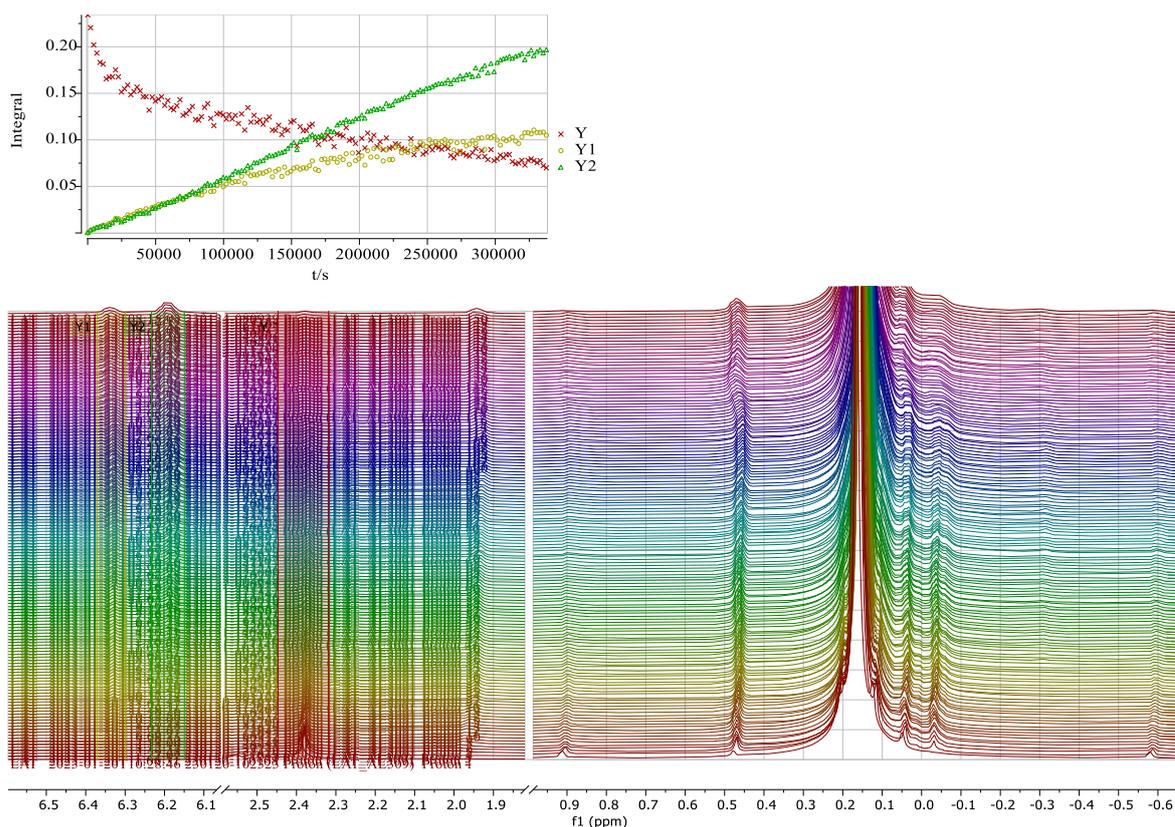
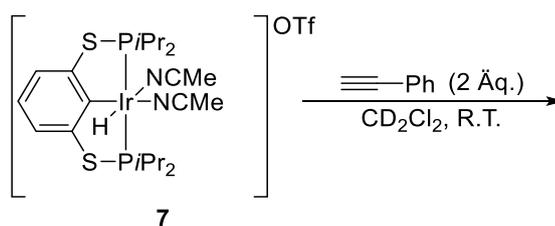


Abbildung 183: Vollständige ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 80 MHz, 298 K) der Reaktion von **7** mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und die den Spektren entnommenen (nicht normierten) Integrale des Edukts (Y) und der Reaktionsprodukte (Y1 = Triene, Y2 = Z-Enin).

5.8 Stöchiometrische Umsetzung von Phenylacetylen mit $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**) und $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (**7**)

5.8.1 Reaktion von $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (**7**) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen



Der Acetonitril-Komplex **7** (6.9 mg, 8.6 μmol) wurde in der Glovebox in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen. Das Phenylacetylen (1.9 mg, 19 μmol , 2.2 Äq.) wurde mit Hilfe einer 10- μL -Spritze ebenfalls in der Glovebox zuerst in ein GC-Vial eingewogen und danach in Dichlormethan- d_2 (0.5 mL) gelöst. Anschließend wurde die blassgelbe Lösung zum Komplex gegeben und die blassgelbe Reaktionslösung aus der Glovebox gebracht. Nach ca. 30 min konnte eine Farbintensivierung der Lösung beobachtet werden. Das NMR-Röhrchen wurde bei Raumtemperatur gelagert und es wurden jeweils nach einer und 24 h ein ^1H - sowie ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gemessen (Abbildung 184 - Abbildung 189).

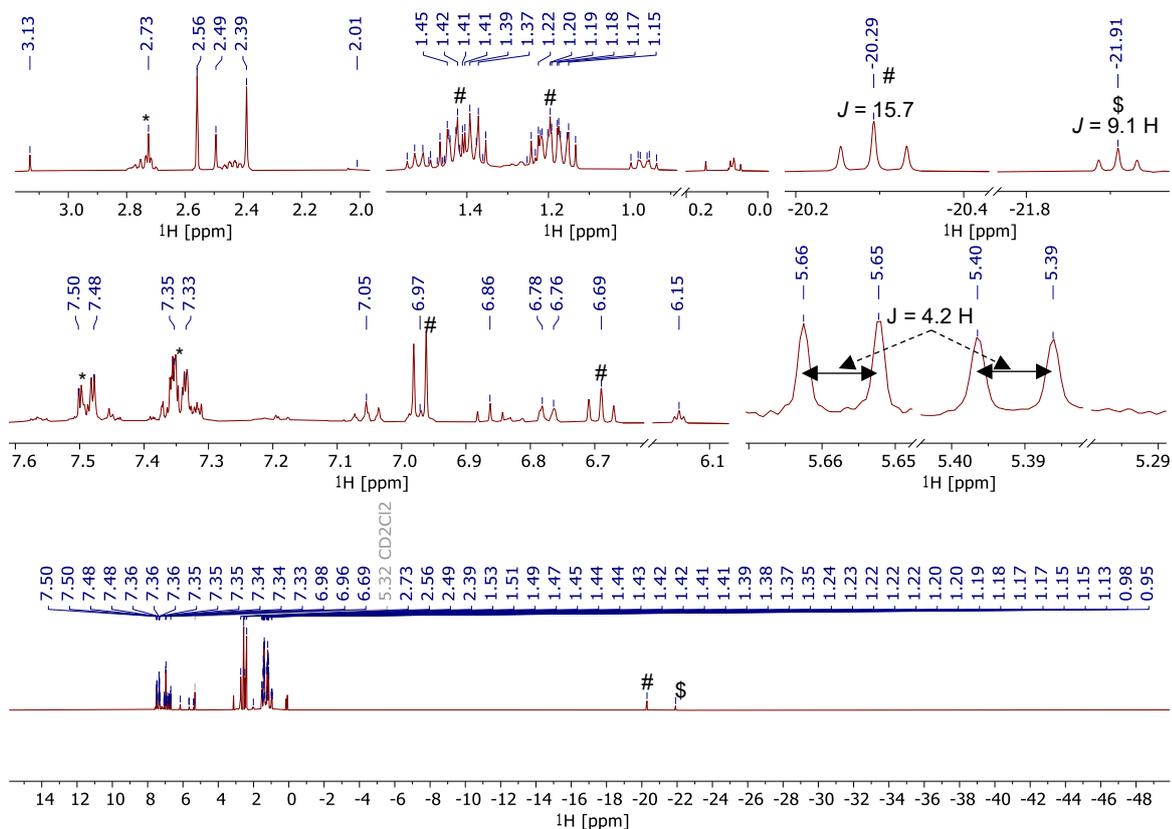


Abbildung 184: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 1 h bei Raumtemperatur. Signale des Starkkomplexes (#), des Phenylacetylen (*) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

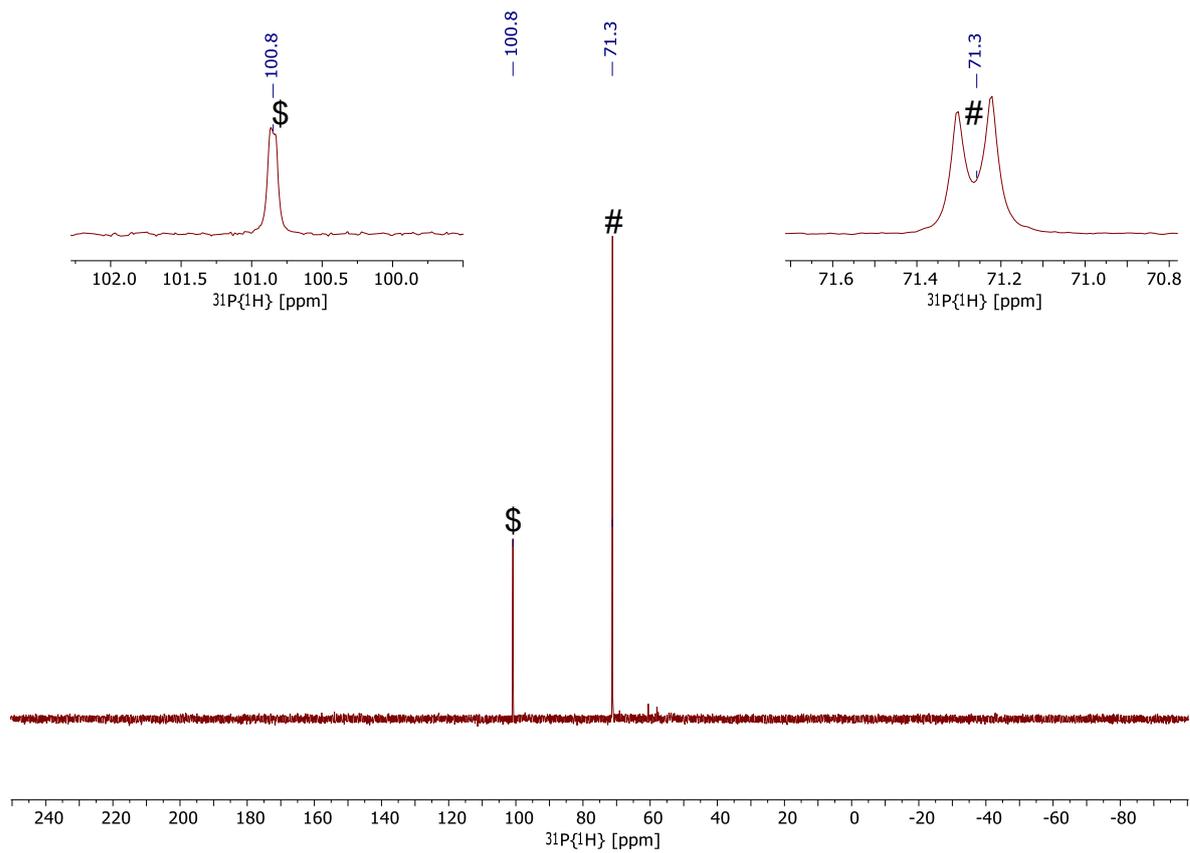


Abbildung 185: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 1 h bei Raumtemperatur. Signale des Starkkomplexes (#) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

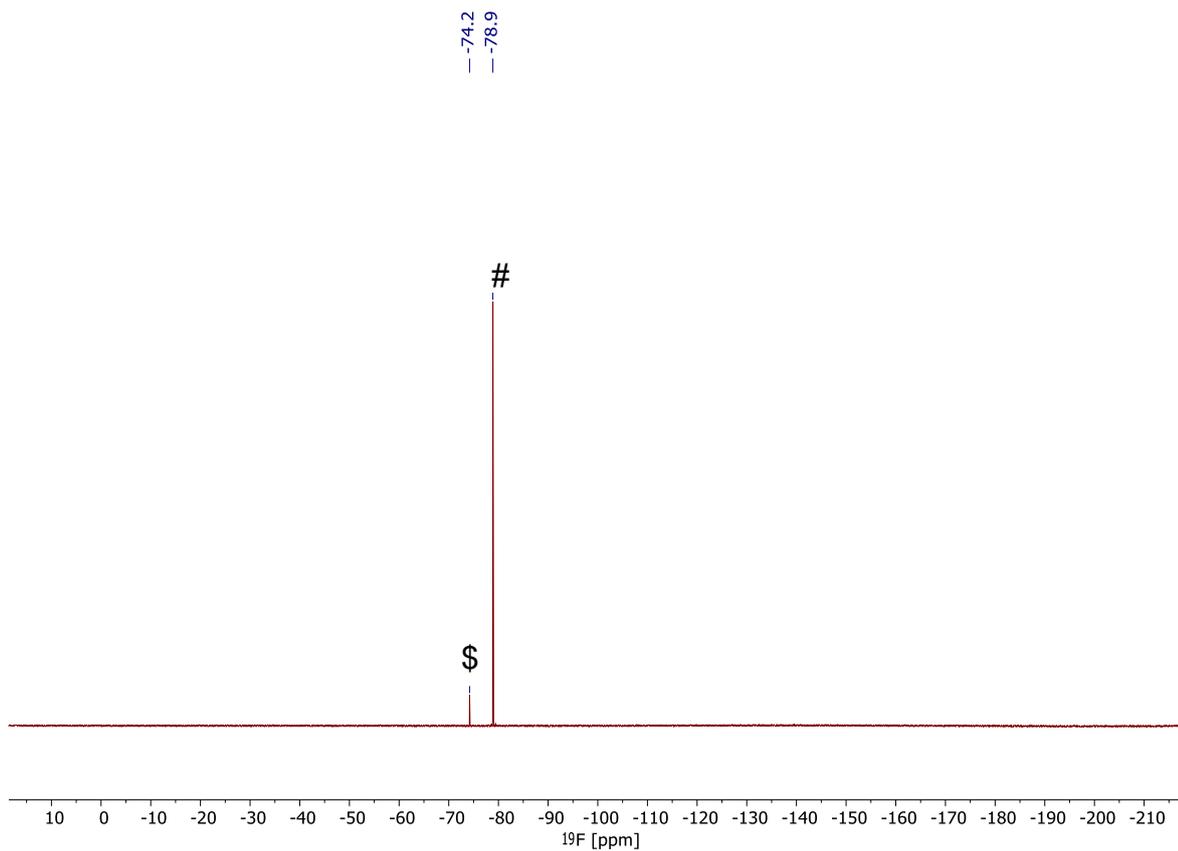


Abbildung 186: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 376 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 1 h bei Raumtemperatur Signale des Starkkomplexes (#) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

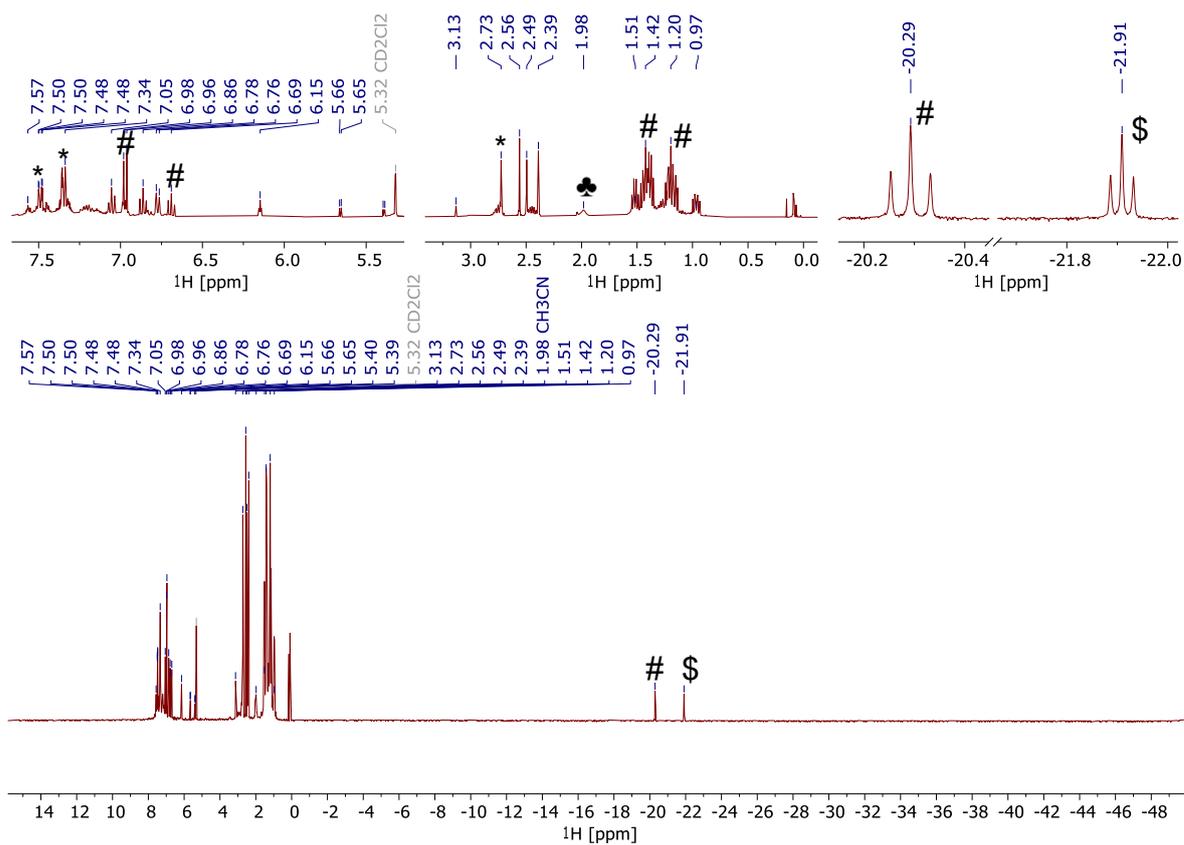


Abbildung 187: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 400 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 24 h bei Raumtemperatur. Signale des Starkkomplexes (#), des Phenylacetylen (*), freien Acetonitrils (♣) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

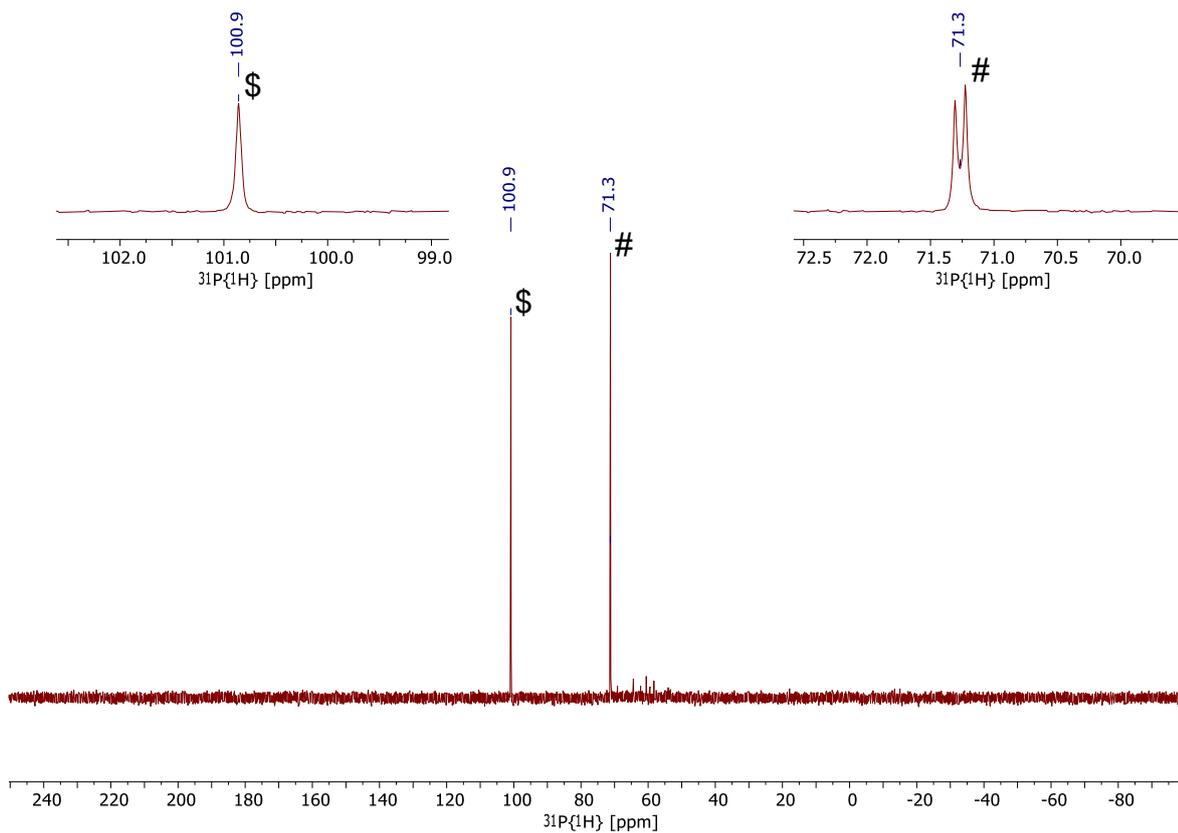


Abbildung 188: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 24 h bei Raumtemperatur. Signale des Starkkomplexes (#) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

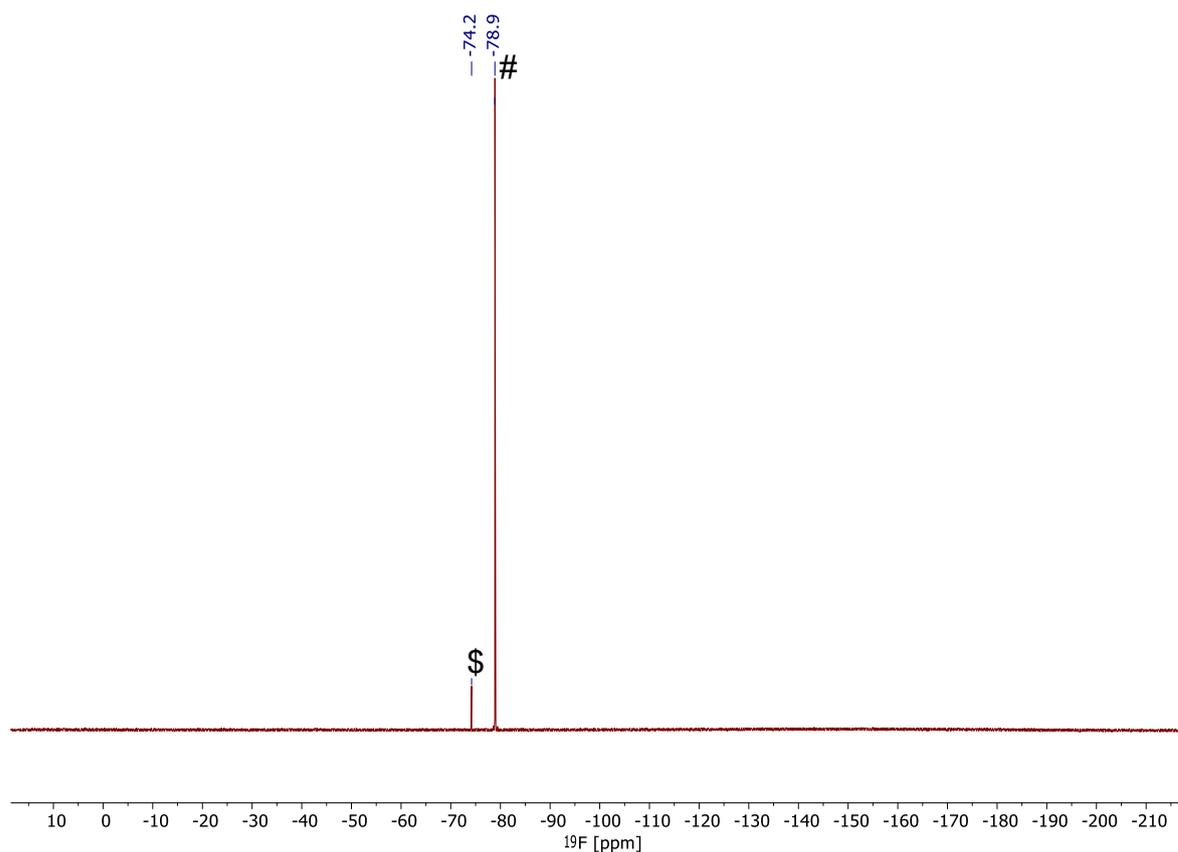
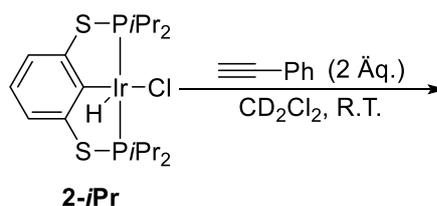


Abbildung 189: ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 376 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **7** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 24 h bei Raumtemperatur. Signale des Starkkomplexes (#) und der neuen Spezies (\$) wurden entsprechend gekennzeichnet.

5.8.2 Reaktion von $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*iPr***) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen



Der Iridium-Pincer-Komplex (**2-*iPr***) (6.4 mg, 5.3 μmol) wurde in der Glovebox in ein J. Young-NMR-Röhrchen eingewogen. Das Phenylacetylen (2.2 mg, 22 μmol , 4.2 Äq.) wurde mit Hilfe einer 10- μL -Spritze ebenfalls in der Glovebox zuerst in ein GC-Vial eingewogen und danach in Dichlormethan- d_2 (0.5 mL) gelöst. Anschließend wurde die blassgelbe Lösung zum Komplex (**2-*iPr***-Dimer) gegeben und die erhaltene rote Reaktionslösung aus der Glovebox gebracht. Nach ca. 30 min konnte ein Farbwechsel der Lösung von rot zu rotbraun beobachtet

werden. Das NMR-Röhrchen wurde für 24 h bei Raumtemperatur gelagert und im Anschluss wurden NMR-Spektren gemessen (Abbildung 190 - Abbildung 191).

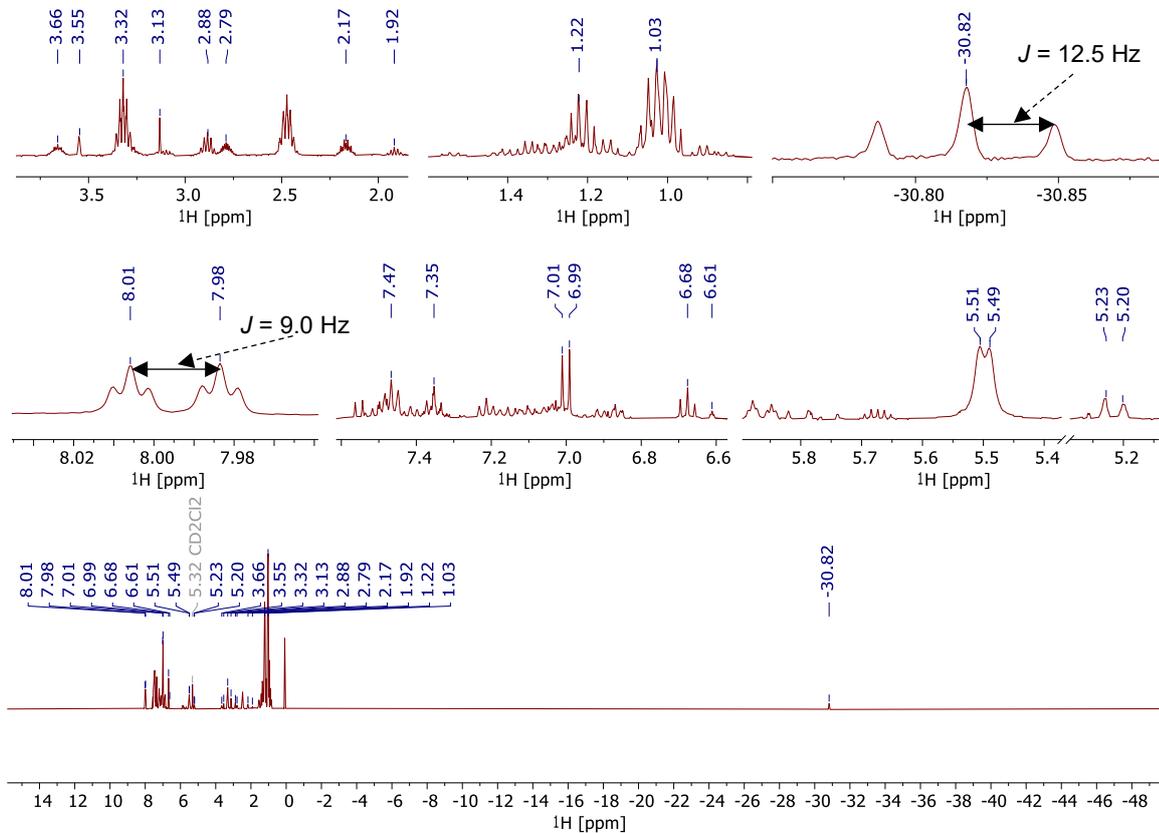


Abbildung 190: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 400 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **2-*i*Pr** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 24 h bei Raumtemperatur.

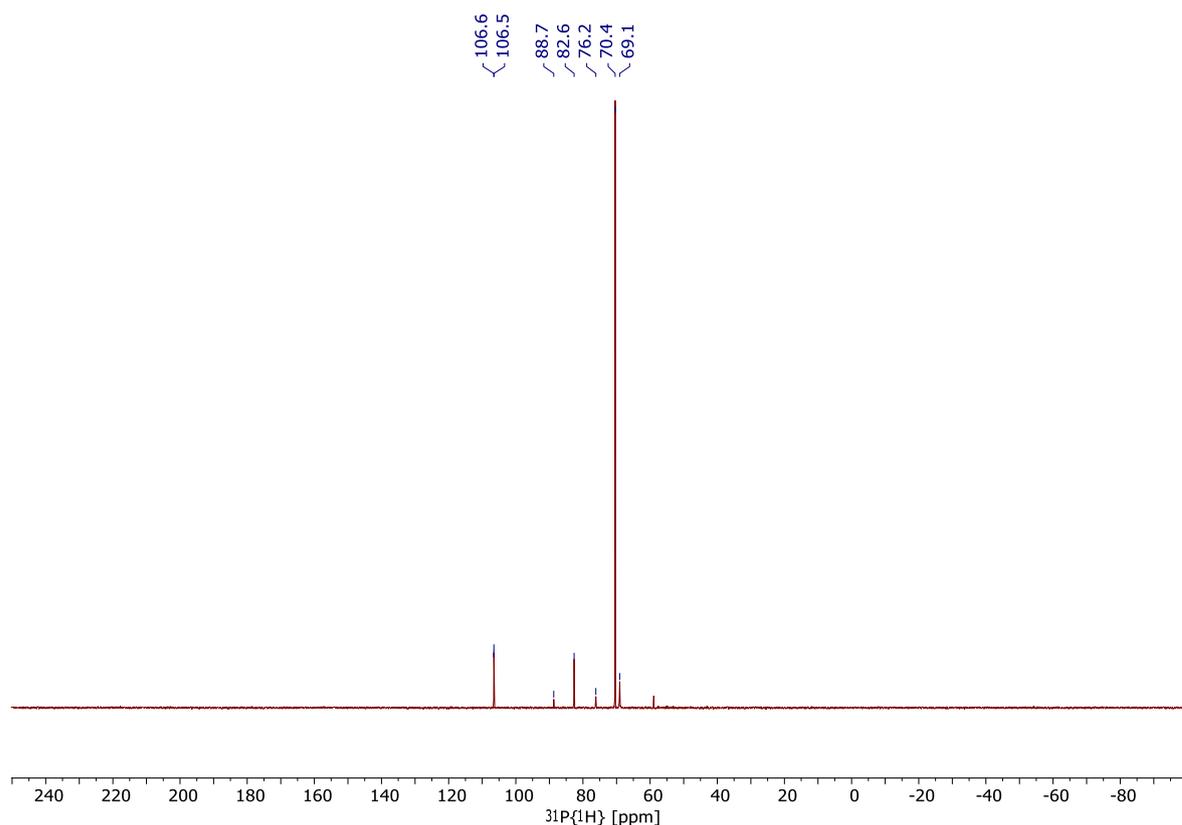


Abbildung 191: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 297 K) der Reaktionslösung aus **2-*i*Pr** und Phenylacetylen (2.0 Äq.) nach 24 h bei Raumtemperatur.

5.9 Rechenmethoden

Elektronische Strukturberechnungen wurden mit der Software GAUSSIAN09^[168] oder ORCA 5.0.4^[169] durchgeführt.

Strukturoptimierungen wurden mit dem Dichtefunktional PBE^[170] in Verbindung mit GRIMMES Dispersionskorrektur D3(BJ),^[171] AHLRICHS *density-fitting*-Näherung W06^[172] und dem Basisatz def2-TZVP^[172a] durchgeführt (Notation: PBE-D3/def2-TZVP). Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert.

Für die Berechnung von thermodynamischen Zustandsfunktionen wurden die elektronischen Energien -sofern nicht anders vermerkt - mittels *single-point*-Rechnungen entweder auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP- oder auf RI-PBE-D3/def2-TZVP-Niveau berechnet. Die thermischen Korrekturterme wurden den jeweiligen DFT-Berechnungen entnommen (Notation: DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP). Die T_1 -Diagnostik wurde ausgewertet,

um sicherzustellen, dass die Ergebnisse der *coupled-cluster*-Berechnungen in Bezug auf möglichen Multireferenzcharakter der Wellenfunktion zuverlässig sind.^[173]

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden (ideales Gas). Es können signifikante Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase auftreten.

5.9.1 Thermodynamische Betrachtungen zu Komplex $[(^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{SH})]$ (**4**)

Alle Strukturen wurden auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau berechnet und anschließend mit dem *Polarizable Continuum Model* (pcm)^[174] für die Lösungsmittelphase re-optimiert und mit Hilfe von Frequenzanalysen als lokales Minimum charakterisiert. Basierend auf diesen Strukturen wurden die Geometrien als Startpunkt für eine erneute Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse mit dem *Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model* (smd)^[175] für Toluol optimiert.

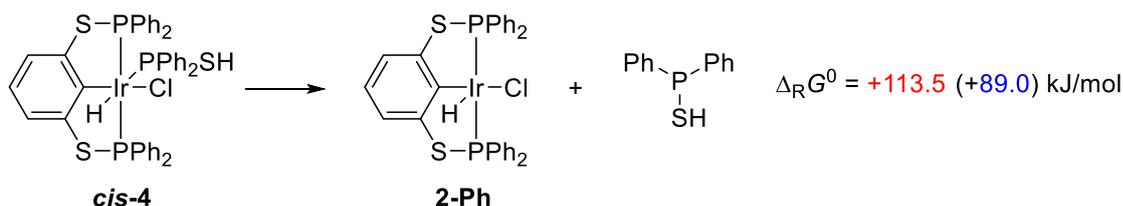


Abbildung 192: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ für die Dissoziation des Thiol-substituierten Phosphanliganden Ph_2PSH . Berechnet auf PBE-D3/def2-TZVP/W06-Niveau für die Gasphase (rot) und mit Solventkorrektur (smd=toluene).

5.9.2 Monomerisierung-Dimerisierung von $[(^{\text{iPr}}\text{PYCYP}^{\text{iPr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (Y = O, S)

Zur Optimierung des vorgeschlagenen μ -Chlorido-verbrückten Dimers (**III**) von **2-iPr**, wurde die Molekülstruktur des Komplexes $[(^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**VII**) im Festkörper als Startstruktur genutzt^[124], indem die Sauerstoff- durch Schwefelatome substituiert wurden. Als Ergebnis der Geometrieoptimierung wurde ein dispersions-stabilisiertes Dimer (**III**, Abbildung 193) erhalten, anstatt eines μ -Chlorido-verbrückten Dimers. Die entgegengesetzte Tendenz wurde für das angenommene Linker-Atom-verbrückte Dimer des POCOP-Homologen erhalten: durch Ersetzen der Schwefel-Atome in der Molekülstruktur von **2-iPr** im Festkörper durch

Sauerstoffatome, wurde ein dispersionsstabilisiertes Dimer (**IX**, Abbildung 194), anstatt eines O-Atom-verbrückten Isomers (analog zu **II**, Abbildung 193) erhalten.

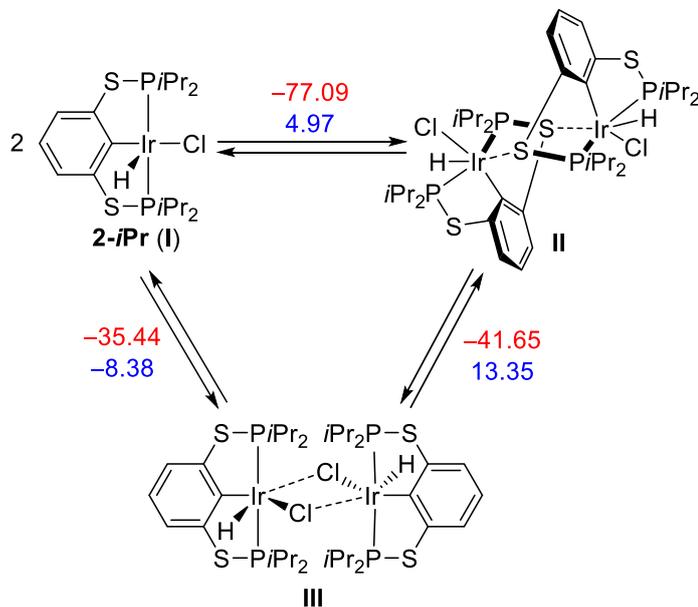


Abbildung 193: Postuliertes Gleichgewicht zwischen Monomer und verschiedenen Dimeren von **2-*iPr*** mit berechneten freien Energien $\Delta_R G^0$ in kJ/mol für die Gasphase (rot) und für die flüssige Phase (blau, smd-Modell, Dichlormethan)^[176] auf PBE-D3/def2-TZVP/W06-Niveau.

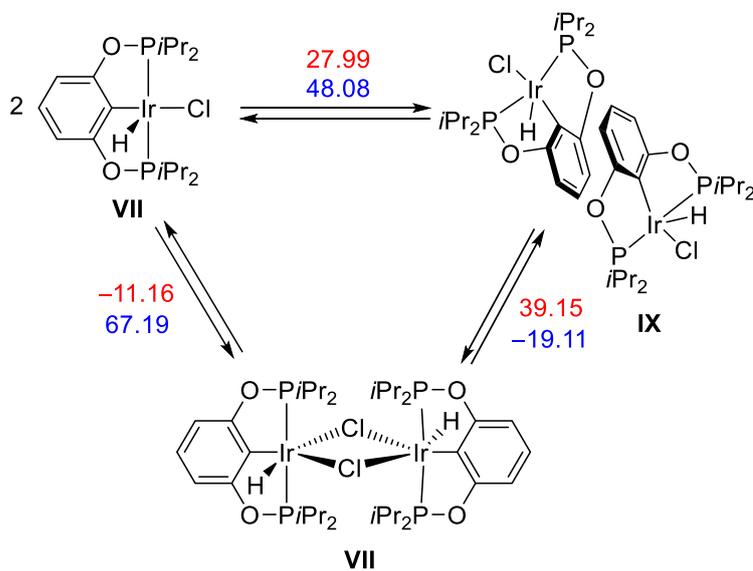


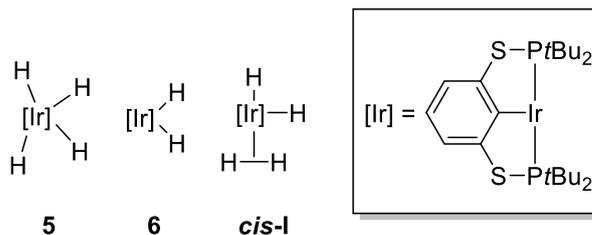
Abbildung 194: Postuliertes Gleichgewicht zwischen Monomer und verschiedenen Dimeren von $[(^i\text{Pr})\text{POCOP}^i\text{Pr}]\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})$ (**VII**) mit berechneten freien Energien $\Delta_R G^0$ in kJ/mol für die Gasphase (rot) und für die flüssige Phase (blau, smd-Modell, Dichlormethan) auf PBE-D3/def2-TZVP/W06-Niveau.

5.9.3 Hydrido-Komplexe $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_n]$ ($n = 2, 4$)

Alle Strukturen wurden auf PBE-D3/def2TZVP-Niveau in der Gasphase optimiert und als lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche mittels Frequenzanalyse identifiziert. Das *trans*-Isomer des gemischten Dihydrido-Diwasserstoff-Komplexes konnte auf der Energiehyperfläche nicht lokalisiert werden. Die elektronischen Energien der Systeme wurden mit Hilfe von *coupled-cluster-single-point*-Rechnungen korrigiert (Notation: DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP, siehe Abschnitt 5.9):

$$\Delta_R G^\circ = E_{el.}(DLPNO - CC) + \Delta G^\circ_{korr.}(DFT), \text{ mit } \Delta G^\circ_{korr.}(DFT) = \Delta G^\circ(DFT) - E_{el.}(DFT)$$

Tabelle 13: Thermodynamische Daten ($\Delta H^\circ(DFT)/\Delta G^\circ(DFT)$) der auf DFT-Niveau (PBE-D3/def2-TZVP) berechneten Strukturen der Di- bzw. Tetrahydrido- $^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu}$ -Iridium-Komplexe und die dazugehörigen thermischen Korrekturen ($\Delta H^\circ_{korr.}(DFT)/\Delta G^\circ_{korr.}(DFT)$), welche sich nach obenstehender Formel - unter Einbeziehung der verbesserten elektronischen Energie $E_{el.}(DLPNO-CC)$ aus *coupled-cluster*-Rechnungen (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP) - berechnen.



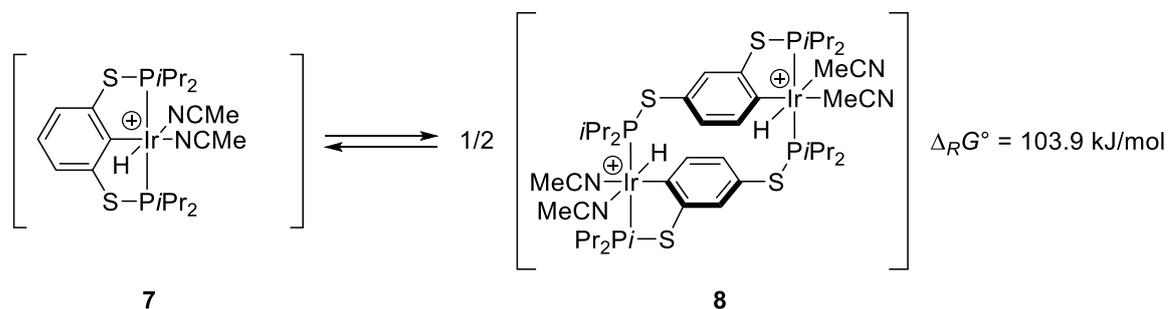
	$E_{el.}(DFT)/$ a.u.	$\Delta H^\circ(DFT)/$ a.u.	$\Delta G^\circ(DFT)/$ a.u.	$E_{el.}(DLPNO-CC)/$ a.u. (T_1)	$\Delta H^\circ_{korr.}(DFT)/$ a.u.	$\Delta G^\circ_{korr.}(DFT)/$ a.u.
5	-2446.482643	-2445.8637230	-2445.964155	-2443.840563 (0.011)	-2443.221643	-2443.322075
6	-2445.287961	-2444.686624	-2444.789782	-2442.645935 (0.012)	-2443.221643	-2443.322075
cis-I	-2446.479491	-2445.859768	-2445.960543	-2443.837376 (0.011)	-2443.218	-2443.31843
H₂	-1.1661137	-1.152966	-1.16778	-	-	-

Alle Strukturoptimierungen und Frequenzanalysen wurden in der Punktgruppe C_1 durchgeführt. H_2 wurde in der Punktgruppe $D_{\infty h}$ optimiert.

Die Isomere *trans*- $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)]$ (**trans-I**) und $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H}_2)_2]$ (**II**) (Abbil-

dung 33) konnten nicht auf der Potentialhyperfläche von **5** gefunden werden. Es sei darauf hingewiesen, dass dies an der gewählten Methode (PBE-D3/def2-TZVP) liegen kann. DFT-Funktionale mit anteiligem Hartree-Fock-Austausch (z.B. B3LYP) in Verbindung mit einem flexibleren Basissatz und effektivem Kern-Potential könnten zur theoretischen Beschreibung besser geeignet sein.^[110]

5.9.4 Umwandlung von $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ (**7**) in $\{[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{MeCN})_2]\text{OTf}\}_2$ (**8**)



Die Molekülstrukturen beider Verbindungen wurden in der Gasphase auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau in der Punktgruppe C_1 optimiert (opt = tight) und mittels Frequenzanalyse als lokale Minima auf der jeweiligen Potentialhyperfläche identifiziert. Thermodynamische Daten sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Thermodynamische Daten der auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau berechneten Verbindungen.

	$E_{\text{el.}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{ZPE}}/\text{a.u.}$	$\Delta U^\circ/\text{a.u.}$	$\Delta H^\circ/\text{a.u.}$	$\Delta G^\circ/\text{a.u.}$
7	-2552.775372	-2552.232018	-2552.191976	-2552.191032	-2552.305917
8	-5105.498229	-5104.410054	-5104.328233	-5104.327289	-5104.532662

5.9.5 Berechnung des besetzten Kugelvolumens (%V)

Die Berechnungen des prozentual besetzten Kugelvolumens (%V) der Verbindungen $[(4\text{-OMe-}^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]^{[39b]}$ und $2\text{-}^t\text{Bu}^{[48]}$ wurden basierend auf ihren Molekülstrukturen im Festkörper mit Hilfe der frei verfügbaren Web-Applikation SAMBVCA 2.1^{§§§§§§} durchgeführt.^[151] Bindungs-Radien wurden auf 1.17 Å skaliert. Die Hydrido- und Chlorido-Liganden wurden nicht berücksichtigt, da nur der Volumenanteil des Pincer-Liganden von Interesse war. Des Weiteren wurde eine Kugel mit einem Radius von 3.0 Å mit dem Iridium-Atom im Mittelpunkt definiert. Die Wasserstoffatome wurden in die Berechnung einbezogen.

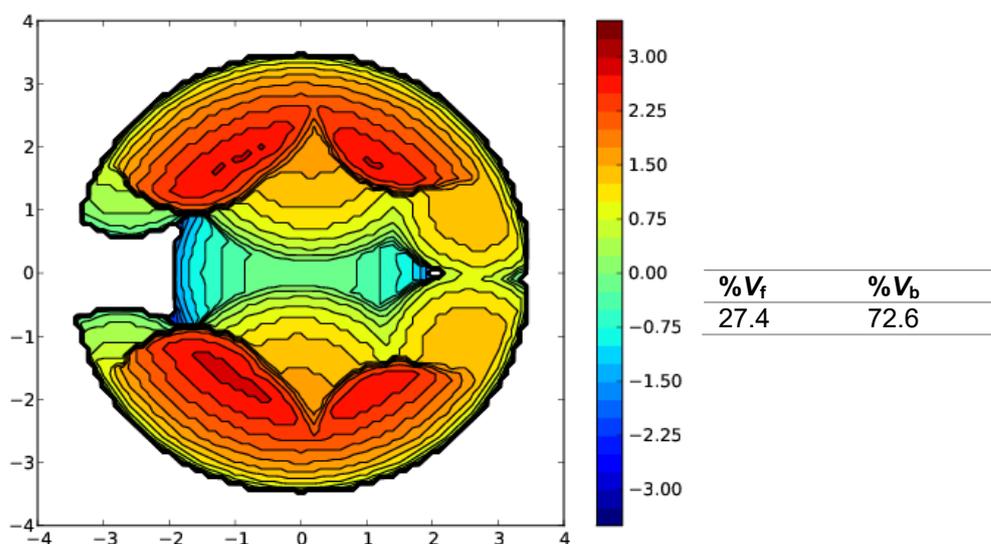


Abbildung 195: Karte des sterischen Anspruchs des POCOP-Liganden in $[(4\text{-OMe-}^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]^{[39b]}$. Ir-Atom im Zentrum der Kugel mit Radius 3.0 Å. Prozentual belegtes Volumen durch den Liganden (%V_b) und freies Volumen (%V_f) in nebenstehender Tabelle aufgelistet.

Quadrant ^[a]	V _f	V _b	V _t ^[b]	%V _f	%V _b
SW	13.7	31.2	44.9	30.4	69.6
NW	14.6	30.2	44.9	32.6	67.4
NE	10.1	34.7	44.9	22.6	77.4
SE	10.7	34.2	44.9	23.8	76.2

[a] Quadrantenbezeichnung nach Himmelsrichtungen. SW = Südwest, NE = Nordost, etc.; [b] $V_t = V_b + V_f$

§§§§§§ [SambVca - Home Page \(aocdweb.com\)](http://SambVca-Home-Page(aocdweb.com)) [14.12.2023, 13:30 Uhr]

Quadrant ^[a]	V_f	V_b	$V_t^{[b]}$	% V_f	% V_b
-------------------------	-------	-------	-------------	---------	---------

belle 15: Belegtes (V_b) und freies Volumen (V_f) in den jeweiligen Quadranten der Karte des sterischen Anspruchs des POCOP-Liganden in $[(4\text{-OMe-}^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]^{[39b]}$. Kugelradius 3.0 Å.

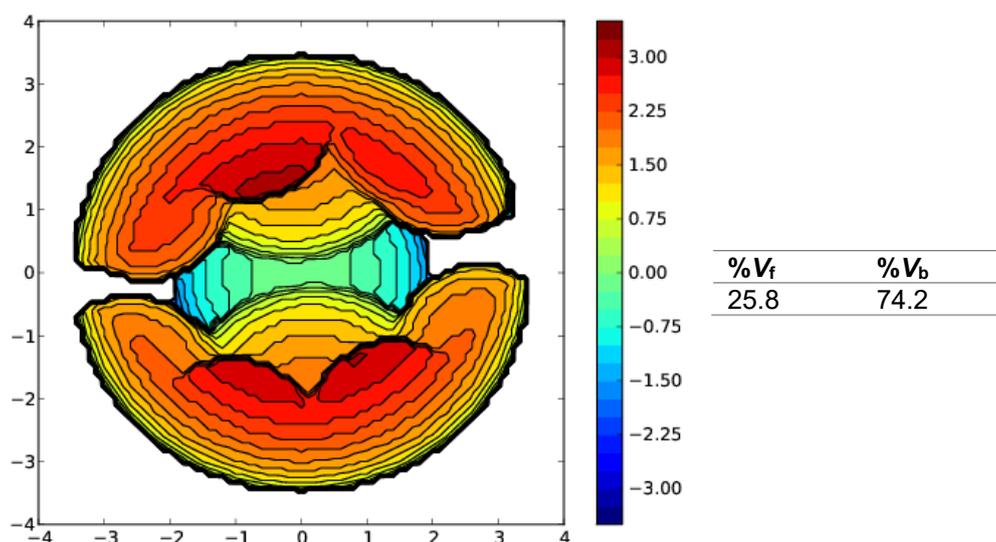


Abbildung 196: Karte des sterischen Anspruchs des PSCSP-Liganden in $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]^{[48]}$ (**2-*t*Bu**). Ir-Atom im Zentrum der Kugel mit Radius 3.0 Å. Prozentual belegtes Volumen durch den Liganden (% V_b) und freies Volumen (% V_f) in nebenstehender Tabelle aufgelistet.

Quadrant ^[a]	V_f	V_b	$V_t^{[b]}$	% V_f	% V_b
SW	13.6	31.3	44.9	30.3	69.7
NW	9.2	35.6	44.9	20.6	79.4
NE	13.2	31.7	44.9	29.4	70.6
SE	10.3	34.6	44.9	23.0	77.0

[a] Quadrantenbezeichnung nach Himmelsrichtungen. SW = Südwest, NE = Nordost, etc.; [b] $V_t = V_b + V_f$

Tabelle 16: Belegtes (V_b) und freies Volumen (V_f) in den jeweiligen Quadranten der Karte des sterischen Anspruchs des PSCSP-Liganden in $[(^t\text{BuPSCSP}^t\text{Bu})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*t*Bu**)^[48].

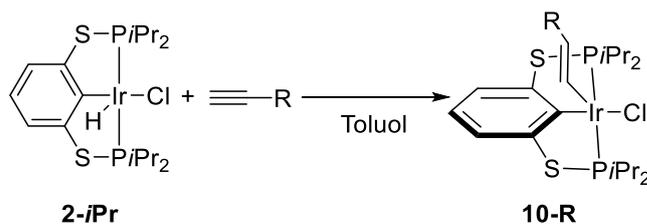
5.9.6 Thermodynamische Berechnungen zur Alkin-Aktivierung mit $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})]$ (**2-*i*Pr**)

Alle Strukturoptimierungen der Ausgangsstoffe, sowie des Reaktionsprodukts wurden auf folgendem Niveau mit Solvent-Korrektur (Polarisierbares-Kontinuum-Modell, *polarizable continuum model*, PCM)^[174] für das Lösungsmittel Toluol durchgeführt und die gefundenen Strukturen wurden mittels Frequenzanalyse als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert: PBE-D3/def2TZVP/pcm = Toluol. Die errechneten freien Reaktionsenthalpien für die Gasphase $\Delta_R G^0$ ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 298.15 \text{ K}$) wurden mit Hilfe folgender Beziehung auf den Standardzustand in Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$, $T = 298.15 \text{ K}$) korrigiert:^[173]

$$\Delta_R G^{0'} = \Delta_R G^0 + RT \ln \left(\frac{Q^{0'}}{Q^0} \right), \text{ mit } \frac{Q^{0'}}{Q^0} = \frac{1}{24.5}$$

$$R = 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tabelle 17: Berechnete Enthalpien $\Delta_R H^0$ und freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^0$ der Aktivierung unterschiedlich substituierte terminaler Alkine in Toluol. Berechnet auf PBE-D3/def2TZVP-Niveau mit PCM-Modell.^[174]



R =	$\Delta_R H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_R G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_R G^{0'}$ [kJ/mol]
Ph	-157.30	-100.45	-108.38
<i>p</i> -Me-(C ₆ H ₄)	-155.85	-95.37	-103.30
<i>p</i> -OMe-(C ₆ H ₄)	-153.50	-98.45	-106.38
<i>p</i> -CF ₃ -(C ₆ H ₄)	-165.37	-102.49	-110.42
Cy	-146.51	-85.53	-93.46
<i>n</i> Pr	-145.27	-87.64	-95.57
<i>n</i> Pent	-144.99	-85.09	-93.02
(CH ₂) ₂ -OH	-147.08	-87.95	-95.88
SiMe ₃	-138.03	-83.53	-91.46



5.9.7 Optimierte Strukturen (PBE-D3/def2TZVP)

cis-[(^{Ph} PSCSP ^{Ph})Ir(H)(Cl)(PPh ₂ SH)] (4) @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=toluene			
Ir	4.2732290283	4.3840324117	3.5858400867
Cl	2.5885654824	3.1982884451	2.1575109975
P	5.9693476378	3.5042707974	2.3143263595
P	2.5933039255	5.6763535954	4.4634710111
P	4.4588723329	2.7404433273	5.3503256241
C	5.6336700008	5.6167614785	4.4829024876
S	7.7497470489	4.3131126148	3.1484489342
C	6.2788847075	1.7043758533	2.2576976709
C	6.02876826	4.0057682237	0.5536785563
S	3.5602616072	7.1075857958	5.6818925074
C	1.6011870784	6.686447844	3.2945202195
C	1.2571855544	4.9875264828	5.5059496622
S	6.4509727544	2.4150050225	6.0267401709
C	3.7908651402	1.0602655051	5.0391646399
C	3.7696513376	3.1281339348	7.0172125176
C	7.0298117575	5.5236189921	4.2482568213
C	5.2570708961	6.6949618179	5.3281153252
C	5.1933748909	0.8783651704	1.9213677043
C	7.5362441016	1.1344388873	2.498608148
C	5.8480017985	5.3605683465	0.2338489117
C	6.2718660876	3.0821964202	-0.4712248613
C	1.8171756303	6.6425642458	1.91291508
C	0.6069600963	7.5326790347	3.8129075388
C	0.3676245313	4.0988358562	4.8770734579
C	1.0672842898	5.3256056034	6.849421968
C	4.528476226	-0.110970546	5.2473282575
C	2.4644544488	0.9684068741	4.5870817737
C	2.7916610538	2.3406098107	7.6369175649
C	4.292730177	4.2381928438	7.700826352
C	7.9736013064	6.3664911861	4.8518753619
C	6.1870863188	7.5436042962	5.947454914
H	4.2088665037	1.3215068823	1.7551359385
C	5.3746549378	-0.5005646255	1.8200679295
C	7.7066244303	-0.2475944713	2.4046174258
H	8.3855807355	1.7632952419	2.7701303714
H	5.6578140932	6.0856383193	1.0270466418
C	5.9079502813	5.7819241165	-1.0920217959
C	6.3223815188	3.5089101618	-1.8005272877
H	6.416814372	2.027658921	-0.237498559
H	2.5637568778	5.9615775988	1.5049076143
C	1.0562403856	7.4462194447	1.0605691588
C	-0.14160529	8.3408559765	2.9600285645
H	0.4140657651	7.559278365	4.8873292292
H	0.5160751767	3.8380572621	3.8266028799
C	-0.6927065908	3.5512280549	5.5968706126
C	-0.0061965423	4.7836110648	7.5596339211
H	1.7658173219	5.999943692	7.345430637
H	5.5654128767	-0.0433011171	5.5782394126
C	3.9466230752	-1.3580431483	5.0156597666
C	1.8854782115	-0.2807214832	4.3606940622
H	1.8903393827	1.8746368402	4.4014065724
H	2.3761920629	1.4745478293	7.1225863218
C	2.3489090981	2.65526714	8.9238109401
C	3.8484566566	4.5468256025	8.9849664398
H	5.0681308678	4.8460672091	7.2341067526
H	9.0360775442	6.2411707656	4.6365353545
C	7.5486744325	7.3675635567	5.7202246184
H	5.8403203181	8.3488557525	6.5976330923
H	4.523526484	-1.1346824733	1.5677686652
C	6.6285448242	-1.0661713202	2.0609722883
H	8.6879756691	-0.6833678309	2.5996636137
H	5.7669607707	6.8378016033	-1.3292369618
C	6.1410531745	4.855901679	-2.1138355242
H	6.5035874709	2.7798905248	-2.592198619
H	1.2256658838	7.3964481106	-0.0164621818
C	0.0822347333	8.299348173	1.5802964727

H	-0.9060105665	9.0011892441	3.3733023471
H	-1.3755598415	2.8563721553	5.1046448363
C	-0.8853037442	3.8962207078	6.9381048652
H	-0.1463038355	5.0522072967	8.6079102123
H	4.5343059688	-2.2638309059	5.1759570497
C	2.624572744	-1.4467076972	4.5742248393
H	0.8543010546	-0.3391453519	4.007619344
H	1.5871935601	2.0319915406	9.3955524134
C	2.8772663882	3.7536637695	9.6026055753
H	4.2680736921	5.4094767689	9.5058330526
H	8.2756277903	8.0238046995	6.200448074
H	6.7650029486	-2.1466956282	1.9886992473
H	6.1797434601	5.1866259102	-3.1531917415
H	-0.5092207441	8.9278822027	0.9120366162
H	-1.7204595829	3.4712145412	7.4977168528
H	2.1719279061	-2.4232146885	4.3917271164
H	2.5349147242	3.9919099618	10.6113676568
H	7.0573422808	2.863993997	4.8879669069
H	4.2282269661	5.5107990364	2.4378130345

<i>trans</i> -[(^{Ph} PSCSP ^{Ph})Ir(H)(Cl)(PPh ₂ SH)] @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp			
C	-1.489998194	-1.8335413056	0.6970700893
C	-0.0890683101	-1.804143161	0.6250119715
C	0.6539709101	-0.6842807458	0.1785474194
C	-0.1504849769	0.4280045844	-0.1738431317
C	-1.5503274999	0.436669487	-0.0706638089
C	-2.2231169697	-0.702188178	0.356404947
H	-1.9965007894	-2.7441451045	1.0201730211
H	-2.1044586483	1.3396475567	-0.3314018555
H	-3.3118445174	-0.708497581	0.4221287358
S	0.5402555762	1.929315866	-0.808861816
S	0.7081914114	-3.2882823187	1.1803197584
P	2.5459292496	-2.9832452432	0.2049682623
P	2.5017320784	1.6150519905	-0.1107264906
Ir	2.7644155222	-0.6957009956	-0.0034110612
H	2.8899023615	-0.6792394991	1.5890325631
Cl	2.4203395112	-0.7211671106	-2.4698695367
P	5.116535562	-0.6740137842	-0.1333759166
S	6.1110375037	-2.1237012884	1.0846928762
H	7.3232645764	-1.5362295159	0.9147960143
C	5.977194195	0.8055816484	0.5386136165
C	5.5477732123	1.2959366317	1.7804523705
C	7.0650567524	1.4128051309	-0.1013101
C	6.17242693	2.3987388834	2.3591086926
H	4.7147945068	0.8100998196	2.2875712811
C	7.6975468378	2.5108472301	0.4865301919
H	7.407047771	1.0403844984	-1.0671460563
C	7.2488414168	3.012250897	1.710174682
H	5.8098755103	2.7835224744	3.3137456121
H	8.5395271836	2.9825768748	-0.0231743996
H	7.737425468	3.8782049078	2.1597522807
C	5.8812044413	-0.8871800266	-1.7869110159
C	5.5641066966	0.0632196993	-2.7706432195
C	6.6970584855	-1.9751693926	-2.1220423839
C	6.081947208	-0.0609920863	-4.0583656839
H	4.9079621102	0.8977366895	-2.5336935292
C	7.1992161236	-2.1052190497	-3.4190342075
H	6.9261272576	-2.7287903697	-1.3671417349
C	6.8973831014	-1.1461276373	-4.3876852285
H	5.8274357483	0.6878511956	-4.8099815305
H	7.8310900943	-2.9592716333	-3.6689381017
H	7.2921540091	-1.247572601	-5.4000845283
C	2.5170962728	2.5859919028	1.4469493738
C	2.5975668888	3.9874504438	1.4389218205
C	2.3225908229	1.9213291829	2.6652002198
C	2.5321742323	4.7023667247	2.6337475511
H	2.7086234537	4.5230699591	0.4958787258
C	2.2463897577	2.6400990594	3.8585574818
H	2.2297336106	0.8339443653	2.6668492953
C	2.3633330053	4.0312479897	3.8480764861

H	2.6069350781	5.7909635432	2.6150431503
H	2.0941476418	2.1088691242	4.7995991601
H	2.3108466854	4.5936035562	4.7817827077
C	3.5891588348	-3.9460372803	1.3617550439
C	3.6538280219	-3.534693257	2.7026989765
C	4.3126671589	-5.0716393679	0.9472426159
C	4.4395359903	-4.2366547902	3.6128592605
H	3.0877798285	-2.6582473037	3.0216954995
C	5.1047422062	-5.767107299	1.861941112
H	4.2623059964	-5.3980965973	-0.0915287371
C	5.1725637649	-5.3503872648	3.1925174903
H	4.4874106894	-3.909049895	4.6524635385
H	5.6696462924	-6.6401632518	1.5313664202
H	5.7929527864	-5.8962890472	3.9052699451
C	2.5468317625	-3.9998237098	-1.3116907224
C	1.6163060199	-5.0244782145	-1.5193197946
C	3.5446796719	-3.7604794515	-2.2666367433
C	1.694608697	-5.814541224	-2.6672970913
H	0.8261910602	-5.1919452629	-0.7855430382
C	3.6264680727	-4.5604306666	-3.4055645381
H	4.2443202742	-2.9379809266	-2.1325130035
C	2.7020427715	-5.5876554509	-3.608001745
H	0.962487659	-6.6076444128	-2.8278845994
H	4.4043537845	-4.3612928395	-4.1444995687
H	2.7582694208	-6.2046227237	-4.5065715548
C	3.4335468567	2.6280248714	-1.3157973411
C	3.0507069061	2.6060540902	-2.6691290341
C	4.5757424497	3.349426271	-0.9359756888
C	3.8006061253	3.3008053016	-3.6181706206
H	2.1848675149	2.0182492227	-2.9708505177
C	5.3198462216	4.0406887919	-1.8923348179
H	4.8925804172	3.3703075756	0.1058956182
C	4.935950211	4.0184931333	-3.2342651814
H	3.4951646318	3.2735425699	-4.6653326816
H	6.2080053233	4.5926631634	-1.5810781173
H	5.5206457123	4.559931957	-3.979985405

[(^{Ph} PSCSP ^{Ph})Ir(H)(Cl)] @ PBE/PBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=toluene			
Ir	0.0021063293	-0.3253440549	-0.2693959589
H	0.0017620837	-1.6211124757	-1.1103101378
C	0.0094666549	0.5799054547	-2.0925655837
C	1.2060662195	0.9181969636	-2.7910590207
C	-1.1815000254	0.9233903464	-2.7981164095
C	1.2197548704	1.6093334195	-4.0107488822
C	-1.1849717594	1.6145654862	-4.0178560175
C	0.0199525069	1.9653901031	-4.6205966365
H	2.1704909578	1.8610913535	-4.4840000371
H	-2.1317894841	1.8704524932	-4.4967148675
H	0.0239297889	2.5072314571	-5.5674054404
S	-2.8048400315	0.4357633383	-2.2337121236
S	2.8239060058	0.4235267201	-2.2170728876
P	2.2785676842	-0.1638801783	-0.2688596345
P	-2.2735915992	-0.1539371242	-0.2823019831
Cl	-0.0066694477	-1.3196983074	1.9619667826
C	-3.3850812952	-1.547694199	0.0677893698
C	-2.8674041618	-2.8497375015	0.0687330732
C	-4.7512031865	-1.3344811451	0.3077009047
C	-3.7150706866	-3.9331686531	0.3009753261
H	-1.7999373479	-3.0032127408	-0.0930897988
C	-5.593434738	-2.4223970943	0.5340878787
H	-5.1528080604	-0.319556013	0.3241699029
C	-5.0763940775	-3.7211195351	0.530544532
H	-3.3084436279	-4.9457076517	0.3103782364
H	-6.6560185481	-2.2554192134	0.7183976303
H	-5.7370886976	-4.5702013369	0.7143124015
C	-2.8170047489	1.1784511651	0.8470129216
C	-3.0168508193	2.4892324344	0.3953864066
C	-2.9204806657	0.8877835513	2.2178148645
C	-3.3351258008	3.4994013798	1.3047765354
H	-2.9339139929	2.7125923517	-0.6697172297

C	-3.2422825731	1.9014153117	3.1190715743
H	-2.7341458253	-0.1255206643	2.5764713271
C	-3.451164814	3.2071331574	2.665294051
H	-3.4951650859	4.517714357	0.9462268308
H	-3.3250402062	1.6699742416	4.1823283942
H	-3.7021444718	3.9977600957	3.3745641167
C	3.3818734459	-1.5624810907	0.0877430461
C	2.8584976689	-2.8622427935	0.0856943746
C	4.7474919297	-1.3552452715	0.3356280495
C	3.7000364709	-3.9493668019	0.3229152371
H	1.7913318018	-3.0110466584	-0.0823578281
C	5.5836097642	-2.4468300055	0.5669605158
H	5.1534399155	-0.3420894878	0.354415272
C	5.0609111677	-3.743274355	0.5604297201
H	3.2889272648	-4.9601134124	0.3299675617
H	6.645820258	-2.2845012267	0.7574709007
H	5.7167930226	-4.5952341088	0.748076721
C	2.8211124777	1.1661076808	0.863696615
C	3.0292570178	2.4760280601	0.413321129
C	2.9152956012	0.8749555773	2.2350652156
C	3.3465491066	3.4847874201	1.3246170616
H	2.9535327964	2.6997753177	-0.6522384813
C	3.2361762332	1.8871631622	3.1382491133
H	2.7224965331	-0.1375470251	2.5925665113
C	3.4533454649	3.1919811528	2.6857758346
H	3.513080385	4.502410951	0.9670677808
H	3.3116997871	1.6553357587	4.2019601054
H	3.7035697844	3.9814971343	3.3965486824

Ph ₂ PSH @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=toluene			
P	-0.0775102707	2.0195863529	0.8015926589
S	-0.9636996354	3.0069918496	2.4838187193
C	-0.6069905809	3.0261837624	-0.6488301021
C	1.6521949036	2.6112247606	1.0296520442
C	-1.620196922	3.9908219246	-0.6188284897
C	0.0001814042	2.7123628726	-1.8782369878
C	2.1134656276	3.8613477733	0.5908661708
C	2.5418037412	1.7428420954	1.6820580905
H	-2.0990299902	4.2363002921	0.3311124641
C	-2.0102169819	4.6429739015	-1.7921057901
C	-0.3849723056	3.3694850738	-3.0455820655
H	0.7850302762	1.9524135454	-1.9202062293
H	1.4335224242	4.5413153813	0.0749478807
C	3.4400698683	4.2364207174	0.8078700246
C	3.8668403124	2.1213184176	1.9007836471
H	2.189477822	0.7649771063	2.0189179254
H	-2.7991170002	5.3966821185	-1.7527897328
C	-1.3931845082	4.3380362188	-3.0060561496
H	0.1011267773	3.1220682406	-3.9911803905
H	3.7893074072	5.212126934	0.4646576822
C	4.3181620099	3.3689345416	1.4630216366
H	4.5500396424	1.437805696	2.4081552085
H	-1.6979011802	4.8493869114	-3.920794229
H	5.3558494821	3.663971856	1.6288030979
H	-1.8822453234	2.0355496565	2.7029579155

[(ⁱ Pr) ₂ PSCSP(ⁱ Pr)Ir(H)(Cl)] (2- ⁱ Pr)			
Ir	0.0225830728	-0.2921347003	0.0186892954
Cl	0.0032780093	-2.7906005096	0.3506405306
P	-2.2743816946	-0.2681979148	-0.0058107861
P	2.3345835779	-0.2045765099	0.0381042023
C	0.0007340983	1.7356863769	-0.0766820591
S	-2.8259403339	1.7711610986	-0.1330587148
C	-3.2276997418	-0.9389635453	1.4341649851

C	-3.0533042219	-0.9838664827	-1.5404435866
S	2.7835614102	1.8376417999	0.3681977781
C	3.3455929336	-0.9741976627	1.4010536845
C	3.1902776115	-0.644533105	-1.5673831548
C	-1.1995913192	2.5030587339	-0.1752484443
C	1.1827569289	2.534434726	0.0132143134
C	-4.7362948411	-0.7268359741	1.2984379377
C	-2.6903633222	-0.3769895593	2.750466977
C	-2.2380658395	-0.5256438799	-2.7525695412
C	-3.1640968353	-2.5083159861	-1.4749680068
C	3.6796192681	-2.4473470487	1.1563385246
C	2.6432529985	-0.7766397771	2.7452998326
C	2.6976610133	-1.9994139089	-2.0897215868
C	2.9761032746	0.4372495314	-2.6273540244
C	-1.2157314467	3.9030487959	-0.2770989833
C	1.1814837338	3.9329165406	-0.1005351405
H	-5.1439332148	-1.1631369516	0.3766125528
H	-5.2500940863	-1.1998581468	2.1493707119
H	-4.9879956827	0.3447908419	1.3153975883
H	-1.6249972682	-0.6058702018	2.8877292845
H	-2.8167947769	0.715114012	2.7969982396
H	-3.247209185	-0.8184999044	3.5909195159
H	-1.2257843057	-0.9595853525	-2.7327217215
H	-2.7261093653	-0.8617171203	-3.6801702262
H	-2.1449705929	0.5689468125	-2.7960969819
H	-2.1788647275	-2.971854581	-1.3215854837
H	-3.8275760635	-2.8431581838	-0.6659448876
H	-3.5789279546	-2.8806157016	-2.424732496
H	2.7650843646	-3.0500992014	1.0647145575
H	4.2933257549	-2.5929150243	0.2578680961
H	4.25419989	-2.8261829432	2.0159703118
H	1.7322740116	-1.38942979	2.7992028544
H	3.3157747008	-1.0894848512	3.5587001135
H	2.3666599154	0.2731671974	2.9165958081
H	1.6562126857	-1.9249677114	-2.4350034887
H	3.3161699391	-2.3003934223	-2.9495934049
H	2.7368390412	-2.7990129315	-1.3416444005
H	1.904630019	0.5846670558	-2.8346131631
H	3.4006682173	1.4037349293	-2.328342182
H	3.4564930034	0.1238958835	-3.5671425223
H	-2.1673004957	4.4313283102	-0.3644548335
C	-0.0210940614	4.6179905851	-0.2572149571
H	2.1231696337	4.4832979856	-0.0540973847
H	-0.028462646	5.7055681047	-0.3460317916
H	0.0235156434	-0.108965893	1.5474163166
H	4.2850981654	-0.3929851244	1.3941164368
H	4.2639890839	-0.7081643222	-1.3202425648
H	-2.9983825619	-2.0179955068	1.387994975
H	-4.0626944152	-0.5438788916	-1.5996569056

[(^{iPr} PSCSP ^{iPr})Ir(H)(Cl)]-Dimer μ -Cl-verbrückt @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=dichloromethane			
Ir	3.9558220377	3.3391051805	1.0984469988
Cl	2.670271332	1.5304858106	0.0238087025
P	4.8562915701	3.9838524698	-0.9159166279
P	3.0088645549	2.8513884779	3.1334879331
C	5.1492975417	4.6968207728	2.0238817642
C	6.0769272942	5.5265607664	1.3238020855
C	6.9682317425	6.4005297806	1.964964027
H	7.6653341377	6.9984827156	1.3744819952
C	6.9644137072	6.5039249009	3.3538616892
H	7.6562412453	7.1811346367	3.8574712378
C	6.0682133946	5.7370540549	4.0943284016
H	6.0531328222	5.8142919295	5.1833190462
C	5.1844847535	4.8638716351	3.4417083767
C	3.7877129662	4.7376325749	-2.2353964471
H	4.4960708695	5.2153611964	-2.9339274514
C	2.9875171302	3.6655317153	-2.9801842273
H	3.6352430376	2.9514231692	-3.5065938717
H	2.34709605	3.0995641397	-2.2887376408
H	2.3444160526	4.151316144	-3.7302094766

C	2.8765895181	5.8118145392	-1.6408997595
H	3.4391242642	6.5489550736	-1.0506301394
H	2.3614678423	6.3466158881	-2.4533573385
H	2.1116914986	5.3613954705	-0.99185278
C	1.2445726393	3.3322870269	3.4659792246
H	1.1243039525	3.230603719	4.5580807291
C	0.2743908694	2.3837546746	2.7566480524
H	0.3692024092	1.3472783376	3.1084633697
H	-0.7584967692	2.7118976051	2.9505291751
H	0.4401167955	2.3890622657	1.669839841
C	0.9980267903	4.7897563178	3.0769493624
H	1.7337701031	5.4678127548	3.5322761106
H	1.040551226	4.9186888164	1.9856092553
H	-0.0034464899	5.0953267458	3.4162886326
C	3.1767332033	1.0911630192	3.6997784784
H	2.5780115555	0.5489351719	2.9469200701
C	4.6348487945	0.6505926391	3.5680772425
H	5.0160233909	0.7974213539	2.5476644406
H	5.2809577028	1.2073005612	4.2630051996
H	4.7241609592	-0.4207022352	3.8038363612
C	2.620107564	0.8214481423	5.0962873687
H	1.5537689439	1.0710417607	5.1804329083
H	2.7331978556	-0.24778779	5.335391591
H	3.170719385	1.3903320005	5.8614910481
C	5.8978688235	2.6965083914	-1.7576403705
H	5.1537448932	1.9224640896	-2.0150248642
C	6.8831114326	2.1097177604	-0.7450901787
H	6.3723746223	1.7186506726	0.1464955514
H	7.4390900223	1.276941614	-1.2014495786
H	7.6116588627	2.8672340509	-0.4196835272
C	6.6028697919	3.1814355559	-3.0226960037
H	5.9014810971	3.5450126609	-3.7859620715
H	7.3133072995	3.9904065427	-2.7926799806
H	7.17953162	2.3533809829	-3.4639787234
H	2.9185615273	4.4674647705	0.9366019031
Ir	4.3374431113	-3.3471574158	-1.0742544019
Cl	5.4703158878	-1.6462528654	0.3049364904
P	3.3297055245	-4.2374606963	0.7879502741
P	5.4005417909	-2.6083473293	-2.9738334118
C	3.25553504	-4.6260537346	-2.2223248262
C	2.243051602	-5.4820242131	-1.6916897251
C	1.4316679235	-6.3040909492	-2.4886829943
H	0.6675693242	-6.9305908411	-2.0241993462
C	1.6001442182	-6.3203198039	-3.8710410983
H	0.9686375226	-6.9549305322	-4.4950037515
C	2.5831859169	-5.5212406516	-4.4496995479
H	2.7251860888	-5.5275927752	-5.5322726251
C	3.3908081647	-4.7063484382	-3.6415946417
C	4.3308775033	-5.2565544406	1.9769225211
H	3.5852090362	-5.7653273206	2.6114444177
C	5.2191415628	-4.3660113508	2.84986887
H	4.6356895098	-3.6740904976	3.4726656444
H	5.9072788489	-3.7693667948	2.2341348835
H	5.8178284831	-5.0003606004	3.5216571705
C	5.1461530501	-6.3129996979	1.2315432302
H	4.5221095284	-6.9121140299	0.553286375
H	5.6130345881	-6.995528593	1.9579377512
H	5.9476656382	-5.8469713145	0.6400636737
C	7.2341853692	-2.8241625039	-3.1796087016
H	7.4171799995	-2.6738715325	-4.2575042458
C	8.0090682715	-1.770996663	-2.382853408
H	7.7986744775	-0.7491248317	-2.7265514952
H	9.0887215495	-1.9498762663	-2.5030812958
H	7.7653505192	-1.8277733664	-1.3123679488
C	7.654683643	-4.2437472415	-2.798311997
H	7.0569488756	-5.00474897	-3.31968722
H	7.5508199132	-4.4056577413	-1.7156295093
H	8.7112570976	-4.3976144925	-3.0655736413
C	5.023040681	-0.8537650044	-3.4530988806
H	5.4839500288	-0.2800321916	-2.6299961927
C	3.5091000634	-0.6381404901	-3.4111400309
H	3.0826851623	-0.905124011	-2.4336158044
H	3.0040065993	-1.2384435548	-4.1825178976
H	3.2754815067	0.4209566279	-3.5972464692
C	5.6230240407	-0.4201257397	-4.7889722029

H	6.7178318118	-0.507580336	-4.8102805277
H	5.3665959966	0.6330654353	-4.9838466198
H	5.2123523434	-1.0169229289	-5.6179733289
C	2.357143741	-3.0447514943	1.8266150585
H	3.1459890181	-2.3685659368	2.2004726349
C	1.414275336	-2.240765923	0.9309888819
H	1.9537355101	-1.7384370598	0.1156775175
H	0.909853076	-1.4622267454	1.5231597037
H	0.6413046845	-2.8868263536	0.4889196819
C	1.6233885686	-3.6849971576	3.0032648693
H	2.3031078957	-4.2072537827	3.6900577815
H	0.8629766873	-4.4017819292	2.6563738866
H	1.1019372033	-2.9037482315	3.5785595054
H	5.4041546431	-4.4547601559	-0.9712462278
S	4.0987020457	3.9831890955	4.5528134595
S	6.1980485803	5.5561804918	-0.456429697
S	1.8954309221	-5.6118825012	0.0551322206
S	4.6187402678	-3.7847561692	-4.5513390155

[(^{iPr} POCOP ^{iPr})Ir(H)(Cl)]-Dimer 0-verbrückt @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=dichloromethane			
Ir	-0.342590424	-1.7860093156	2.4057343453
Cl	-2.1461386397	-3.055077325	3.5393421576
P	0.2999519424	-3.228057695	0.7251972169
P	-0.2645688145	-0.011059622	3.8673962711
C	1.573294242	0.4921635812	2.1061089016
C	2.5644638268	1.2762362287	1.509753887
H	2.9423552694	2.164082072	2.0177828888
C	3.0279816049	0.9171310907	0.2407983339
H	3.7681063842	1.5389378206	-0.2624983629
C	2.5600743218	-0.2412582277	-0.398729709
H	2.9785165591	-0.5600155602	-1.3522868108
C	1.6282714504	-1.0450542544	0.2697306466
C	1.0641776957	-0.6728482523	1.5032791758
C	-1.6085877715	1.2546709866	3.7487648932
H	-1.6194891959	1.4725998564	2.6662090621
C	-1.3378416066	2.5530905515	4.5094759794
H	-1.36550115	2.3917865698	5.5970529495
H	-0.3672189487	2.9935108349	4.2456840909
H	-2.1205648991	3.2881910972	4.2649286412
C	-2.9507242317	0.6290696624	4.1400017039
H	-3.7653842143	1.3361649662	3.9211148509
H	-3.1452689629	-0.3083368627	3.6003716562
H	-2.9854563146	0.4063657132	5.2176365156
C	0.0991788611	-0.2345107474	5.6736246468
H	-0.8782707105	-0.0428641539	6.1504130068
C	1.1255007562	0.7669658669	6.2153662261
H	2.1170143853	0.5845172335	5.7783232822
H	0.8549898835	1.8107898623	6.0160653389
H	1.2069246278	0.6380780135	7.305741059
C	0.5156325044	-1.6743418719	5.987396931
H	-0.2394529082	-2.3974885917	5.6517905778
H	1.470450303	-1.9245798488	5.5003144616
H	0.652560022	-1.787259225	7.074201404
C	-0.8463678043	-3.8976396145	-0.5589518696
H	-1.1782972064	-2.9578687051	-1.0312382892
C	-0.1664266198	-4.7656217974	-1.618133184
H	-0.8708848021	-4.9520660055	-2.443782274
H	0.7253302866	-4.2837269761	-2.0414911299
H	0.127592227	-5.7430682424	-1.2082582349
C	-2.0779732927	-4.5707515861	0.0521398699
H	-1.8358402915	-5.5548629411	0.4773875308
H	-2.5246891942	-3.9627612041	0.8512760976
H	-2.8342502901	-4.7261736123	-0.7326922995
C	1.495939902	-4.5701137029	1.1619697107
H	1.7984859437	-5.012145307	0.1982009008
C	2.7402412473	-4.0031992267	1.8490069306
H	3.4685302109	-4.8142579051	2.0036521505
H	3.2275234035	-3.22115025	1.2506081393
H	2.4954509589	-3.5787828689	2.8336832317
C	0.8144752364	-5.6381846855	2.0226652967

H	0.4150707435	-5.2032308903	2.9509411551
H	-0.0124435681	-6.1354287266	1.4985115813
H	1.5497295222	-6.4097419851	2.2983912304
H	0.766303364	-2.4170962138	3.2683581801
Ir	0.491616481	1.5264395344	-2.1541123163
Cl	2.4990489958	2.6854664487	-3.0366890013
P	-0.2846580186	3.1351040512	-0.6946110409
P	0.3156488946	-0.1865987786	-3.6739827255
C	-1.6782257585	-0.5505866324	-2.0419556865
C	-2.8229376319	-1.1977391253	-1.5646394596
H	-3.1939174921	-2.0940405822	-2.0636214964
C	-3.467675759	-0.6790545066	-0.4359571474
H	-4.3495542834	-1.185322176	-0.0402658786
C	-3.0073443324	0.4901750867	0.1825587264
H	-3.528892749	0.9183310635	1.0395064149
C	-1.8805843289	1.1274853378	-0.3462863347
C	-1.161535986	0.6110093767	-1.4404494927
C	1.5413630868	-1.5680648537	-3.7927968141
H	1.5367938584	-1.9241213381	-2.7473859353
C	1.1031736436	-2.7158670377	-4.7034998709
H	1.1333792486	-2.4203410802	-5.7625938862
H	0.0889226056	-3.0661953858	-4.4688439981
H	1.7914780634	-3.5668130829	-4.5801047098
C	2.950104699	-1.0634435832	-4.1253328676
H	3.6918110565	-1.8244220266	-3.8386938812
H	3.1930964269	-0.1270105944	-3.6021123672
H	3.0642895173	-0.880882908	-5.2028772446
C	-0.237089373	0.2279308187	-5.3900408691
H	-0.431502528	-0.7469762478	-5.8678271949
C	-1.5435745655	1.0254762341	-5.3669623174
H	-1.3831889906	2.0416415481	-4.9773944109
H	-2.3193411781	0.5415952693	-4.7577809641
H	-1.9274920636	1.1197681277	-6.394424714
C	0.8567893471	0.9719569907	-6.1618437914
H	0.4641077385	1.2823542271	-7.1423833611
H	1.7438565472	0.3505816271	-6.3394697466
H	1.1792902202	1.873969862	-5.6204447222
C	0.6298518062	3.9182095228	0.7061672464
H	0.9067559227	3.023075873	1.2866318623
C	-0.2210912386	4.8316029414	1.5896371711
H	0.3367683854	5.0707427978	2.5086460045
H	-1.1690424903	4.3618846843	1.8848608763
H	-0.4452213703	5.7835721823	1.0866296016
C	1.9209251887	4.5942324389	0.2368228644
H	1.7145278107	5.5632908758	-0.2394896666
H	2.4721444242	3.9740921361	-0.4844096848
H	2.5720576219	4.7855267832	1.10359088
C	-1.2889086098	4.4795560083	-1.489530229
H	-1.5980390012	5.1374805911	-0.6613188354
C	-2.5495620363	3.9261555508	-2.1581658064
H	-3.1357732008	4.7637557024	-2.567154875
H	-3.1887126299	3.3791031888	-1.4524958553
H	-2.3038353928	3.2518773291	-2.9914761936
C	-0.4394688774	5.2794724357	-2.4818670402
H	-0.0943076692	4.6397636448	-3.3069497701
H	0.4470359245	5.7304189595	-2.0168132245
H	-1.0463584157	6.0926467259	-2.9092360163
H	-0.3812113309	2.2847211867	-3.1733836907
O	-1.0248055283	-1.0735697026	-3.1432349249
O	-1.4620696302	2.3241301208	0.2136014832
O	1.2614929416	-2.2586835596	-0.2836783079
O	1.0694560796	0.8768431312	3.3369539933

[(^{iPr} PSCSP ^{iPr})Ir(H)(Cl)]-Dimer S-verbrückt @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=dichloromethane			
Ir	-0.0245206125	0.9962252919	9.0753421847
Cl	-1.7120472854	0.1021973648	7.4539394413
S	0.7614955484	4.3988638621	9.2364124297
S	2.0174731366	-0.6530703562	11.3375734027
P	1.2891373914	-0.8913296389	9.3038872495
P	-0.774330145	3.1094414335	8.5461001624

C	1.6927831453	3.2453595895	10.2242206208
C	2.7259250114	3.8284503657	10.9737168501
H	2.9046313989	4.9036237981	10.9050846059
C	3.5224177753	3.0441932289	11.8053825265
H	4.3279830622	3.4988228336	12.3836728884
C	3.2699030233	1.6780443154	11.8997059237
H	3.8707419575	1.0438127355	12.5507251974
C	2.2246505948	1.1179867401	11.1556587561
C	1.395219421	1.8532068706	10.2669154361
C	-2.3563273961	3.6965755537	9.3498769405
H	-2.2946532789	3.164569433	10.3120027555
C	-2.4896826126	5.1859950058	9.6607153694
H	-2.6598999879	5.7870867398	8.7585583211
H	-1.6017300699	5.5797027436	10.1735063929
H	-3.3554228162	5.3338282935	10.3254880954
C	-3.5634510182	3.1399778934	8.5890300848
H	-4.4693822231	3.2677150254	9.201593345
H	-3.4469298846	2.0701791009	8.362963171
H	-3.7201706938	3.6767328527	7.642121771
C	-0.9047605247	3.5092530723	6.7320499874
H	-1.7662705212	2.8935968311	6.4225910326
C	-1.2057337446	4.9842168206	6.4534500584
H	-0.4247810286	5.6440284416	6.8620659136
H	-2.1742333193	5.3003153521	6.857979363
H	-1.232189779	5.1445358423	5.3645564148
C	0.3236835214	3.0421053338	5.9522425543
H	0.4504249603	1.9540766965	6.0072874775
H	1.2428550962	3.5204857207	6.3230529828
H	0.2015263301	3.3205819613	4.89415401
C	0.8078950931	-2.698113966	9.3135015361
H	0.3641152093	-2.806261921	10.3134404635
C	1.9823932642	-3.6713091723	9.1885464818
H	1.6278234542	-4.6819136732	9.4427711742
H	2.8194880869	-3.43368257	9.85891176
H	2.3688399043	-3.7056511432	8.1599841709
C	-0.2809541568	-3.0138715655	8.2846680628
H	0.1107456535	-2.975182808	7.2583836014
H	-1.1221693708	-2.3153137404	8.3473050422
H	-0.6517962062	-4.0346916779	8.4639278759
C	2.8304090697	-0.8520158458	8.2460644528
H	3.4186157834	-1.7207215718	8.5773765425
C	3.6984985749	0.3959010051	8.3862864732
H	4.5517626207	0.3026608087	7.6960115848
H	4.0967980049	0.5208051752	9.4004153821
H	3.1457589366	1.3069422282	8.1178651292
C	2.4144649559	-1.0572274267	6.7834444105
H	1.7853895062	-0.2259949531	6.4324013493
H	1.8641742774	-1.9927652991	6.6214627109
H	3.3191509851	-1.085344973	6.1565970412
H	0.9443999245	1.2804268525	7.8609773425
Ir	0.2523143625	-1.1036073055	13.0906195485
Cl	1.9398410354	-0.2095793783	14.7120222918
S	-0.5337017984	-4.5062458756	12.9295493034
S	-1.7896793866	0.5456883427	10.8283883304
P	-1.0613436414	0.7839476254	12.8620744836
P	1.002123895	-3.216823447	13.6198615707
C	-1.4649893953	-3.352741603	11.9417411123
C	-2.4981312614	-3.9358323792	11.192244883
H	-2.6768376489	-5.0110058116	11.2608771272
C	-3.2946240253	-3.1515752424	10.3605792066
H	-4.1001893122	-3.6062048471	9.7822888447
C	-3.0421092733	-1.7854263289	10.2662558094
H	-3.6429482075	-1.151194749	9.6152365357
C	-1.9968568448	-1.2253687537	11.0103029771
C	-1.167425671	-1.9605888841	11.899046297
C	2.5841211461	-3.8039575672	12.8160847926
H	2.5224470289	-3.2719514465	11.8539589776
C	2.7174763626	-5.2933770193	12.5052463637
H	2.8876937379	-5.8944687534	13.407403412
H	1.8295238199	-5.6870847571	11.9924553402
H	3.5832165662	-5.441210307	11.8404736377
C	3.7912447682	-3.2473599069	13.5769316483
H	4.6971759731	-3.375097039	12.9643683881
H	3.6747236346	-2.1775611144	13.8029985621
H	3.9479644438	-3.7841148662	14.5238399621

C	1.1325542747	-3.6166350858	15.4339117457
H	1.9940642712	-3.0009788446	15.7433707006
C	1.4335274946	-5.0915988341	15.7125116747
H	0.6525747786	-5.7514104551	15.3038958195
H	2.4020270693	-5.4076973656	15.3079823701
H	1.459983529	-5.2519178558	16.8014053183
C	-0.0958897714	-3.1494873473	16.2137191789
H	-0.2226312103	-2.06145871	16.1586742556
H	-1.0150613462	-3.6278677342	15.8429087503
H	0.0262674199	-3.4279639748	17.2718077231
C	-0.5801013431	2.5907319525	12.852460197
H	-0.1363214593	2.6988799075	11.8525212696
C	-1.7545995142	3.5639271588	12.9774152513
H	-1.4000297042	4.5745316597	12.723190559
H	-2.5916943369	3.3263005564	12.3070499731
H	-2.1410461543	3.5982691297	14.0059775623
C	-2.5087479068	2.906489552	13.8812936704
H	0.1170480965	2.8678007945	14.9075781317
H	1.3499631208	2.2079317269	13.8186566909
H	0.8795899562	3.9273096644	13.7020338572
C	-2.6026153197	0.7446338323	13.9198972803
H	-3.1908220334	1.6133395583	13.5885851906
C	-3.4707048249	-0.5032830186	13.7796752599
H	-4.3239688707	-0.4100428222	14.4699501483
H	-3.8690042549	-0.6281871887	12.765546351
H	-2.9179651866	-1.4143242417	14.048096604
C	-2.1866712059	0.9498454131	15.3825173226
H	-1.5575957562	0.1186129396	15.7335603838
H	-1.6363805274	1.8853832855	15.5444990222
H	-3.0913572351	0.9779629595	16.0093646919
H	-0.7166061745	-1.387808866	14.3049843906

[(^{iPr} POCOP ^{iPr})Ir(H)(Cl)] @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=dichloromethane			
Ir	4.0854129129	2.1383396517	0.7150648168
Cl	2.9821141434	0.2550625827	-0.5121783628
P	5.1586169657	3.1556961528	-1.0449585653
P	3.2299182971	1.7692497939	2.8166338703
O	6.0133095894	4.4194020306	-0.3238000786
O	3.9693129936	2.9497084369	3.769178693
C	5.0194288772	3.6086266745	1.7094680234
C	5.8560037986	4.5291657721	1.0495010658
C	6.5201849611	5.5554575809	1.7260408161
H	7.1664404154	6.2436518531	1.1793095257
C	6.3284537527	5.6811103972	3.1073630966
H	6.8407760603	6.477862494	3.6493078229
C	5.4825456261	4.8093626102	3.8038508163
H	5.3196860585	4.9157855464	4.8773141357
C	4.835511276	3.7953993146	3.0929744104
C	4.2186780762	4.0620824245	-2.342107843
H	4.970052959	4.6654920364	-2.8788995765
C	3.5685423729	3.065987818	-3.3073235378
H	4.3121285958	2.4607020017	-3.8445437686
H	2.8946651374	2.3801052375	-2.7717816329
H	2.9747472548	3.6129956991	-4.0553059963
C	3.1913953275	5.0028976506	-1.7087990449
H	3.6482985715	5.6780608782	-0.9714161042
H	2.7280081592	5.6206448962	-2.4931855921
H	2.3921184217	4.4367350997	-1.2085001258
C	1.454349097	2.0753858705	3.1925285447
H	1.3876730607	2.0908225659	4.2934947725
C	0.5989420449	0.9321490028	2.6377287621
H	0.841235884	-0.0333228953	3.1036188665
H	-0.4642793201	1.1419789039	2.8296166998
H	0.7356074953	0.8288216622	1.5505320242
C	1.0134497158	3.4375624874	2.6525240652
H	1.6639230048	4.2515294064	3.0027849087
H	1.0133382117	3.4458742701	1.5527006125
H	-0.011328406	3.652002529	2.9922995705
C	3.702498968	0.2269414594	3.7136814728
H	3.1726300764	-0.5648018172	3.155207956

C	5.2115411193	0.0118980082	3.553708357
H	5.5106795707	-0.007802995	2.4951741551
H	5.7824567986	0.8065098168	4.056661519
H	5.5023059965	-0.9490979193	4.0039670168
C	3.2714366904	0.1958993244	5.1807206615
H	2.1805275441	0.2505543289	5.2973540414
H	3.6090837871	-0.7449429877	5.6424601522
H	3.7220087277	1.0258854884	5.7443848302
C	6.5117539906	2.2460694452	-1.9100020373
H	5.9751128931	1.449110734	-2.454414925
C	7.4143991042	1.5957170453	-0.855809149
H	6.8430127729	0.9511297874	-0.171399562
H	8.1760868359	0.9727785903	-1.3483195148
H	7.9366139166	2.3554492657	-0.255465792
C	7.3081002442	3.0969673961	-2.9003399244
H	6.6824683238	3.485687485	-3.7152981557
H	7.7879588413	3.9483280436	-2.3958297292
H	8.1030919979	2.4847056953	-3.3536802271
H	2.9216144088	3.1213163686	0.4867341638

[(^{Ir} POCOP ^{Ir})Ir(H)(Cl)]-Dimer μ -Cl-verbrückt @ PBEPBE/GD3BJ/def2tzvp/smd/solvent=dichloromethane			
Ir	4.1102577877	1.9485110968	0.7213968813
Cl	2.7059776929	0.252227512	-0.615665676
P	5.1765166052	3.0215367468	-1.0185947429
P	3.2422514743	1.6566631393	2.8455566819
O	6.0065925312	4.2940890695	-0.2962973588
O	3.9629266864	2.8674899162	3.7668574346
C	5.0994273003	3.4075364905	1.732387023
C	5.9050863683	4.3556447487	1.0756792451
C	6.5730814591	5.3859770332	1.7446631361
H	7.2038029611	6.0755951088	1.181900988
C	6.3917235082	5.5207394367	3.1240920711
H	6.9075298242	6.317128246	3.6631336277
C	5.5312761438	4.6607429833	3.8125961901
H	5.3410296725	4.778669365	4.8803056978
C	4.8848069728	3.6444645243	3.1020998856
C	4.1901156868	4.0074320813	-2.2347135975
H	4.9398999649	4.585400395	-2.8007087507
C	3.3984617953	3.1154921398	-3.1900948153
H	4.0529326208	2.5251182942	-3.8428277913
H	2.7471544285	2.4221264987	-2.6386148898
H	2.7624242028	3.7411954036	-3.834921623
C	3.2701421363	4.9871929782	-1.5009133714
H	3.8116600819	5.603987733	-0.7709151021
H	2.8040380327	5.6609737183	-2.2362976296
H	2.4648027292	4.4555694747	-0.9737259753
C	1.4726816605	2.0907411995	3.1657575235
H	1.3893510476	2.1374125516	4.2642733961
C	0.52448131	1.0223349946	2.6225631951
H	0.6479302682	0.0601066124	3.1364954264
H	-0.5177504966	1.346073161	2.7669876043
H	0.6841401637	0.8632830793	1.5461081803
C	1.1441177023	3.4729033308	2.5962321852
H	1.8575815566	4.2407596605	2.9258984131
H	1.137879649	3.457524253	1.4968821786
H	0.1406992049	3.773339269	2.9355247662
C	3.6819531058	0.2238801829	3.9385753158
H	3.458857573	-0.6630206025	3.328831465
C	5.1928155861	0.2600723974	4.1991842032
H	5.7679522183	0.3241713109	3.2658692523
H	5.45875886	1.1149971046	4.8354557953
H	5.4948731428	-0.6594341138	4.7219463529
C	2.8952332603	0.1523759991	5.248260209
H	1.8169685544	0.0175675751	5.0900780845
H	3.2547527221	-0.7039341684	5.8405662207
H	3.0468225795	1.0574420566	5.8549226749
C	6.6031191846	2.2343588665	-1.9024538386
H	6.2492072473	1.212031707	-2.095446022
C	7.7909574586	2.1384675393	-0.9369315161
H	7.505356222	1.688625818	0.02313568

H	8.5713731124	1.5071513862	-1.3869109788
H	8.2214955213	3.1303703651	-0.7454380844
C	7.0096953022	2.9036722713	-3.2149790519
H	6.2057467887	2.9014858093	-3.9627938077
H	7.3248581321	3.9448692382	-3.0509821844
H	7.8686765224	2.3656042803	-3.6463247043
H	3.0323400623	3.0723771143	0.5909471432
Ir	4.1957422123	-1.9485110968	-0.7213968813
Cl	5.6000223071	-0.252227512	0.615665676
P	3.1294833948	-3.0215367468	1.0185947429
P	5.0637485257	-1.6566631393	-2.8455566819
O	2.2994074688	-4.2940890695	0.2962973588
O	4.3430733136	-2.8674899162	-3.7668574346
C	3.2065726997	-3.4075364905	-1.732387023
C	2.4009136317	-4.3556447487	-1.0756792451
C	1.7329185409	-5.3859770332	-1.7446631361

[(^t Bu) ₂ PSCSP(^t Bu)Ir(H) ₄] (5) @PBEPBE/def2TZVP/W06 @ EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq			
Ir	5.7789989937	-0.0000353796	-0.1621981304
H	6.8944380182	1.1616284263	-0.5033554379
H	6.3504419847	0.6449218762	1.2166700408
P	7.4875094786	-1.5428149992	-0.3144580267
C	5.778986328	-0.0000405261	-2.2933597512
C	6.8252284741	-0.5744463008	-3.0488230769
C	6.8291955327	-0.5904374389	-4.4521841649
H	7.6517148438	-1.0629221671	-4.9912768857
C	5.7789675055	-0.0000486456	-5.1501734563
H	5.778960198	-0.0000520021	-6.2411172627
S	8.2567487539	-1.3066350718	-2.2810882936
C	6.9342575832	-3.3711187571	-0.2391765964
C	6.0147967999	-3.6020884678	-1.4501761679
H	6.5681589164	-3.5317967099	-2.3954227104
H	5.1856717097	-2.883732507	-1.4770095968
H	5.5911417812	-4.6156940183	-1.3715193632
C	8.0941367825	-4.3685951283	-0.3215848292
H	8.7116503907	-4.3701390675	0.5857153409
H	8.7350628765	-4.1771706978	-1.193709188
H	7.6761842518	-5.3817799141	-0.4335473483
C	6.1237010882	-3.6048427241	1.0450536387
H	5.7528477157	-4.6422139594	1.0398058298
H	5.2593440828	-2.9314699275	1.0940389328
H	6.7207758841	-3.4683900769	1.9552954928
C	9.0644788425	-1.2504200584	0.7113701298
C	10.3022253903	-1.9636581958	0.143740622
H	10.5136316316	-1.6434241806	-0.8861165276
H	10.2216048126	-3.0543035037	0.1593806817
H	11.1727925264	-1.6845938256	0.7584593575
C	8.8011854965	-1.6943671508	2.1574533885
H	9.636971275	-1.3568028257	2.7904386084
H	8.7351674794	-2.7860167026	2.2524276558
H	7.8771520352	-1.2489410262	2.5531278464
C	9.3529642368	0.2593297419	0.6979673028
H	10.3046318904	0.430456978	1.2258061259
H	8.5643249259	0.8297184207	1.1996680666
H	9.4515396952	0.642079171	-0.3268695519
P	4.0704948116	1.542753126	-0.3144467508
C	4.7327341925	0.5743607595	-3.0488127076
C	4.7287485304	0.5903437651	-4.4521737364
H	3.9062220222	1.0628251849	-4.9912583361
S	3.3012245094	1.3065536176	-2.2810629725
C	4.6237435383	3.3710625545	-0.2391843232
C	5.5432036778	3.6020315827	-1.4501849805
H	4.9898434124	3.5317297736	-2.3954317809
H	6.372334915	2.883682691	-1.4770121608
H	5.9668503704	4.6156414839	-1.3715349716
C	3.4638616008	4.368534063	-0.3216050871
H	2.8463395999	4.3700796952	0.585689227
H	2.8229443416	4.1771029498	-1.1937344062
H	3.8818108364	5.3817200869	-0.4335689427
C	5.4342989686	3.604808037	1.0450423635

H	5.8051532328	4.6421790587	1.0397762091
H	6.2986546989	2.9314349191	1.0940384315
H	4.8372235948	3.4683722222	1.9552860502
C	2.4935366575	1.2503611698	0.7113957035
C	1.2558036986	1.9636649718	0.1438184939
H	1.0443624461	1.6434725548	-0.8860443432
H	1.336466125	3.0543067838	0.1594917549
H	0.3852401369	1.6846133824	0.7585480429
C	2.7568662589	1.6942261344	2.1574980096
H	1.9210810756	1.3566514037	2.7904783614
H	2.8229157453	2.7858686416	2.2525287872
H	3.6808930629	1.2487532512	2.5531358609
C	2.2050079239	-0.2593793304	0.6979215452
H	1.2533424847	-0.430507176	1.2257639642
H	2.9936382199	-0.8298147562	1.1995839435
H	2.1064095353	-0.6420749646	-0.326933185
H	4.6635585244	-1.1616983952	-0.503347077
H	5.2075410391	-0.6450218993	1.2166463176

[(^{tBu} PSCSP ^{tBu})Ir(H) ₂] (6) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq			
Ir	-1.2270049317	-1.3159628516	-0.1407740209
H	0.2506703965	-0.9002695341	-0.0264007886
H	-0.5342511538	-2.8357939127	-0.1441088922
C	-2.1742934765	0.5584831938	-0.1538504577
C	-2.5557935726	1.244171884	1.0320562661
C	-2.5060525195	1.2488325344	-1.3523501983
C	-3.1857285194	2.4977579276	1.0343944761
C	-3.1266721279	2.5061631622	-1.3764518237
C	-3.4634351441	3.1280015964	-0.1760883937
H	-3.4556146897	2.9784674196	1.9761509745
H	-3.3460792113	2.9954575301	-2.3268264123
H	-3.9449109615	4.1071432161	-0.1842383659
S	-2.2885540757	0.5644330664	2.6629606979
S	-2.1972645972	0.5593503912	-2.9726211873
P	-1.067386456	-1.1574596949	-2.4101844044
P	-1.3948958158	-1.2950667803	2.1275337095
C	-1.9744668915	-2.5298763707	-3.356507889
C	-1.1139247748	-3.8000491885	-3.3758085593
C	-3.2285314185	-2.7863384626	-2.5027306209
C	-2.4073730065	-2.1524773378	-4.7776295652
H	-0.2722849736	-3.7150926272	-4.0761727651
H	-0.7233924163	-4.0347566684	-2.3756042577
H	-1.7359233846	-4.6459166631	-3.7098881253
H	-3.8400315313	-1.878516541	-2.4003282231
H	-3.8445668386	-3.564092251	-2.9820962462
H	-2.9469982136	-3.1461949381	-1.5004212994
H	-2.9992967813	-2.9818895861	-5.1977297937
H	-3.0412207444	-1.255340994	-4.7800282987
H	-1.5571090586	-1.9804331852	-5.447620903
C	0.6649329424	-0.8082649188	-3.1025015264
C	1.6338097312	-1.9037877869	-2.6292507485
C	0.6830485763	-0.7008750167	-4.6307167747
C	1.1054702414	0.5362462022	-2.499854834
H	1.6031586918	-2.0196709908	-1.5381560648
H	1.416517527	-2.8803365875	-3.0779267906
H	2.6567558965	-1.6194805037	-2.9236520271
H	-0.054302723	0.028105031	-4.9964578753
H	1.67908978	-0.3574244472	-4.9533354046
H	0.4970399424	-1.6682388284	-5.1153743073
H	2.1409848926	0.7386124772	-2.8159260689
H	0.4680365825	1.3612468419	-2.8430641861
H	1.076009738	0.5196901426	-1.4019895461
C	-2.6797943354	-2.5530926253	2.7416138829
C	-3.7799613537	-2.4628692105	1.6683899405
C	-2.0767615616	-3.9639888046	2.7294670811
C	-3.2933002595	-2.2437648049	4.1102287078
H	-4.2043373274	-1.4513229867	1.6042363175
H	-3.3859053139	-2.7457583955	0.6769425065
H	-4.5925770678	-3.1651460801	1.9151948986
H	-1.3830824861	-4.1185517384	3.5667291631

H	-2.8898351973	-4.6999676442	2.8367622484
H	-1.5479519942	-4.1681313766	1.7878963679
H	-4.106691463	-2.9620164811	4.3037600956
H	-2.5685441867	-2.3384631098	4.9274680176
H	-3.7221519407	-1.2330397218	4.1384157081
C	0.2075580809	-1.3062005393	3.1387099947
C	-0.0482284946	-1.2617404696	4.6492338868
C	1.0319426662	-2.5493228871	2.7678885765
C	0.9959783733	-0.0538294676	2.7212321084
H	-0.6981245645	-0.4210220368	4.9317022969
H	-0.4967065977	-2.1935246096	5.0172194235
H	0.9126713267	-1.129518731	5.1719127985
H	1.1680639144	-2.6252713299	1.6812599113
H	2.0223674573	-2.4686733694	3.2435911258
H	0.5694672618	-3.4798901316	3.1175295141
H	1.9630299438	-0.0581695044	3.2484071047
H	1.1958597757	-0.0438125183	1.6410275088
H	0.4603004145	0.868892625	2.9774623365

cis-[(^tBu)PSCSP(^tBu)Ir(H)₂(H₂)] @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq			
C	-1.3702114387	-1.3377027796	0.5057734577
C	-0.0127665884	-1.3221840801	0.1480739787
C	0.7313184702	-0.1304751543	-0.0150041871
C	-0.0163415253	1.0594865815	0.1443775031
C	-1.3738186029	1.0720648737	0.5020588756
C	-2.0455888538	-0.1335429296	0.688246659
H	-1.8927591396	-2.2863602202	0.6385296155
H	-1.8991860369	2.0195660527	0.6318992078
H	-3.09819102	-0.1346824578	0.9751894569
S	0.6813653275	2.6708159063	-0.1849564389
S	0.689700149	-2.9324622732	-0.1761873499
Ir	2.8192518754	-0.128035818	-0.4520661763
H	4.478016605	-0.1258011759	-0.575317453
H	3.1064699623	-0.1255890288	1.1200572659
P	2.7452670809	2.157368664	-0.1993130681
P	2.752063555	-2.4129120735	-0.1930906145
C	3.3783202213	2.7631830867	1.500764112
C	3.3877523723	-3.0124269186	1.5082295565
C	3.3909134732	-3.5404959925	-1.5910076105
C	3.3814223254	3.2831996749	-1.599847653
C	2.4514793779	-2.4196327624	2.5745726837
H	2.854648151	-2.6751717464	3.5670934282
H	2.383156378	-1.3272047787	2.5030749271
H	1.4378591062	-2.8330177099	2.4948239587
C	4.8103265035	-2.4801334816	1.7405489947
H	4.8457743464	-1.3879753897	1.6468577175
H	5.1255295917	-2.7544559826	2.7600028081
H	5.5391842774	-2.9044898734	1.0393661731
C	3.3634912514	-4.5374350542	1.6597806546
H	4.1090976551	-5.0349479094	1.0269573486
H	3.6027372901	-4.7886962223	2.7053623991
H	2.3694868088	-4.95168767	1.4395325808
C	2.784945745	-4.9525170678	-1.5716319684
H	3.1742413067	-5.5083453942	-2.4397418441
H	3.0397459121	-5.5216071369	-0.6727932115
H	1.6905830396	-4.9200055268	-1.665620187
C	4.923271201	-3.6059242597	-1.5216065626
H	5.3006911652	-4.0816782471	-2.4407606462
H	5.3640156331	-2.6009680606	-1.4532474212
H	5.2769704344	-4.2043378381	-0.6722239476
C	2.98739838	-2.8779853544	-2.9178070889
H	1.9102938191	-2.6626540211	-2.9549942109
H	3.5419573334	-1.9477739824	-3.0876503389
H	3.2265058357	-3.5707336347	-3.7397994023
C	4.802273153	2.235498599	1.7351746532
H	5.1163793553	2.5137600723	2.7538966661
H	4.8407771321	1.143167176	1.6447667482
H	5.5302189598	2.6597006031	1.0329412986
C	2.4431144525	2.1705338926	2.5681007296
H	2.3776909088	1.0777512816	2.4992609967

H	2.8451143165	2.4295283869	3.5601980938
H	1.4284527839	2.5810611	2.4868088814
C	3.3497839842	4.2884998289	1.6483830736
H	3.5878717663	4.543067547	2.6934296705
H	4.0943004531	4.786441039	1.0146162695
H	2.3547509179	4.6994751461	1.4266336307
C	4.9135390457	3.3534944674	-1.529785646
H	5.3572746469	2.3500616428	-1.4584994474
H	5.2900098736	3.8279452834	-2.4500011039
H	5.2649553309	3.9552361445	-0.6818065268
C	2.7711218907	4.6933888724	-1.5845484304
H	3.0238537026	5.2656817211	-0.6871699261
H	3.1590309778	5.2480322858	-2.4540345255
H	1.6768960958	4.657311006	-1.6788808875
C	2.980716099	2.615885739	-2.9250961604
H	3.5382570438	1.6869443599	-3.0921288346
H	1.9043087231	2.3970986489	-2.9623160653
H	3.218172807	3.307141377	-3.7488246005
H	2.1381524627	-0.1309122337	-2.0571244449
H	3.0510160023	-0.12991362	-2.1648583546

[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(H)(MeCN)₂][OTf (7) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt=Tight Freq

Ir	0.0080877657	-0.3454540517	-0.014173545
H	0.1117986406	-0.5042240851	-1.5884641536
P	-2.2738866409	-0.0745425383	-0.3567064097
P	2.3333248436	-0.2545919129	-0.1768248368
S	2.6889861713	1.5144516533	-1.2630097118
S	-2.6490529975	1.8434767257	0.4288161452
N	-0.1457313054	-2.3968492269	0.2157176515
N	-0.1612901204	-0.0098393089	2.0710717315
C	0.0631816158	1.6933314983	-0.3008887767
C	1.2141450478	2.380505644	-0.761383959
C	1.2694267712	3.7758620954	-0.8850514891
H	2.1909919179	4.2556779428	-1.2167791652
C	0.1475670939	4.5430767596	-0.5856042082
H	0.1831414238	5.6281252698	-0.6859899007
C	-1.0261136802	3.9162425532	-0.1768284452
H	-1.924969438	4.5027192536	0.0175918521
C	-1.0569996922	2.5221118356	-0.0390141438
C	3.188916489	-1.5373507558	-1.2130366834
C	2.5032161286	-1.7290935379	-2.5663524691
H	3.1117677908	-2.3972635058	-3.1930244047
H	2.3787971221	-0.7779667955	-3.0998945935
H	1.5109871192	-2.1851337534	-2.4439843709
C	3.3134653202	-2.8619868839	-0.4507064247
H	2.3233043468	-3.300610772	-0.2711822168
H	3.8203656911	-2.7558073969	0.5171247401
H	3.8928091644	-3.5767110057	-1.0529180697
H	4.1984399797	-1.1264853047	-1.3843225317
C	3.3797391188	-0.0718045024	1.360076825
H	3.0880906945	-0.9348606885	1.9849723981
C	3.0132638476	1.2268958363	2.0875763982
H	1.9325525818	1.3504836018	2.2156007793
H	3.3819550528	2.094372923	1.5235333388
H	3.4910021557	1.2396496103	3.0781308822
C	4.8836428809	-0.110372005	1.0775189384
H	5.4349539851	0.0642315697	2.0132123366
H	5.1653956336	0.6904547299	0.3775386466
H	5.2256604782	-1.0680785095	0.6665150136
C	-2.8117554071	-0.0634002484	-2.1356401978
C	-2.6156277651	-1.4557883898	-2.7465149491
H	-3.2024122011	-2.2323747396	-2.2363270916
H	-1.5548562754	-1.7460692723	-2.7224970161
H	-2.9339436027	-1.4406505044	-3.7988462371
H	-3.8860394716	0.1797898465	-2.1048419147
C	-2.0939691013	1.0173943494	-2.9445723603
H	-2.4763906957	1.007109233	-3.9755114321
H	-1.0109094942	0.8373493307	-2.9804113078
H	-2.2612640126	2.019060986	-2.5294148532

C	-3.5213300279	-1.1557772917	0.5018922531
C	-3.181179317	-1.3594795376	1.979462642
H	-3.2422312191	-0.4085807206	2.5275116361
H	-2.174422869	-1.7720983314	2.1165948469
H	-3.9063745308	-2.0529757673	2.4295881509
C	-4.9612995014	-0.661639112	0.3237819312
H	-5.2643294595	-0.5987080991	-0.7285528764
H	-5.1004057019	0.329033325	0.7805568666
H	-5.6508055847	-1.356290491	0.8255131729
C	-0.3015393056	-3.5447431728	0.3054334414
C	-0.4810684616	-4.9773916702	0.4047379474
H	-1.1016886869	-5.2259863272	1.2773457934
H	0.4934588118	-5.4752512327	0.512889453
H	-0.9731849838	-5.3619903399	-0.5000965429
C	-0.3386780234	0.3415548759	3.1618041782
C	-0.5704105374	0.807553906	4.5106219826
H	0.3444914005	1.2616796503	4.9171022547
H	-0.8715233495	-0.0270330102	5.159005349
H	-1.3696436012	1.5627197455	4.5073202119
H	-3.4073330229	-2.1230659517	-0.0187775001

[[ⁱPr₃PCSPⁱPr]Ir(H)(MeCN)₂OTf]₂ (8) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt=Tight Freq

P	10.7522515136	18.2067501769	14.2263200083
P	7.6692103352	16.8231893645	11.0024712866
N	8.0121905302	19.1924826962	13.0597322187
N	10.1593022699	19.0324882339	10.9826936957
C	10.8001841873	16.3439393937	11.9616591331
S	11.7145593253	16.3760364925	14.6148628104
C	12.0898605372	19.4850846877	14.046772673
C	9.9212356128	18.5921261425	15.8456735671
S	7.5420140814	14.7475918206	10.5192037535
C	5.9644862368	17.1339230032	11.7101423518
C	7.7016884344	17.6199499825	9.3020902651
C	7.3185490419	20.0336365238	13.4616106817
C	10.6441555769	19.6692841447	10.1417597539
C	11.6985410654	15.8148602338	12.9235065955
C	10.9968142267	15.8832514	10.648154453
H	12.628057141	19.486301069	15.0080884202
C	13.0780348678	19.0925312848	12.9468100552
C	11.4596141913	20.8633531276	13.8161721739
H	9.4866299418	19.5937658473	15.6807088515
C	8.7901704014	17.6075999081	16.1529685018
C	10.9187444187	18.6686904829	17.0078989284
C	8.6535222816	13.7988858	11.5251820002
H	5.9450781242	18.2272676949	11.8477103882
C	5.8260404576	16.459158355	13.0765168398
C	4.80866357	16.7265315028	10.7931528909
H	8.7880240585	17.6642497834	9.1147824383
C	7.0655355319	16.8601382811	8.1363883031
C	7.1804854969	19.0595912568	9.4057616277
C	6.4469143027	21.072931275	13.9655919246
C	11.2620641816	20.4630727399	9.1022072693
C	12.6363320031	14.8241512979	12.6184153252
H	10.3699918602	16.2742258699	9.8445228144
C	11.8973691379	14.8693441606	10.325392453
H	12.5840522751	18.9987262662	11.9716945601
H	13.5655019215	18.13472854	13.1689269307
H	13.859841819	19.861904454	12.8671042972
H	12.251395598	21.6159050346	13.689231818
H	10.8361487096	21.1849591404	14.6621168474
H	10.8377662513	20.8695130063	12.909494555
H	9.1731059574	16.5796618661	16.2283749466
H	8.0106036293	17.6214918474	15.3824371635
H	8.3302797057	17.8700238288	17.1166634064
H	10.378139551	18.9026579539	17.9361827596
H	11.6822416186	19.4438013408	16.8682435836
H	11.4282068645	17.7053749672	17.1580933717
C	9.4481870855	12.8661943978	10.8504507641
C	8.711993286	13.866208924	12.9175391076

H	4.8557294185	16.7242745107	13.5209073106
H	6.6196785681	16.7567785952	13.7732505686
H	5.8501215177	15.3647354663	12.9682770424
H	4.8607162345	15.6592235552	10.5367548791
H	4.7766975928	17.307290152	9.8644799285
H	3.856771312	16.8925654912	11.3189724658
H	5.9776212851	16.7672702225	8.2366797722
H	7.4864629404	15.8534674985	8.0271500793
H	7.2644380239	17.4105649531	7.2044386928
H	7.4297717026	19.6056748405	8.4837083235
H	7.6196655501	19.6049957721	10.2520391412
H	6.0872608898	19.0838176726	9.5088265722
H	5.5819842118	21.2002688655	13.2988300408
H	6.9868497877	22.0286594197	14.0265627859
H	6.0815394667	20.8080506926	14.9682053545
H	11.9714476281	21.1783823314	9.5425612832
H	10.4978537809	21.0208697235	8.5426861551
H	11.8067087104	19.8105683062	8.4050384248
C	12.6909835999	14.2998507831	11.3276834861
H	13.302554672	14.4531139686	13.3937388656
H	11.9494692957	14.4873389669	9.3050639288
C	10.3532095281	12.0824119319	11.5615575086
H	9.3883375839	12.7858944381	9.764460731
C	9.657808668	13.0967453088	13.6040724802
H	8.4043778371	14.524292536	13.4668635282
S	13.7692258422	12.9778045043	10.8382955782
C	10.553316908	12.2140822921	12.9453532557
H	10.979474657	11.3934291817	10.9965932042
S	9.6616219794	13.2894429464	15.3758210664
P	13.7301909326	11.4124055975	12.2923305108
P	10.6263979532	11.4613924708	15.7723378613
C	14.060535388	9.9956472845	11.1128549325
C	15.3936058255	11.6243973007	13.1390557989
N	13.3451301936	10.0362710694	15.0846762521
N	11.1754730221	9.3433068978	13.1873656738
C	11.479893246	11.782961895	17.3936165554
C	9.2897492688	10.2298539088	16.164269972
H	14.9319836148	10.3204070488	10.5214228593
C	12.9064254074	9.7404343164	10.1432870426
C	14.4389328732	8.7353610916	11.8995537451
H	15.4392046453	10.7602173417	13.8211236022
C	16.5846540159	11.5712212705	12.178947774
C	15.4422260045	12.9047909844	13.9732800974
C	14.0273829027	9.4003794447	15.7775791688
C	10.6565869663	8.4015014594	12.7498891965
H	11.8862193971	10.7946800331	17.671785426
C	12.6410308153	12.768597498	17.2422105186
C	10.5025103017	12.2424917714	18.4824335423
H	8.767456407	10.6350711884	17.0457198717
C	8.2810075962	10.1324245269	15.0179899032
C	9.9171238591	8.8785809229	16.5256664077
H	13.1950044188	8.9468288123	9.4384671344
H	12.6636254034	10.6363084927	9.5578285485
H	12.000919981	9.4122358062	10.6689083808
H	13.6237540532	8.4207678532	12.56540768
H	15.3429988633	8.8750255206	12.5068530546
H	14.6392277836	7.913150273	11.1970944259
H	16.5077099025	12.3539676853	11.4108014979
H	16.6950063224	10.6008086314	11.679517619
H	17.5102967534	11.7550108689	12.7437149188
H	16.3795351924	12.9335870261	14.5473718293
H	14.6063416173	12.9768381441	14.6811282738
H	15.4300430395	13.7901138191	13.3210199722
C	14.8847727989	8.61454218	16.6385961469
C	10.0014775129	7.2373781723	12.1955155286
H	12.289030354	13.7359958035	16.8555656458
H	13.4134877958	12.3918350628	16.561888189
H	13.1008337425	12.943715846	18.2255582354
H	11.0522772382	12.3979780804	19.4216997157
H	9.7082029077	11.5132287551	18.683782695
H	10.032293621	13.2001338149	18.2144824845
H	8.7573776795	9.8150133836	14.0821728907
H	7.7913190323	11.096912913	14.8331928886
H	7.5029806205	9.399926899	15.2779965834
H	9.1235185674	8.1444196558	16.7271774513

H	10.543736667	8.9368502786	17.4265404194
H	10.5346428106	8.4925908091	15.702401036
H	15.6012173437	8.037080146	16.0368636877
H	14.2854254931	7.9141972474	17.2378140796
H	15.4450633074	9.2717895781	17.3189761462
H	8.9103693782	7.3677478142	12.2330947216
H	10.2706108736	6.3385689345	12.7679797471
H	10.3048673847	7.0945838593	11.148285232
Ir	11.9972883991	11.143945355	13.9381504543
H	12.5568742615	12.5357478839	14.4444237203
Ir	9.3611984347	17.7278449688	12.4426341632
H	8.8077082307	16.6681922653	13.4812606823

SiMe₃C=CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	0.00000	0.00000	-1.53706
C	0.00000	0.00000	-2.75651
H	0.00000	0.00000	-3.82957
Si	-0.00000	0.00000	0.31104
C	0.00000	1.78695	0.89342
H	0.00000	1.83095	1.99302
H	0.88998	2.31961	0.52930
H	-0.88998	2.31961	0.52930
C	1.54754	-0.89347	0.89342
H	1.58565	-0.91548	1.99302
H	1.56385	-1.93055	0.52930
H	2.45383	-0.38906	0.52930
C	-1.54754	-0.89347	0.89342
H	-1.56385	-1.93055	0.52930
H	-1.58565	-0.91548	1.99302
H	-2.45383	-0.38906	0.52930

HO(CH₂)₂-C=CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	-2.58339	-0.26044	-0.00027
C	-1.44813	0.16487	0.00020
H	-3.59032	-0.62560	0.00060
C	-0.07395	0.64260	-0.00000
C	0.93932	-0.50433	0.00003
H	0.10612	1.27543	0.88460
H	0.10592	1.27522	-0.88480
H	0.78277	-1.13367	0.89431
H	0.78273	-1.13376	-0.89418
O	2.23948	0.08940	-0.00003
H	2.89381	-0.62905	-0.00003

H₃C-(CH₂)₃-C=CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	3.87744	-0.44873	-0.00028
C	2.79503	0.09865	-0.00032
H	4.83578	-0.92684	-0.00133
C	1.47994	0.72369	0.00004
C	0.32229	-0.29128	0.00040
H	1.39072	1.38189	-0.88145
H	1.39123	1.38196	0.88154
C	-1.04590	0.38755	0.00069
H	0.41850	-0.94408	0.88285
H	0.41802	-0.94420	-0.88201

C	-2.21071	-0.60291	0.00045
H	-1.12841	1.04744	-0.88139
H	-1.12831	1.04684	0.88321
H	-2.12451	-1.26176	-0.88036
H	-2.12578	-1.26072	0.88216
C	-3.57680	0.08135	-0.00090
H	-3.69891	0.72004	-0.88912
H	-4.39609	-0.65174	-0.00087
H	-3.70004	0.72134	0.88622

H₃C-(CH₂)₂-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	-1.50036	0.16613	-0.00026
C	-2.64194	-0.24368	0.00051
H	-3.65200	-0.59970	-0.00140
C	-0.11769	0.62304	-0.00004
C	0.90635	-0.52766	-0.00006
H	0.05316	1.26495	0.88161
H	0.05335	1.26517	-0.88148
C	2.34336	-0.01312	0.00005
H	0.72738	-1.16189	0.88178
H	0.72746	-1.16177	-0.88200
H	3.06213	-0.84433	0.00004
H	2.54515	0.60468	-0.88826
H	2.54505	0.60456	0.88847

Cy-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	-2.13261	-0.00001	0.10098
C	-3.31450	0.00001	-0.17412
H	-4.35914	0.00001	-0.41024
C	-0.70574	-0.00000	0.39925
C	-0.01233	-1.27014	-0.14266
C	-0.01233	1.27014	-0.14267
H	-0.59005	0.00000	1.50029
C	1.48392	-1.26350	0.17890
H	-0.16177	-1.30816	-1.23490
H	-0.49963	-2.16236	0.27750
C	1.48391	1.26351	0.17891
H	-0.16175	1.30813	-1.23491
H	-0.49965	2.16236	0.27747
C	2.16874	0.00001	-0.34995
H	1.95827	-2.16326	-0.24251
H	1.62001	-1.32012	1.27353
H	1.95826	2.16328	-0.24248
H	1.61998	1.32011	1.27354
H	3.23507	0.00001	-0.07563
H	2.12608	0.00002	-1.45351

4-CF₃-C₆H₆-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	-3.56491	-0.00028	0.00917
C	-4.77946	-0.00064	0.02076
H	-5.85081	-0.00098	0.02973
C	-2.14164	0.00012	-0.00352
C	-1.42696	1.21461	-0.01139
C	-1.42630	-1.21410	-0.01138

C	-0.03672	1.21315	-0.02559
H	-1.97509	2.15654	-0.00836
C	-0.03618	-1.21186	-0.02562
H	-1.97399	-2.15629	-0.00835
C	0.66146	0.00088	-0.03521
H	0.50890	2.15655	-0.03622
H	0.50996	-2.15500	-0.03637
C	2.16570	0.00019	-0.00100
F	2.69671	1.10033	-0.59800
F	2.69553	-1.08822	-0.62065
F	2.64011	-0.01357	1.28114

4-OMe-C6H6-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq
 scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	2.95002	-0.17017	0.00000
C	4.15964	-0.29597	-0.00002
H	5.22585	-0.40819	-0.00003
C	1.53530	-0.02004	0.00001
C	0.94329	1.26280	0.00001
C	0.68880	-1.14327	0.00001
C	-0.43426	1.40933	0.00000
H	1.58415	2.14528	0.00001
C	-0.69759	-1.00398	0.00001
H	1.12909	-2.14121	0.00001
C	-1.26874	0.27787	0.00000
H	-0.89256	2.39928	-0.00000
H	-1.32222	-1.89605	0.00001
O	-2.60591	0.52597	-0.00000
C	-3.48876	-0.59809	-0.00001
H	-3.35049	-1.21848	0.90055
H	-4.50235	-0.18070	-0.00005
H	-3.35044	-1.21851	-0.90055

4-Me-C6H6-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq
 scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	-1.00217	1.20239	-0.01025
C	0.38924	1.21060	-0.00360
C	1.11003	0.00006	0.00104
C	0.38912	-1.21050	-0.00360
C	-1.00220	-1.20223	-0.01026
C	-1.72551	0.00014	-0.01047
H	-1.54233	2.15185	-0.01803
H	0.93485	2.15483	-0.00594
H	0.93472	-2.15475	-0.00593
H	-1.54239	-2.15168	-0.01805
C	2.53379	-0.00003	0.00473
C	3.74937	-0.00015	0.00838
H	4.82038	-0.00024	0.01167
C	-3.22910	-0.00009	0.01467
H	-3.63891	-0.88637	-0.48868
H	-3.60290	-0.01115	1.05136
H	-3.63891	0.89637	-0.47015

Ph-C6H6-C≡CH @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=toluene)

C	0.00000	1.21483	-0.11941
C	-0.00000	1.20941	-1.51248
C	-0.00000	0.00000	-2.21313

C	-0.00000	-1.20941	-1.51248
C	-0.00000	-1.21483	-0.11941
C	0.00000	0.00000	0.59554
H	-0.00000	2.15581	0.43123
H	-0.00000	2.15572	-2.05538
H	-0.00000	-0.00000	-3.30406
H	-0.00000	-2.15572	-2.05538
H	-0.00000	-2.15581	0.43123
C	0.00000	0.00000	2.02015
C	0.00000	0.00000	3.23552
H	0.00000	0.00000	4.30664

[(ⁱPr)₃PSCSP(ⁱPr)Ir(C(H)=C(H)-SiMe₃)(Cl)] (10-SiMe₃) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ
Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm solvent=Toluene)

Ir	-0.6121171338	0.0143842565	-0.3384658598
P	-0.7157067132	2.3201356469	-0.2663314029
P	-0.8195743349	-2.2839531628	-0.2342756987
Cl	-1.4994226668	0.0207761742	-2.6265748297
C	-0.4106765533	0.0233892936	1.6811835567
C	1.3798463818	-0.0374860852	-0.4857628337
S	-0.2175053017	2.8425857957	1.710099139
C	-2.4534465036	2.942636595	-0.5283038936
C	0.3371681236	3.4734396719	-1.2795160352
S	-0.3744369563	-2.8018182664	1.7559811583
C	0.1928889643	-3.4952633925	-1.2201337234
C	-2.5813278931	-2.8269433509	-0.5141776214
C	-0.387867781	-1.1652849588	2.4673248722
C	-0.3213013079	1.2213880391	2.4485599354
H	1.6011303857	-0.0722569076	-1.5657664327
C	2.3716368817	-0.0353779585	0.4123385691
H	-2.657642099	2.6634760393	-1.5765900829
C	-2.5941123817	4.4537705195	-0.3442429206
C	-3.4191430028	2.1785438861	0.3791152794
H	0.1138045013	4.4707203107	-0.8622248404
C	-0.0861082751	3.4331260606	-2.7523080013
C	1.8338330593	3.2096130737	-1.1192150869
H	-0.1109471776	-4.4789806829	-0.8223365762
C	1.6974169605	-3.3346905344	-1.0055565185
C	-0.1765394252	-3.4129780661	-2.7054635254
H	-2.76546662	-2.5224099874	-1.5593747398
C	-2.7943813451	-4.3320087141	-0.3520576665
C	-3.517121846	-2.032819337	0.399698356
C	-0.3258664842	-1.162931522	3.8682045839
C	-0.2584828629	1.2380030158	3.8491947003
H	2.1347920627	-0.000099193	1.4808165846
H	-3.6464190985	4.7430170963	-0.4850704695
H	-1.9946606105	5.028305071	-1.0623006455
H	-2.2999130078	4.7527634957	0.6732703473
H	-3.1562257117	2.3084557828	1.4390535793
H	-3.4262960417	1.1034975735	0.1551135825
H	-4.4418555465	2.5562311128	0.2318162312
H	0.564778224	4.1043669248	-3.3322670187
H	-1.1236653095	3.7583544886	-2.903434282
H	0.0077846605	2.4177206872	-3.1617399276
H	2.1222725753	2.2700810191	-1.6053948097
H	2.1314895117	3.1468410563	-0.0650097344
H	2.3951780166	4.0281487808	-1.5947237189
H	2.2188581713	-4.182410135	-1.4753303623
H	1.9614287359	-3.3083378484	0.0592242477
H	2.0653211505	-2.4099802708	-1.4652630786
H	0.0126964898	-2.4061981257	-3.1027950986
H	-1.232031044	-3.6500096473	-2.8929411813
H	0.4361132612	-4.1317805325	-3.269842329
H	-2.5145631586	-4.6608551131	0.6604440095
H	-2.2251242447	-4.9241761614	-1.0802277744
H	-3.8597535196	-4.5677413279	-0.4945892955
H	-4.5597057568	-2.3265309922	0.2081983901
H	-3.4375566714	-0.9512020278	0.2280980366
H	-3.2940949285	-2.2271842118	1.4588547318

H	-0.326181944	-2.1093787894	4.4115507242
C	-0.2602543202	0.0421168111	4.5614298802
H	-0.2061421036	2.1915095912	4.3774356844
H	-0.2138350817	0.0494190967	5.6510261073
Si	4.176553446	-0.0910129233	-0.0696179959
C	4.970999251	-1.6316730904	0.6797497577
H	4.5131746777	-2.5457677421	0.2745744814
H	6.0503853569	-1.6657117442	0.4672832306
H	4.8398753047	-1.6464341694	1.7720124125
C	5.0489911702	1.4371820748	0.6160022179
H	6.1290216131	1.4051355522	0.4063404413
H	4.6410166242	2.3556912441	0.1695895078
H	4.9173870306	1.5063759826	1.7060878358
C	4.3683882737	-0.1336414342	-1.9462212852
H	3.8884353301	-1.0199860861	-2.3863801123
H	3.933114059	0.7583356453	-2.4204117084
H	5.4352992498	-0.1658387329	-2.2140907744

[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(HO(CH₂)₂-C(H)=C(H))(Cl)] @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=Ultra-Fine Opt Freq scrf=(pcm solvent=Toluene)

Ir	-0.6239913497	0.0617006244	-0.3128010664
P	-0.7840944074	2.3643630615	-0.2756987845
P	-0.7436970046	-2.2410535944	-0.1825577923
Cl	-1.4509350848	0.0037524218	-2.6175047649
C	-0.4641230153	0.1011862194	1.7088118835
C	1.3710818583	0.0833674358	-0.4148407176
S	-0.3541868962	2.9246173618	1.7072248086
C	-2.5318821086	2.9367272756	-0.5865697348
C	0.2643208903	3.5296939204	-1.2792099939
S	-0.2949591969	-2.7181519366	1.8175403049
C	0.3191997724	-3.4249324114	-1.147451306
C	-2.485465993	-2.8410176083	-0.463770427
C	-0.4120659677	-1.0772178497	2.5094273499
C	-0.4413822784	1.3110026322	2.4634788641
H	1.6571632961	-0.0217364946	-1.4746691101
C	2.3267947701	0.2204560403	0.5101762022
H	-2.7118151915	2.6153611792	-1.6273361423
C	-2.71547185	4.4488209455	-0.4571585718
C	-3.4945133358	2.1820865256	0.3329647509
H	-0.010732606	4.5270071393	-0.8941384509
C	-0.1111344133	3.4382077696	-2.7628340745
C	1.7654801123	3.3316287052	-1.0683013313
H	0.0421042797	-4.4164400342	-0.7490889863
C	1.8151272289	-3.2141381612	-0.9147327719
C	-0.0355893262	-3.3614198984	-2.6373505982
H	-2.6866679279	-2.5192558215	-1.5007854109
C	-2.6520396821	-4.3544328023	-0.3328003621
C	-3.4353276807	-2.0958664441	0.4764831502
C	-0.399434786	-1.0567062699	3.9115901006
C	-0.4291114766	1.3451163724	3.8651927105
H	2.0690429485	0.3309394754	1.5662531019
H	-3.7727817045	4.7044564761	-0.6235900469
H	-2.1202341531	5.0146441179	-1.18542284
H	-2.4461629568	4.7906336265	0.5538063592
H	-3.2699054579	2.3819700541	1.3907188453
H	-3.4508506827	1.0966031693	0.1736068778
H	-4.5265996805	2.506695054	0.1342538751
H	0.5243416031	4.1280519647	-3.3379546106
H	-1.1583166331	3.7077981596	-2.9527935377
H	0.0448783447	2.4201846627	-3.1455448399
H	2.1091008981	2.394353708	-1.521880575
H	2.0335443199	3.3080572861	-0.0044097512
H	2.3041094491	4.1635494923	-1.5466961467
H	2.3705536957	-4.0398679545	-1.3846692249
H	2.0638388987	-3.1895453873	0.1539027343
H	2.1582124739	-2.2733899975	-1.3617780084
H	0.1319619526	-2.3528060717	-3.0391849701
H	-1.0830120985	-3.6252110073	-2.8342394004
H	0.6006310397	-4.0685462914	-3.1902886155
H	-2.3504099096	-4.6966500393	0.6689710791

H	-2.0738922671	-4.9128340525	-1.0803669025
H	-3.7115790095	-4.6191096996	-0.4683168632
H	-4.4759719057	-2.3694870908	0.2490590761
H	-3.342140763	-1.0059851267	0.3771103261
H	-3.2308186418	-2.3546343026	1.5253684476
H	-0.3785689483	-1.9962698521	4.4663344745
C	-0.4096818483	0.157726302	4.59143777
H	-0.430691647	2.3055905559	4.3832537656
H	-0.4032715217	0.1788643722	5.6818418339
C	3.7904352203	0.2510460532	0.1686501663
C	4.5700893007	-0.8397070632	0.8928194769
H	4.2275532514	1.2253477856	0.4548180748
H	3.9355916445	0.1406057167	-0.9182252479
H	4.3962821747	-0.7561947607	1.9824742189
H	4.2066252755	-1.8326227136	0.5701829953
O	5.9622945919	-0.6792001438	0.5841740269
H	6.4480765968	-1.3838602705	1.0444230679

[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(H₃C-(CH₂)₃-C(H)=C(H))(Cl)] @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=Ultra-Fine Opt Freq scrf=(pcm,solvent=Toluene)

Ir	-0.6363852214	-0.1065749309	-0.2740667873
P	-0.5046150435	2.1913838693	-0.0742843443
P	-1.024433284	-2.3798079272	-0.3202712015
Cl	-1.4209416249	0.099990664	-2.5876766719
C	-0.5429049632	-0.2228827005	1.7479881566
C	1.3520177502	-0.3303242164	-0.3146762323
S	-0.0863705974	2.5588649012	1.9550566491
C	-2.1531495147	2.9990846129	-0.4002993359
C	0.7223015841	3.2726384611	-0.9625432447
S	-0.7359874034	-3.0411995579	1.6573701798
C	-0.0537611711	-3.6099357071	-1.3250058545
C	-2.8042730801	-2.7627214783	-0.7208025335
C	-0.6732603638	-1.450050248	2.4625696356
C	-0.394418402	0.9191873307	2.5881293538
H	1.6806527834	-0.2297313707	-1.3629076007
C	2.259481453	-0.5749486923	0.6356524857
H	-2.3426374882	2.7435603533	-1.4575963879
C	-2.1517201666	4.5155042105	-0.2105185688
C	-3.2250831239	2.3330251149	0.4649879018
H	0.5328350875	4.2798973931	-0.5530091716
C	0.428566012	3.2750358907	-2.466984523
C	2.1766206343	2.9037436463	-0.6708312314
H	-0.4553403528	-4.5865174083	-1.0032943938
C	1.4466828993	-3.5893207537	-1.03272686
C	-0.3379986263	-3.4141755715	-2.8187103773
H	-2.9069586748	-2.3797343062	-1.7512454483
C	-3.1463225955	-4.2512509295	-0.6681559648
C	-3.7193953042	-1.9491174651	0.1965546975
C	-0.7102280587	-1.5269152948	3.8621289679
C	-0.4290352313	0.8555479139	3.9885945403
H	1.95820096	-0.6779526997	1.6812004319
H	-3.1668937703	4.9063305834	-0.3771595777
H	-1.4807080027	5.0316122021	-0.9094021651
H	-1.858324902	4.7818403801	0.8164502312
H	-3.0284176655	2.5018614454	1.5335735913
H	-3.2727049089	1.2486259862	0.298138716
H	-4.2120577464	2.7547708379	0.2246686111
H	1.16174017	3.9172413616	-2.9774661475
H	-0.5742232038	3.6558777147	-2.701214426
H	0.5023403634	2.261303076	-2.8841929498
H	2.4428938153	1.94291111	-1.1271414412
H	2.3720020368	2.8292037635	0.4064960011
H	2.8337677786	3.6792836791	-1.0928356406
H	1.9161011962	-4.4546083832	-1.5249424166
H	1.6577360635	-3.6422232829	0.0429617759
H	1.9138849556	-2.6765630921	-1.4209198235
H	-0.0521749255	-2.4045236421	-3.1443747196
H	-1.3970217945	-3.55636305	-3.0709033274
H	0.2474065255	-4.1455200274	-3.3957996382
H	-2.9481724943	-4.6638832532	0.3328432339

H	-2.5878956453	-4.842827989	-1.4051780223
H	-4.2180020859	-4.3883817805	-0.8773511769
H	-4.7706891657	-2.1304686012	-0.0713474932
H	-3.5320482079	-0.8706038459	0.1088457535
H	-3.5779121371	-2.2345340486	1.2490218231
H	-0.8303604953	-2.4967766321	4.3478288266
C	-0.5888322496	-0.370568266	4.6275158643
H	-0.3270889191	1.7706749137	4.5743462765
H	-0.6196385787	-0.4247385363	5.7163673071
C	3.7280616632	-0.7210930433	0.3505810999
C	4.5927342886	0.2619555024	1.1519430741
H	3.9156582715	-0.5878277321	-0.7289811621
H	4.0508691185	-1.751293371	0.5958426525
C	6.0916150218	0.0840212042	0.9153686991
H	4.3726675701	0.1404426113	2.2268987736
H	4.2972928249	1.2932773375	0.896060196
C	6.9541594461	1.0610656324	1.7151693827
H	6.3094163777	0.2036363996	-0.1612362265
H	6.3818258195	-0.9511750124	1.1700791252
H	6.6615392713	2.0938428776	1.458928535
H	6.7331009205	0.941022295	2.7896432728
C	8.4518208785	0.8766419848	1.4750056694
H	8.7033625323	1.0226339126	0.4131779351
H	9.0480137038	1.5908334292	2.0612723895
H	8.7751962233	-0.1379663648	1.7542980511

[^{iPr}PSCSP^{iPr}Ir(H₃C(CH₂)₂-C(H)=C(H))(Cl)] @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=Ultra-Fine Opt Freq scrf=(pcm, solvent=Toluene)

Ir	-0.6255918698	0.0650181734	-0.3010174953
P	-0.7801629766	2.3650494616	-0.2658367628
P	-0.7564143739	-2.2385611826	-0.170438924
Cl	-1.4250362473	0.0032650526	-2.6226139177
C	-0.4718000002	0.1135169885	1.7207717701
C	1.3698536605	0.0840697733	-0.4181220373
S	-0.2728288989	2.931090838	1.6970098907
C	-2.5407033567	2.9313499698	-0.5108029826
C	0.22933212	3.5298812095	-1.3084985371
S	-0.4342552617	-2.7108868936	1.8553387088
C	0.361744309	-3.4289914973	-1.0641441082
C	-2.4760012247	-2.8471306887	-0.555201895
C	-0.4682220845	-1.0594910703	2.5303597379
C	-0.4083351742	1.3274683156	2.4676972807
H	1.6479294957	-0.0616340912	-1.4752619329
C	2.329563718	0.2531257498	0.4966106846
H	-2.7631285198	2.5981723364	-1.5397375508
C	-2.7215381603	4.444594573	-0.3910628995
C	-3.4634698515	2.1883861423	0.4586757978
H	-0.0220073598	4.5270042293	-0.9066966506
C	-0.2084864048	3.4494093603	-2.775610645
C	1.7366423552	3.3190527454	-1.1634008604
H	0.0603698874	-4.4177137488	-0.677062904
C	1.8408684907	-3.2190462561	-0.7408159662
C	0.0966237883	-3.3738314974	-2.5728024205
H	-2.5945454064	-2.5801280722	-1.6197311825
C	-2.6559918874	-4.3522921248	-0.3602832669
C	-3.4964973761	-2.052361547	0.2621333981
C	-0.4508692733	-1.0287527595	3.9325414853
C	-0.3942236048	1.371994763	3.8687587255
H	2.0773259535	0.3956247893	1.5505392497
H	-3.7851616716	4.6973832694	-0.5167121299
H	-2.1571528403	5.0030723824	-1.1489238118
H	-2.4112321532	4.7970488063	0.6043521596
H	-3.2041413028	2.4168765368	1.5025621771
H	-3.4143256323	1.0989262388	0.329097407
H	-4.5049054408	2.4989175331	0.2882627101
H	0.4036686759	4.1425417201	-3.3718125321
H	-1.2621103149	3.7223052278	-2.9196309544
H	-0.0711304629	2.4334968874	-3.1706154496
H	2.0503456438	2.3756758823	-1.6263420376
H	2.0513413546	3.2975996945	-0.1123749346

H	2.260866271	4.1435150548	-1.6700860314
H	2.4207538058	-4.0577528841	-1.155041523
H	2.0207062526	-3.1711439939	0.3408442086
H	2.2163748071	-2.2894633202	-1.1844266551
H	0.2723436258	-2.3635602469	-2.9677407488
H	-0.9325250796	-3.6559654871	-2.8311768917
H	0.7763052386	-4.0712065629	-3.0849400558
H	-2.4450290143	-4.6416152936	0.6805468613
H	-2.014430078	-4.9469295813	-1.0235528319
H	-3.6995082808	-4.6271367668	-0.5760083695
H	-4.5128025702	-2.4019237947	0.0274590387
H	-3.4541921572	-0.9786894067	0.0346659005
H	-3.3291708529	-2.1829234336	1.3411755191
H	-0.4628040209	-1.9642733903	4.4944218055
C	-0.414894494	0.1897667839	4.6036499377
H	-0.3639539947	2.3358902422	4.3795050781
H	-0.4046235084	0.2182572217	5.6938651032
C	3.7926146943	0.2638299493	0.1518728561
C	4.6035728634	-0.7908578052	0.9188324988
H	4.2175345888	1.2613376764	0.3765980653
H	3.9218073471	0.1120756428	-0.9339822431
C	6.0957566853	-0.738588275	0.5964882265
H	4.4478339615	-0.6442908288	2.0007854407
H	4.2020566941	-1.7902082272	0.6855879909
H	6.6579294279	-1.4989377412	1.1577288769
H	6.2755652878	-0.9127356629	-0.4756916023
H	6.5207538088	0.2456922205	0.8469846212

[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(H)(Cl)(C(H)=C(H)-Cy)] @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine

Opt	Freq	scrf=(pcm, solvent=Toluene)		
Ir	-0.6260427894	0.0153275904	-0.348434792	
P	-0.7356477109	2.3201492319	-0.2697281162	
P	-0.8302671476	-2.2825393265	-0.257907192	
Cl	-1.5411553071	0.0282772265	-2.6278200489	
C	-0.4257254127	0.0163777838	1.6683574919	
C	1.3761287081	-0.0260655457	-0.4586085589	
S	-0.2460788321	2.8370428804	1.7110212046	
C	-2.4764079986	2.9374787795	-0.5333804741	
C	0.3072729227	3.481248931	-1.2840246857	
S	-0.3626053764	-2.8090434194	1.7256064705	
C	0.1642576564	-3.4905416118	-1.2660439903	
C	-2.5948727694	-2.8292947695	-0.5188754914	
C	-0.3935236986	-1.1771696461	2.4470890686	
C	-0.3443077276	1.2115957667	2.4409293234	
H	1.6486740326	-0.0344118491	-1.5274334057	
C	2.34498892	-0.0436897647	0.4627812229	
H	-2.6787484431	2.6550864681	-1.5811891863	
C	-2.6234089655	4.4482911244	-0.3525962071	
C	-3.4421858504	2.1718868214	0.3730243971	
H	0.055695962	4.4807687464	-0.8892509191	
C	-0.0957355264	3.4035808659	-2.7609629613	
C	1.8059284377	3.2547208644	-1.0967455463	
H	-0.1285527751	-4.4769177048	-0.8666658923	
C	1.6709055563	-3.3252526063	-1.0789438573	
C	-0.2346311958	-3.4033952865	-2.7435748864	
H	-2.7854203119	-2.5441242539	-1.5681402596	
C	-2.803789915	-4.3318385176	-0.3304531516	
C	-3.5283821448	-2.0200346894	0.3833919229	
C	-0.3344006346	-1.181392328	3.8480422889	
C	-0.2849862722	1.2206140033	3.841847947	
H	2.1055934022	-0.0360868116	1.5297776276	
H	-3.678049146	4.7316387055	-0.4881487921	
H	-2.0315954953	5.0237099166	-1.0762059217	
H	-2.3252970609	4.7524124496	0.662333825	
H	-3.1815172542	2.3023378696	1.4333937902	
H	-3.4457534607	1.0971890967	0.1488703308	
H	-4.4656502896	2.5465324849	0.2234027675	
H	0.5427689279	4.0835412671	-3.3445086312	
H	-1.1405814644	3.694818303	-2.9305952959	
H	0.0320998044	2.3843100833	-3.1508656589	

H	2.119561113	2.2965268693	-1.5283858356
H	2.0885511441	3.2541776929	-0.0365590728
H	2.3574789305	4.0598083681	-1.6056779636
H	2.188918618	-4.1549558918	-1.5835629783
H	1.9528578082	-3.3311695401	-0.0185904498
H	2.024079806	-2.3829832296	-1.5150700732
H	-0.0646767985	-2.3921672089	-3.1382938603
H	-1.2905478194	-3.6520463891	-2.9124214086
H	0.3754723576	-4.1119500577	-3.3234785315
H	-2.5183307879	-4.6428324485	0.6860316657
H	-2.2361920427	-4.934728165	-1.0510895443
H	-3.869194861	-4.5723133374	-0.4646764468
H	-4.566436201	-2.3527543722	0.2351720177
H	-3.48740938	-0.9472278373	0.1539787821
H	-3.2735382898	-2.1559587139	1.4444868017
H	-0.3279830903	-2.1305862221	4.3865078582
C	-0.2794020356	0.0207968299	4.5474863781
H	-0.2395321371	2.1715045078	4.3754163682
H	-0.2347348212	0.0226875664	5.637197862
C	3.8125210934	-0.0748252339	0.1221887931
C	4.540175432	1.1722110969	0.6614089464
C	4.4881475563	-1.3480929068	0.6677899113
H	3.9166263478	-0.0797644677	-0.9800171565
C	6.0413473684	1.1417544656	0.3593497879
H	4.3844250847	1.2219213641	1.7543154462
H	4.0819509559	2.0784602382	0.2389636743
C	5.9892627962	-1.3811551662	0.3657290809
H	4.3306016575	-1.3857848909	1.7609198123
H	3.9928560944	-2.2367848611	0.2499042372
C	6.6970908382	-0.1324219168	0.8980526003
H	6.5298700866	2.0341522574	0.7821072711
H	6.19072934	1.1907976954	-0.7342407535
H	6.4405775313	-2.2908088118	0.7930439037
H	6.1363775478	-1.4418541051	-0.7275839981
H	7.7667141027	-0.1551648757	0.6357191667
H	6.6420061499	-0.1284982626	2.0013259211

$[(iPr)PSCSP^{iPr}]Ir(C(H)=C(H)-(4-CF_3-C_6H_4))(Cl)] (10-(4-CF_3-C_6H_4)) @ PBEPBE/def2TZVP/W06$ EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm, solvent=Toluene)

Ir	-0.6377313334	0.0127185254	-0.3435227677
P	-0.7314192777	2.3228991494	-0.2703035403
P	-0.8241105098	-2.290562678	-0.2442312038
Cl	-1.5793749204	0.0194757576	-2.6044051169
C	-0.4160796797	0.0198281023	1.6731000453
C	1.3316593536	-0.0264557091	-0.5201543207
S	-0.2232364326	2.8391436695	1.7041428369
C	-2.468235346	2.9449220309	-0.5277608641
C	0.3338971027	3.4544621904	-1.2919639776
S	-0.3429875107	-2.804598562	1.7375387998
C	0.1984032615	-3.4747173111	-1.2499228634
C	-2.5837468941	-2.8456514476	-0.5007385313
C	-0.3849275363	-1.171520156	2.4545986686
C	-0.3346559523	1.2179553539	2.4405746025
H	1.5690397742	-0.0409903495	-1.5949208149
C	2.3276260551	-0.0357983493	0.3880753417
H	-2.6832745551	2.6414609284	-1.5672794376
C	-2.6036445398	4.4599665483	-0.3756226136
C	-3.4258482356	2.2042543748	0.4087042063
H	0.1115722098	4.4576157209	-0.8882157063
C	-0.0849903217	3.3967032017	-2.7654964614
C	1.8298099411	3.1886451507	-1.1220318802
H	-0.0657374367	-4.464014263	-0.8373217184
C	1.7031106227	-3.2676550791	-1.0759860814
C	-0.2122984651	-3.4146328364	-2.725648875
H	-2.7833835298	-2.5456462662	-1.5443100305
C	-2.7794155774	-4.3524452098	-0.3325465905
C	-3.5146406379	-2.0575020818	0.4240111306
C	-0.3331070796	-1.1708449519	3.8558776366
C	-0.2827713816	1.2315964776	3.8417610249
H	2.0878696844	-0.0205637924	1.4527203802

C	3.7523919396	-0.0645400018	0.0737504676
H	-3.6559141819	4.7486006036	-0.5175270816
H	-2.006478096	5.0169639154	-1.1091293484
H	-2.3042204577	4.7809863979	0.6335695978
H	-3.1705381007	2.3890501143	1.4621764919
H	-3.4135078975	1.1188334242	0.2397623489
H	-4.4540494381	2.555833215	0.238361234
H	0.5618443467	4.0679623015	-3.3496465772
H	-1.1251937808	3.7100964388	-2.9234925468
H	0.0198950178	2.3784836097	-3.164841289
H	2.1246783328	2.2492361023	-1.6054438061
H	2.1246773176	3.1309368739	-0.0667185261
H	2.3929859509	4.0053487121	-1.5976479424
H	2.2348907891	-4.1109531346	-1.541197061
H	1.9957475968	-3.2116494826	-0.019952595
H	2.0376284456	-2.3456490943	-1.5669924091
H	-0.0663070613	-2.4051027265	-3.134062443
H	-1.2633648784	-3.6886823191	-2.8849102775
H	0.4099884577	-4.1160963165	-3.3009054398
H	-2.4961065842	-4.6740948855	0.6810908061
H	-2.202473886	-4.9405836319	-1.0578914775
H	-3.8418186325	-4.600821278	-0.4751035722
H	-4.5546926856	-2.3740557312	0.2568427624
H	-3.4635021589	-0.9755707568	0.2402389672
H	-3.2675678639	-2.2371633881	1.4803432673
H	-0.3296097707	-2.117997507	4.3977529186
C	-0.2827048525	0.0339563589	4.5509362439
H	-0.2396161597	2.1840713556	4.3724797577
C	4.2708259763	-0.0898511028	-1.2400805616
C	4.6808529712	-0.0644292038	1.1361097552
H	-0.2449848692	0.0395568933	5.6408218722
H	3.5928971054	-0.0880004054	-2.0946784511
C	5.6387111189	-0.1147311569	-1.4751678189
C	6.0523395469	-0.089623546	0.9077123877
H	4.305928111	-0.0419644745	2.1614436079
H	6.0142068348	-0.1295769178	-2.4990727089
C	6.5415999239	-0.111968464	-0.4025031958
H	6.7465690798	-0.0854315499	1.7483454996
C	8.0141463539	-0.1907618836	-0.666016962
F	8.3791654675	0.4908744602	-1.7895793917
F	8.4372579317	-1.4820914453	-0.8546588164
F	8.7584861679	0.3061775188	0.3596847954

[(^{iPr}PSCSP^{iPr})Ir(C(H)=C(H)-(4-OMe-C6H4))(Cl)] (10-(4-CF3-C6H4)) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm, solvent=Toluene)

Ir	-0.6699016037	-0.0063958492	-0.3333863208
P	-0.6897855523	2.3010646936	-0.2461573582
P	-0.908941273	-2.3022307201	-0.2549609313
Cl	-1.57791647	0.0420580517	-2.6125356372
C	-0.4425185917	-0.0205146891	1.6819668421
C	1.3064011868	-0.1015030875	-0.5343221398
S	-0.1781395699	2.7927914532	1.7346525064
C	-2.4055765602	2.9810896657	-0.5073442054
C	0.4115471357	3.4135991086	-1.2521825257
S	-0.4735343954	-2.8466242853	1.7303057144
C	0.0954164031	-3.5095875892	-1.2533984733
C	-2.6777061251	-2.8159544673	-0.5418812807
C	-0.4444022556	-1.2173781249	2.4564832411
C	-0.3201207912	1.1686393562	2.4589217231
H	1.52730463	-0.1223991047	-1.6123786058
C	2.3050368316	-0.1394344109	0.3655809798
H	-2.6175959993	2.7095911448	-1.5561926819
C	-2.4975776752	4.495502354	-0.3210284473
C	-3.3970987514	2.2466774572	0.3986440531
H	0.2167530935	4.418067988	-0.8375239211
C	-0.0047322485	3.3853316598	-2.7273418895
C	1.8991401636	3.1041871801	-1.0820187563
H	-0.2108150591	-4.4937812568	-0.8581316949
C	1.6029519553	-3.3586541467	-1.0480235986
C	-0.2841798055	-3.4190630337	-2.7358707774

H	-2.8508381722	-2.5139495469	-1.5895577115
C	-2.9145931921	-4.3168689245	-0.3749555063
C	-3.6066949815	-2.0017090063	0.3620925584
C	-0.3771503591	-1.2288052483	3.8571099035
C	-0.2525252824	1.1704921505	3.8594856546
H	2.0687117615	-0.1193242885	1.4316185909
C	3.7326969275	-0.2091184882	0.0513260008
H	-3.5389013316	4.8200072869	-0.4667366845
H	-1.8754725799	5.0504372228	-1.0352656615
H	-2.1987299029	4.7834574372	0.6983297833
H	-3.1353561927	2.3742072743	1.4591403011
H	-3.4364924892	1.1702873741	0.1816472726
H	-4.4078860431	2.6527116593	0.2447428199
H	0.6689142927	4.0368415114	-3.303674879
H	-1.0317446612	3.7401394445	-2.8846347458
H	0.0620525501	2.3675012102	-3.1360344009
H	2.1694436025	2.1623041635	-1.5742405887
H	2.1890304536	3.0241948017	-0.0268258436
H	2.4856721664	3.9116908676	-1.5454592951
H	2.1125377173	-4.2160213213	-1.5129300211
H	1.8758652656	-3.325565708	0.0142448863
H	1.9808152156	-2.4429138921	-1.5180015731
H	-0.1007803399	-2.4092323238	-3.1283295064
H	-1.3397791022	-3.6595104226	-2.9184272612
H	0.328038486	-4.1315674239	-3.3085316113
H	-2.6544730542	-4.6441438471	0.6432001336
H	-2.3416334627	-4.9201377623	-1.0910802904
H	-3.9806481915	-4.5390765607	-0.5332652733
H	-4.64956477	-2.3061164643	0.1889746606
H	-3.5391702333	-0.9236595859	0.161207679
H	-3.3734309124	-2.1687731281	1.4237290956
H	-0.397727915	-2.1797194583	4.3921462779
C	-0.2805455141	-0.0316745111	4.5604668949
H	-0.1750002799	2.117428761	4.3963261018
C	4.2527593477	-0.2402765898	-1.2622281596
C	4.6638328161	-0.2492216869	1.1033004858
H	-0.2296717188	-0.0354328386	5.6498960083
H	3.5747177354	-0.210804825	-2.1171318464
C	5.6167151237	-0.3078162099	-1.5023078805
C	6.0410700643	-0.317311152	0.8800834736
H	4.2952165885	-0.226559012	2.1316997012
H	6.0066602463	-0.331327961	-2.5212532585
C	6.5273845329	-0.34729752	-0.4325107792
H	6.7196633655	-0.3464762429	1.7315070532
O	7.8517138448	-0.4134876094	-0.7734912975
C	8.796949529	-0.4551050973	0.2926050569
H	9.783390505	-0.5051190236	-0.1814784949
H	8.7366913752	0.450138838	0.9192880363
H	8.6491952564	-1.3449847898	0.9267198056

[^{iPr}PSCSP^{iPr}Ir(C(H)=C(H)-(4-Me-C6H4))(Cl)] (10-(4-Me-C6H4)) @ PBEPBE/def2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=UltraFine Opt Freq scrf=(pcm solvent=Toluene)

Ir	0.9746807593	2.1008197438	13.4375420495
P	2.6188223811	1.1965275699	12.0951309468
P	-0.5627303083	2.8056170361	15.0166519984
Cl	2.2266031606	4.2004882849	13.6992538412
C	0.1533983943	0.2472999307	13.5427657445
C	-0.2008088248	2.5543048755	11.9043993663
S	1.8967207263	-0.6989198393	11.5348623687
C	4.1809474766	0.8731274452	13.0616340193
C	3.194967351	1.9081227454	10.476614505
S	-1.7780377413	1.1328095047	15.410256241
C	-1.7954085657	4.1792574556	14.7740043775
C	0.268093295	3.2032188726	16.6361485471
C	-0.9264570497	-0.0774741878	14.4138741808
C	0.6321788165	-0.8612227275	12.7825329013
H	-0.0495959999	3.6174667282	11.6673166308
C	-1.0640015713	1.8111059969	11.1892525915
H	4.5111319249	1.8877637803	13.3458046348
C	5.2663876077	0.1718004667	12.2446231079

C	3.8532518888	0.0805804993	14.3307319344
H	3.8347232409	1.113415016	10.0538945597
C	4.0364494059	3.1687392124	10.707169524
C	2.0467456728	2.174446998	9.5024503153
H	-2.406069118	4.1444697957	15.6928830132
C	-2.7197299119	3.9543451149	13.5770638867
C	-1.0797124318	5.5320543282	14.6940939338
H	0.8657164998	4.0975570746	16.3888140065
C	-0.7100491099	3.5139765569	17.7686000723
C	1.2240293689	2.0690760834	17.0128040307
C	-1.4489916597	-1.3727882016	14.544330198
C	0.1228591073	-2.1610944517	12.9071824311
H	-1.2108471607	0.7592672542	11.4432197035
C	-1.8643211882	2.2953153312	10.0633623713
H	6.1434205225	-0.0136091656	12.8827975343
H	5.6018113884	0.7640852266	11.3837046391
H	4.9079952351	-0.8022512287	11.8786795424
H	3.4446614756	-0.9087261782	14.0791270254
H	3.1224965312	0.5900629597	14.9737339536
H	4.7708286492	-0.06780974	14.9189295482
H	4.3605956458	3.5654051984	9.7334636217
H	4.9356423358	2.9758707067	11.3068918273
H	3.4500351242	3.9417159398	11.2223263279
H	1.4269541848	3.0139739391	9.8409185354
H	1.3918638746	1.3026685934	9.3814191146
H	2.4675505845	2.4355843779	8.5198338155
H	-3.5359962383	4.6912849142	13.6146383001
H	-3.1600590266	2.9489413482	13.5794223447
H	-2.1873196019	4.083962874	12.627558602
H	-0.3699577348	5.5546974853	13.8555605231
H	-0.5202699256	5.7690508504	15.6086839614
H	-1.8258153915	6.3256905978	14.5395263366
H	-1.3722319675	2.6565578279	17.9627334338
H	-1.3327063149	4.3942098485	17.5618020231
H	-0.1482068306	3.7159373502	18.6929735705
H	1.7090780428	2.2958641039	17.9737918148
H	2.0194628651	1.9421869115	16.2652951701
H	0.6881012981	1.1143201943	17.1167898102
H	-2.272556219	-1.5570960159	15.2362811124
C	-0.9224901778	-2.4169867091	13.7903798597
H	0.546883488	-2.9688243773	12.3084732451
C	-1.7988183146	3.6107824119	9.5563633758
C	-2.7610758802	1.412071822	9.4328231319
H	-1.3241915166	-3.4259204848	13.8910986813
H	-1.1124213102	4.3327447181	10.0029802082
C	-2.5915051174	4.0114659183	8.4868130004
C	-3.5532547467	1.8192269736	8.3598067993
H	-2.8316463624	0.3847770765	9.7987917783
H	-2.5127187972	5.0381054964	8.1190891076
C	-3.4895104899	3.1274100926	7.864494572
H	-4.2371993294	1.1041884927	7.895371012
C	-4.3552445205	3.5803969625	6.7199073573
H	-4.8585128042	2.7306735097	6.2393183222
H	-5.1350883763	4.2799860888	7.0613955887
H	-3.7664239481	4.1067147751	5.9537182093

[[^{iPr}PSCSP^{iPr}Ir(C(H)=C(H)-Ph)(Cl)] (10-Ph) @ PBEPBE/defT2TZVP/W06 EmpiricalDispersion=gD3BJ Int=Ultra-Fine Opt Freqscrf=(pcm solvent=Toluene)

Ir	0.9518950227	2.1000409445	13.459433486
P	2.5774186967	1.2024081983	12.0794143644
P	-0.5573241282	2.8053470933	15.0592631713
Cl	2.2879085294	4.1328735212	13.7830800423
C	0.1174496436	0.2534402175	13.5661948699
C	-0.2351471443	2.5434717035	11.933535386
S	1.8786537365	-0.7189550621	11.5826078252
C	4.1794815835	0.9406898521	12.995995258
C	3.0903346069	1.8966794569	10.4314804075
S	-1.8273394329	1.1635399089	15.406285043
C	-1.7411782243	4.2235841105	14.8348714581
C	0.2797657665	3.1432479623	16.6890887999

C	-0.9706639514	-0.0603698236	14.4310133397
C	0.6022713915	-0.8618864176	12.820989407
H	-0.062178694	3.597821337	11.6705255289
C	-1.1123283882	1.8029199955	11.2318677876
H	4.5004810385	1.9719870957	13.2248941327
C	5.2466788257	0.2224315273	12.1703370265
C	3.9081693385	0.2064612416	14.3112042559
H	3.7478657811	1.1138801034	10.0142200903
C	3.8959367055	3.1877114905	10.6183276516
C	1.9189702299	2.1026940747	9.4709109335
H	-2.3623093397	4.1950689174	15.7468424486
C	-2.6601924303	4.053825478	13.6246850358
C	-0.9748705252	5.550066754	14.784813631
H	0.9178269556	4.0137800349	16.4576688014
C	-0.6945158299	3.4830431916	17.817097452
C	1.1808448491	1.9634482671	17.0629738087
C	-1.4964442006	-1.3533249644	14.569294443
C	0.0888082748	-2.1595792802	12.9536082693
H	-1.2741581557	0.7579099718	11.5037658927
C	-1.8862651568	2.2712613049	10.0811815269
H	6.1502351252	0.0825499289	12.7826237434
H	5.538983494	0.7815957448	11.2721427505
H	4.8957842959	-0.7738243019	11.8614704785
H	3.4687226174	-0.784745736	14.1281467778
H	3.2251257101	0.7663794699	14.9639799845
H	4.8522111625	0.0669649208	14.85831356
H	4.1771011362	3.5804224844	9.6298350166
H	4.8185443018	3.0332617239	11.1929390949
H	3.3011992403	3.9498991768	11.1401138339
H	1.2850426885	2.9391566178	9.7895144783
H	1.2829591327	1.2123067293	9.391875736
H	2.3165018838	2.3385558559	8.4723628385
H	-3.4472674374	4.8216961989	13.6650291279
H	-3.1392567395	3.0665837491	13.6050753065
H	-2.1120957843	4.1782330772	12.683215779
H	-0.2528942048	5.5571743312	13.9563327809
H	-0.4195298388	5.752768644	15.7100637848
H	-1.6884493177	6.3733541574	14.6320498226
H	-1.3982975917	2.6551726329	17.9924389928
H	-1.2728882455	4.3946424453	17.6180584854
H	-0.1330126403	3.644586957	18.749515386
H	1.6568810284	2.1571500619	18.0356347976
H	1.9841967824	1.8086371837	16.3292109035
H	0.6020813677	1.0319378292	17.1456404247
H	-2.3251580227	-1.5300414537	15.2570091819
C	-0.9651770211	-2.4052369675	13.829289343
H	0.5163446138	-2.97388586	12.3663345853
C	-1.8287049748	3.5881881113	9.5772904512
C	-2.7364721894	1.3600882341	9.4216186489
H	-1.3692989095	-3.4125932278	13.9357893705
H	-1.1842088668	4.3267310109	10.057577966
C	-2.5823053675	3.9683736466	8.4699397601
C	-3.4907962688	1.7403632871	8.3124741802
H	-2.7958773091	0.3349315936	9.7951519092
H	-2.5170418318	4.9942002711	8.1016679929
C	-3.4188741431	3.0485365111	7.8275516394
H	-4.1385137157	1.0102030579	7.8232982772
H	-4.006909535	3.3501336963	6.9594812352

6 Referenzen

- [1] a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, in *The Chemistry of Pincer Compounds* (Eds.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, p. xv; b) K. J. Szabó, O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis, Vol. 1*, **2014**.
- [2] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.
- [3] a) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779; b) S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12226-12250; c) S. Budweg, K. Junge, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3825-3842.
- [4] a) G. Vlahopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6292-6295; b) P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Jiao, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3514-3526.
- [5] a) P. Hasche, M. Joks, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 676-680; b) S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16322-16329; c) P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, *38*, 4508-4515.
- [6] J. R. Ludwig, C. S. Schindler, *Chem* **2017**, *2*, 313-316.
- [7] a) J. N. Armor, *Catal. Today* **2011**, *163*, 3-9; b) Q.-L. Zhou, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5438-5439; c) Q.-L. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5352-5353.
- [8] S. Perathoner, S. Gross, E. J. M. Hensen, H. Wessel, H. Chräy, G. Centi, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 904-909.
- [9] Global gross domestic product (GDP) at current prices from 1985 to 2028, kann unter folgender Adresse gefunden werden:
<https://www.statista.com/statistics/268750/global-gross-domestic-product-gdp/#:~:text=In%202020%2C%20global%20GDP%20amounted,trillion%20lower%20than%20in%202019>, (zuletzt aufgerufen am 01.08.2023).
- [10] C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1825-1864.
- [11] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [12] a) W. Keim, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, **2004**, pp. 15-25; b) R. A. Singer, S. Monfette, D. Bernhardson, S. Teyrulnikov, A. K. Hubbell, E. C. Hansen, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 1802-1815.
- [13] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [14] a) J. A. Gillespie, D. L. Dodds, P. C. J. Kamer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2751-2764; b) J. A. Gillespie, E. Zuidema, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *Phosphorus Ligand Effects in Homogeneous Catalysis and Rational Catalyst Design, Vol. 1*, John Wiley & Sons, Ltd., **2012**; c) J. Mas-Roselló, A. G. Herraiz, B. Audic, A. Laverny, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13198-13224; d) S. Lapointe, A. Sarbajna, V. H. Gessner, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 770-782.
- [15] a) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085; b) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174.

- [16] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1445-1446; b) H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.
- [17] a) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856-5858; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; c) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [18] a) R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337; b) P. Behera, D. S. Ramakrishna, M. M. Chandrasekhar, S. R. Kothakapu, *Chirality* **2023**, *35*, 477-497.
- [19] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [20] a) E. N. Jacobsen, I. Marko, W. S. Mungall, G. Schroeder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968-1970; b) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483-2547.
- [21] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [22] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [23] P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1696-1702.
- [24] Dudenredaktion, *Das Herkunftswörterbuch : Etymologie der deutschen Sprache*, Bibliographisches Institut GmbH, Berlin, GERMANY, **2015**.
- [25] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024; b) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250-252; c) P. A. Chase, R. A. Gossage, G. van Koten, in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications* (Eds.: G. van Koten, R. A. Gossage), Springer International Publishing, Cham, **2016**.
- [26] G. v. Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.
- [27] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [28] a) S. Sjövall, O. F. Wendt, C. Andersson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1396-1400; b) A. Arunachalam Pillai, D. Olsson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2009**, 8626-8630.
- [29] a) R. J. Errington, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 319-325; b) C. Crocker, H. D. Empsall, R. J. Errington, E. M. Hyde, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217-1224; c) A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian, A. L. Beauchamp, *Organometallics* **2006**, *25*, 602-608; d) T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9274-9277.
- [30] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1837-1844.
- [31] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099-1118.
- [32] a) Z. Wang, M. R. Eberhard, C. M. Jensen, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 189-195; b) C. J. Pell, O. V. Ozerov, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3470-3480.
- [33] a) C. J. Richards, J. S. Fossey, in *The Chemistry of Pincer Compounds* (Eds.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, pp. 45-77; b) Q.-H. Deng, R. L. Melen, L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3162-3173.
- [34] F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 163-179.
- [35] K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, K. Zhu, B. Singh, M. Kanzelberger, N. Darji, P. D. Achord, K. B. Renkema, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10797-10809.
- [36] P. A. Chase, G. van Koten, in *The Chemistry of Pincer Compounds* (Eds.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, pp. 399-439.
- [37] H. Valdés, L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 229-257.
- [38] a) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213; b) N. Selander, K. J. Szabó, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048-2076; c) G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741-765.

- [39] a) I. Göttker-Schnetmann, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9330-9338; b) I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.
- [40] D. Morales-Morales, R. o. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2953-2956.
- [41] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Noelle Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.
- [42] D. Hermann, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 812-818.
- [43] W.-C. Shih, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, *34*, 4591-4597.
- [44] W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2184-2190.
- [45] C. P. Burns, B. O. Wilkins, C. M. Dickie, T. P. Latendresse, L. Vernier, K. R. Vignesh, N. S. Bhuvanesh, M. Nippe, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8419-8422.
- [46] H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6-C7.
- [47] M. A. W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* **2018**, *143*, 11-27.
- [48] A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10266-10271.
- [49] M. R. Eberhard, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, C. M. Jensen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 185-189.
- [50] O. V. Ozerov, C. Guo, B. M. Foxman, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4802-4806.
- [51] H. Salem, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 4791-4806.
- [52] A. Johnson, C. G. Royle, C. N. Brodie, A. J. Martínez-Martínez, S. B. Duckett, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2021**.
- [53] Z. Wang, S. Sugiarti, C. M. Morales, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1923-1928.
- [54] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1808-1809.
- [55] V. Gayathri, E. G. Leelamani, N. M. N. Gowda, G. K. N. Reddy, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2351-2360.
- [56] P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 763-768.
- [57] L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwikker, J. G. M. van der Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 468-477.
- [58] B. Rybtchinski, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3786-3793.
- [59] J. Aydin, K. S. Kumar, L. Eriksson, K. J. Szabó, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585-2594.
- [60] W. Eder, B. Stöger, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 1235-1240.
- [61] a) P. Chirik, R. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2495-2495; b) L. Webster, T. Krämer, F. M. Chadwick, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16714-16722.
- [62] J. Zhang, W. Huang, K. Han, G. Song, S. Hu, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12250-12257.
- [63] W. Huang, L.-Y. Peng, J. Zhang, C. Liu, G. Song, J.-H. Su, W.-H. Fang, G. Cui, S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 811-821.
- [64] T. J. Hebden, R. R. Schrock, M. K. Takase, P. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1851-1853.
- [65] S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2022**, *95*, 683-692.
- [66] S. Kuriyama, S. Wei, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5190-5195.
- [67] D. Morales-Morales, in *The Chemistry of Pincer Compounds* (Eds.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, pp. 151-179.

- [68] T. Kimura, Y. Uozumi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4883-4887.
- [69] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909-913.
- [70] a) M. Albrecht, D. Morales-Morales, in *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, **2008**, pp. 299-323; b) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087; c) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832-8846; d) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8990-9004; e) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792; f) A. Kumar, T. M. Bhatti, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384; g) S. Biswas, M. J. Blessent, B. M. Gordon, T. Zhou, S. Malakar, D. Y. Wang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12038-12051; h) A. D. R. Shada, A. J. M. Miller, T. J. Emge, A. S. Goldman, *ACS Catal.* **2021**, 3009-3016; i) N. Uno, R. Nakano, M. Yamashita, *ACS Catal.* **2023**, 6956-6965.
- [71] a) T. Moriuchi, S. Noguchi, Y. Sakamoto, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1089-1095; b) T. Moriuchi, R. Ohata, Y. Sakamoto, T. Hirao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4626-4631; c) C. R. South, M. N. Higley, K. C. F. Leung, D. Lanari, A. Nelson, R. H. Grubbs, J. F. Stoddart, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3789-3797; d) M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon, G. v. Koten, *Chem. Commun.* **2001**, 1874-1875.
- [72] a) S. Wanniarachchi, B. J. Liddle, J. Toussaint, S. V. Lindeman, B. Bennett, J. R. Gardinier, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3167-3169; b) A. M. Prokhorov, T. Hofbeck, R. Czerwieniec, A. F. Suleymanova, D. N. Kozhevnikov, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9637-9642; c) F.-F. Hung, S.-X. Wu, W.-P. To, W.-L. Kwong, X. Guan, W. Lu, K.-H. Low, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 145-158; d) P. B. J. St. Onge, T.-C. Chen, A. Langlois, A. Younus, I. Jo Hai, B.-H. Lin, Y.-C. Chiu, S. Rondeau-Gagné, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 8213-8223.
- [73] a) H. U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, L. A. Saudan, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, **2017**, pp. 621-690; b) J.-P. Genêt, P. Phansavath, V. Ratovelomanana-Vidal, *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 409-426; c) H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1385-1393; d) H.-U. Blaser, F. Spindler, M. Thommen, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, **2006**, pp. 1279-1324.
- [74] a) H. Wang, J. Wen, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7530-7567; b) L. Lückemeier, M. Pierau, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 4996-5012.
- [75] a) T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979-1994; b) Y. Wang, Z. Huang, G. Liu, Z. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2148-2161.
- [76] T. L. P. Galvão, I. M. Rocha, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5826-5836.
- [77] D. Bézier, M. Brookhart, in *C-H Bond Activation and Catalytic Functionalization II* (Eds.: P. H. Dixneuf, H. Doucet), Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 189-207.
- [78] Z. Nawaz, *Rev. Chem. Eng.* **2015**, *31*, 413-436.
- [79] K. Zhu, P. D. Achord, X. Zhang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044-13053.
- [80] a) R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738-7740; b) R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 107-113; c) R. H. Crabtree, P. C. Demou, D. Eden, J. M. Mihelcic, C. A. Parnell, J. M. Quirk, G. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6994-7001.
- [81] a) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, J. Zakrzewski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1235-1236; b) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 606-607; c) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1243-1244.

- [82] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354; b) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723-3725; c) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902-908; d) W. D. Jones, *Science* **2000**, *287*, 1942-1943.
- [83] B. M. Gordon, N. Lease, T. J. Emge, F. Hasanayn, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4133-4146.
- [84] B. M. Gordon, A. Parihar, F. Hasanayn, A. S. Goldman, *Organometallics* **2022**, *41*, 3426-3434.
- [85] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083-2084.
- [86] D. Bézier, C. Guan, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, M. Brookhart, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2579-2586.
- [87] a) M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3596-3600; b) M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3708-3712.
- [88] B. Punji, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2702-2709.
- [89] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2012**, *31*, 1439-1447.
- [90] D. F. Brayton, P. R. Beaumont, E. Y. Fukushima, H. T. Sartin, D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *Organometallics* **2014**, *33*, 5198-5202.
- [91] a) W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390-1394; b) W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1414-1418.
- [92] D. Morales-Morales, R. Redón, Z. Wang, D. W. Lee, C. Yung, K. Magnuson, C. M. Jensen, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 823-829.
- [93] S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, *Organometallics* **2006**, *25*, 5466-5476.
- [94] K. B. Renkema, Y. V. Kissin, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7770-7771.
- [95] a) M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049; b) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308-6311; c) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215; d) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332-13345.
- [96] W. H. Bernskoetter, M. Brookhart, *Organometallics* **2008**, *27*, 2036-2045.
- [97] P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Jiao, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**.
- [98] G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383-392.
- [99] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie, Vol. 4*, De Gruyter, **2012**.
- [100] Y. Kan, Q. Zhang, in *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization* (Eds.: Y.-P. Chen, S. Bashir, J. L. Liu), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 43-84.
- [101] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360-361.
- [102] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
- [103] G. J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6901-6907.
- [104] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128.
- [105] R. H. Crabtree, M. Lavin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661-1662.
- [106] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [107] G. Kleinhans, A. J. Karhu, H. Boddaert, S. Tanweer, D. Wunderlin, D. I. Bezuidenhout, *Chem. Rev.* **2023**.
- [108] a) H. Dai, H. Guan, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1170-1203; b) A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, *312*, 257-261.

- [109] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.
- [110] T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1733-1742.
- [111] M. Feller, U. Gellrich, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6445-6454.
- [112] A. J. Nawara-Hultsch, J. D. Hackenberg, B. Punji, C. Supplee, T. J. Emge, B. C. Bailey, R. R. Schrock, M. Brookhart, A. S. Goldman, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2505-2514.
- [113] P. Kang, C. Cheng, Z. Chen, C. K. Schauer, T. J. Meyer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500-5503.
- [114] a) J. Bi, P. Hou, P. Kang, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2069-2072; b) C. G. Royle, L. Sotorrios, M. R. Gyton, C. N. Brodie, A. L. Burnage, S. K. Furfari, A. Marini, M. R. Warren, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Organometallics* **2022**, *41*, 3270-3280.
- [115] Y. Pan, C. Guan, H. Li, P. Chakraborty, C. Zhou, K.-W. Huang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12812-12816.
- [116] M. Findlater, K. M. Schultz, W. H. Bernskoetter, A. Cartwright-Sykes, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4672-4678.
- [117] a) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443-2449; b) D. W. Lee, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Organometallics* **1998**, *17*, 1-3.
- [118] A. Vigalok, H.-B. Kraatz, L. Konstantinovskiy, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 253-260.
- [119] a) F. Schendzielorz, M. Finger, J. Abbenseth, C. Würtele, V. Krewald, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 840-844; b) F. Schendzielorz, M. Finger, J. Abbenseth, C. Würtele, V. Krewald, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 830-834.
- [120] a) B. M. Lindley, R. S. van Alten, M. Finger, F. Schendzielorz, C. Würtele, A. J. M. Miller, I. Siewert, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7922-7935; b) G. A. Silantsev, M. Förster, B. Schluschaß, J. Abbenseth, C. Würtele, C. Volkmann, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5966-5970; c) G. A. Silantsev, M. Förster, B. Schluschaß, J. Abbenseth, C. Würtele, C. Volkmann, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5872-5876.
- [121] F. Hasanayn, P. L. Holland, A. S. Goldman, A. J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4326-4342.
- [122] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 5091-5099.
- [123] a) H. Salem, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2006**, *25*, 2292-2300; b) A. V. Polezhaev, S. A. Kuklin, D. M. Ivanov, P. V. Petrovskii, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1847-1854.
- [124] N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics* **2015**, *34*, 3865-3872.
- [125] A. V. Polukeev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202300351.
- [126] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617-8636.
- [127] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [128] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403-425.
- [129] L. P. Press, A. J. Kosanovich, B. J. McCulloch, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9487-9497.
- [130] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9., überarbeitete und erweiterte Auflage ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [131] a) X. Zhang, S.-B. Wu, X. Leng, L. W. Chung, G. Liu, Z. Huang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6475-6487; b) W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart, Z. Huang, *Polyhedron* **2016**, *116*, 12-19.
- [132] S. D. Timpa, C. M. Fafard, D. E. Herbert, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5426-5429.

- [133] a) E. S. Osipova, E. S. Gulyaeva, O. A. Filippov, S. V. Safronov, A. A. Pavlov, A. V. Polukeev, V. A. Kirkina, E. M. Titova, E. S. Shubina, N. V. Belkova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 1389-1397; b) E. M. Titova, G. A. Silantyev, O. A. Filippov, E. S. Gulyaeva, E. I. Gutsul, F. M. Dolgushin, N. V. Belkova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 56-63.
- [134] T. Lu, Q. Chen, *Chem.: Methods* **2021**, 1, 231-239.
- [135] M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840-841.
- [136] I. Göttker-Schnetmann, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 17114-17119.
- [137] W. Yao, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 259, 71-76.
- [138] P. J. Desrosiers, L. Cai, Z. Lin, R. Richards, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4173-4184.
- [139] R. B. Leveson-Gower, P. B. Webb, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. M. Smith, R. P. Tooze, J. Liu, *Organometallics* **2018**, 37, 30-39.
- [140] M. R. Gyton, B. Leforestier, A. B. Chaplin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15295-15298.
- [141] a) A. Mannu, H.-J. Drexler, R. Thede, M. Ferro, W. Baumann, J. Rüger, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2018**, 871, 178-184; b) A. Longcake, M. R. Lees, M. S. Senn, A. B. Chaplin, *Organometallics* **2022**; c) J. Y. Zeng, M.-H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5662-5671.
- [142] M. Kanzelberger, B. Singh, M. Czerw, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11017-11018.
- [143] a) Y. Wang, C. Qin, X. Jia, X. Leng, Z. Huang, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1636-1640; b) Y. Wang, C. Qin, X. Jia, X. Leng, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1614-1618.
- [144] a) N. Hidalgo, J. J. Moreno, I. Garcia-Rubio, J. Campos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202206831; b) N. Hidalgo, J. J. Moreno, I. García-Rubio, J. Campos, *Angew. Chem.* **2022**, 134.
- [145] G. Durin, J.-C. Berthet, E. Nicolas, P. Thuéry, T. Cantat, *Organometallics* **2022**, 41, 1786-1796.
- [146] K. H. N. Tang, K. Uchida, K. Nishihara, M. Ito, T. Shibata, *Org. Lett.* **2022**, 24, 1313-1317.
- [147] X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3014-3018.
- [148] J. J. Adams, A. Lau, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, 30, 689-696.
- [149] a) B. Cao, Y. Ding, F. Fang, J. Chang, J. Zhang, S. Li, X. Chen, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 13760-13768; b) J. Zhang, C. M. Medley, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2010**, 29, 6393-6401.
- [150] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.
- [151] a) L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, 11, 872-879; b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1759-1766.
- [152] R. Ghosh, X. Zhang, P. Achord, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 853-866.
- [153] Z. Huang, Y. Wang, X. Leng, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4824-4836.
- [154] a) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2901-2916; b) Y. Huang, J. Del Pozo, S. Torker, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2643-2655; c) X. Zhu, W. Deng, M. F. Chiou, C. Ye, W. Jian, Y. Zeng, Y. Jiao, L. Ge, Y. Li, X. Zhang, H. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 548-559; d) C. Ye, Y. Li, X. Zhu, S. Hu, D. Yuan, H. Bao, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3632-3636.

- [155] a) C.-K. Choi, I. Tomita, T. Endo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1487-1488; b) Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592-5593; c) G. S. Pilzack, B. van Lagen, C. C. Hendriks, E. J. Sudholter, H. Zuilhof, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7939-7950.
- [156] B. V. Pati, A. Ghosh, K. Yadav, S. K. Banjare, S. Pandey, U. Lourderaj, P. C. Ravikumar, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2692-2700.
- [157] a) C. D. Forsyth, W. J. Kerr, L. C. Paterson, *Synlett* **2013**, *24*, 587-590; b) K. Ogata, A. Toyota, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4139-4146; c) T. Ohmura, S.-i. Yorozuya, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Organometallics* **2000**, *19*, 365-367.
- [158] a) C.-H. Jun, Z. Lu, R. H. Crabtree, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7119-7120; b) M. Ez-Zoubir, F. L. B. d'Herouville, J. A. Brown, V. Ratovelomanana-Vidal, V. Michelet, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6332-6334; c) M. Ciclosi, F. Estevan, P. Lahuerta, V. Passarelli, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 234-236.
- [159] R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis* **2006**, *2006*, 3349-3366.
- [160] W. Yasuo, Y. Hiroshi, K. Nami, J. P. S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 987-989.
- [161] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [162] in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, **2014**, pp. 134-162.
- [163] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3-8.
- [164] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
- [165] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2, University of Göttingen* **2004**.
- [166] a) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13; b) A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Struct. Biol.* **2009**, *65*, 148-155.
- [167] W. Weng, C. Guo, R. Çelenligil-Çetin, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2006**, 197-199.
- [168] *R. E. Gaussian 09*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [169] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci.* **2022**, *12*, e1606.
- [170] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396.
- [171] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [172] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [173] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2 ed., Wiley, **2004**.
- [174] a) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094; b) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- [175] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098-16104.

[176] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

7 Lebenslauf

Alexander Linke, geb.: 23.12.1996 in Rostock

Akademische Ausbildung

- 2015** Abitur, Gymnasium Sanitz
- Oktober 2015 – September 2018** Chemiestudium an der Universität Rostock; Abschluss: Bachelor of Science, Gesamtnote »gut«
- Juli 2018 – September 2018** Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Rostock (Arbeitskreis Prof. Dr. Malte Brasholz); Thema: »Mechanistische Untersuchungen zur radikalischen C-4-Funktionalisierung zur Darstellung des Ergot-Grundgerüsts« (Note: 1,0)
- Oktober 2018 – Februar 2019** Methodenpraktikum im Arbeitskreis »Polymerchemie und Katalyse« (Dr. Esteban Mejia) am Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
- Oktober 2019 – März 2020** Forschungspraktikum am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Rostock (Arbeitskreis Prof. Dr. Axel Schulz)
- April 2020 – August 2020** Masterarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Rostock (Arbeitskreis Prof. Dr. Axel Schulz); Thema: »Aktivierung von Thiocarbonylverbindungen mit Biradikalen« (Note: 1,0)
- seit Oktober 2020** Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. im Forschungsbereich »Moderne Konzepte der molekularen Katalyse« im Themengebiet »Katalyse später Übergangsmetalle« (Prof. Dr. Torsten Beweries)

8 Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

Bachelor:

- [1] A. Salazar, A. Linke, R. Eckelt, A. Quade, U. Kragl, E. Mejía, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3504-3511.

Master:

- [2] H. Beer, A. Linke, J. Bresien, G. Mlostoń, M. Celeda, A. Villinger, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 2031-2038.
- [3] H. Beer, A. Linke, J. Bresien, A. Villinger, A. Schulz, *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 2659-2667.

Promotion:

- [4] A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10266-10271.

Konferenzbeiträge

- [1] *Posterpräsentation:* A. Linke, H.-J. Drexler, T. Beweries; Synthesis of new group 9 bis(thiophosphinite) pincer complexes; **Anglo-German Inorganic Chemistry Conference (AGICHEM)**; online; 09.-10.09.2021.
- [2] *Posterpräsentation:* A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries; Iridium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: Synthesis; ligand activation and applications in catalysis; **29th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC)**, Prague (Czech Republic), 17.-22.07.2022.
- [3] *Posterpräsentation:* A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries; Iridium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: Synthesis, ligand activation and applications in catalysis; **17. Koordinationschemie-Treffen**; Jena; 07.-09.09.2022.

[4] *Posterpräsentation:* A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries; Iridium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: Synthesis, ligand activation and applications in catalysis; **25. JCF Frühjahrssymposium 2023**; Gießen, 21.-24.03.2023.

[5] *Posterpräsentation:* A. Linke, D. Decker, H.-J. Drexler, T. Beweries; Activation of terminal alkynes by an iridium(III) bis(thiophosphinite) pincer complex: application in alkyne dimerization towards enynes; **21st International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis**; Vancouver, 24.-28.07.2023.