

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Untersuchung von Metall- und Nicht-Metall-Addukten von Pacman-Phosphanen

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Leon Ohms, geboren am 06.02.1999 in Wismar

Rostock, 17.07.2025

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2022 bis Juli 2025 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Birgit Weber, Universität Jena

Datum der Verteidigung: 25.11.2025

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, 17.07.2025

Leon Ohms

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion auf vielfältige Weise unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater **Axel Schulz** für seine fachliche Anleitung und seine kontinuierliche und unkomplizierte Unterstützung.

Ein herzliches Dankeschön geht an **Jonas Bresien** für die zahlreichen Tipps, den wissenschaftlichen Austausch und vor allem für die große Hilfe bei den quantenmechanischen Berechnungen.

Mein Dank gilt auch der analytischen Abteilung, ohne die eine solche Arbeit nicht möglich ist. Im Besonderen **Heike Borgwaldt** und **Dirk Michalik** von der NMR-Abteilung für die zahlreichen Sondermessungen, die immer schnell und mit großem Engagement durchgeführt wurden sowie **Jana Pittner** von der Elementaranalyse, für die sehr gute Zusammenarbeit beim Messen von luftempfindlichen Proben.

Isabel Schicht danke ich für das schnelle und zuverlässige Aufsetzen der Kristalle und meinen Kollegen **Jonas Surkau** und **Karsten Lüdtk**e, die diese Aufgabe sowie das Lösen der (oft nicht unkomplizierten) Kristallstrukturen dann zusätzlich zu ihrer eigenen Arbeit übernommen haben.

Karsten danke ich auch für die tolle Zusammenarbeit und die schöne Zeit im Labor 116/117. **Pascal Schmidt** danke ich für den regen Austausch und die Unterstützung und natürlich die unterhaltsamen E-Mails während unserer gemeinsamen Zeit im Labor. **Paul Goschnick** möchte ich für die Aufrechterhaltung von Zucht und Ordnung im Labor 140 sowie für die unironische Hilfe beim Finden von Laborutensilien danken.

Den gesamten weiteren aktuellen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern **Cornelius Knuth**, **Yannic Pilopp**, **Jan Rosenboom**, **Peter Fritz**, **Joshua Sorst** und **Leon Teichmeier** danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die unterhaltsame Zeit, besonders auf den gemeinsamen Tagungsreisen.

Nadja Kohlmann danke ich für ihre geduldige Unterstützung bei Dienstreiseanträgen und anderen bürokratischen Herausforderungen.

Den Chemiestudierenden des Jahrgangs 2022 gebührt mein Dank für den großen Spaß bei der Betreuung des AC-Grundpraktikums (#BismutGang).

Meiner Masterstudentin **Ailina Guljam** und meinem Bachelorstudenten **Justin Ressel** danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Labor und den großartigen Ergebnissen, trotz der schweren Chemie.

Abschließend möchte ich meinen **Eltern**, **Großeltern** und meiner wunderbaren Freundin **Andrea** für ihre stetige Unterstützung und immerwährenden Rückhalt danken.

Vielen Dank an alle!

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese neuartiger makrozyklischer Phosphan-Liganden, den sogenannten Pacman-Phosphanen, und deren Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren. Pacman-Phosphane können erhalten werden, indem zwei Phosphor(III)-Atome in einen Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklus eingeführt werden. Das erste derartige Pacman-Phosphan trägt Chloridsubstituenten an den Phosphoratomen, wobei einer in die Pacman-Tasche gerichtet ist und der andere aus ihr herausragt. Bei Pacman-Phosphanen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten, wie Phenyl- oder Diisopropylamino-Substituenten, sind beide Substituenten aus der Pacman-Tasche gerichtet, wodurch innerhalb der Tasche Lewis-Säuren koordiniert werden können. Unter der Beteiligung der Phosphoratome sowie der iminischen Stickstoffatome können die untersuchten Pacman-Phosphane verschiedene Koordinationsumgebungen bereitstellen. Mit den Münzmetallen können neben einer linearen Koordination auch tetraedrische und eine seltene „wippenartige“ Koordinationsumgebung ermöglicht werden. Mit Palladium konnten quadratisch-planare Komplexe erzeugt werden, wobei mit Palladium(II) der erste bimetallische, chirale Pacman-Phosphan-Komplex dargestellt werden kann. Mit Eisen(II) können oktaedrische Komplexe erhalten werden. Die Substituenten an den Phosphoratomen beeinflussen die Struktur der Komplexe stark: Während die Phenylsubstituenten meist zur Ausbildung symmetrischer Komplexe führen, bilden die Diisopropylamino-Substituenten in der Regel verzerrte Komplexe. Die Substituenten beeinflussen dadurch auch die elektronische Situation an den Metallen, sodass je nach Pacman-Phosphan beispielsweise ein Low- bzw. High-Spin Eisen(II)-Komplex erhalten werden kann. Die Reaktion der Pacman-Phosphane mit sterisch anspruchsvollen Boranen führt zur Bildung von Lewis-Addukten, bei welchen die Borane über die iminischen Stickstoffatome außerhalb der Pacman-Tasche und ohne Beteiligung der Phosphoratome gebunden sind. Die Reaktion mit GaCl_3 führt zu einer Aktivierung einer P-N-Bindung und zur Ausbildung eines Phosphor(III)-Atoms in einer ungewöhnlichen trigonal-planaren Bindungsumgebung.

Diese Arbeit zeigt, dass es sich bei Pacman-Phosphanen um hoch flexible Liganden handelt, die eine Vielzahl von Koordinationsumgebungen bereitstellen und auch ungewöhnliche Bindungssituationen stabilisieren können.

Summary

This work describes the synthesis of novel macrocyclic phosphane ligands, so-called Pacman phosphanes, and their reactivity towards Lewis acids. Pacman phosphanes can be obtained by introducing two phosphorus(III) atoms into a calix[4]pyrrole Schiff base ligand. The first such Pacman phosphane contains chloride substituents on the phosphorus atoms, with one directed into the Pacman cavity and the other protruding from it. In Pacman phosphanes with more sterically demanding substituents, such as phenyl or diisopropylamino substituents, both substituents are directed out of the Pacman cavity, allowing Lewis acids to be coordinated within the pocket. With the participation of the phosphorus atoms as well as the iminic nitrogen atoms, the Pacman phosphanes studied can provide different coordination environments. With the coinage metals, tetrahedral and a rare “seesaw” coordination environment can be realized, in addition to linear coordination. Square planar complexes could be generated with palladium, whereby the first bimetallic, chiral Pacman phosphane complex can be presented with palladium(II). Octahedral complexes can be obtained with iron(II). The substituents on the phosphorus strongly influence the structure of the complexes: while the phenyl substituents usually lead to the formation of symmetrical complexes, the diisopropylamino substituents generally form distorted complexes. The substituents thus also influence the electronic situation on the metals, so that depending on the Pacman phosphane, a low- or high-spin iron(II) complex can be obtained. The reaction of Pacman phosphanes with sterically demanding boranes leads to the formation of Lewis adducts, in which the boranes are bound via the iminic nitrogen atoms outside the Pacman pocket and without the participation of the phosphorus atoms. The reaction with GaCl₃ leads to the activation of a P-N bond and the formation of a phosphorous(III) atom in an unusual trigonal-planar bonding environment.

This work demonstrates that Pacman phosphanes are highly flexible ligands that can provide a variety of coordination environments and can also stabilize unusual binding situations.

für Andrea

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung.....	3
3	Ergebnisse und Diskussion.....	7
3.1	Pacman-Phosphane.....	7
3.2	Münzmetallkomplexe der Pacman-Phosphane 2 und 3	14
3.3	Palladium-Komplexe des Pacman-Phosphans 3	21
3.4	Eisen(II)-Komplexe der Pacman-Phosphane 2 und 3	27
3.5	Reaktivität des Pacman-Phosphans 2 gegenüber Hauptgruppen-Lewis-Säuren.....	32
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	39
5	Referenzen.....	43
6	Publikationen.....	49
6.1	A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane.....	51
6.2	Coinage metal complexes of multidentate Pacman phosphane ligands.....	58
6.3	On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids.....	63
6.4	Iron and Palladium Complexes of Pacman Phosphanes.....	72
7	Anhang.....	83
7.1	Arbeitstechnik.....	83
7.2	Analysenmethoden.....	84
7.3	Darstellung unpublizierter Verbindungen.....	85
7.3.1	Darstellung des Cobaltkomplexes 2Co	85
7.3.2	Darstellung des Cobaltkomplexes 3Co	86
7.3.3	Reaktion von 2 mit CODPdCl_2	88
7.4	Strukturaufklärung.....	94

Abkürzungsverzeichnis

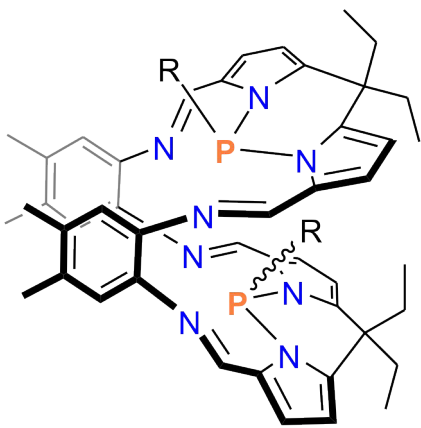
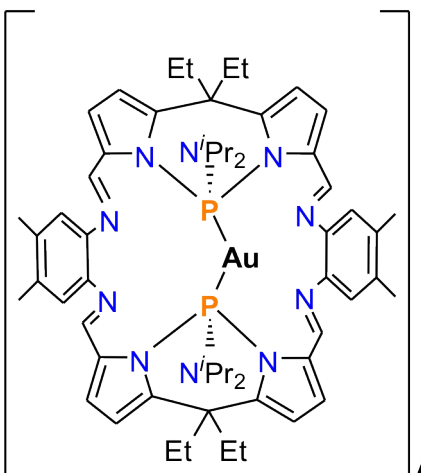
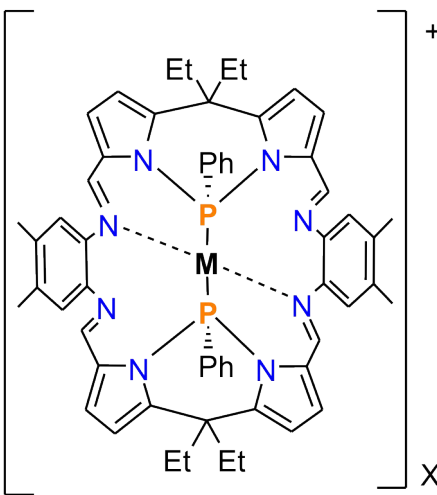
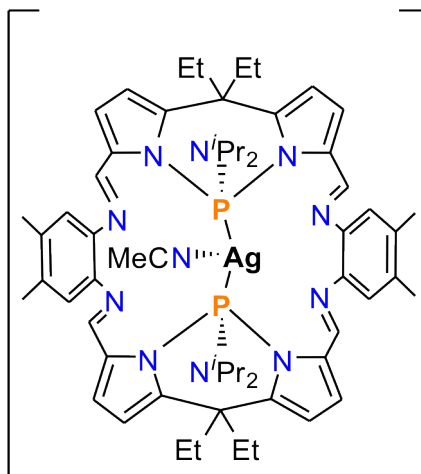
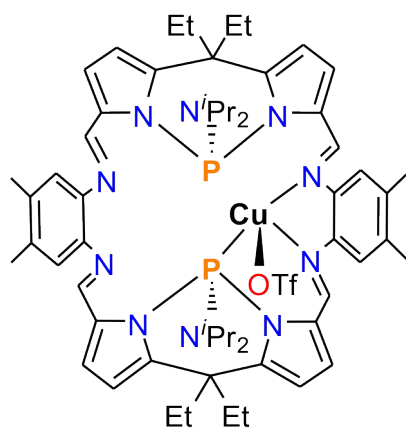
Äq.	Äquivalent(e)	<i>et al.</i>	<i>et alii/aliae</i> (und andere)
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	exp.	experimentell
ber.	berechnet	FLP	Frustrierte Lewis-Paare
COD	1,5-Cyclooctadien	gef.	gefunden
GC-MS	Gaschromatographie- Massenspektrometrie	ⁱ Pr	Isopropyl
DSC	<i>differential scanning calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	IR	Infrarot
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>m</i>	meta
EA	Elementaranalyse	MeCN	Acetonitril
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (Elektronenspinresonanz)	Nds.	Niederschlag
ESI	<i>electronic supplementary information</i> (elektronische Zusatzinformationen)	NBO	<i>natural bond orbital</i> natürliches Bindungsortital
		NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
		<i>o</i>	ortho
		OTf	Triflat
		<i>p</i>	para
		^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
		THF	Tetrahydrofuran
		UT	Umgebungstemperatur

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	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
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	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
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	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Strukturformelverzeichnis

Abk.	Strukturformel	Abk.	Strukturformel
1, 2, 3	 1 R = Cl 2 R = Ph 3 R = N(<i>i</i>Pr)₂	3Au	 AuCl₂⁻
2M	 M = Au X = Cl M = Ag, Cu X = OTf	3Ag	 OTf⁻
		3Cu	

Abk.	Strukturformel	Abk.	Strukturformel
3Pd ^{II}		3Fe	
3Pd ⁰		2·2B(C6F5)3	
2Fe		2Ga	
	L = MeCN X = OTf		L = MeCN X = OTf

1 Zielsetzung und Motivation

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Metallkomplexen und Nichtmetall-Addukten auf der Basis von Pacman-Phosphan-Liganden (Abbildung 1). Solche Pacman-Phosphane sollen die Koordination von Lewis-Säuren in einer klar definierten chemischen Umgebung innerhalb der Pacman-Kavität ermöglichen. Werden zum Beispiel Übergangsmetalle innerhalb der Pacman-Kavität koordiniert, sind interessante Selektivitäten in katalytischen Reaktionen zu erwarten, da durch die klar definierte chemische und sterische Umgebung des Metallzentrums, ähnlich wie in Enzymen^[1], nur die ausgewählte Substrate an das Metall gelangen und umgesetzt werden können.

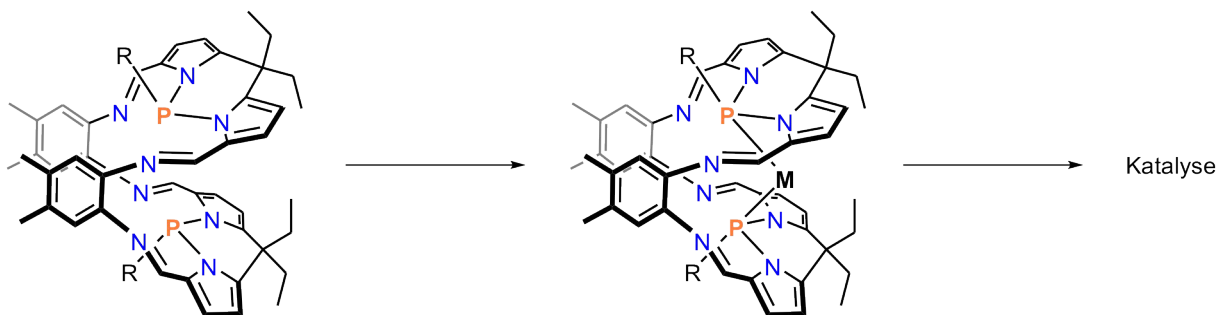


Abbildung 1 Allgemeine Darstellung der genutzten Pacman-Phosphane und der Pacman-Phosphan-Zielkomplexe.

In dieser Arbeit sollen die ersten Schritte zur Synthese solcher Katalysatoren unternommen werden, indem die Reaktivität unterschiedlicher Lewis-Säuren mit zwei verschiedenen Pacman-Phosphanen untersucht wird. Auf diese Weise soll ein Verständnis der koordinativen Eigenschaften solcher Pacman-Phosphane gewonnen werden. Von Interesse ist beispielsweise, welche Koordinationspolyeder die Liganden bereitstellen können, welche Rolle die iminischen Stickstoffatome für die Koordination der Lewis-Säure spielen und welchen Einfluss die Substituenten an den Phosphoratomen ausüben. Diese Erkenntnisse könnten als Grundlage für eine gezielte Modifikation der Pacman-Phosphan-Liganden zur Synthese maßgeschneiderter Metallkomplexe für katalytische Anwendungen dienen.

2 Einleitung

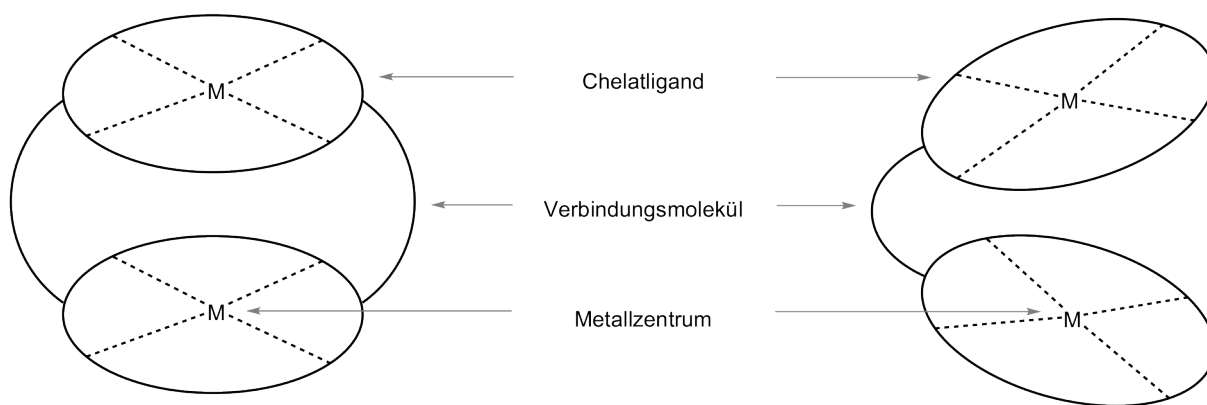


Abbildung 2 Schematische Darstellung eines kofazialen Liganden (links) und eines Pacman-Liganden (rechts).

Auch wenn in den letzten Jahren und Jahrzehnten große Fortschritte bei der Entwicklung moderner Katalysatoren erzielt wurden, so zeigen Enzyme immer noch eine bisher unerreichte Selektivität bei der Umsetzung komplexer Substratgemische. Um diese Eigenschaften von Enzymen besser zu verstehen und im Labor nutzen zu können, wurden verschiedene Modellsysteme zur Nachahmung von Enzymen entwickelt.^[1,2] Eine Substanzklasse, die als ein solches Modellsystem dient, sind kofaziale Ligandensysteme.^[3–6] Diese bestehen im Allgemeinen aus zwei chelatisierenden Einheiten, in welchen Metalle koordiniert werden können. Die chelatisierenden Einheiten werden über Verbindungsmoleküle miteinander verbrückt und so in eine kofaziale Anordnung gezwungen (Abbildung 2). Auf diese Weise werden die Metallzentren in räumliche Nähe zueinander gebracht und es lassen sich Metall-Metall-Wechselwirkungen untersuchen.^[7,8] Solche kooperativen Effekte zwischen mehreren Metallzentren spielen auch bei katalytischen Reaktionen in Enzymen eine wichtige Rolle.^[1,2] Eine Untergruppe kofazialer Liganden sind sogenannte Pacman-Liganden. Diese unterscheiden sich von anderen kofazialen Liganden dadurch, dass die chelatisierenden Einheiten nur auf einer Seite miteinander verbrückt sind (Abbildung 2). So behalten Pacman-Liganden ein hohes Maß an Flexibilität.^[9,10] Besonders interessant ist die Auf- und Abwärtsbewegung der Chelatoren, die zu einer flexiblen Veränderung der Metall-Metall-Abstände führt. Diese Bewegung erinnert an die gleichnamige Videospieľfigur „Pac-Man“^[11], was COLLMAN dazu

veranlasste, den Begriff „Pacman-Flexibilität“ und letztlich auch die Bezeichnung der Stoffklasse als „Pacman-Liganden“ bzw. „Pacman-Verbindungen“ zu prägen.^[12]

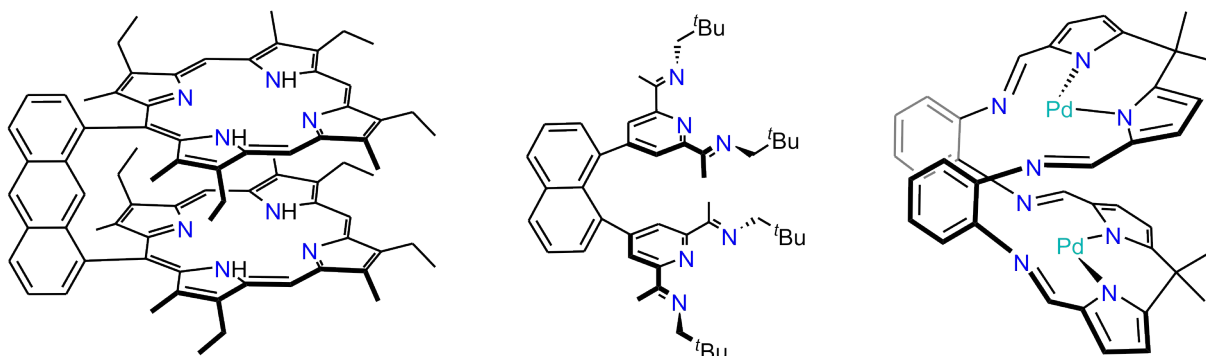


Abbildung 3 Beispiele für ausgewählte Pacman-Liganden.^[9,13,14]

Die meisten dieser Pacman-Liganden basieren auf Porphyrinen als chelatisierende Einheiten, es sind allerdings auch eine Reihe anderer Pacman-Liganden bekannt.^[13,15–18] Eine solche andere Klasse von Pacman-Liganden sind Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklen, welche 2003 unabhängig voneinander von J. L. SESSLER und J. B. LOVE publiziert wurden (Abbildung 3, rechts).^[14,19] Diese Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklen können Metalle ähnlich wie porphyrinbasierte Pacman-Liganden koordinieren, sind allerdings deutlich einfacher in größeren Mengen synthetisierbar. Im unkoordinierten Zustand zeigen Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklen eine hohe Flexibilität in Lösung und weisen noch nicht die typische Pacman-Konformation auf; diese wird erst nach dem Einbringen von Metallen in den Liganden ausgebildet. Es wurde eine Vielzahl verschiedener Metalle in Pacman-Liganden eingeführt – überwiegend sind Komplexe mit Übergangsmetallen bekannt^[20–30] – es konnten aber auch Komplexe mit Hauptgruppenmetallen,^[31–35] Lanthanoiden^[34] und Actinoiden^[36–38] synthetisiert werden. In den meisten Fällen ist jeweils das gleiche Metall in beiden Molekülhälften koordiniert. Es sind allerdings auch Beispiele mit gemischten Metallzentren bekannt sowie Beispiele, in welchen nur ein Metallzentrum in der Mitte der Pacman-Tasche koordiniert ist.^[23,39–43] Pacman-Komplexe werden hauptsächlich zur Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen bei Redoxvorgängen oder Bestrahlung verwendet, aber auch zur katalytischen Reduktion von Protonen zu Wasserstoff und zur Reduktion und Übertragung von Sauerstoff auf organische Moleküle.^[7,8,44]

Mit Phosphor ist es uns 2021 erstmals gelungen, ein Nichtmetall in einen Pacman-Liganden einzuführen. Aufgrund der besseren synthetischen Zugänglichkeit wurde ein Calix[4]pyrrol-Imin-Ligand verwendet, in welchem die Phosphoratome in der

Oxidationsstufe +III über die pyrrolischen Stickstoffatome an den Liganden gebunden sind. Die Phosphoratome tragen jeweils einen Chloridsubstituenten, wobei ein Chloridsubstituent in die Pacman-Tasche zeigt und der andere nach außen. Es liegt somit ausschließlich ein *exo-endo*-Isomer vor.^[45] Es konnten ebenfalls analoge Verbindungen mit Fluorid-, Bromid- und Iodidsubstituenten an den Phosphoratomen synthetisiert werden. Diese phosphorhaltigen Pacman-Liganden werden zur Unterscheidung von anderen Pacman-Liganden als Pacman-Phosphane bezeichnet. Die bromid- und iodid-substituierten Pacman-Phosphane durchlaufen eine intramolekulare Redoxreaktion unter Abspaltung der Halogenidsubstituenten (Abbildung 4).^[46] Die fluorid-substituierte Spezies liegt im Gegensatz zum chlorid-substituierten Pacman-Phosphan neben dem *exo-endo*-Isomer auch als *endo-endo*-Isomer vor, was darauf hindeutet, dass durch eine Erhöhung des sterischen Einflusses der Substituenten an den Phosphoratomen auch die Bildung eines *exo-exo*-Isomers ermöglicht werden kann. In einem solchen Isomer wären die freien Elektronenpaare der Phosphoratome in die Pacman-Tasche gerichtet, was die Koordination von Metallen in der Pacman-Tasche ermöglichen würde, so dass diese Pacman-Phosphane als makrozyklische Phosphanliganden auftreten können.

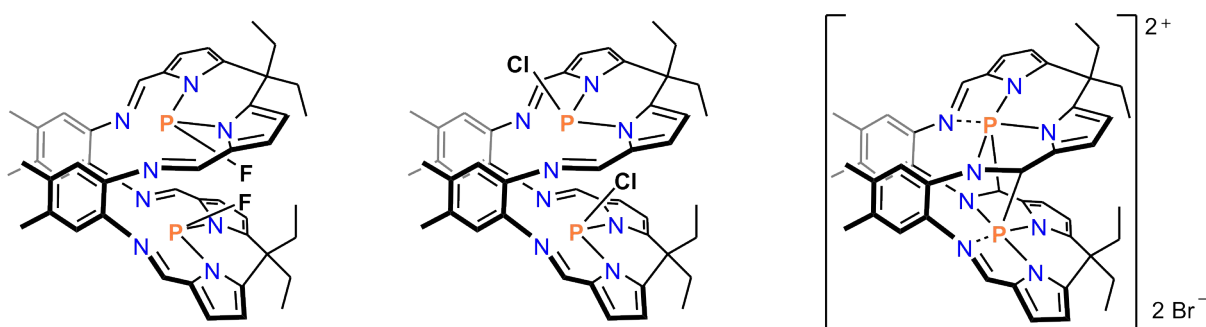


Abbildung 4 Fluoriertes Pacman-Phosphan (*endo-endo*-Isomer, links), chloriertes Pacman-Phosphan (*exo-endo*-Isomer, Mitte) und resultierendes Kation aus der intramolekularen Redoxreaktion im Falle des Bromids (rechts).^[46]

Es sind nur wenige Beispiele für vergleichbare Ligandensysteme bekannt. So sind unter anderem von Kronenethern abgeleitete makrozyklische Phosphanliganden bekannt, in welchen die Sauerstoffatome vollständig oder teilweise durch Phosphoratome ersetzt sind. Mit solchen Liganden konnten unter anderem Nickel(II)- und Kobalt(II)-Komplexe synthetisiert werden.^[47–49] Ähnliche Liganden wurden in den 1980er und 1990er Jahren von der Gruppe um O. STELZER eingesetzt, um unter anderem Palladium(II) und Platin(II) zu komplexieren.^[50–52] Weiterhin sind Liganden bekannt, die neben Phosphordonoratoren auch über Stickstoffdonatoren verfügen (Abbildung 5). So synthetisierten M. RANOCCHIARI und A. MEZZETTI einen

chiralen makrozyklischen Phosphanliganden, mit welchem Ruthenium(II)- und Eisen(II)-Komplexe darstellbar sind, wobei sowohl die Phosphor- als auch die Stickstoffatome an der Koordination der Metalle beteiligt sind.^[53,54] Der Ruthenium(II)-Komplex zeigt darüber hinaus Aktivität in der enantioselektiven Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.^[54] Mit solchen phosphor- und stickstoffhaltigen Ligandensystemen lassen sich auch ungewöhnliche Koordinationsumgebungen an Metallen erzeugen; so konnte die Gruppe um E. NIECKE einen Kupfer(I)-Komplex synthetisieren, in welchem sich das Kupferzentrum in einer „wippenartigen“ Koordinationsumgebung befindet.^[55]

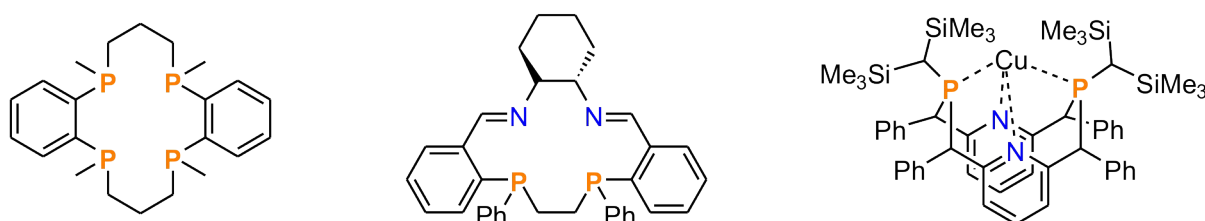
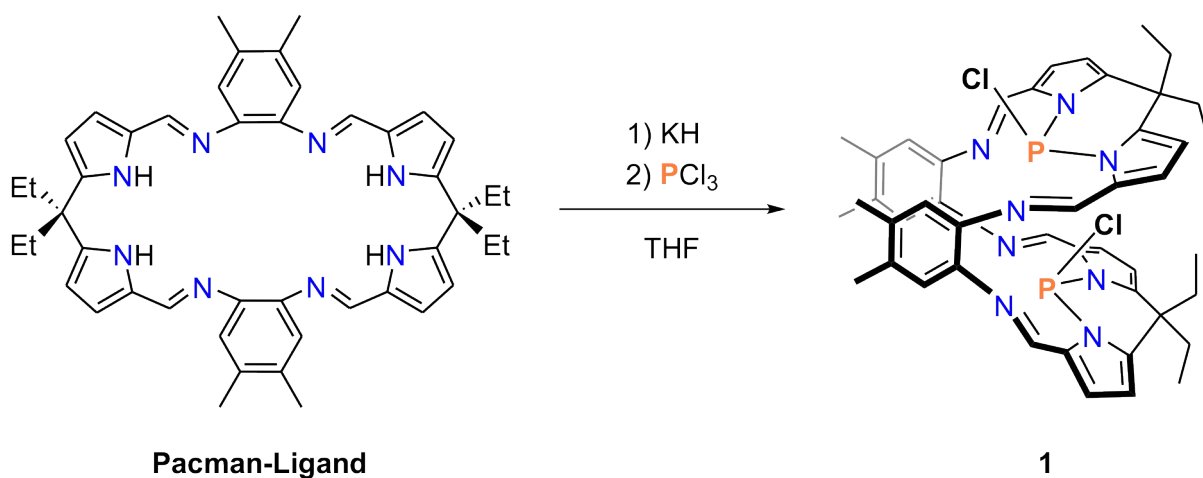


Abbildung 5 Darstellung eines vierzähligen makrozyklischen Phosphan-Liganden (links)^[51], eines chiralen PNNP-Liganden (Mitte)^[53] und PNNP-Liganden mit wippenartig (bisphenoidal) koordiniertem Kupferatom (rechts)^[55].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pacman-Phosphane

Die Synthese der Pacman-Phosphane erfolgte ausgehend von einem von J. B. LOVE eingeführten Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklus, welcher im Folgenden zur Vereinfachung als „Pacman-Ligand“ bezeichnet wird. ^[14] Als erstes Pacman-Phosphan konnte die chlorierte Spezies **1** erhalten werden. Dazu wurden, in der zuvor bekannten Synthese, die pyrrolischen Stickstoffatome des Pacman-Liganden mit KH deprotoniert und anschließend mit PCl_3 umgesetzt, um die gewünschte Stickstoff-Phosphor-Bindung unter Ausnutzung der KCl-Bildung als Triebkraft aufzubauen (Schema 1). Das gewünschte Produkt **1** wurde durch Extraktion mit Et_2O von den gebildeten Salzen getrennt und durch Kristallisation aus THF aufgereinigt. ^[45]



Schema 1 Synthese des chlorierten Pacman-Phosphanes **1**.

Auf diesem Reaktionsweg ließen sich allerdings nur schlechte Ausbeuten erzielen, daher war eine Optimierung der Reaktionsführung erstrebenswert. Ein Grund für die schlechten Ausbeuten sind Nebenreaktionen, die durch das KH verursacht werden können, daher wurde die deutlich mildere organische Base NEt_3 eingesetzt. Außerdem wurde zur Extraktion des Produktes Toluol anstelle des Et_2O verwendet, da **1** direkt aus Toluol, ohne weiteren Wechsel des Lösemittels, kristallisiert werden kann. Auf diese Weise ließen sich moderate Ausbeuten von 60 % erzielen.

Wie anhand der Molekülstruktur im Kristall zu erkennen, nimmt **1**, analog zu den Metallkomplexen von Pacman-Liganden, die typische Pacman-Konformation ein. Da die Chloridsubstituenten an den Phosphoratomen entweder in den Pacman-Hohlraum hinein oder aus ihm heraus zeigen können, ergeben sich prinzipiell drei mögliche Isomere: *exo-exo*, *exo-endo* oder *endo-endo*. Im Falle von **1** konnte jedoch ausschließlich das *exo-endo*-Isomer kristallisiert werden (Abbildung 6). Der *endo*-ständige Chloridsubstituent befindet sich in der Mitte der Pacman-Tasche, mit einem Abstand zu dem *exo*-substituierten Phosphoratom von 3.3733(11) Å.^[45]

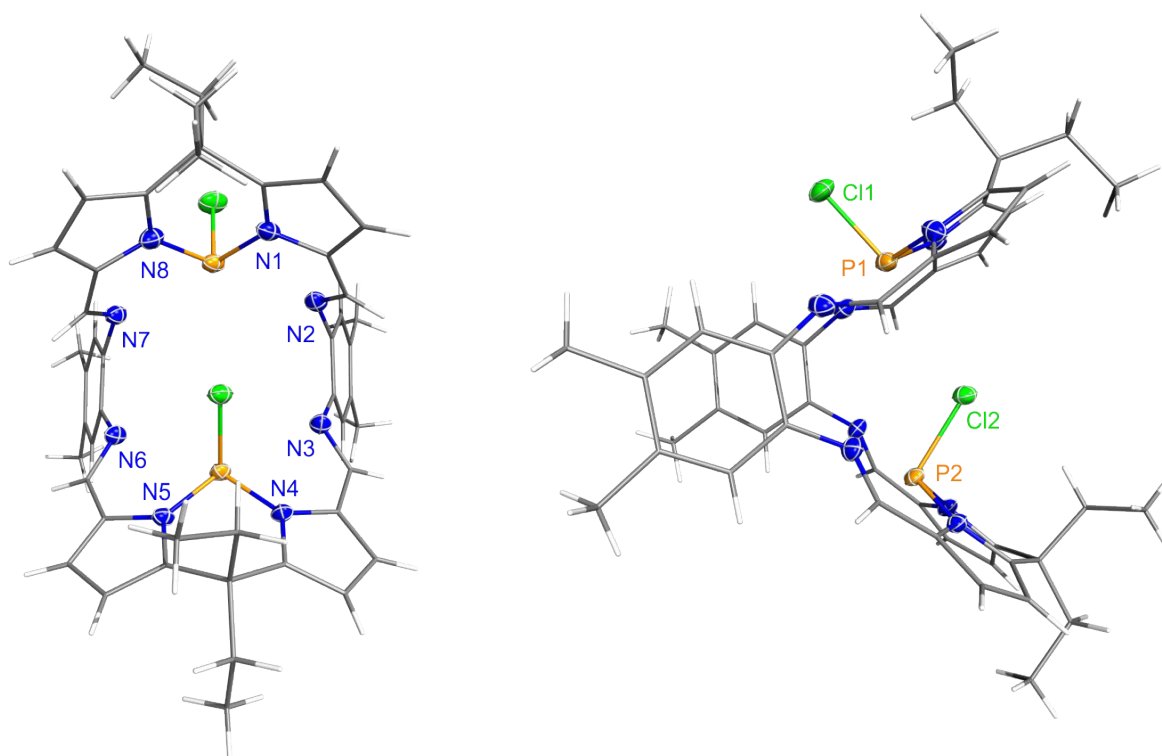


Abbildung 6 Molekülstruktur im Kristall von **1** (links: Vorne, rechts: Seite). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Wie anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums zu beobachten, tritt auch in Lösung ausschließlich das *exo-endo*-Isomer auf (Abbildung 7). Es werden zwei Signale für die beiden chemisch inäquivalenten Phosphorkerne beobachtet, wobei die Inäquivalenz durch die unterschiedlichen Positionen der Chloridsubstituenten hervorgerufen wird. Wird ein ^{31}P -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen aufgenommen, lässt sich die Aufspaltung der Signale zu Dupletts mit einer Kopplungskonstante von 3 Hz erkennen, was die Kopplung der beiden Phosphorkerne miteinander anzeigt.^[45]

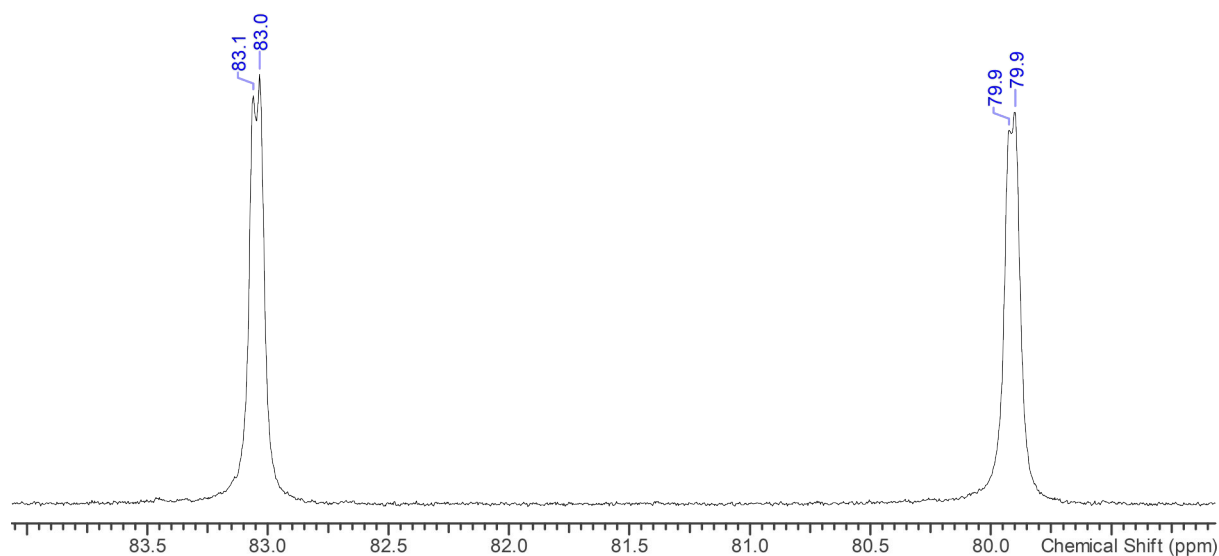


Abbildung 7 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei -40°C in CD_2Cl_2 .

In den ^1H -NMR-Spektren von **1** lässt sich bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung der Signale erkennen, was auf dynamische Effekte hindeutet. Werden die Spektren bei -40°C gemessen, ist die Dynamik so weit verlangsamt, dass zwei scharfe Signalsätze für die beiden chemischen inäquivalenten Molekülhälften beobachtet werden können (Abbildung 8). Werden die Spektren hingegen bei 100°C aufgenommen, wird die Dynamik so weit beschleunigt, dass sie auf der NMR-Zeitskala nicht länger aufgelöst werden kann und somit ein einzelner Signalsatz zu beobachten ist.^[45] Die beobachtete Dynamik ist auf den Wechsel der Chloridsubstituenten von der *exo*- in die *endo*-Stellung und umgekehrt zurückzuführen. Die vorliegende Dynamik wurde umfassend experimentell und durch quantenmechanische Berechnungen aufgeklärt, die entsprechenden Untersuchungen wurden jedoch nicht von mir durchgeführt und werden daher hier nicht weiter diskutiert.^[46]

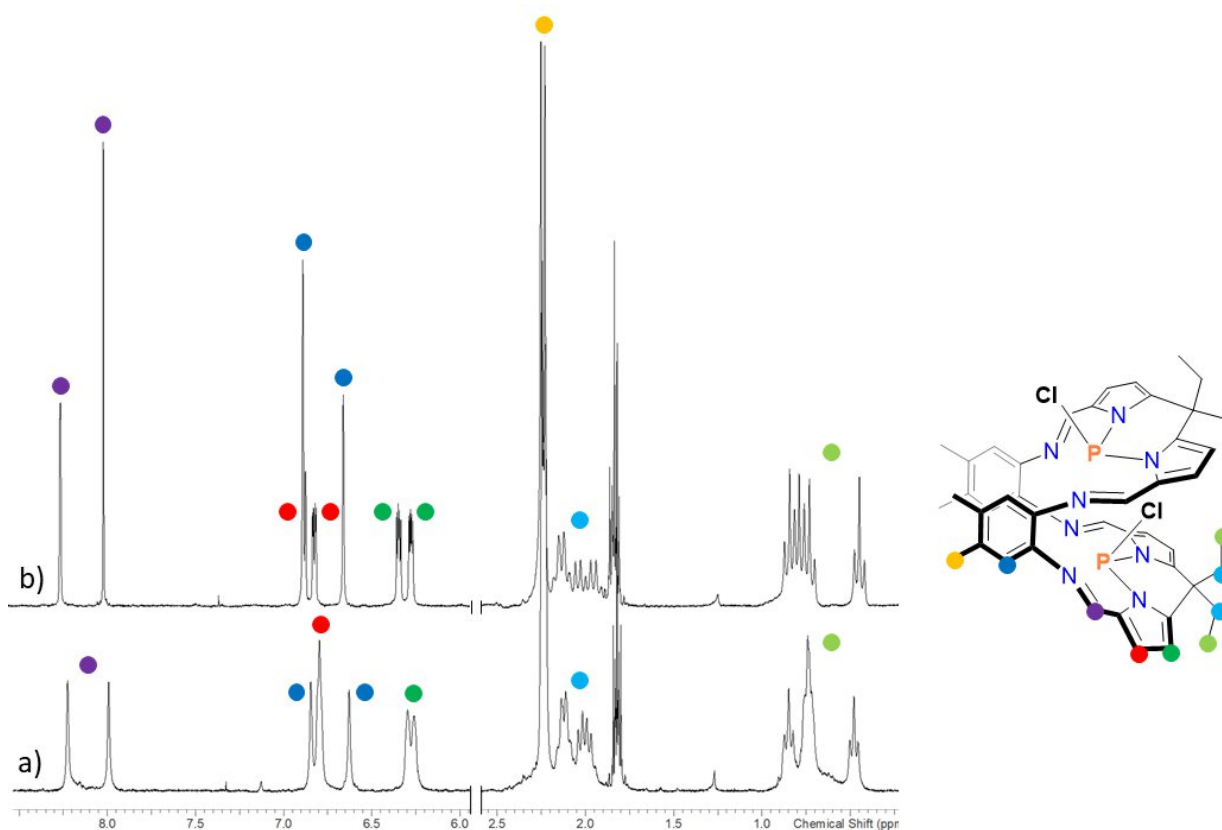
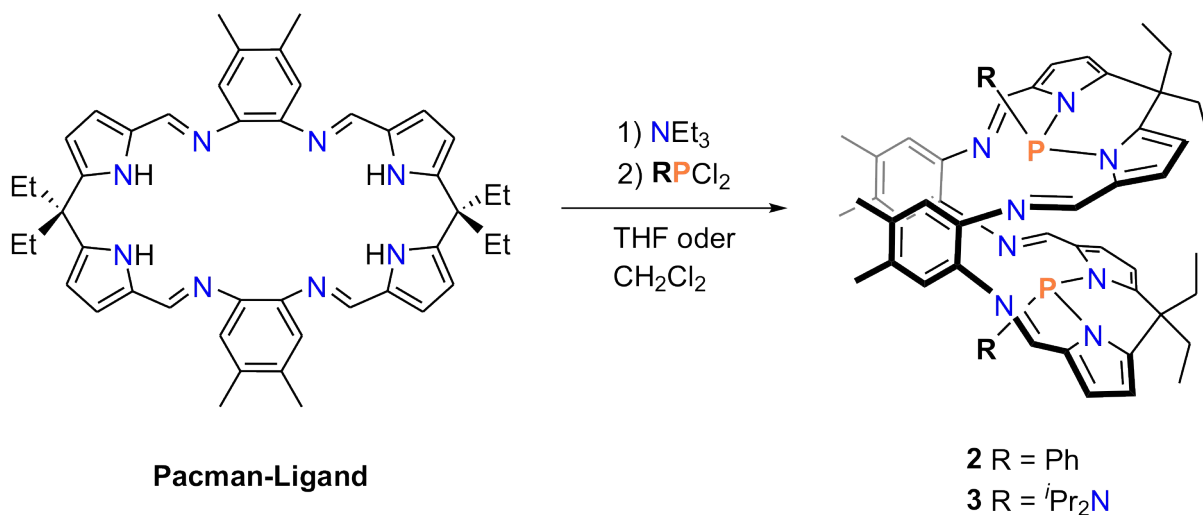


Abbildung 8 ^1H -NMR-Spektrum von **1** in CD_2Cl_2 bei a) $24\text{ }^\circ\text{C}$, b) $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Signale aufgrund des dynamischen Verhaltens von **1** verbreitert und fallen zum Teil zusammen (z.B. Signale der pyrrolische Protonen, rot und dunkelgrün markiert). Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Dynamik verlangsamt, sodass zwei scharfe Signalsätze für die magnetisch inäquivalenten Molekülhälften zu beobachten sind.

Die ausschließliche Bildung des *exo-endo*-Isomers von **1** wirft die Frage auf, ob die Synthese eines *exo-exo*-Isomers durch Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten an den Phosphoratomen erzwungen werden kann. Daher wurden Dichlorphosphane mit organischen Resten (RPCl_2) anstelle von PCl_3 in den Pacman-Liganden eingeführt. Wie zuvor, erfolgte die Synthese durch die Deprotonierung des Pacman-Liganden durch einen Überschuss an NEt_3 und anschließender Umsetzung mit den Dichlorphosphanen (Schema 2). Es wurden Dichlorphosphane mit t -Butyl-, Phenyl- und Diisopropylamino-Substituenten eingesetzt; da die Reaktion mit $t\text{-BuPCl}_2$ jedoch nur eine unselektive Reaktion ergab, wurde sie nicht weiter untersucht. Aus den Umsetzungen mit PhPCl_2 und $i\text{-Pr}_2\text{NPCl}_2$ konnten die *exo-exo*-Isomere der Pacman-Phosphane **2** und **3** isolieren werden.^[56]



Schema 2 Synthese der Pacman-Phosphane **2** und **3**.

Aus der *exo*-Stellung beider Substituenten resultiert im Gegensatz zu **1** eine chemische Äquivalenz der beiden Molekülhälften. In Lösung weisen **2** und **3** daher eine C_{2v} -Symmetrie auf, wodurch in NMR-Spektren nur ein Signalsatz zu beobachten ist. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergibt sich somit nur ein Singulett für die beiden chemisch äquivalenten Phosphorkerne. Wie allerdings im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **2** beispielhaft zu erkennen, treten neben dem Singulett des gewünschten *exo-exo*-Isomers bei 68.7 ppm zwei weitere Signale bei 61.6 ppm und 58.6 ppm auf (Abbildung 9).

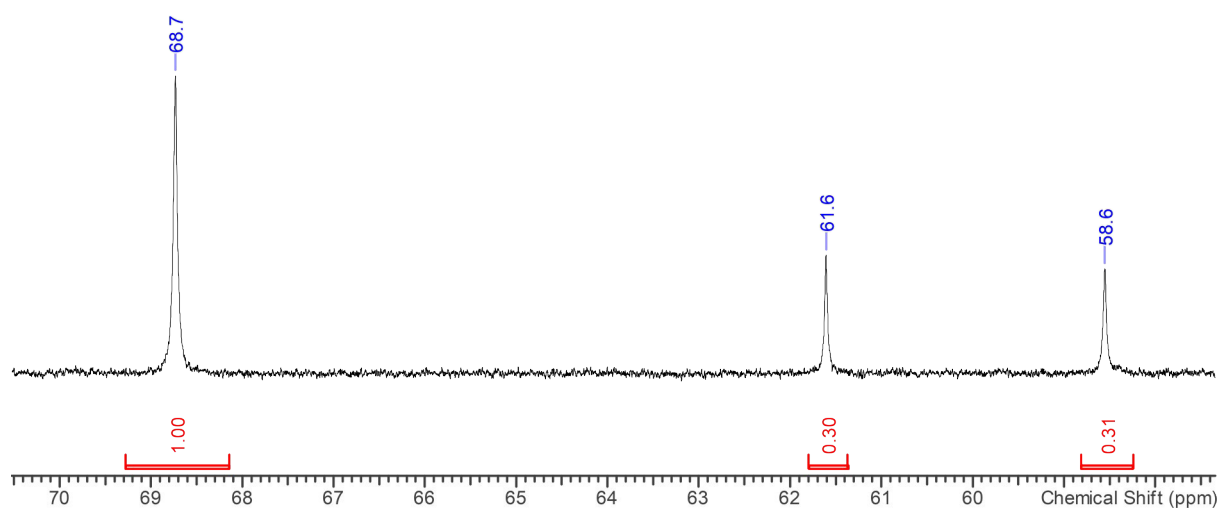


Abbildung 9 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **2** in THF.

Diese Signale deuten auf die parallele Bildung des *exo-endo*-Isomers hin. Das Isomerenverhältnis von ca. 1:2 (*exo-endo* zu *exo-exo*) konnte durch Variation der Reaktionstemperatur nicht beeinflusst werden, so dass die Ausbeuten von **2** auf 40 % und **3** auf ca. 55 % begrenzt sind. Es ist bisher nicht gelungen die *exo-endo*-Isomere zu isolieren, daher beziehen sich die Bezeichnungen **2** und **3** im Weiteren ausschließlich auf die *exo-exo*-Isomere. Es konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass die Verbindungen **2** und **3** einer vergleichbaren Dynamik unterliegen, wie **1**.^[56]

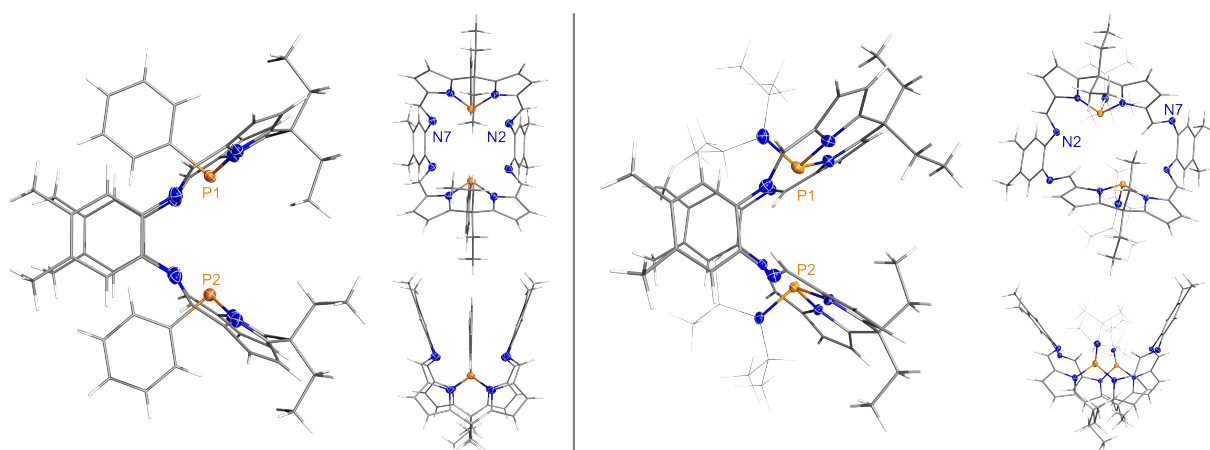


Abbildung 10 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **2** (links) und **3** (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[56]

Die unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen führen zu signifikanten Unterschieden in der Struktur der Pacman-Phosphane **2** und **3**. Im Festkörper ordnen sich die Phenylsubstituenten in **2** parallel zu den Phenylengruppen des Pacman-Rückgrats an, was zur Bildung einer symmetrischen Pacman-Tasche führt (Abbildung 10). Der P-P-Abstand beträgt 4.2368(6) Å und ist somit kürzer als in **1**, da der *endo*-ständige Chloridsubstituent die Pacman-Tasche weitet. Der Abstand der iminischen Stickstoffatome N2 und N7 beträgt 4.6639(16) Å. In **3** führen die sterisch deutlich anspruchsvolleren Diisopropylamino-Substituenten im Festkörper zu einer starken Verzerrung der Pacman-Tasche (Abbildung 10, rechts). Während der P-P-Abstand mit 4.2817(9) Å gegenüber **2** nur geringfügig vergrößert ist, äußert sich die Verzerrung besonders in der Weitung des Phenylenrückgrats. Auch der Abstand der iminischen Stickstoffatome N2 und N7 ist mit 6.909(5) Å gegenüber **2** stark vergrößert. Zusätzlich sind die iminischen Stickstoffatome N2 und N6 so verdreht, dass sie aus der Pacman-Tasche heraus zeigen. Die Stickstoffatome N2 und N6 bilden im Festkörper Wasserstoffbrückenbindungen zu den pyrrolischen Wasserstoffatomen der Nachbarmoleküle aus (Abbildung 11).^[56]

Die Substituenten üben darüber hinaus auch einen unterschiedlichen elektronischen Einfluss auf die Phosphoratome aus. NBO-Analysen^[57,58] zeigen eine natürliche Ladung von 1.22 e am Phosphoratom P1 in **2** und eine deutlich höhere positive Ladung von 1.36 e an P1 in **3** (Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP). Durch die *exo*-Stellung der Substituenten sind die freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen in die Pacman-Tasche gerichtet, wodurch eine Koordination von Metallen innerhalb der Tasche ermöglicht wird.^[56] Die Unterschiede in der Struktur und der elektronischen Situation der Pacman-Phosphane **2** und **3** beeinflussen stark die koordinativen Eigenschaften der Liganden, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird.

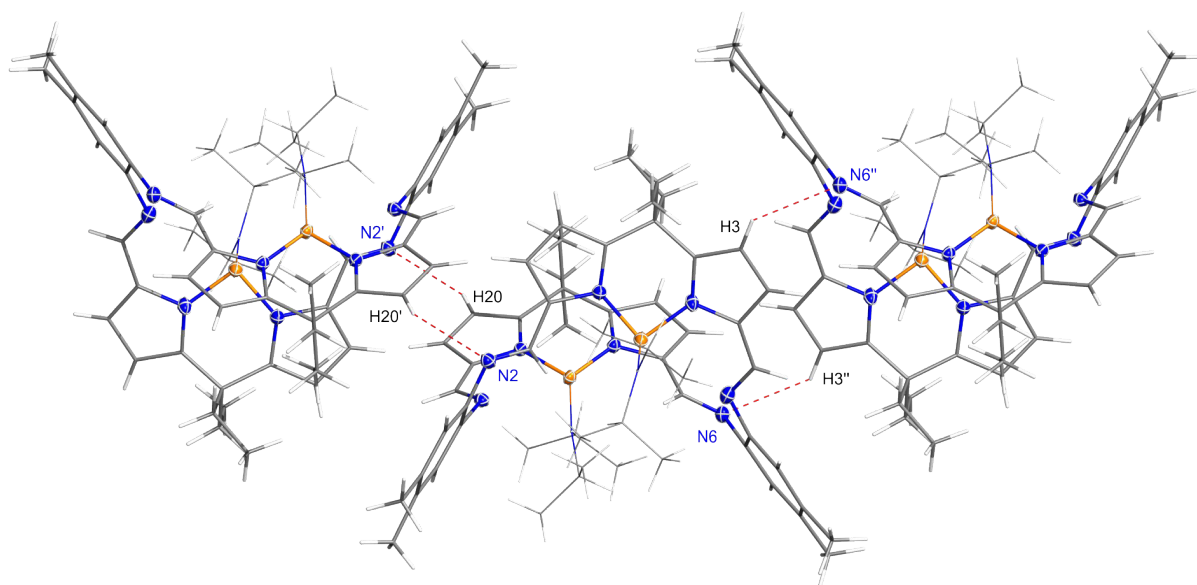
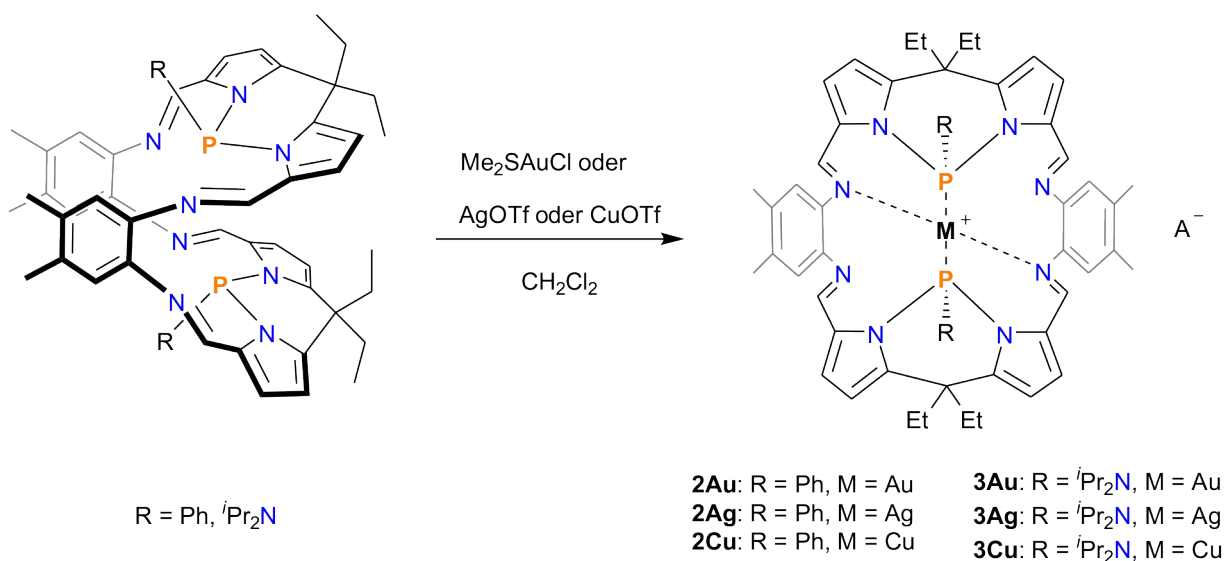


Abbildung 11 Zwischenmolekulare Wechselwirkung von **3** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetriecode: ('): 1-x, 1-y, z; ('): 1-x, 1-y, 1-z.

3.2 Münzmetallkomplexe der Pacman-Phosphane **2** und **3**

Nach der erfolgreichen Synthese der Pacman-Phosphane **2** und **3** musste als nächster Schritt der Beweis erbracht werden, dass diese Pacman-Verbindungen als Phosphanliganden für die Koordination von Metallen dienen können. Dazu wurde Gold als Metall für den Machbarkeitsbeweis ausgewählt, da Gold eine hohe Affinität zu Phosphor aufweist. Das Gold wurde ausgehend von (Dimethylsulfid)gold(I)chlorid (Me_2SAuCl) im Zuge einer Ligandenaustauschreaktion in die Pacman-Phosphane eingeführt (Schema 3). Es bildeten sich dabei die kationischen Komplexe **2Au** und **3Au**. **2Au** konnte als Chloridsalz aus Dichlormethan kristallisiert werden, während der Pacman-Komplex **3Au** als Mischsalz kristallisierte, das als Anionen entweder Chlorid oder den anionischen Komplex Dichloraurat(I) enthält. Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Me_2SAuCl mit **3** konnte **3Au** als reines Dichloraurat(I)-Salz erhalten werden.^[56]



Schema 3 Synthese der Pacman-Phosphan-Komplexe **2Au**, **2Ag**, **2Cu**, **3Au**, **3Ag** und **3Cu**.

Die beiden Komplexe **2Au** und **3Au** weisen große Unterschiede in ihrer Struktur im Festkörper auf (Abbildung 12). **2Au** bildet, wie der freie Ligand, eine symmetrische Pacman-Tasche aus, in deren Zentrum das Goldatom nahezu linear koordiniert ist, der P-Au-P-Bindungswinkel beträgt $179.54(5)^\circ$. Der P-P-Abstand wird durch die Koordination des Goldzentrums gegenüber dem freien Liganden auf $4.566(2) \text{ \AA}$ ($4.2368(6) \text{ \AA}$ in **2**) erhöht. Die P1-Au-Bindungslänge beträgt $2.2849(3) \text{ \AA}$ und ist damit signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien von

2.35 Å^[59], was auf eine starke Phosphor-Gold-Wechselwirkung schließen lässt. Die NBO-Analyse ergibt eine hohe Donor-Akzeptor-Energie zwischen dem Phosphoratom P1 und dem Goldatom von 782 kJ mol⁻¹. Der Abstand des iminischen Stickstoffatoms N2 zum Goldzentrum beträgt 3.043(3) Å und ist damit zwar kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.21 Å^[60], dies ist allerdings eher auf den begrenzten Raum innerhalb der Pacman-Tasche zurückzuführen, als auf eine signifikante Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Das wird durch NBO-Analysen bestätigt, die nur eine geringe Donor-Akzeptor-Energie zwischen dem iminischen Stickstoffatom N2 und dem Goldatom von 20 kJ mol⁻¹ zeigen. Für den Komplex **3Au** wird im Folgenden nur die Struktur des Dichloroaurat(I)-Salzes im Festkörper diskutiert. Wie bei dem freien Liganden ist auch in **3Au** die Pacman-Tasche stark verzerrt. Dadurch kommt es zu einem deutlich kleineren P-Au-P-Bindungswinkel von 165.06(3)°, sodass das Goldzentrum, im Gegensatz zu **2Au**, nicht in einer linearen Koordination vorliegt (Abbildung 12). Das Goldatom nähert sich den iminischen Stickstoffatomen N2 und N3 an, wodurch sich der N2-Au-Abstand im Vergleich zu **2Au** auf 1.910(3) Å verkürzt.^[56]

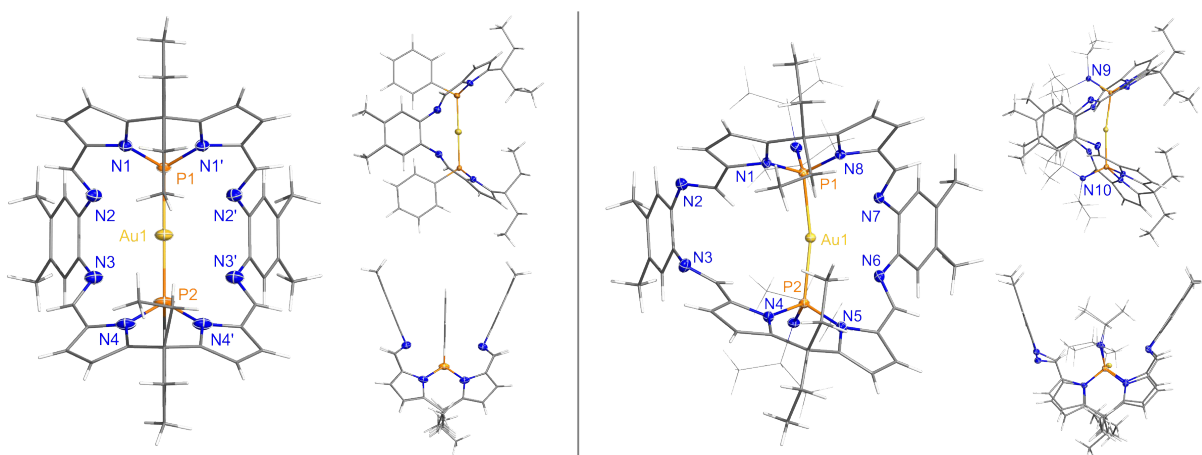


Abbildung 12 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **2Ag** (links) und **3Au** (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetriecode: (') : x, 0,5–y, z.^[56]

Die NBO-Analyse ergibt allerdings keine signifikante Donor-Akzeptor-Energie für die Interaktion der iminischen Stickstoffatome mit dem Goldatom, daher ist der verkürzte Abstand wahrscheinlicher durch sterische Effekte bedingt, als durch einen koordinativen Einfluss der iminischen Stickstoffatome auf das Goldzentrum. Der P-P-Abstand ist im Vergleich zum freien Liganden durch die Koordination des Goldatoms innerhalb der Pacman-Tasche auf 4.5498(12) Å (4.2817(9) Å in **3**) erhöht. Die P1-Au-Bindungslänge ist mit 2.2969(8) Å

signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien^[59], im Vergleich zu **2Au** jedoch leicht verlängert, was auf eine schwächere Wechselwirkung der Phosphoratome mit dem Goldatom hindeutet. Die NBO-Analyse zeigt eine signifikant niedrigere Donor-Akzeptor-Energie zwischen P1 und dem Goldatom von 508 kJ mol^{-1} im Vergleich zu **2Au**. Die iminischen Stickstoffatome N6 und N7 sind in **3Au** aus der Pacman-Tasche herausgedreht und bilden wie bereits im freien Liganden Wasserstoffbrückenbindungen zu pyrrolischen Wasserstoffatomen der benachbarten Komplexmoleküle oder zu einkristallisierten Lösemittelmolekülen aus. Aus der Struktur im Festkörper ergeben sich durch die Abwinkelung des Goldatoms in Richtung der iminischen Stickstoffatome N2 und N3 und die Verdrehung der Stickstoffatome N6 und N7 zwei chemisch inäquivalente Molekülhälften. In Lösung zeigt **3Au** in NMR-Spektren hingegen nur einen scharfen Signalsatz, so dass der Komplex in Lösung eine schnelle Dynamik durchlaufen muss.^[56]

Nach der erfolgreichen Synthese der Goldkomplexe und dem Nachweis, dass Pacman-Phosphane als makrozyklische Liganden dienen können, sollten als nächster Schritt Pacman-Phosphan-Komplexe mit den verbleibenden Münzmetallen synthetisiert werden, um ein besseres Verständnis der koordinativen Eigenschaften von Pacman-Phosphanen zu gewinnen. Dazu wurden **2** und **3** mit Silber(I)- bzw. Kupfer(I)triflat zu den Pacman-Komplexen **2Ag**, **2Cu**, **3Ag** und **3Cu** umgesetzt (Schema 3).^[56]

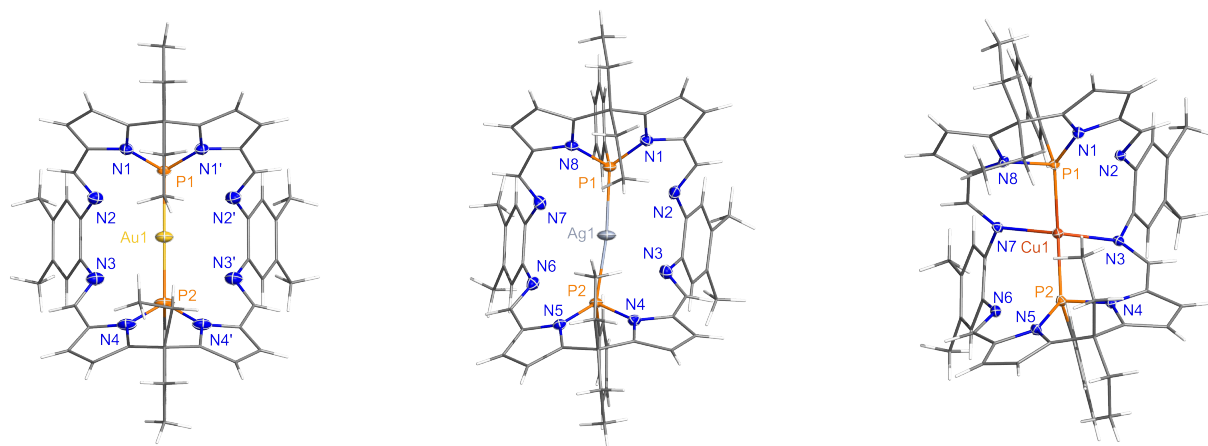


Abbildung 13 Frontansicht der Molekülstruktur von **2Au**, **2Ag** und **2Cu** im Festkörper. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetriecode: ('): $x, 0,5-y, z$.^[56]

Während in **2Au** das Goldzentrum nahezu linear koordiniert ist, wird das Silberzentrum in **2Ag** deutlich gewinkelt durch die Phosphoratomen koordiniert, der P-Ag-P-Bindungswinkel beträgt $168.96(6)^\circ$ (Abbildung 13). Diese Abwinkelung führt zu einer leichten Verzerrung der Pacman-

Tasche. Die Bindungslänge zwischen dem Phosphoratom P1 und dem Silberatom ist leicht kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2.39 Å^[59] (Tabelle 1). Der P-P-Abstand ist im Vergleich zu **2Au** weiter auf 4.7620(14) Å erhöht. Der Abstand zu den iminischen Stickstoffatomen N2 und N6 vergrößert sich gegenüber **2Au**, während sich der Abstand zu den iminischen Stickstoffatomen N3 und N7 deutlich verringert (Tabelle 1). Der Abstand der Stickstoffatome N3 und N7 zum Silberatom ist damit deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien^[60]. Die Verzerrung des Silberatoms in Richtung der iminischen Stickstoffatome N3 und N7 deutet auf einen koordinativen Einfluss der Stickstoffatome hin. NBO-Analysen zeigen einen leichten Anstieg der Donor-Akzeptor-Energien zwischen dem Silber- und den Stickstoffzentren N3 und N7 auf 38 kJ mol⁻¹ (Tabelle 1) und eine Abnahme der Donor-Akzeptor-Energien zwischen dem Silber- und dem Phosphoratom auf 296 kJ mol⁻¹ im Vergleich zu **2Au**. Im Gegensatz dazu zeigen die NBO-Analysen keine signifikante Donor-Akzeptor-Energie für die Wechselwirkung von N2 und N6 mit dem Silberatom. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2Ag** werden zwei Dubletts beobachtet, was durch das Auftreten des Silbers in den beiden Isotopen ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag zu erklären ist, welche beide einen Kernspin von 0.5 aufweisen. Es bildet sich bei der Reaktion von Silber(I)triflat mit **2** somit zum einen ein Komplex mit ¹⁰⁷Ag und ein weiterer mit ¹⁰⁹Ag. Das ¹⁰⁷Ag koppelt mit dem Phosphorkern mit einer Kopplungskonstante von 707 Hz und das ¹⁰⁹Ag mit einer Kopplungskonstante von 821 Hz.^[56]

Tabelle 1 Ausgewählte Abstände d in Å, Winkel α in ° und Donor-Akzeptor-Energien E_{DA} in kJ mol⁻¹ (aus NBO-Analyse, Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP) der Verbindungen **2Au**, **2Ag** und **2Cu**.^[56]

		2Au	2Ag	2Cu
P1-M	$d_{exp.}$	2.2859(3)	2.3817(7)	2.2732(5)
	E_{DA}	782	296	239
N2-M	$d_{exp.}$	3.043(3)	3.060(3)	3.192(2)
	E_{DA}	20	8	5
N3-M	d_{exp}	3.071(3)	2.580(3)	2.1203(16)
	E_{DA}	22	38	119
P1-M-P2	α	179.54(5)	168.95(6)	145.44(2)

Der P-M-P-Bindungswinkel nimmt in **2Cu** im Vergleich zu **2Ag** weiter auf 145.44(2)° ab und die Pacman-Tasche wird weiter verzerrt (Abbildung 13). Der Phosphor-Kupfer-Abstand ist leicht größer, als die Summe der Kovalenzradien von 2.23 Å^[59], was auf eine deutlich schwächere Phosphor-Metall-Bindung hindeutet (Tabelle 1). Der Abstand zu den iminischen

Die Strukturen im Festkörper der Komplexe **3Ag** und **3Cu** lassen sich deutlich schwieriger miteinander vergleichen. Der Komplex **3Ag** konnte nur aus Acetonitril kristallisieren werden, sodass das Silberatom neben den beiden Phosphoratomen zusätzlich von einem Acetonitril-Molekül koordiniert wird (Abbildung 15). Das Acetonitril-Molekül befindet sich zwischen den beiden Phenylenringen. Das Silberatom wird in der Mitte der Pacman-Tasche koordiniert und ist nur leicht in Richtung der iminischen Stickstoffatome N2 und N3 verschoben ($d(\text{N2-Ag}) = 2.904(3) \text{ \AA}$, $d(\text{N7-Ag}) = 3.017(3) \text{ \AA}$). Im Vergleich zum freien Liganden **3** ergibt sich in **3Ag** eine deutlich symmetrischere Pacman-Tasche, in der alle iminischen Stickstoffatome in die Tasche gerichtet sind. Der Phosphor-Silber-Abstand ist mit $2.4987 \text{ \AA}$ deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien, gleiches gilt für den Abstand zwischen dem Silberatom und dem Stickstoffatom des Acetonitril-Moleküls mit $2.439(4) \text{ \AA}$ ^[59], was lediglich auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Silberzentrum und den Liganden hindeutet. NBO-Analysen ergeben eine Donor-Akzeptor-Energie zwischen dem Phosphoratom und dem Silberatom von 245 kJ mol^{-1} und zwischen dem Acetonitril-Molekül und dem Silberatom von 55 kJ mol^{-1} (Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP). Es kann außerdem keine signifikante Donor-Akzeptor-Energie zwischen dem Silberatom und den iminischen Stickstoffatomen gefunden werden. Das Silberzentrum ist in einer verzerrten trigonal-planaren Koordinationsumgebung mit einem P-Ag-P-Bindungswinkel von $143.03(3)^\circ$ und einem P1-Ag-N-Bindungswinkel von $108.62(9)^\circ$. Das Acetonitril-Molekül ist um $11.37(12)^\circ$ aus der P-Ag-P-Ebene verschoben. Wie auch bei **2Ag** treten in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwei Dubletts mit den Kopplungskonstanten 670 Hz (^{107}Ag) und 771 Hz (^{109}Ag) auf.^[56]

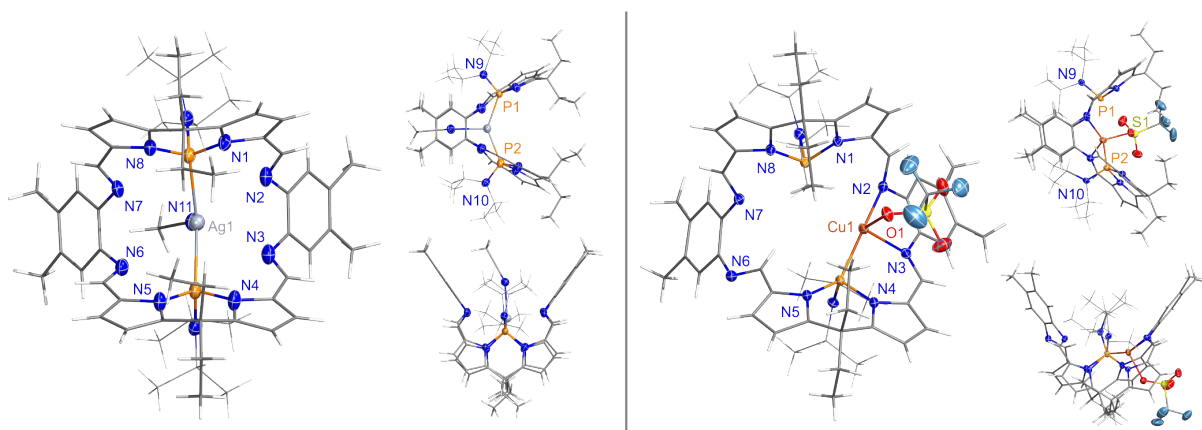


Abbildung 15 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **3Ag** (links) und **3Cu** (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[56]

Der Kupferkomplex **3Cu** ist der Einzige der Pacman-Phosphan-Münzmetall-Komplexe, bei dem im Festkörper nur ein Phosphoratom das Metallzentrum koordiniert. Der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem bindenden Phosphoratom P2 beträgt 2.1911(6) Å und ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2.23 Å^[59], was auf eine starke Wechselwirkung hindeutet, während der Abstand zum nicht-bindenden Phosphoratom P1 mit 3.3911(7) Å länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.20 Å^[60] ist, so dass keine starke Wechselwirkung zwischen P1 und dem Kupferatom zu erwarten ist. Die NBO-Analyse ergibt hingegen eine signifikante Donor-Akzeptor-Energie von 40 kJ mol⁻¹ zwischen P1 und dem Kupferzentrum. Die Donor-Akzeptor-Energie zwischen P2 und dem Kupferatom ist mit 245 kJ mol⁻¹ jedoch wie erwartet substanziell höher (Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP). Neben dem Phosphoratom wird das Kupferzentrum von den beiden iminischen Stickstoffatomen N2 und N3 koordiniert. Der N2-Cu-Abstand beträgt 2.0686(17) Å und die berechnete Donor-Akzeptor-Energie liegt bei 116 kJ mol⁻¹. **3Cu** ist zudem der Einzige der Münzmetall-Komplexe, bei welchem das Anion an der Koordination des Metallzentrums beteiligt ist. Das Kupferatom wird in **3Cu** im Festkörper zusätzlich von einem Sauerstoffatom des Triflat-Anions koordiniert. Die O1-Cu-Bindungslänge beträgt 2.1412(15) Å und die Donor-Akzeptor-Energie wird mit 64 kJ mol⁻¹ berechnet.

Das Kupferatom kann im Festkörper als vierfach koordiniert betrachtet werden und befindet sich in einer für Kupfer(I) sehr ungewöhnlichen „wippenartigen“ Koordinationsumgebung mit einem P1-Cu-N2-Winkel von 154.74(5)° und einem N3-Cu-O1-Winkel von 99.11(6)°.^[55] Die Pacman-Tasche ist in **3Cu** ähnlich wie im freien Liganden stark verzerrt, und das iminische Stickstoffatom N6 ist aus der Pacman-Tasche herausgedreht. In Lösung ist zu erwarten, dass das Triflat-Anion vom Kupferzentrum dissoziiert und sich eine andere Koordinationsumgebung um das Kupferzentrum einstellt. Berechnungen des reinen kationischen Komplexes ohne das Triflat-Anion ergeben, dass das Kupferatom von beiden Phosphoratomen und den iminischen Stickstoffatomen N2 und N3 koordiniert wird (Abbildung 16).^[56]

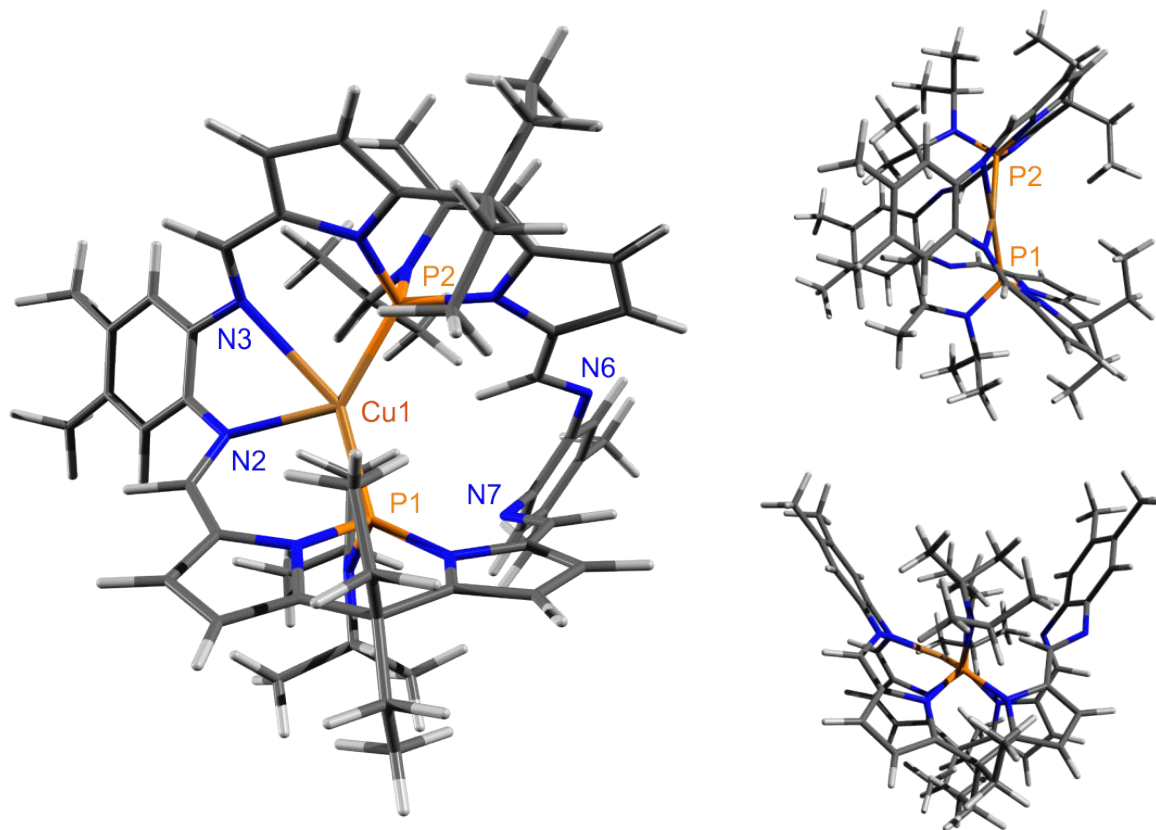
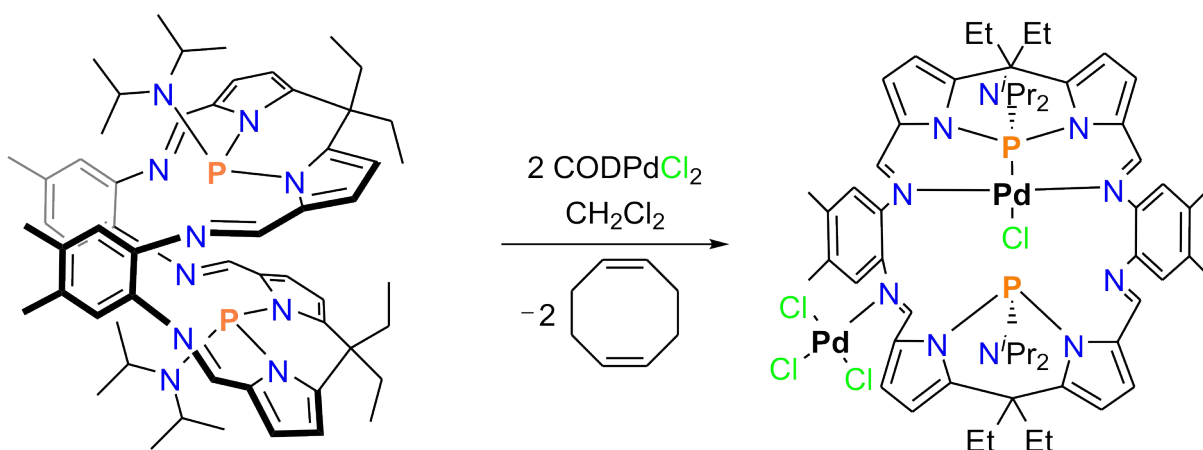


Abbildung 16 Seiten-, Front- und Draufsicht der berechneten Struktur des Komplexes **3Cu** ohne das Triflat-Anion, ausgehend von der Molekülstruktur im Festkörper (Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP).

3.3 Palladium-Komplexe des Pacman-Phosphans **3**

Palladium ist auch heute noch eines der am häufigsten verwendeten Metalle in der modernen Katalyse, vor allem als Katalysator in Kreuzkupplungsreaktionen.^[61,62] Das macht Pacman-Phosphan-Komplexe mit Palladium zu einem vielversprechenden Ausgangspunkt für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften solcher Komplexe. Es wurden daher Pacman-Phosphan-Komplexe sowohl mit Palladium(II), als auch mit Palladium(0) aufgebaut. Dichlor(1,5-cyclooctadien)palladium(II) (CODPdCl₂) wurde als lösliche Pd(II)-Quelle gewählt, um im Zuge einer Ligandenaustauschreaktion das Pd(II) in die Pacman-Phosphane **2** und **3** einzuführen. Die Reaktion eines Äquivalents CODPdCl₂ mit **2** führte nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen zur vollständigen Umsetzung des Pacman-Phosphans. Das gebildete Hauptprodukt der Reaktion liefert im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal bei -27 ppm in CD₂Cl₂, das entsprechende Produkt konnte allerdings bisher nicht sauber isoliert werden. Bei der Reaktion von **3** mit einem Äquivalent CODPdCl₂ war im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur der Umsatz der Hälfte des Pacman-Phosphans zu beobachten. Wurden hingegen

zwei Äquivalente CODPdCl₂ eingesetzt, kam es zu einem vollständigen Umsatz des Pacman-Phosphans, was auf die Bildung eines zweikernigen Komplexes hindeutet (Schema 4). Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus THF und Dichlormethan gewaschen und aus einer Mischung aus Dichlormethan und THF umkristallisiert. Der auf diese Weise erhaltene Komplex **3Pd^{II}** zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in Dichlormethan zwei Singulets, bei 64.6 ppm und 59.0 ppm, was auf zwei chemisch inäquivalente Molekülhälften hindeutet.^[63]



Schema 4 Synthese des Pacman-Phosphan-Komplexes **3Pd^{II}**.

Wie in der Molekülstruktur im Festkörper zu erkennen, handelt es sich bei **3Pd^{II}** um den ersten zweikernigen Pacman-Phosphan-Komplex (Abbildung 17). Ein Palladiumatom wird in der oberen Molekülhälfte von den beiden iminischen Stickstoffatomen N2 und N7, dem Phosphoratom P1 sowie einem der Chloridionen koordiniert. Das Palladiumatom ist somit nicht innerhalb der Pacman-Tasche koordiniert. Die Palladium-Phosphor-Bindungslänge beträgt 2.1792(12) Å und ist damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2.31 Å. Die Abstände zu den iminischen Stickstoffatomen betragen 2.103(3) Å (N2) bzw. 2.084(3) Å (N7) und sind damit im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien von 1.91 Å leicht verlängert. Der Abstand zum Chloridion beträgt 2.3277(13) Å und ist damit der längste, allerdings immer noch deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.38 Å. Insgesamt kann das Palladiumatom als in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung betrachtet werden, mit einem P1-Pd-N2-Bindungswinkel von 89.77(10)° und dem Palladiumatom, welches um 5.40(9)° aus der Ebene der Liganden verrückt ist. Das zweite Palladiumatom wird ebenfalls außerhalb der Pacman-Tasche, von den iminischen Stickstoffatomen N3 bzw. N6, koordiniert, dazu dreht sich das koordinierende iminische Stickstoffatom aus der Pacman-Tasche heraus. Die Palladium-Stickstoff-Bindungslänge

beträgt 2.039(3) Å und ist etwas kürzer als zwischen den Stickstoffatomen N2 und N7, die das erste Palladiumatom koordinieren. Das Palladiumatom Pd2 wird neben dem iminischen Stickstoffatom von drei Chloridionen koordiniert. Der Cl-Pd2-Bindungslänge liegt zwischen 2.307(14) Å und 2.2993(12) Å und ist damit ebenfalls kürzer als der Cl-Pd1-Abstand. Auch das zweite Palladiumatom befindet sich in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung und ist lediglich um 0.79(7)° aus der Ebene der Liganden verrückt.^[63]

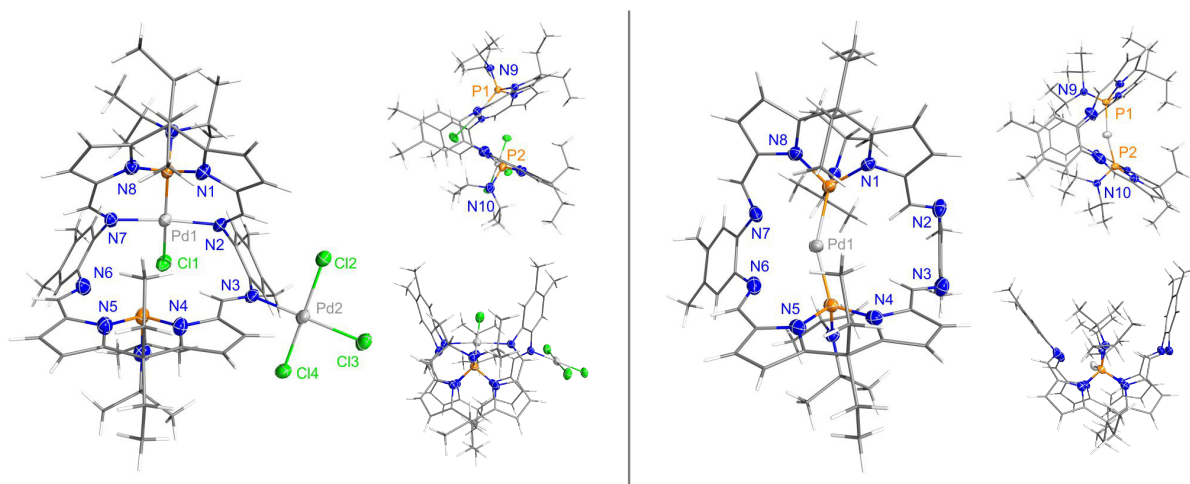


Abbildung 17 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **3Pd^{II}** (links) und **3Pd⁰** (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173(2) (**3Pd^{II}**) oder 123(2) K (**3Pd⁰**). Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[63]

Die NBO-Analyse ergibt eine natürliche Ladung von 0.58 e an Pd1 und 0.62 e an Pd2. Da die Palladiumatome in der Oxidationsstufe +II eingeführt wurden, spricht die vergleichsweise hohe Ladung an den Palladiumzentren für einen hohen Ladungstransfer vom Liganden auf die Metallzentren (Rechenmethode: B3LYP-D3/def2-TZVP). Die NBO-Analyse ergibt außerdem eine bemerkenswert hohe Donor-Akzeptor-Energie zwischen dem Phosphoratom P1 und dem Palladiumatom Pd1 von 6159 kJ mol⁻¹. In Einklang damit ist das donierende Elektronenpaar am Phosphor stark in Richtung des Palladiums delocalisiert (41% der Elektronendichte sind an Pd1 lokalisiert). Auch zwischen den iminischen Stickstoffatomen N2 und N7 und dem Palladiumatom Pd1 wird eine hohe Donor-Akzeptor-Energie von 414 kJ mol⁻¹ (N2) bzw. 380 kJ mol⁻¹ (N7) berechnet. Die NBO-Analyse ergibt zudem eine starke Interaktion des iminischen Stickstoffatoms N3 mit dem zweiten Palladiumatom Pd2, mit einer Donor-Akzeptor-Energie von 581 kJ mol⁻¹.^[63]

Durch die Struktur im Festkörper ergeben sich vier chemisch inäquivalente Viertel des Moleküls, die auch in Lösung beibehalten werden. Wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, sind vier

Signalsätze für **3Pd^{II}** zu erkennen (Abbildung 18). Bei 25 °C ist demnach kein dynamischer Wechsel des Pd2 von der Bindungsposition an einem der iminischen Stickstoffatome zu dem anderen festzustellen. Bei **3Pd^{II}** handelt es sich folglich um den ersten chiralen Pacman-Phosphan-Komplex, der in einem Enantiomerenverhältnis von 1:1 vorliegt. Es sind weiterhin zusätzliche Aufstaplungen der ¹H-NMR-Signale zu beobachten. Bei diesen zusätzlichen Kopplungen handelt es sich um Kopplungen zu den Phosphoratomen, wie durch ein ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum gezeigt werden kann (Abbildung 18). Vergleichbare ¹H-³¹P-Kopplungen wurden bisher in keinem anderen Pacman-Phosphan-Komplex beobachtet.^[63]

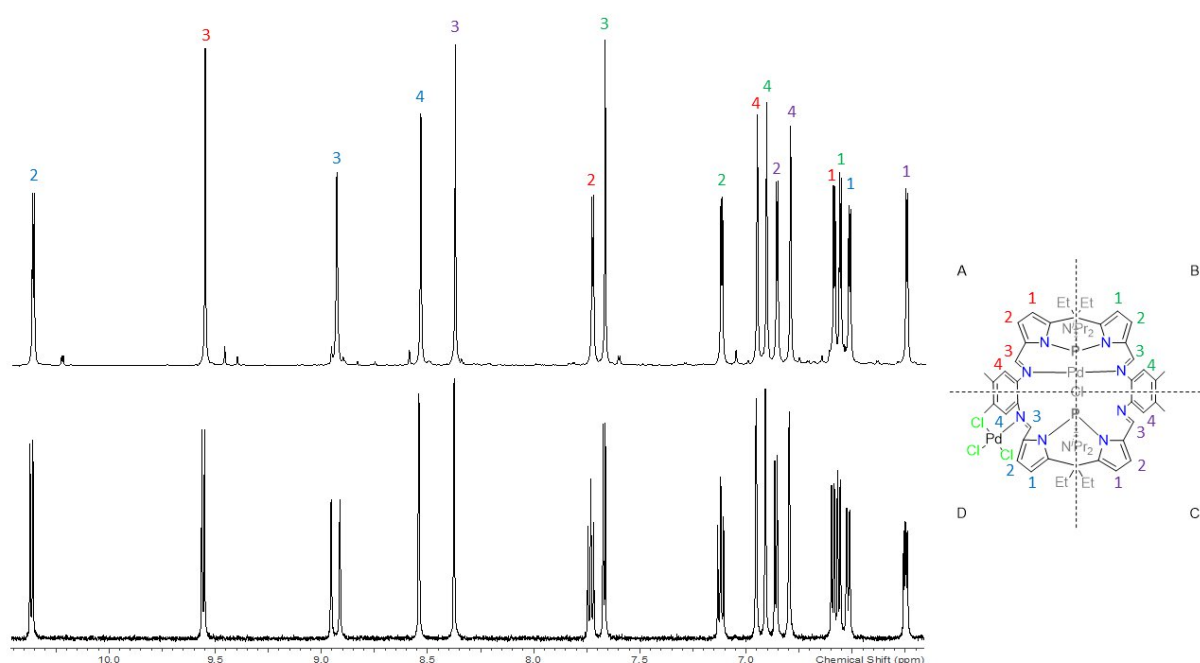
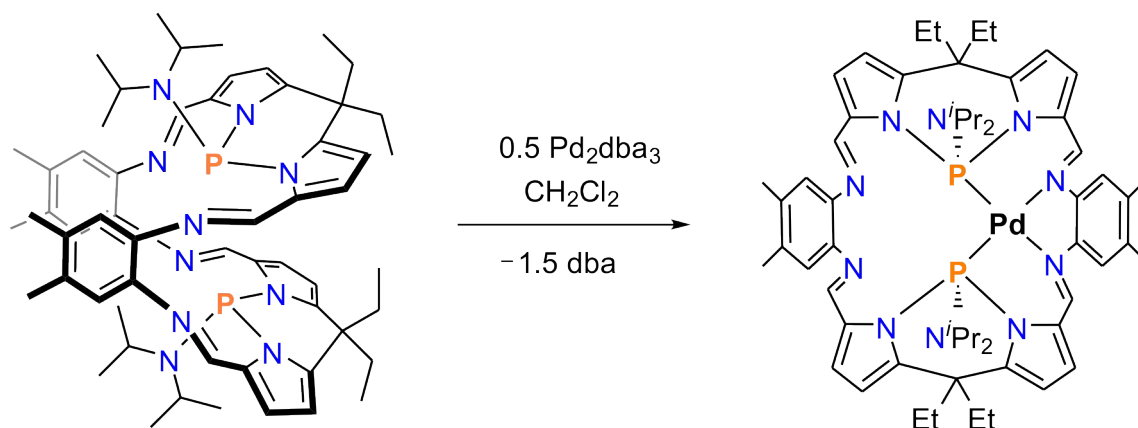


Abbildung 18 Tieffeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums (unten) und ¹H{³¹P}-NMR-Spektrums (oben) von **3Pd^{II}** in CD₂Cl₂.^[63]

Um Palladium(0) in die Pacman-Phosphane einzuführen, wurde Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) verwendet, da es eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösemitteln aufweist und durch die labilen Dibenzylidenacetone-Liganden ein effektiver Ligandenaustausch ermöglicht werden kann. Die Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent Pd₂dba₃ lieferte allerdings nur eine unselektive Reaktion, sodass kein Palladium-Komplex isoliert werden konnte. Die Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent Pd₂dba₃ lieferte hingegen selektiv den Komplex **3Pd⁰**. Als problematisch stellte sich das Abtrennen des Komplexes **3Pd⁰** von dem freigesetzten Dibenzylidenacetone heraus, da es eine ähnliche

Löslichkeit wie **3Pd⁰** aufweist. Die Kristallisation des reinen Pacman-Phosphan-Komplexes gelang schließlich aus einer gesättigten Et₂O-Lösung. **3Pd⁰** konnte dadurch bisher nur mit einer Ausbeute von 31 % frei von Dibenzylidenaceton isoliert werden (Schema 5).^[63]



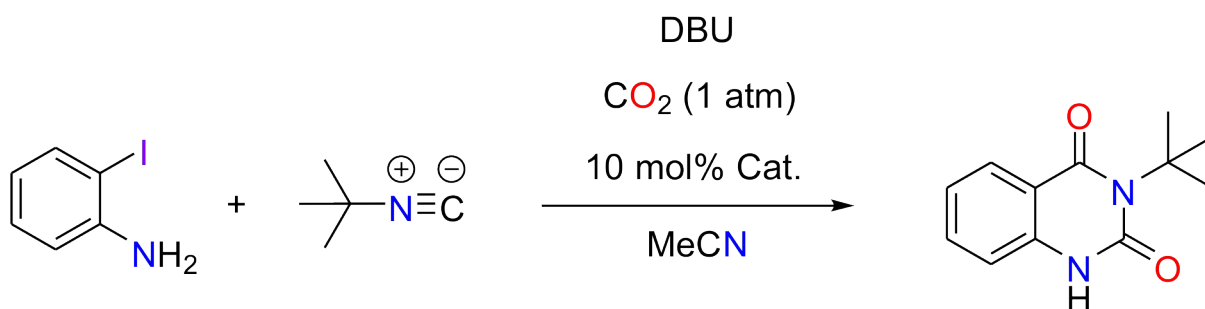
Schema 5 Synthese des Pacman-Phosphan-Komplexes **3Pd⁰**.

3Pd⁰ zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum im Gegensatz zu **3Pd^{II}** nur ein Singulett bei 87.2 ppm in CD₂Cl₂, was auf einen einkernigen Palladium-Komplex mit zwei chemisch äquivalenten Molekülhälften hindeutet. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass in **3Pd⁰** das Palladiumzentrum, wie bereits in den Pacman-Phosphan-Münzmetallkomplexen, im Zentrum der Pacman-Tasche von den beiden Phosphoratomen koordiniert wird (Abbildung 17). Der Phosphor-Palladium-Abstand beträgt 2.2174(11) Å und ist somit kürzer als die Summe der Kovalenzradien^[59], was auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Palladiumatom und dem Chlor hinweist. Dies wird durch die NBO-Analyse bestätigt, die eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von 471 kJ mol⁻¹ zwischen dem Palladiumatom und dem Phosphoratom ergibt (Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP). Ähnlich wie in dem bereits diskutierten Gold-Komplex **3Au**, nähert sich das Palladiumatom in **3Pd⁰** den iminischen Stickstoffatomen auf einer Seite der Pacman-Tasche (N6 und N7) an, während die iminischen Stickstoffatome auf der gegenüberliegenden Seite (N2 und N3) aus der Pacman-Tasche herausgedreht sind. Im Gegensatz zu **3Au** werden zwischen N2 und N3 und den benachbarten Molekülen, im Festkörper, keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Der Abstand des Palladiumatoms zu den iminischen Stickstoffatomen N6 und N7 beträgt 2.711(4) Å (N6) und 2.773(4) Å (N7) und ist deutlich länger, als die Summe der Kovalenzradien von 1.91 Å^[59]. Die NBO-Analyse bestätigt, dass zwischen dem Palladiumatom und den iminischen Stickstoffatomen N6 und N7 nur eine sehr schwache Wechselwirkung besteht, mit einer Donor-Akzeptor-Energie von 27 kJ mol⁻¹. Es kann davon ausgegangen werden, dass nur eine sehr

labile Stickstoff-Palladium-Bindung besteht und eine Koordination anderer Substrate an das Palladiumzentrum leicht möglich sein sollte. Das Palladiumatom kann in **3Pd⁰** im Festkörper als verzerrt quadratisch-planar koordiniert betrachtet werden, mit einem P-Pd-P-Winkel von 151.56(4)° und einem N6-Pd-N7-Winkel von 59.38(12). Die NBO-Analyse ergibt des Weiteren eine natürliche Ladung von -0.01 e am Palladiumatom.^[63]

Wie die Pacman-Phosphan-Münzmetallkomplexe zeigt auch **3Pd⁰** nur einen Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum, was auf den dynamischen Wechsel der Bindungsposition des Palladiumatoms hindeutet.

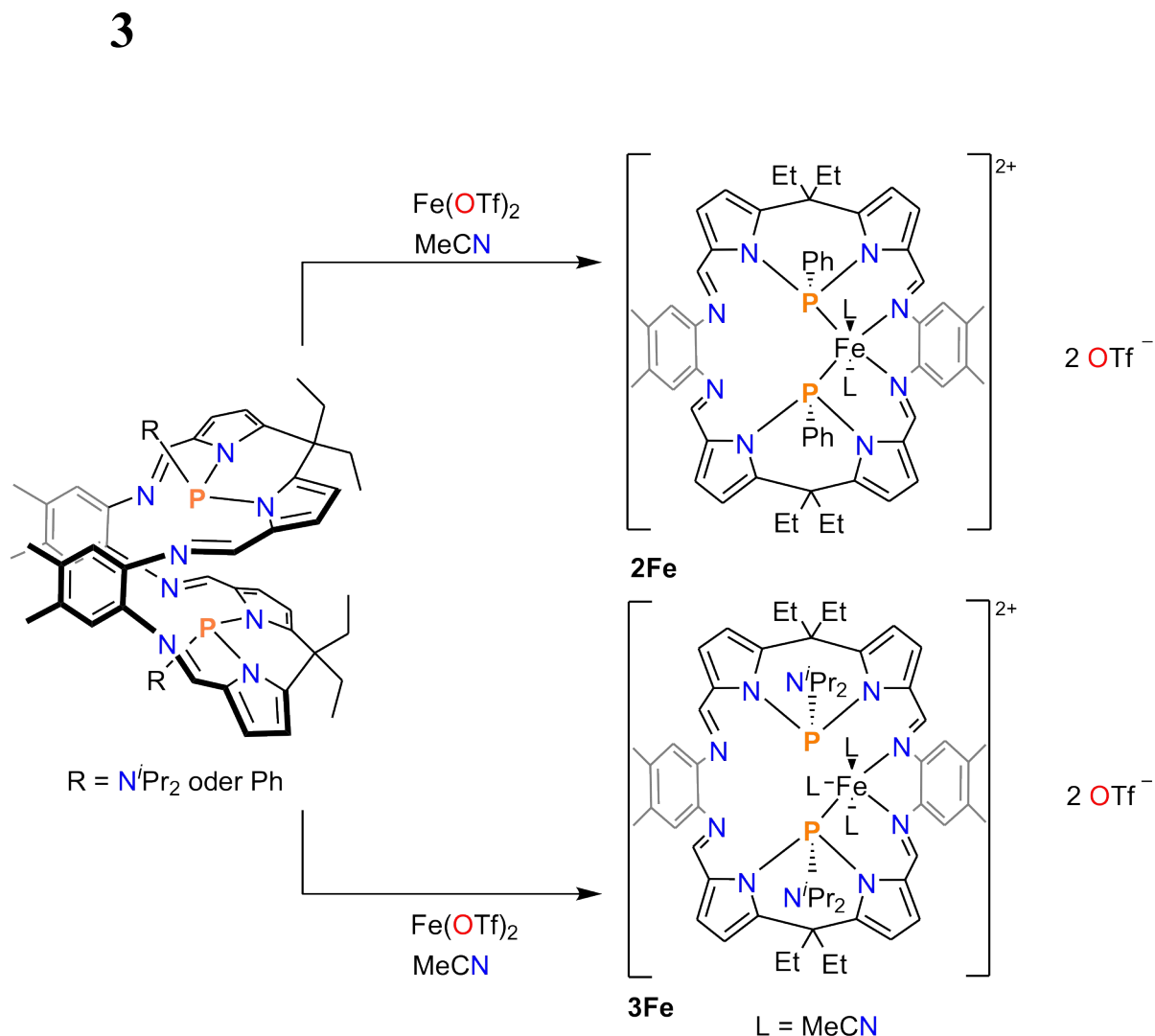
Der Komplex **3Pd⁰** wurde auf seine katalytischen Eigenschaften getestet. Getestet wurde die Reaktion von Bromtoluol mit Phenylmagnesiumbromid in THF zu 4-Methylbiphenyl, im Zuge einer Kumada-Kupplung sowie die Umsetzung von Bromtoluol mit 2,3-Dihydrofuran in Anwesenheit von NEt₃ als Base in Benzol, im Zuge einer Heck-Reaktion. Es wurden jeweils 10 mol% von **3Pd⁰** als potenzieller Katalysator eingesetzt. Es konnte allerdings in keiner der beiden getesteten Reaktionen ein Umsatz beobachtet werden, wie anhand von NMR-Spektroskopie überprüft wurde. Eine weitere getestete Reaktion war die Aktivierung von CO₂ zur Synthese von Quinazolin-2,4(1H,3H)-dionen nach der in Schema 6 dargestellte Reaktion. Die Reaktion bietet den Vorteil, dass die CO₂-Aktivierung bereits bei Normaldruck erfolgt.^[64–66] Die Reaktion lieferte bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz nach zwei Tagen, wie durch NMR-Spektroskopie und GC-MS nachgewiesen wurde. Es wurden 10 mol% von **3Pd⁰** eingesetzt. Unter denselben Reaktionsbedingungen liefert allerdings auch der Ausgangsstoff Pd₂dba₃ bei einer Katalysatorladung von 10 mol% einen vollständigen Umsatz zum Produkt. Da Pd₂dba₃ dafür bekannt ist, in Lösung schnell zu Palladium-Nanopartikeln zu zerfallen,^[67] ist davon auszugehen, dass für die beobachtete katalytische Aktivität von **3Pd⁰** nicht der beschriebene Komplex, sondern vielmehr Palladium-Nanopartikel oder Palladium-DBU-Komplexe, welche sich beim Zerfall von **3Pd⁰** bilden können, verantwortlich sind.^[63]



Schema 6 Katalytische Testreaktion zur CO₂-Aktivierung mit **3Pd⁰**.

Dass bisher keine katalytische Aktivität von **3Pd⁰** beobachtet werden konnte, könnte auf den begrenzten Platz innerhalb der Pacman-Tasche und der damit verbundenen sterischen Hinderung bei der Koordination bzw. Reorganisation von Substratmolekülen am Metallzentrum zurückzuführen sein.

3.4 Eisen(II)-Komplexe der Pacman-Phosphane **2** und **3**



Schema 7 Synthese der Pacman-Phosphan-Komplexe **2Fe** und **3Fe**.

Neben den bereits diskutierten Pacman-Phosphan-Palladiumkomplexen waren auch Eisenkomplexe zu Untersuchung möglicher katalytischer Eigenschaften von Pacman-Phosphan-Komplexen von Interesse, da Eisen als billiges und weniger gesundheitsschädliches Metall in der Katalyse zunehmend an Bedeutung gewinnt.^[68,69] Es

wurden daher die Eisen(II)-Komplexe **2Fe** und **3Fe** synthetisiert. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung von Eisen(II)-triflat ($\text{Fe}(\text{OTf})_2$) mit den Pacman-Phosphanen **2** und **3** in Acetonitril (MeCN) (Schema 7). **2Fe** konnte durch Übersichten einer konzentrierten MeCN-Lösung mit Toluol in kristalliner Form isoliert werden, während **3Fe** direkt aus einer konzentrierten MeCN-Lösung kristallisiert werden konnte. Die beiden Eisen-Komplexe sind in Lösung nur in MeCN länger stabil und zerfallen in anderen Lösemitteln wie Toluol oder THF in die Pacman-Phosphane und freies $\text{Fe}(\text{OTf})_2$.^[63]

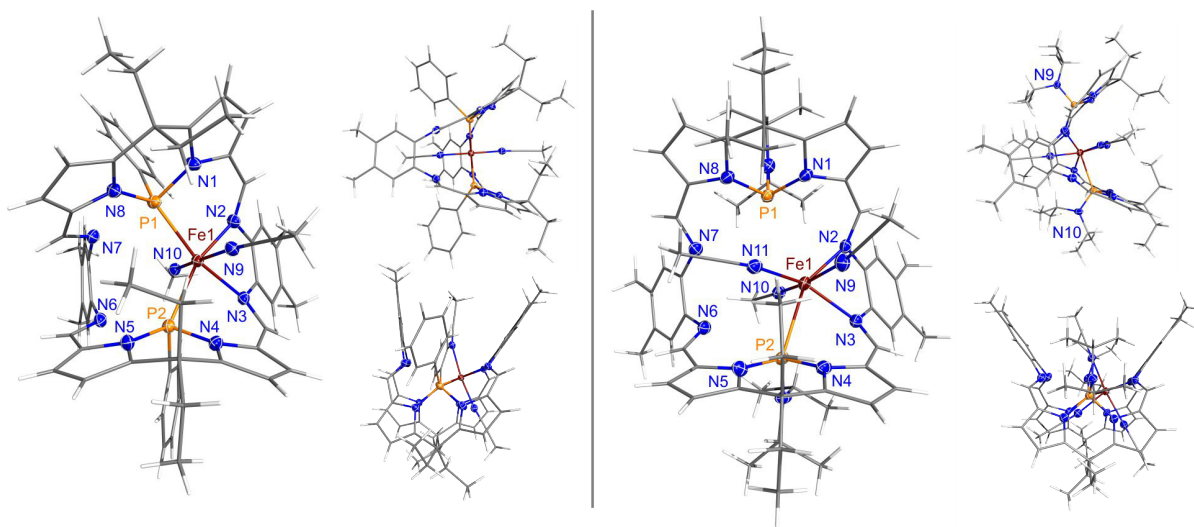


Abbildung 19 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **2Fe** (links) und **3Fe** (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[63]

In den Strukturen im Festkörper zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen **2Fe** und **3Fe**. Das Eisenzentrum ist in **2Fe** von den beiden Phosphoratomen und den iminischen Stickstoffatomen N2 und N3 an einer Seite der Pacman-Tasche, vergleichbar mit der Situation in **3Pd**⁰, koordiniert. Zusätzlich koordinieren zwei MeCN-Moleküle das Eisenzentrum in axialer Position (Abbildung 19). Das Eisenatom befindet sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung mit einem P-Fe-P-Winkel von $175.75(2)^\circ$, einem N2-Fe-N3-Winkel von $78.97(8)^\circ$ und einem Winkeln zwischen dem Eisen und den MeCN-Liganden von $172.19(8)^\circ$. Das Eisenzentrum in **3Fe** wird im Gegensatz dazu nur von dem Phosphoratom P2 koordiniert, die Distanz zwischen dem Eisenzentrum und dem Phosphoratom P1 ist mit $3.3018(13) \text{ \AA}$ deutlich größer, als die Summe der Kovalenzradien von $2.27 \text{ \AA}$, sodass keine signifikante Interaktion zu erwarten ist. Wie auch in **2Fe**, ist das Eisenzentrum in **3Fe** von den beiden iminischen Stickstoffatomen N2 und N3 koordiniert sowie zusätzlich von drei MeCN-

Liganden. In **3Fe** ist demnach ein Phosphordonor durch einen MeCN-Liganden ersetzt. Es ergibt sich eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung mit den Winkeln $78.78(12)^\circ$ (P2-Fe-N11), $74.99(15)^\circ$ (N2-Fe-N3) und $169.56(16)^\circ$ (N9-Fe-N10) (Abbildung 19). Die Bindungslängen zwischen dem Eisenzentrum und den Donatoratomen sind in **3Fe** im Vergleich zu **2Fe** alle signifikant erhöht (Tabelle 2), was auf eine insgesamt schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Eisen und den Liganden schließen lässt.^[63]

Tabelle 2 Ausgewählte Abstände d in Å und Donor-Akzeptor-Energien E_{DA} in kJ mol^{-1} (aus NBO-Analyse, Rechenmethode: PBE-D3/def2-TZVP) der Verbindungen **2Fe** und **3Fe**.^[63]

		2Fe	3Fe
P1 – Fe1	$d_{\text{exp.}}$	2.3147(7)	3.3018(13)
	E_{DA}	372	49
P2 – Fe1	$d_{\text{exp.}}$	2.3735(6)	2.6904(14)
	E_{DA}	322	213
N3 – Fe1	d_{exp}	2.0009(19)	2.189(4)
	E_{DA}	314	180
N4 – Fe1	$d_{\text{exp.}}$	2.0116(19)	2.180(4)
	E_{DA}	322	172
N9 – Fe1	$d_{\text{exp.}}$	1.937(2)	2.249(5)
	E_{DA}	418	192
N10 – Fe1	d_{exp}	1.934(2)	2.140(4)
	E_{DA}	393	209
N11 – Fe1	d_{exp}	-	2.107(4)
	E_{DA}	-	234

Diese Ergebnisse lassen sich durch die NBO-Analyse bestätigen. Die berechneten Donor-Akzeptor-Energien sind in **3Fe** im Vergleich zu **2Fe** alle signifikant geringer. Die höchste Donor-Akzeptor-Energie wird in beiden Eisenkomplexe für die Wechselwirkung zwischen dem Eisen und den MeCN-Liganden berechnet und ist in **3Fe** lediglich halb so groß wie in **2Fe**. Wie bereits aufgrund des großen Abstands zu vermuten, wird zwischen dem Phosphoratom P1 und dem Eisenatom in **3Fe** in der NBO-Analyse nur eine schwache Donor-Akzeptor-Energie von 49 kJ mol^{-1} gefunden. Auch die natürlichen Ladungen der Metallzentren unterscheiden sich in den beiden Komplexen. In **2Fe** beträgt die natürliche Ladung am Eisen mit 0.73 e. Unter Berücksichtigung, dass es sich formal um einen Eisen(II)-Komplex handelt, spricht dieses Ergebnis für ein sehr elektronenreiches Eisenzentrum. In **3Fe** ergibt die Berechnung eine natürliche Ladung am Eisen von 1.14 e und

liegt somit deutlich näher an der formalen Oxidationsstufe von +II, was im Vergleich zu **2Fe** für ein elektronenärmeres Eisenzentrum spricht.^[63]

Aus den Berechnungen geht des Weiteren hervor, dass die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen am den Eisenzentren mit unterschiedlichen Spin-Zuständen in den Komplexen **2Fe** und **3Fe** einhergehen. **2Fe** bildet einen Low-Spin-Komplex mit einem Singulett-Grundzustand, während **3Fe** einen High-Spin-Komplex mit einem Quintett-Grundzustand bildet. **2Fe** ist somit ein diamagnetischer Komplex und **3Fe** ein paramagnetischer Komplex. Der Low-Spin-Zustand von **2Fe** ist den Berechnungen zufolge um 220 kJ mol^{-1} gegenüber dem High-Spin-Zustand begünstigt und der High-Spin-Zustand von **3Fe** liegt um 73 kJ mol^{-1} unterhalb des Low-Spin-Zustands. Dennoch konnten für **3Fe** keine Signale im EPR-Spektrum beobachtet werden. Der Grund dafür könnte die zu schnelle Relaxation von Verbindungen mit einem Elektronenspin von $S = 2$ bei 100 K sein. Das ^1H -NMR-Spektrum von **3Fe** zeigt nur sehr stark verbreiterte Signale, wie sie für paramagnetische Verbindungen typisch sind, während von **2Fe** ein ^1H -NMR-Spektrum mit einem scharfen Signalsatz zu beobachten ist, was die berechneten Ergebnisse unterstützt (Abbildung 20).^[63]

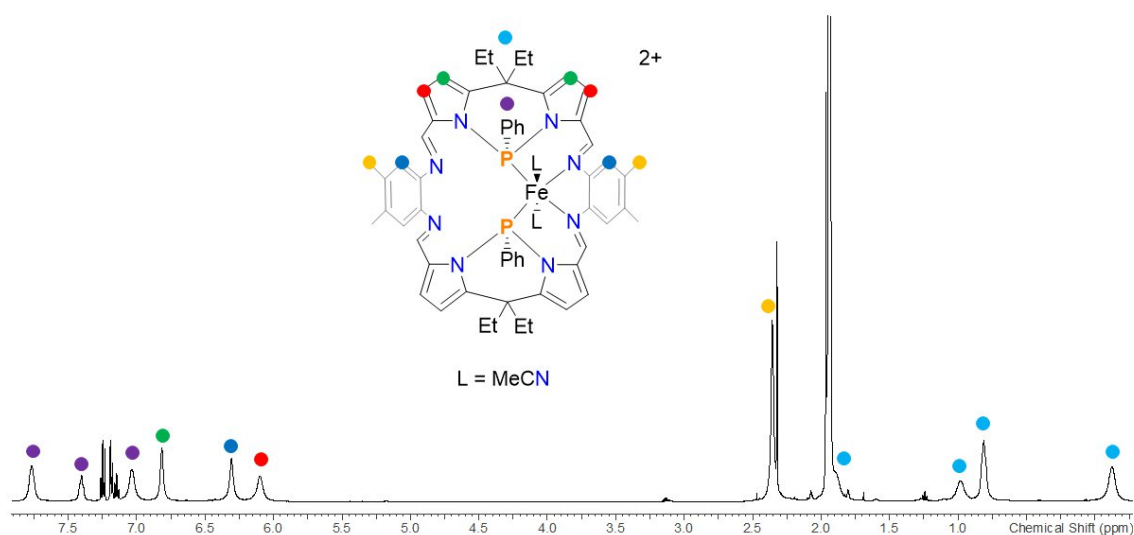


Abbildung 20 ^1H -NMR-Spektrum von **2Fe** in $\text{MeCN-}d_3$.^[63]

2Fe zeigt im ^1H -NMR-Spektrum einen Signalsatz für das gesamte Molekül, so dass das Eisen, wie bereits in den anderen Pacman-Phosphan-Komplexen diskutiert, in Lösung einen dynamischen Wechsel der Bindungsposition von einer Seite der Pacman-Tasche zur anderen

durchlaufen muss. Die Signale sind allerdings im Vergleich zu den ^1H -NMR-Signalen anderer Pacman-Phosphan-Komplexe mit einer ähnlichen Dynamik, wie **3Au** oder **3Pd⁰**, substantiell verbreitert. Des Weiteren wird kein Signal für die iminischen Protonen beobachtet (Abbildung 20) und auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist kein Signal zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Dynamik in **2Fe** deutlich langsamer verläuft als in den anderen Komplexen. Von einer verlangsamten Dynamik wären besonders die Phosphoratome und die iminischen Protonen betroffen, da sie die größte Nähe zu dem Eisenzentrum aufweisen, in den NMR-Spektren könnten die entsprechenden Signale dadurch so stark verbreitert werden, dass sie nicht mehr beobachtet werden können.^[63]

Die beiden Komplexe wurden außerdem mittels Cyclovoltammetrie-Experimenten untersucht, um ein besseres Verständnis des Redoxverhaltens zu gewinnen. Im negativen Spannungsbereich zeigen beide Komplexe drei Redoxereignisse, die jeweils einem Ein-Elektronen-Transfer zugeschrieben werden können (Abbildung 21). Das erste Redoxereignis tritt für **2Fe** bei -1.18 V und für **3Fe** bei -1.47 V auf, bei beiden Komplexen ist dieses erste Redoxereignis chemisch und elektrochemisch reversibel. Die beiden folgenden Redoxereignisse sind für **2Fe** chemisch irreversibel, während für **3Fe** das zweite Redoxereignis bei -1.72 V ebenfalls chemisch reversibel zu sein scheint und lediglich das dritte Redoxereignis um -2.1 V chemisch irreversibel ist.^[63]

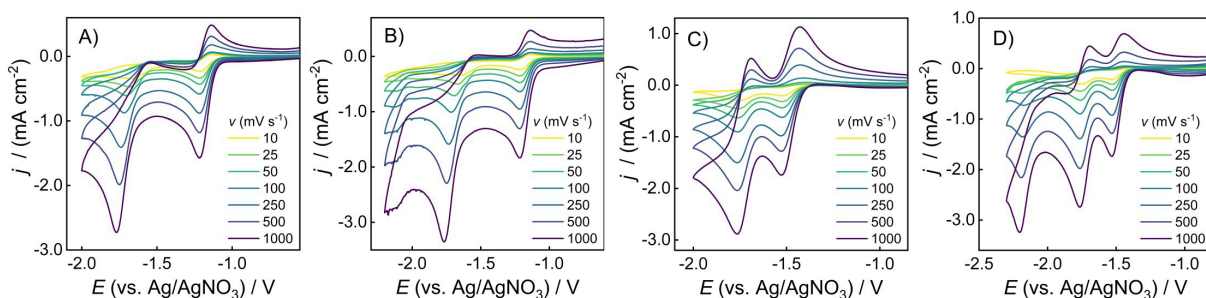


Abbildung 21 Cyclovoltammogramme der Verbindungen **2Fe** (A und B) und **3Fe** (C und D) bei verschiedenen Scanraten. Arbeitselektrode: glassy carbon. Elektrolyt: $0,1\text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ in MeCN. Analytkonzentration: 4 mM .^[63]

Die katalytische Aktivität der Komplexe **2Fe** und **3Fe** wurde in denselben Testreaktionen untersucht, wie zuvor der Komplex **3Pd⁰** (Kumada-Kupplung, Heck-Reaktion und CO_2 -Aktivierung). Es wurden jeweils $10\text{ mol\%}$ des entsprechenden Komplexes eingesetzt. Es konnte allerdings in keiner der Reaktionen durch GC-MS und NMR-Spektroskopie eine Umsetzung zu den gewünschten Produkten festgestellt werden. Bei der Kumada-Kupplung wurde zwar die Bildung des Homokupplungsprodukts Diphenyl und die Bildung von Spuren

des gewünschten Kreuzkupplungsprodukts festgestellt. Diese Reaktivität geht allerdings wahrscheinlicher auf die katalytische Aktivität von freiem $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ zurück, welches beim Zerfall der Komplexe gebildet wird, als auf die Komplexe selbst.^[70] Es wurde außerdem die elektrochemische Aktivierung von CO_2 durch die Eisenkomplexe untersucht. Es wurde dabei ein CO_2 -Druck von einer Atmosphäre verwendet. Es konnte allerdings keine Aktivierung festgestellt werden.^[63]

3.5 Reaktivität des Pacman-Phosphans **2** gegenüber Hauptgruppen-Lewis-Säuren

Neben der Reaktivität von Pacman-Phosphanen gegenüber Übergangsmetallen, sollte auch ihre Reaktivität gegenüber Lewis-sauren Hauptgruppenelementen untersucht werden. Durch den begrenzten Platz innerhalb der Pacman-Tasche könnten durch die Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren eine Art von frustrierten Lewis-Säure-Base-Paare (FLP) gebildet werden, welche wiederum zur Aktivierung kleiner Moleküle wie CO_2 oder H_2 genutzt werden könnten. Um die Koordination der Lewis-Säuren an das Stickstoffatom der Diisopropylamino-Substituenten von **3** zu vermeiden, wurde lediglich mit dem phenyl-substituierten Pacman-Phosphan **2** gearbeitet. Im ersten Schritt wurde als Lewis-Säure Triphenylboran (BPh_3) getestet. BPh_3 ist eine vergleichsweise schwache Lewis-Säure, die aufgrund der Phenylsubstituenten über einen hohen sterischen Anspruch verfügt. **2** wurde in Dichlormethan mit einem Äquivalent BPh_3 umgesetzt und die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 24 h Reaktionszeit konnten zusätzliche Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Bei den neuen Signalen handelt es sich um zwei Dubletts bei 68.6 ppm und 60.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von 62 Hz und einem Intensitätsverhältnis von 1:1 sowie um ein Singulett bei 58.4 ppm mit deutlich geringerer Intensität. Das intensivste Signal war allerdings das Singulett-Signal des Ausgangsstoffs **2** bei 68.0 ppm, was auf einen unvollständigen Umsatz hindeutet (Abbildung 22). Es wurde daher ein weiteres Äquivalent BPh_3 zu der Reaktionslösung gegeben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte die Zunahme der Intensität der Produktsignale bei 68.6 ppm, 60.1 ppm und 58.4 ppm in Bezug auf das Ausgangsstoffsignal bei 68.0 ppm beobachtet werden. Das Ausgangsstoffsignal war allerdings weiterhin das intensivste Signal. Erst nach einer Zugabe von weiteren vier Äquivalenten BPh_3 waren die Produktsignale bei 68.6 ppm und 60.1 ppm die dominierenden Signale, es verblieb dennoch weiterhin nicht umgesetzter Ausgangsstoff im

Reaktionsgemisch. Dies spricht für eine Gleichgewichtsreaktion zwischen dem freien Pacman-Phosphan und einem Pacman-Boran-Addukt.^[71]

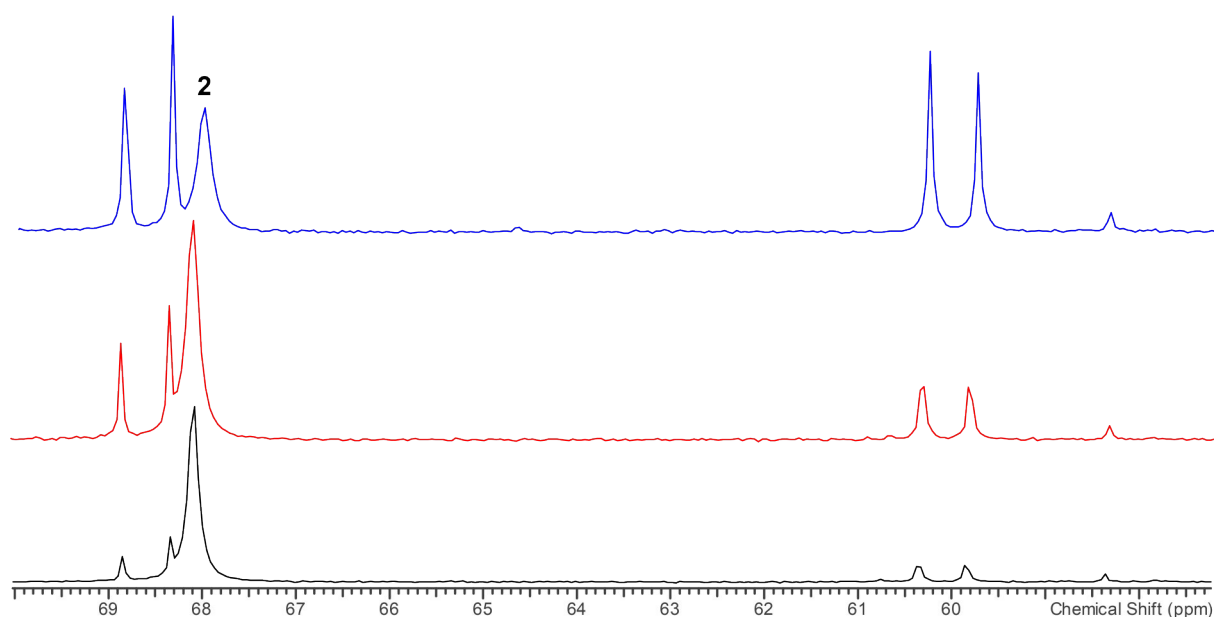


Abbildung 22 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von **2** mit einem Äq. BPh_3 (unter, schwarz), zwei Äq. BPh_3 (Mitte, rot) und sechs Äq. BPh_3 (oben, blau) in CH_2Cl_2 .^[71]

Um das Reaktionsgleichgewicht zugunsten eines Pacman-Boran-Addukts zu verschieben, wurde im nächsten Schritt anstelle des BPh_3 die Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) verwendet. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hat einen vergleichbaren sterischen Anspruch wie BPh_3 , ist allerdings eine deutlich stärkere Lewis-Säure, sodass die Bildung eines $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktes im Vergleich zu BPh_3 begünstigt werden sollte. Nach der Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Dichlormethan konnte immer noch das Signal des nicht umgesetzten Phosphans beobachtet werden. Wurden hingegen zwei Äquivalente Trisboran eingesetzt, wurde ein vollständiger Umsatz von **2** und ein intensives Produktsignal bei 61.1 ppm beobachtet. Das gebildete Produkt $\mathbf{2} \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte aus Dichlormethan kristallisiert werden. Wie in der Struktur im Festkörper zu erkennen, handelt es sich um ein Diaddukt aus **2** und zwei Molekülen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, wobei das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ über die iminischen Stickstoffatome N3 und N7 an das Pacman-Phosphan koordiniert wird (Abbildung 23).^[71]

Die iminischen Stickstoffatome N3 und N7 sind aus der Pacman-Tasche herausgedreht und koordinieren das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ außerhalb der Pacman-Tasche. Der N-B-Abstand beträgt 1.637(3) Å und liegt damit im erwarteten Bereich für ein stickstoffgebundenes $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt.^[72–74] Die Phosphoratome sind nicht an der Koordination des Borans beteiligt.

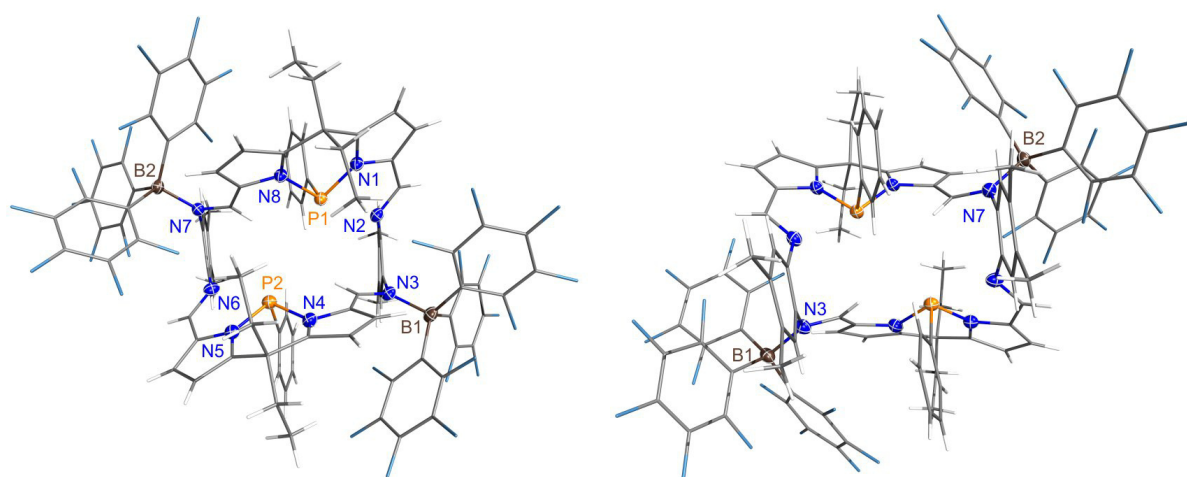


Abbildung 23 Front- und Rückansicht der Molekülstruktur im Kristall von $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[71]

In den NMR-Spektren der gelösten Kristalle von $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$ treten neben den Signalen von $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$ weitere stark verbreiterte Signale auf, diese lassen sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht entfernen. Da die starke Verbreiterung dieser Signale vermutlich auf dynamische Effekte zurückzuführen ist, wurden Tieftemperatur-NMR-Spektren aufgenommen. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei $-65^\circ C$ werden die zusätzlichen Signale als zwei scharfe Dupletts bei 68.7 ppm und 15.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 33 Hz aufgelöst (Abbildung 24).^[71]

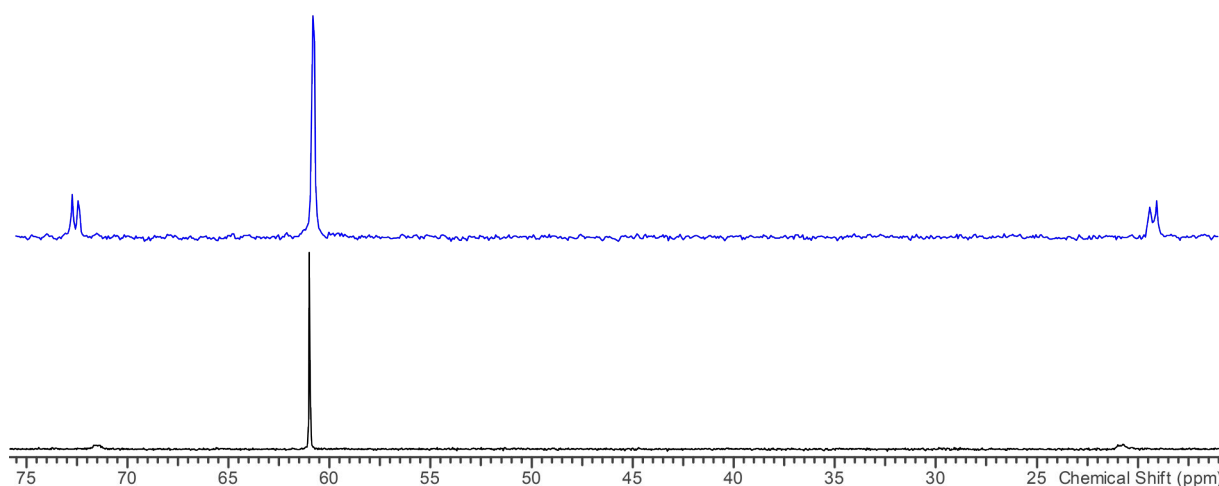


Abbildung 24 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$ bei $25^\circ C$ (unten, schwarz) und $-65^\circ C$ (oben, blau).^[71]

Es ist davon auszugehen, dass das Diaddukt $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$ im chemischen Gleichgewicht mit dem Monoaddukt steht, welches die zusätzlichen Signale hervorruft. Wurde die deutlich schwächere Lewis-Säure BPh_3 eingesetzt, ist wiederum das Gleichgewicht zwischen dem freien Pacman-Phosphan und dem Monoaddukt dominant, wobei das Monoaddukt die Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 68.6 ppm und 60.1 ppm verursacht. Diese Vermutung wurde durch Rechnungen unterstützt. Dazu wurde zuerst mithilfe der xTB-Software^[75] mit dem CREST^[76,77]- und CENSO^[78]-Algorithmus eine Isomerensuche durchgeführt und mit den energetisch niedrigsten Isomeren die freie molare Gibbs-Enthalpie für die Mono- und Diaddukt-Bildung berechnet (Abbildung 25). Die Berechnungen ergeben, dass die Adduktbildung des Monoaddukts $2 \cdot BPh_3$ um 14 kJ mol^{-1} begünstigt ist, während die Bildung des Monoaddukts $2 \cdot B(C_6F_5)_3$ um 30 kJ mol^{-1} begünstigt ist. Die Bildung des Diaddukts $2 \cdot 2BPh_3$ liefert nach den Berechnungen insgesamt 24 kJ mol^{-1} und die Bildung von $2 \cdot 2B(C_6F_5)_3$ insgesamt 46 kJ mol^{-1} .^[71]

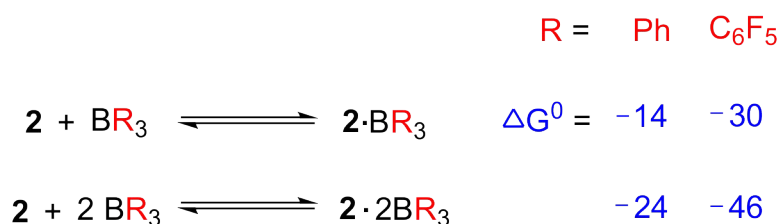
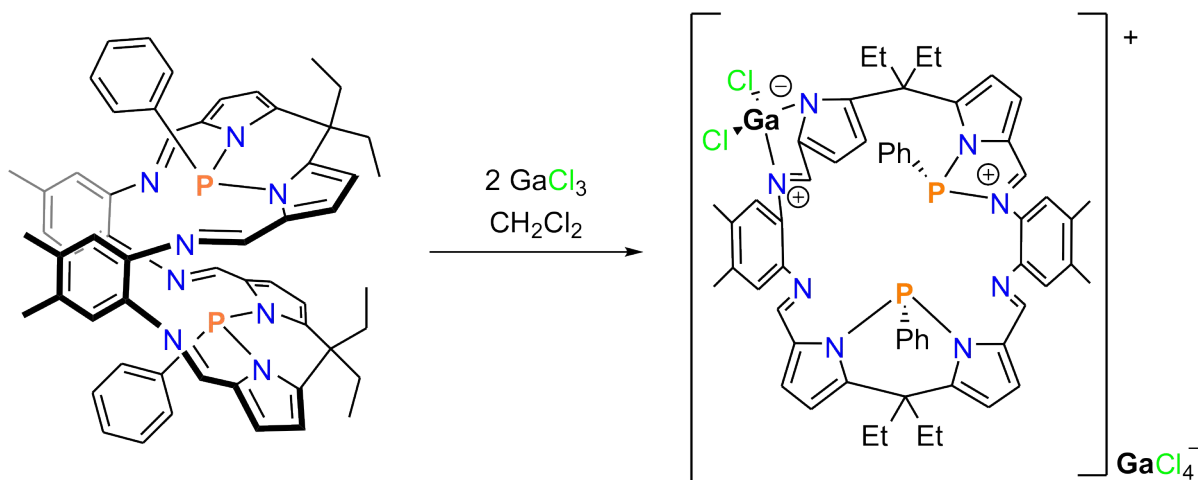


Abbildung 25 Berechnete freie molare Gibbs-Enthalpie in kJ mol^{-1} für die Mono- und Diaddukt-Bildung bei der Reaktion von **2** mit BPh_3 bzw. $B(C_6F_5)_3$ (Rechenmethode: b97-3c + SMD[CH₂Cl₂] + GmRRHO(GFN2[alpb]-bhess) // b97-3c[SMD]).^[71]

Da keine Interaktion zwischen den Boranen und den Phosphoratomen beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion von **2** mit Galliumtrichlorid ($GaCl_3$) untersucht. $GaCl_3$ ist eine ähnlich starke Lewis-Säure, wie $B(C_6F_5)_3$ ^[79] hat allerdings einen deutlich niedrigeren sterischen Anspruch, sodass die Aktivierungsbarriere, um das $GaCl_3$ innerhalb der Pacman-Tasche zu koordinieren, niedriger sein sollte.^[71]

Wurde ein Äquivalent $GaCl_3$ bei Umgebungstemperatur in Dichlormethan mit **2** zur Reaktion gebracht, waren im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum hauptsächlich zwei Spezies zu beobachten. Zum einen lag nicht umgesetzter Ausgangsstoff **2** in der Reaktionslösung vor, zum anderen konnten die Signale einer neuen Spezies beobachtet werden, die zwei Singulett-Signale im Integralverhältnis 1:1 bei 70.3 ppm und 52.2 ppm liefert. Wurden hingegen zwei Äquivalente $GaCl_3$ eingesetzt, war eine vollständige Umsetzung von **2** zu dieser neuen Spezies zu

beobachten (Schema 8). Das Reaktionsprodukt (**2Ga**) konnte aus Dichlormethan, überschichtet mit *n*-Hexan kristallisiert werden.^[71]



Schema 8 Synthese des Gallium-Komplexes **2Ga**.

In den ^1H -NMR-Spektren sind für **2Ga** vier scharfe Signalsätze zu beobachten, was für einen stark asymmetrischen Komplex, vergleichbar mit **3Pd^{II}**, spricht. Neben den Signalen von **2Ga** treten in den NMR-Spektren der gelösten Kristalle von **2Ga** zusätzliche, stark verbreiterte Signalsätze auf. Die Intensität dieser zusätzlichen Signale verändert sich auch nach Umkristallisieren nicht. **2Ga** scheint demnach in Lösung eine bislang unbekannte dynamische Umwandlung vorzunehmen.^[71]

Im Festkörper konnte die Struktur von **2Ga** mithilfe röntgenkristallografischer Untersuchungen aufgeklärt werden (**Abbildung 26**). Es ist zu erkennen, dass das Galliumatom nicht innerhalb der Pacman-Tasche von den Phosphoratomen koordiniert wird, sondern außerhalb der Pacman-Tasche von dem iminischen Stickstoffatom N2 und dem pyrrolischen Stickstoffatom N1. Im Ausgangsstoff war an das Stickstoffatom N1 das Phosphoratom P1 gebunden. Durch das GaCl_3 hat also eine N-P-Bindungsaktivierung stattgefunden (**Abbildung 26**). Der gebildete Gallium-Komplex ist des Weiteren einfach positiv geladen, wobei ein GaCl_4^- das Anion bildet. Es ist zu vermuten, dass im ersten Schritt der Reaktion ein GaCl_3 an ein iminisches Stickstoffatom des Pacman-Phosphans koordiniert wird. Von diesem wird dann durch ein zweites Äquivalent GaCl_3 ein Chloridion abstrahiert, sodass sich das GaCl_4^- -Anion und ein GaCl_2^+ -Fragment bilden. Letzteres aktiviert wiederum die Stickstoff-Phosphor-Bindung und führt so zur Bildung von **2Ga**. Der Ga-N-Abstand zum iminischen Stickstoffatom N2 beträgt 1.954(2) Å und der Abstand zu dem pyrrolischen Stickstoffatom N1 1.9140(19) Å. Beide Abstände liegen damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien von 1.95 Å, was für eine starke Wechselwirkung

der Stickstoffatome mit dem Galliumatom spricht. An das Galliumzentrum sind zudem zwei Chloridionen mit einem Abstand von 2.1473(7) Å bzw. 2.1497(7) Å gebunden. Das Galliumzentrum befindet sich in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung mit einem Cl-Ga-Cl-Winkel von 112.21(3)° und einem N-Ga-N-Winkel von 87.37(8)°.^[71]

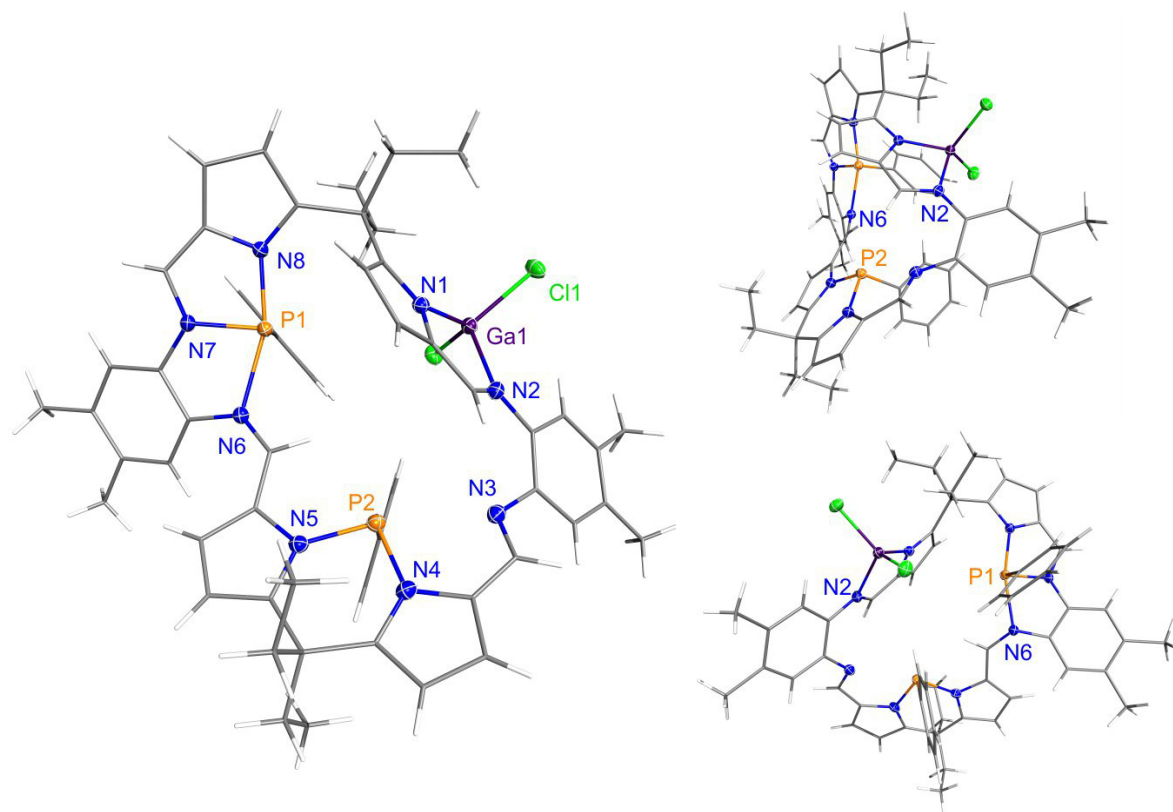


Abbildung 26 Front-, Seiten- und Rückansicht der Molekülstruktur im Kristall von **2Ga**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[71]

Durch den Bindungsbruch zwischen dem Stickstoffatom N8 und dem Phosphoratom P1 kommt es zu einer Reorganisation der Bindungssituation um das Phosphoratom. P1 ist weiterhin mit einer Bindungslänge von 1.855 Å an das pyrrolische Stickstoffatom N8 gebunden und der Abstand zu dem iminischen Stickstoffatomen N7 und N6 ist im Vergleich zu **2** verkürzt. Der N-P-Abstand zum iminischen Stickstoffatom N7 beträgt 1.825(2) Å und zum iminischen Stickstoffatom N6 2.137(2) Å. Mit der Bindung des Phosphoratoms zum Phenylsubstituenten, ist die Umgebung des Phosphorzentrums am besten als verzerrt trigonal pyramidal beschrieben. Die Koordinationsumgebung des Phosphoratoms P2 bleibt unverändert. Durch die Reorganisation des Moleküls wird die typische Pacman-Struktur aufgelöst, sodass es sich bei **2Ga** nicht um einen Pacman-Komplex im engeren Sinne handelt.^[71]

Die ungewöhnliche Bindungssituation an P1 wurde durch NBO-Analysen untersucht. Demnach verfügt P1 weiterhin über ein freies Elektronenpaar. Die Berechnungen zeigen für P1 außerdem drei Bindungen zu den Stickstoffatomen N6, N7 und N8, die alle stark in Richtung der Stickstoffatome polarisiert sind. 77 % der Elektronendichte ist am Stickstoffatom lokalisiert (Rechenmethode: PBE0-D3/def2-SVP). Und es besteht außerdem eine vierte Bindung zu dem Phenylsubstituenten. Die NBO-Analyse bestätigt demnach die trigonal pyramidale Bindungssituation am Phosphorzentrum. Die Bindung zwischen dem Phosphoratom und den Stickstoffatomen N6 und N8 lässt sich am besten als 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung mit einer Resonanz zwischen der ionischen und der kovalenten Lewis-Formel beschreiben (Abbildung 27), da die NBO-Analyse eine starke Hyperkonjugation entlang der N6-P1-N8-Bindungsachse findet.^[71]

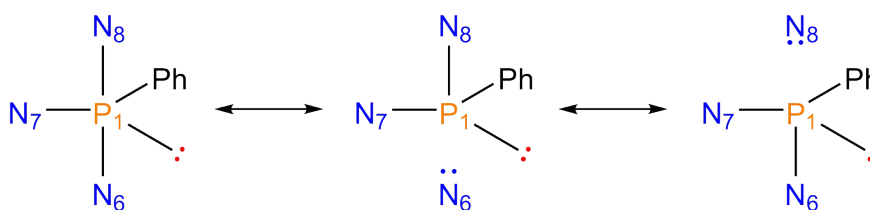


Abbildung 27 Lewis-Formeln zur Beschreibung der 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung am Phosphoratom P1 in **2Ga**.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit ist es gelungen, eine neue Klasse makrozyklischer Phosphane, die sogenannten Pacman-Phosphane, zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Diese Pacman-Phosphane stellen vielversprechende Ligandensysteme für die Koordination von Metallen dar, da sie eine schützende Tasche, die sogenannte Pacman-Tasche, bilden. In dieser können Metalle in einer klar definierten chemischen Umgebung koordiniert werden. Es konnten Pacman-Phosphane mit verschiedenen Substituenten an den Phosphoratomen dargestellt werden. Das erste Pacman-Phosphan trägt Chlorid-substituenten, wobei immer ein Chloridsubstituent in die Pacman-Tasche und der andere aus ihr heraus zeigt (*exo-endo*-Isomer). Als Liganden sind vor allem die phenyl- (**2**) und diisopropylamino-substituierten (**3**) Pacman-Phosphane von Interesse, da diese neben dem *exo-endo*-Isomere auch das *exo-exo*-Isomer bilden, bei welchen beide Substituenten aus der Pacman-Tasche gerichtet sind. Mit den Pacman-Phosphanen **2** und **3** wurden Komplexe mit den Münzmetallen, Palladium und Eisen in verschiedenen Oxidationsstufen synthetisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass neben den Phosphoratomen auch die iminischen Stickstoffatome eine entscheidende Rolle bei der Koordination der Metalle spielen. Es handelt sich bei den untersuchten Pacman-Phosphanen um sehr flexible Liganden, mit flexibler Zähnigkeit, die eine Vielzahl verschiedener Koordinationsumgebungen an den Metallzentren bereitstellen können. Diese reichen von linear über quadratisch-planar und tetraedisch bis oktaedrisch und sogar ungewöhnliche Koordinationsumgebungen, wie eine „wippenartige“ Koordination (**3Cu**), können ermöglicht werden. Die Substituenten an den Phosphoratomen spielen durch ihren unterschiedlichen sterischen Einfluss dabei eine entscheidende Rolle bei der Struktur der Pacman-Phosphane und den daraus resultierenden Komplexen. Allgemein bildet das phenyl-substituierte Pacman-Phosphan **2** Komplexe mit einer symmetrischen Pacman-Tasche, während das diisopropylamino-substituierte Pacman-Phosphan **3** Komplexe mit einer verzerrten Pacman-Tasche bildet. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Koordinationsumgebungen um die Metalle beeinflussen die elektronische Situation der Metallzentren maßgeblich, wie anhand des Beispiels der Eisenkomplexe **2Fe** und **3Fe** gezeigt werden konnte. **2Fe** liegt in einem Low-Spin-Grundzustand vor, während **3Fe** in einem High-Spin-Grundzustand vorliegt. Zudem wurde die katalytische Aktivität der Komplexe

3Pd^0 , 2Fe und 3Fe in klassischen Kreuzkupplungsreaktionen, wie der Kumada-Kupplung oder der Heck-Reaktion sowie in der Aktivierung von CO_2 getestet. Es konnte allerdings für keinen der Komplexe eine katalytische Aktivität nachgewiesen werden. In Zukunft könnten noch weitere Reaktionen, wie z. B. Hydrierungen, getestet werden. Es sind in Zukunft auch gezielte Modifikationen der Pacman-Phosphane nötig, um zu katalytisch aktiven Pacman-Phosphan-Komplexen zu gelangen. Die Pacman-Phosphane bieten dazu eine Reihe von Modifikationsmöglichkeiten (Abbildung 28, links). Der Einfluss der Substituenten an den Phosphoratomen wurde in dieser Arbeit bereits gezeigt; durch weitere Variation der Substituenten könnte nicht nur ihr sterischer, sondern auch ihr elektronischer Einfluss auf die Komplexeigenschaften herausgearbeitet werden. Zudem könnte das Rückgrat des Pacman-Gerüsts variiert werden, beispielsweise könnte das Phenylenrückgrat durch Anthracen ersetzt werden, um mehr Platz in der Pacman-Tasche zu schaffen. Dadurch sollten katalytische Reaktionen innerhalb der Pacman-Tasche leichter ablaufen können. Außerdem können die Reste am „Eingang“ der Pacman-Tasche verändert werden. Diese haben einen Einfluss darauf, wie zugänglich die koordinierten Metallzentren für etwaige Substrate sind und könnten somit durch die Variation ihres sterischen Anspruchs einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der Pacman-Phosphan-Katalysatoren haben.

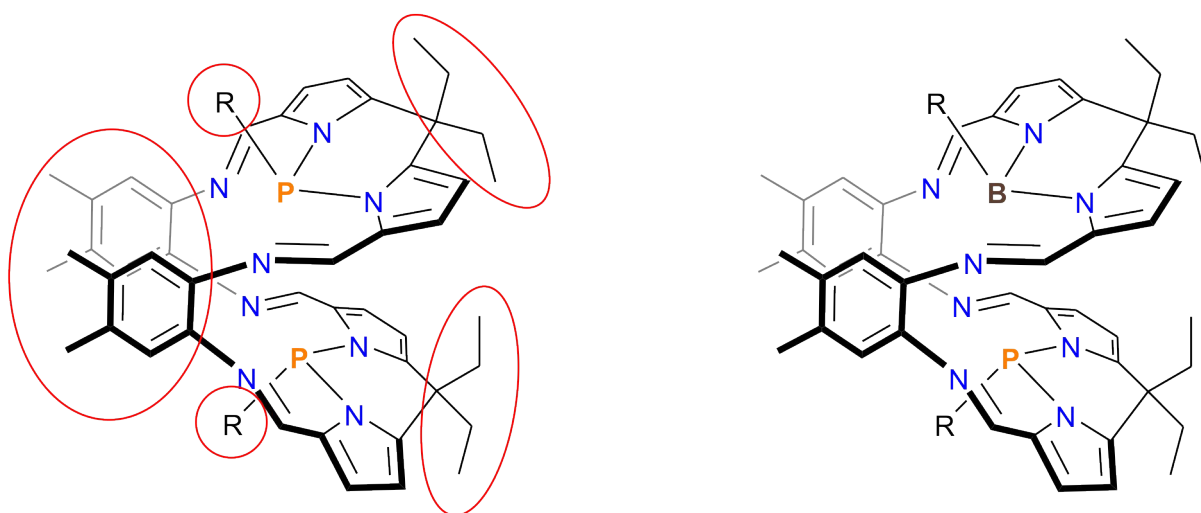


Abbildung 28 Darstellung eines Pacman-Phosphans (links, Modifikationsstellen sind rot eingekreist) und eines Pacman-basierten FLPs (rechts).

Neben der Reaktivität der Pacman-Phosphane gegenüber Übergangsmetallen wurde auch ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente untersucht, um so einen möglichen Zugang zu Pacman-basierten FLPs zu finden. Es zeigte sich allerdings, dass bei der

Reaktion mit Boranen (BPh_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), diese lediglich über die iminischen Stickstoffatome außerhalb der Pacman-Tasche und ohne Beteiligung der Phosphoratome gebunden werden. Die Reaktion mit GaCl_3 führte hingegen zur Aktivierung einer Stickstoff-Phosphor-Bindung und zur Bildung eines kationischen Gallium-Komplexes (**2Ga**), in welchem die typische Pacman-Konformation aufgelöst und ein Phosphor(III)-Atom in einer sehr ungewöhnlichen trigonal-pyramidalen Umgebung gebunden ist. Auch in diesem Komplex wird das Galliumatom ausschließlich über die Stickstoffdonatoren und nicht über die Phosphordonatoren koordiniert. Um die Konkurrenz zwischen den Stickstoff- und den Phosphordonatoren zu unterbinden, könnten die iminischen Stickstoffatome methyliert werden. Dadurch stünden nur noch die Phosphoratome als Donatoren zur Verfügung. Ein anderer möglicher Zugang zu Pacman-basierten FLPs könnten gemischte Pacman-Verbindungen sein, in welchen in einer Molekülhälfte eine Lewis-Base (z.B. Phosphor) und in der anderen eine Lewis-Säure (z.B. Bor) gebunden ist. So könnte ein intramolekulares FLP generiert werden (Abbildung 28, rechts).

5 Referenzen

- [1] H. Morrison, *Enzyme Active Sites and Their Reaction Mechanisms*, Elsevier, **2020**.
- [2] H. Bisswanger, *Enzyme - Struktur, Kinetik und Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [3] N. E. Kagan, D. Mauzerall, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5484–5486.
- [4] C. K. Chang, M. S. Kuo, C. B. Wang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 943–945.
- [5] J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *PNAS* **1977**, *74*, 18–22.
- [6] H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 169–172.
- [7] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1537–1554.
- [8] P. Lang, M. Schwalbe, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17398–17412.
- [9] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388–5390.
- [10] J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1977**, *74*, 18–22.
- [11] T. Iwatani, *Midway Games Chicago* **1980**.
- [12] R. Guilard, M. A. Lopez, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, S. Brandes, J. E. Hutchison, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9877–9889.
- [13] M. Stephan, W. Dammann, P. Burger, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13396–13404.
- [14] G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 2508–2509.
- [15] M. S. Somachandra, B. Averkiev, P. E. Sues, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 13346–13357.
- [16] R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. J. Goshe, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3940–3952.
- [17] W. Dammann, T. Buban, C. Schiller, P. Burger, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12105–12117.
- [18] T. Kajiwara, T. Yamaguchi, H. Kido, S. Kawabata, R. Kuroda, T. Ito, *Inorg. Chem.*

1993, 32, 4990–4991.

- [19] J. L. Sessler, W. S. Cho, S. P. Dudek, L. Hicks, V. M. Lynch, M. T. Huggins, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, 7, 97–104.
- [20] E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 18213–18221.
- [21] J. M. Veauthier, E. Tomat, V. M. Lynch, J. L. Sessler, U. Mirsaidov, J. T. Markert, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6736–6743.
- [22] E. Askarizadeh, A. M. J. Devoille, D. M. Boghaei, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7491–7500.
- [23] C. Schissler, E. K. Schneider, S. Lebedkin, P. Weis, G. Niedner-Schatteburg, M. M. Kappes, S. Bräse, *Chem. A Eur. J.* **2021**, 27, 15202–15208.
- [24] G. Givaja, M. Volpe, M. A. Edwards, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 584–586.
- [25] C. J. Stevens, G. S. Nichol, P. L. Arnold, J. B. Love, *Organometallics* **2013**, 32, 6879–6882.
- [26] M. Volpe, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, 360, 273–280.
- [27] G. Givaja, M. Volpe, J. W. Leeland, M. A. Edwards, T. K. Young, S. B. Darby, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3707–3723.
- [28] J. M. Veauthier, W. S. Cho, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1220–1228.
- [29] C. M. Lemon, D. C. Powers, M. Huynh, A. G. Maher, A. A. Phillips, B. P. Tripet, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 3–17.
- [30] J. B. Love, *Chem. Commun.* **2009**, 3154–3165.
- [31] E. A. Connolly, J. W. Leeland, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 840–847.
- [32] N. L. Bell, P. L. Arnold, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15902–15909.
- [33] J. W. Leeland, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Organometallics* **2010**, 29, 714–716.
- [34] R. Guillard, S. Brandes, C. Tardieux, A. Tabard, M. L’Her, C. Miry, P. Gouerec, Y. Knop, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11721–11729.

- [35] J. W. Leeland, F. J. White, J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7320–7323.
- [36] P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8206–8208.
- [37] P. L. Arnold, N. A. Potter, N. Magnani, C. Apostolidis, J. C. Griveau, E. Colineau, A. Morgenstern, R. Caciuffo, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5341–5343.
- [38] P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8206–8208.
- [39] N. L. Bell, P. L. Arnold, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15902–15909.
- [40] P. D. Harvey, N. Proulx, G. Martin, M. Drouin, D. J. Nurco, K. M. Smith, F. Bolze, C. P. Gros, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4134–4142.
- [41] J. W. Leeland, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Organometallics* **2010**, *29*, 714–716.
- [42] C. Schissler, E. K. Schneider, B. Felker, P. Weis, M. Nieger, M. M. Kappes, S. Bräse, *Chem. A Eur. J.* **2021**, *27*, 3047–3054.
- [43] P. L. Arnold, N. A. Potter, C. D. Carmichael, A. M. Z. Slawin, P. Roussel, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1833–1835.
- [44] P. D. Harvey, C. Stern, C. P. Gros, R. Guillard, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 401–428.
- [45] L. Eickhoff, L. Ohms, J. Bresien, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103983.
- [46] L. Eickhoff, P. Kramer, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 6768–6778.
- [47] M. Ciampolini, P. Dapporto, A. Der, N. Nardi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 489–495.
- [48] X. Sun, E. H. Wong, M. M. Turnbull, A. L. Rheingold, B. E. Waltermire, R. L. Ostrander, *Organometallics* **1995**, *14*, 83–97.
- [49] M. Ciampolini, N. Nardi, P. Dapporto, P. Innocenti, F. Zanobini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 575–579.
- [50] D. J. Brauer, F. Dörrenbach, T. Lebbe, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1785–1794.
- [51] D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 349–365.
- [52] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1983**, *2*, 3624–3632.

- [53] R. Bigler, E. Otth, A. Mezzetti, *Organometallics* **2014**, *33*, 4086–4099.
- [54] M. Ranocchiari, A. Mezzetti, *Organometallics* **2009**, *28*, 1286–1288.
- [55] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 435–438.
- [56] L. Ohms, L. Eickhoff, P. Kramer, A. Villinger, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 5245–5248.
- [57] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [58] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [59] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [60] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [61] S. Mondal, T. Ballav, K. Biswas, S. Ghosh, V. Ganesh, *European J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 4566–4602.
- [62] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [63] L. Ohms, Y. Han, A. Gudkova, K. P. Lüdtkke, J. Bresien, R. Francke, A. Schulz, **2025**, eingereicht.
- [64] P. Xu, F. Wang, T. Q. Wei, L. Yin, S. Y. Wang, S. J. Ji, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4484–4487.
- [65] W. Zhang, H. Li, Y. Zeng, X. Tao, X. Lu, *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 112–118.
- [66] Z. Zhou, J. G. Ma, J. Gao, P. Cheng, *Green Chem.* **2021**, *23*, 5456–5460.
- [67] S. S. Zaleskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302–2309.
- [68] I. Bauer, H. J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387.
- [69] J. Y. Jia, Y. L. Shan, Y. X. Tuo, H. Yan, X. Feng, D. Chen, *Trans. Tianjin Univ.* **2024**, *30*, 178–197.
- [70] T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 491–493.
- [71] L. Ohms, P. Schmidt, J. Surkau, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2025**, e202502029.
- [72] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [73] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175.
- [74] E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem.*

Rev. **2010**, *254*, 2031–2077.

- [75] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [76] S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [77] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [78] S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 4039–4054.
- [79] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [80] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [81] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [82] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [83] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [84] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.

6 Publikationen

Dieses Kapitel beinhaltet die vier Publikationen zu Pacman-Phosphanen und deren Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen und Hauptgruppen-Lewis-Säuren, an welchen ich während meiner Promotion beteiligt war.

Axel Schulz war während der Promotionsphase mein Hauptbetreuer und stellte die gesamte Laborinfrastruktur bereit. Er hat die Forschung koordiniert, neue Ergebnisse wurden regelmäßig mit ihm besprochen und weitere Schritte gemeinsam geplant. Außerdem hat er maßgeblich an allen vier Manuskripten mitgewirkt und sie zur Veröffentlichung eingereicht.

Alle aufgeführten Autoren waren an der Diskussion der Ergebnisse und dem Schreiben des Manuskripts beteiligt und erhielten vor der Veröffentlichung eine Version des Manuskripts zur Revision.

Die genauen Beiträge der Autoren zu den entsprechenden Publikationen sind im Folgenden aufgeführt.

- 1. A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane** (L. Eickhoff, L. Ohms, J. Bresien, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202103983.)

Die Synthese und Charakterisierung des chlorid-substituierten Pacman Phosphanes wurde von mir durchgeführt. Liesa Eickhoff führte den Großteil der weiteren experimentellen Arbeit sowie die quantenmechanischen Berechnungen durch. Jonas Bresien beaufsichtigte die experimentellen und besonders die theoretischen Arbeiten. Alexander Villinger führte die Röntgendiffraktometrie durch und Dirk Michalik war für die Durchführung der NMR-Experimente verantwortlich. Mein eigener Beitrag zu dieser Publikation beläuft sich auf etwa 10 %.

- 2. Coinage metal complexes of multidentate Pacman phosphane ligands** (L. Ohms, L. Eickhoff, P. Kramer, A. Villinger, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2023**, DOI: 10.1039/D3CC01174G.)

Die Pacman-Phosphan-Komplexe wurden von mir synthetisiert und charakterisiert sowie die quantenmechanischen Berechnungen zu diesen durchgeführt. Teile der experimentellen Arbeit

wurden während meiner Masterarbeit begonnen und zu Beginn meiner Promotion vervollständigt. Liesa Eickhoff hat die Betreuung der experimentellen Arbeiten während meiner Masterarbeit und Pascal Kramers Bachelorarbeit übernommen und bei der generellen Planung der Experimente und der Interpretation der analytischen Daten unterstützend mitgewirkt. Pascal Kramer hat die Synthese und Charakterisierung der Pacman-Phosphan-Liganden während seiner Bachelorarbeit durchgeführt. Alexander Villinger führte die Röntgendiffraktometrie durch. Jonas Bresien hat bei der Betreuung der experimentellen und theoretischen Arbeit mitgewirkt. Mein eigener Beitrag zu dieser Publikation beläuft sich auf etwa 40%.

3. On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids (L. Ohms, P. Schmidt, J. Surkau, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2025**, DOI: 10.1002/chem.202502029)

Der Großteil der experimentellen Arbeit und der quantenmechanischen Berechnungen wurden von mir durchgeführt. Pascal Schmidt führte zusätzliche experimentelle Arbeiten und quantenmechanische Berechnungen durch. Jonas Surkau war für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie verantwortlich. Jonas Bresien hat die experimentellen und theoretischen Arbeiten betreut. Axel Schulz hat zusätzliche quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Mein eigener Beitrag zu dieser Publikation beläuft sich auf etwa 75%.

4. Iron and Palladium Complexes of Pacman Phosphanes (L. Ohms, Y. Han, A. Gudkova, K. P. Lüdtkke, J. Bresien, R. Francke, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2025**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c03243)

Der Großteil der experimentellen Arbeit und der quantenmechanischen Berechnungen wurden von mir durchgeführt. Yanan Han und Aija Gudkova haben die elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt. Karsten Lüdtkke war für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie verantwortlich. Jonas Bresien hat die experimentellen und theoretischen Arbeiten betreut und zusätzliche quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Robert Francke hat die Betreuung und Planung der elektrochemischen Untersuchungen übernommen. Mein eigener Beitrag zu dieser Publikation beläuft sich auf etwa 70%.

6.1 A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane

Liesa Eickhoff, Leon Ohms, Jonas Bresien, Alexander Villinger, Dirk Michalik and Axel Schulz*

Chem. Eur. J. **2022**, 28, e202103983.

DOI: 10.1002/chem.202103983

Der Beitrag wurde Open Access unter der Creative Commons 4.0 Lizenz veröffentlicht und kann daher ohne weitere Genehmigung wiedergegeben werden.

A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane

Liesa Eickhoff,^[a] Leon Ohms,^[a] Jonas Bresien,^[a] Alexander Villinger,^[a] Dirk Michalik,^[a, b] and Axel Schulz^{*[a, b]}

Abstract: Formal coordination of phosphorus(III) by a calix[4]pyrrole Schiff base ligand was achieved through the reaction of this ligand with PCl_3 under basic conditions. The reaction product adopts a Pacman conformation with two P–Cl moieties, one in *exo* and one in *endo* position. It represents the first non-metal compound of calix[4]pyrrole Schiff base ligands and of Pacman ligands in general. The spatial neighborhood of the two phosphorus atoms enables cooperative reactions. As a first example, the chloride

abstraction with AgOTf is presented, yielding a macrocyclic dication with two embedded phosphorus(III) monocations, which both undergo a cooperative, internal activation reaction with an adjacent C=N double bond. This intramolecular redox process affords two pentacoordinated phosphorus(V) centers within the Pacman dication. All reaction products were fully characterized and all results are supported by computations.

So-called Pacman ligands and their transition metal complexes have been known since 1983.^[1] They are related to cofacial ligands,^[2,3] however, in contrast to the latter, the parallel arrangement of the two chelating units in Pacman ligands is enforced by a rigid connection on only one side of the molecule, resulting in a more flexible metal-metal distance. In 2003, the groups of Love and Sessler independently introduced calix[4]pyrrole Schiff base ligands (1, cf. Scheme 1), a new type of Pacman ligands easily synthesized in high yields.^[4,5] Ever since, numerous metal complexes have been reported (e.g. A, Figure 1).^[4,6,15–19,7–14] Due to the spatial proximity of two metal centers, Pacman complexes are used to investigate and mimic highly efficient reaction centers of enzymes, for example by using energy and electron transfer upon irradiation for molecule activation.^[20–24]

The concept of two cooperative reaction centers is also widely spread in metal-free molecule activation (e.g. in FLPs or biradicals).^[25–30] To the best of our knowledge, Pacman com-

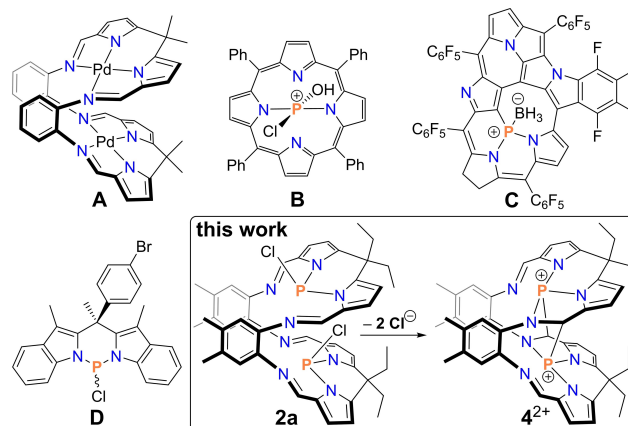


Figure 1. Literature examples for a calix[4]pyrrole Schiff base complex (A) and P containing compounds B - D related to the molecules presented in this work.

plexes of phosphorus or non-metals in general have not yet been described, except for the free ligands with hydrogen atoms on the pyrrolic nitrogen atoms.^[4,15,16,31,32]

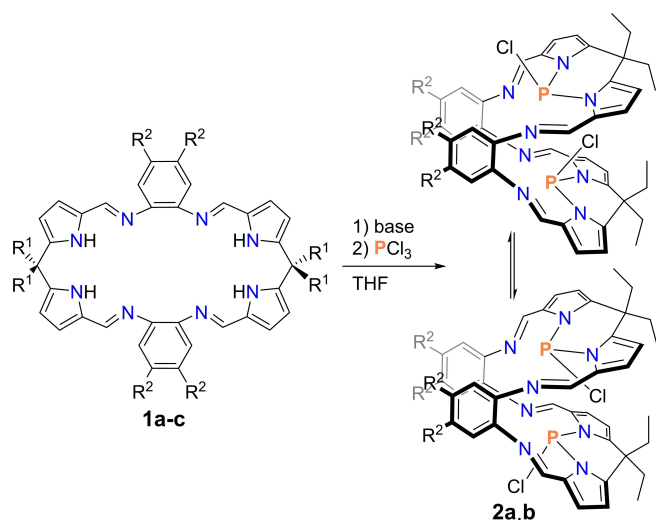
If only one half of Pacman ligands is regarded, porphyrins are structurally closely related and can therefore be seen as model substances. Several P^{IV} containing porphyrins were reported, mostly cations (e.g. B, Figure 1).^[33–35] The first P^{III} porphyrinoid (C, Figure 1) was synthesized in 2012 by Osuka and coworkers^[36] and, to our knowledge, Latos-Grażyński, Pawlicki and coworkers reported the only two further examples.^[37,38] Both types of P^{III} porphyrinoids were structurally characterized but due to missing leaving groups on the P^{III} atoms, they are not predestined for follow up chemistry. A calix [2]pyrrole binding a P–Cl moiety (D, Figure 1) was synthesized by the group of Richeson in 2012.^[39] In contrast to these examples containing only one P center, here, we present a

[a] L. Eickhoff, L. Ohms, Dr. J. Bresien, Dr. A. Villinger, Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Institut für Chemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: jonas.bresien@uni-rostock.de
axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[b] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202103983>

© 2021 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



Scheme 1. Synthesis of **2** and its equilibrium with respect to the *exo/endo* Cl positions (a: R¹=Et, R²=Me, b: R¹=Et, R²=H, c: R¹=Ph, R²=H; base = KH, NEt₃).

Pacman compound binding two P–Cl moieties as a promising synthon for versatile reactive species containing P atoms in an enforced neighborhood.^[40] The concept of cooperative reactivity is demonstrated by the synthesis of a P based Pacman dication.

For the synthesis, we started from calix[4]pyrrole Schiff base ligands **1a–c** (Scheme 1) of which **1b** has not been reported before (see Supporting Information).^[4,14] **1a–c** were synthesized according to modified literature procedures.^[4,5,14,16,41–43] Base assisted HCl elimination upon treatment of **1** with PCl₃ allowed for the introduction of P–Cl moieties and led to the isolation of the first metal-free Pacman complexes **2a,b** (Scheme 1). Due to severe solubility problems, a reaction product of **1c** (R¹=Ph, R²=H) could never be isolated. The replacement of the Ph substituents in R¹-position by Et groups enabled us to isolate **2b** but low yields and bad reproducibility prevented further investigations. Only the introduction of additional methyl groups on the phenylene linkers (R²) allowed for the reliable synthesis of **2a** as yellow to orange crystals. Here, using KH as base (the potassium complex **3** was also isolated and fully characterized, Figure S7) entailed an easier separation of the product from the byproduct (KCl) but only the less reactive NEt₃ led to reasonable yields of 26% for crystalline **2a** (raw product 54%).

Inserting two P–Cl moieties in a Pacman ligand can theoretically lead to three different isomers - *endo-endo*, *exo-endo* and *exo-exo* - depending on the position of the Cl substituents outside or inside the cavity of the complex. In single crystals received from benzene and dichloromethane, respectively, **2a** and **2b** reveal the *exo-endo* orientation of the P–Cl moieties within the Pacman structure (Figure 2; due to the resemblance of the structural parameters, only **2a** is discussed here, for **2b** see Figures S5 and S6).^[44] Each P^(III) atom in **2a** is embedded in a distorted trigonal pyramidal coordination environment including one Cl atom and two pyrrolic N atoms

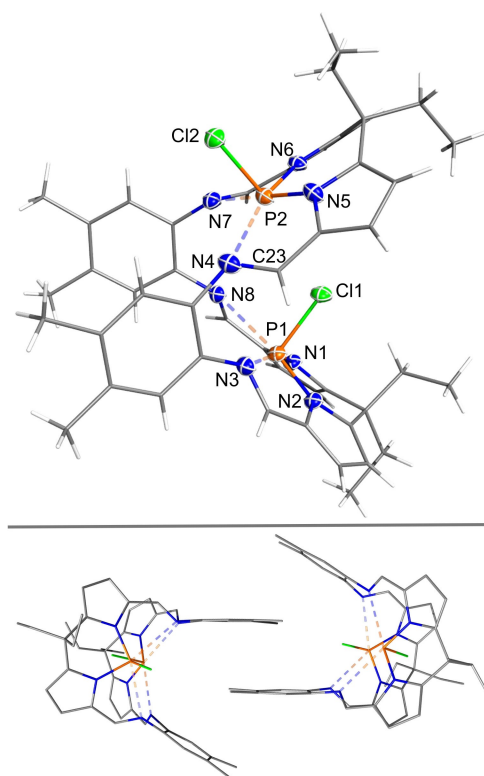


Figure 2. Top: Molecular structure of **2a** (crystallized from benzene) in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. Solvent omitted for clarity. Selected distances (Å) and angles (°): P1–Cl1 2.0965(8), P1–N1 1.743(2), P1–N2 1.736(2), P1–N3 2.866(2), P1–N8 2.874(2), P2–Cl2 2.1016(8), P2–N4 2.881(2), P2–N5 1.741(2), P2–N6 1.746(2), P2–N7 2.743(3), N4–C23 1.277(3); N1–P1–Cl1 98.90(6), N2–P1–N1 94.86(8), N1–P1–N3 165.62(8) N5–P2–Cl2 100.18(6), N5–P2–N6: 94.18(9), N5–P2–N7 167.06(8). Bottom: π -stacking between two molecular entities of **2a** in the crystal. Hydrogen atoms omitted for clarity.

($d_{\text{P-N}_{\text{pyr}}} = 1.742(3)$ Å). Additionally, the distances between the P atoms and iminic N atoms $d_{\text{P-N}_{\text{imin}}} = 2.86(3)$ Å (Table S4) are significantly shorter than the sum of the van der Waals radii ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N} \cdots \text{P}) = 3.35$ Å).^[45] This interaction was examined by NBO (Natural bond orbital)^[46,47] analysis (see Supporting Information, p. S62 ff). It reveals donor-acceptor energies of about 30 and 60 kJ mol^{−1} (*endo* and *exo* half, respectively; Table S6) for the donation of the lone pairs of the iminic N atoms into the σ^* orbitals of the opposite P–N_{pyrrole} bonds. Although these interactions are rather weak (the values correspond to the strength of typical hydrogen bonds),^[48] they indicate that the structural motif is capable of stabilizing reactive compounds in follow-up reactions. Regarding the N₄ planes formed by the pyrrolic and iminic N atoms in each half of the molecule, the P atoms are slightly bent out of the plane towards the respective chlorine atom by 0.140(1) Å (*exo*) and 0.190(1) Å (*endo*). Moreover, the carbon-nitrogen framework in the upper and lower half of the molecule of **2a** is not planar but bent away from the respective P–Cl bond.

Both P–Cl bonds are in the expected range for covalent single bonds ($d_{\text{P-Cl}} = 2.099(3)$ Å, cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-Cl}) = 2.04$ Å).^[49] In contrast, the intramolecular distance between the *endo* Cl atom

Cl1 and the *exo* substituted P2 atom is slightly smaller than the sum of the van der Waals radii ($d(\text{P2}\cdots\text{Cl1}) = 3.3552(8) \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{Cl}) = 3.55 \text{ \AA}$)^[45] but still longer than previously reported distances for Cl atoms bridging two P atoms (e.g. $d(\text{P}\cdots\text{Cl}) = 2.602(1) \text{ \AA}$)^[50]. The overall coordination around the P^(III) atom could also be regarded as strongly distorted square pyramidal. The lone pair of the P2 atom, however, does not point away from the base of an imagined square pyramid but rather intersects it while sitting on top of the trigonal pyramid formed by the P atom and the Cl as well as pyrrolic nitrogen atoms (Figure 3). Therefore, the P atoms are better described as trigonal pyramidally surrounded with additional stabilization by two weak interactions with the iminic N atoms (3 + 2 coordination). A close look at the intermolecular distances in crystalline **2a** indicates significant face-to-face π - π -interactions between four phenyl rings of two neighboring **2a** molecules (Figure 2, bottom).

³¹P{¹H} NMR spectra of the reaction solution and isolated **2a** show two singlets at $\delta = 80.8 \text{ ppm}$ and $\delta = 82.6 \text{ ppm}$, proving that the *exo-endo* isomer is formed selectively. Due to the inequivalency of the *exo* and *endo* halves of the molecule, each half produces a separate set of signals in the ¹H NMR spectra of **2a**, too (Figure 4a). Interestingly, the CH protons of the phenylene backbone seem to be most influenced by the orientation of the P–Cl moieties, showing the largest chemical

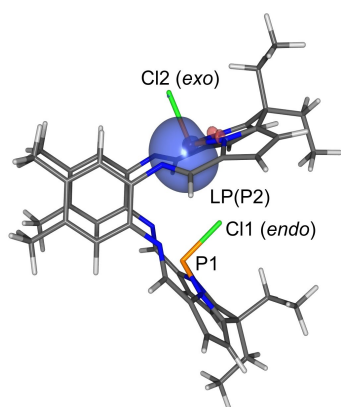


Figure 3. Natural Localized Molecular Orbital (NLMO) of the lone pair (LP) localized at the *exo*-substituted P2 atom in **2a** (PBE-D3/*m*TZVP).

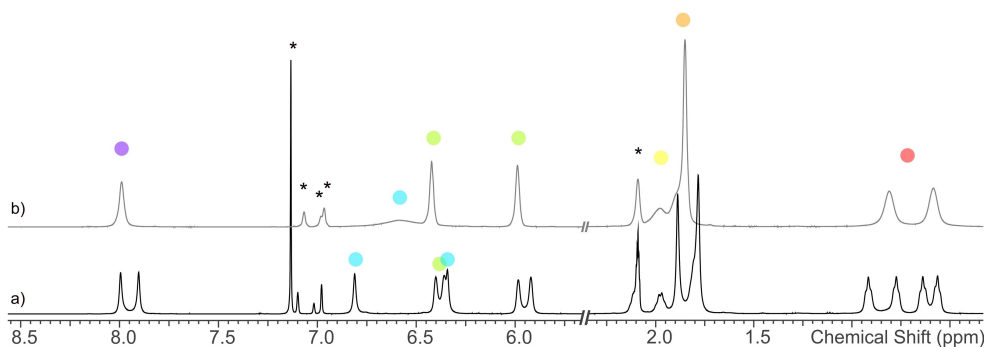
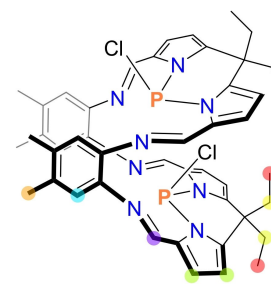


Figure 4. ¹H NMR spectra of crystalline **2a** dissolved in toluene-*d*₆: a) at 25 °C, b) at 100 °C (solvent signals indicated by asterisks).



shift difference between their two signals ($\delta = 6.34, 6.81 \text{ ppm}$; Figure 4a, blue dots). This is explained by their spatial proximity to either the *exo* Cl atom or the lone pair of electrons of the *endo* substituted P atom. Due to the additional *exo* and *endo* orientation of the ethyl groups in each half of the molecule, all ethyl groups are inequivalent. The broad linewidth, both in ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectra, already indicated a dynamic behavior of **2a** in solution. High temperature NMR spectra confirmed this assumption, showing only a single set of signals for **2a** at 100 °C (Figure 4b; Figures S20 and S21). On the other hand, cooling down a solution of **2a** led to sharp signals (Figure S22). In the ³¹P{¹H} spectrum at –40 °C even a small coupling of 3.2 Hz between the *exo* and *endo* P atom could be observed (Figure S23). The dynamic behavior is explained by the exchange of the *exo* and *endo* orientation of the P–Cl moieties, which can be regarded as their formal inversion. The addition of [PPh₄]Cl to an NMR sample of **2a** in dichloromethane (Figures S24 and S25) had the same effect as heating, leading to only a single set of signals in the NMR spectra. This makes us propose a central role of chloride ions in the inversion of the P–Cl orientation. Further investigations concerning the mechanism are in progress and will be published separately.

After observing the dynamic behavior of the P–Cl bonds and the interactions between the iminic N atoms and the P atoms, we decided to attempt the abstraction of chloride ions from **2a** to form the corresponding dication. Therefore, 2 equivalents of AgOTf were added to **2a** in the dark, resulting in a red suspension. Extraction with acetonitrile gave the dark red salt **4**[OTf]₂ (Scheme 2). We expected each P⁺ cation in **4**²⁺ to be surrounded by the two pyrrolic and two iminic N atoms in a square planar coordination mode, by analogy with related square planar calix[4]pyrrole complexes of aluminum^[51] and silicon,^[52] recently published by the group of Greb. Instead, the P⁺ atoms in **4**²⁺ undergo an internal redox reaction with two of the adjacent iminic C=N double bonds, affording a cationic cage compound as depicted in Figure 5. In each half of dication **4**²⁺, the N atom of one former iminic C–N moiety is now covalently bound to the P atom in the same half of the molecule. The carbon atom of the same C–N moiety is also covalently bound to a P atom, however, of the opposite half, creating a six-membered [PNC]₂ ring with P in the oxidation state +V. Only few examples for the synthesis of [PNC]₂ rings

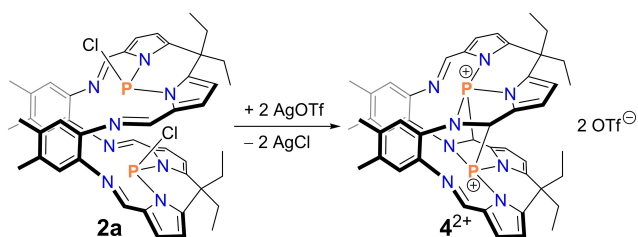
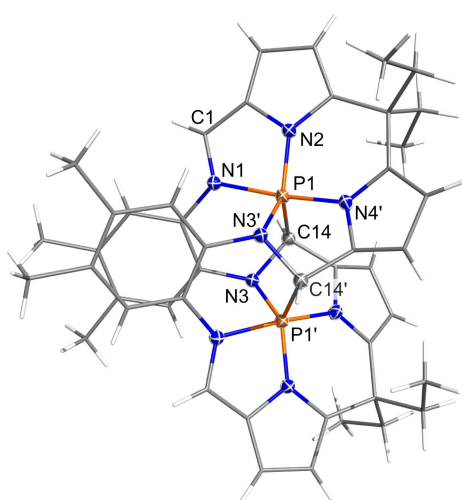
Scheme 2. Synthesis of $[4][OTf]_2$.

Figure 5. Molecular structure of 4^{2+} in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 173(2) K. Counterions and solvent omitted for clarity. Symmetry code: $1-x, y, \frac{1}{2}-z$. Selected distances (Å) and angles ($^\circ$): P1–N1 1.9019(9), P1–N2 1.687(1), P1–N3' 1.7028(9), P1–N4' 1.7362(9), P1–C14 1.889(2), N1–C1 1.308(2), N3–C14 1.500(2); N1–P1–N4' 172.85(4), N1–P1–N2 84.43(4), N2–P1–C14 124.35(5).

by the activation of iminic C=N double bonds by P cations have been reported and to our knowledge, never as an intramolecular reaction.^[53–55] In 4^{2+} the oxidative addition of the formal two P^+ ions to the C=N double bonds can be regarded as a cooperative process. The reaction of **2a** with one equivalent of AgOTf did not lead to the formation of the monocation but also to the dication 4^{2+} in the mixture with excess **2a**.

The crystal structure of $[4][OTf]_2$ reveals a C_2 symmetric macrocyclic dication with two monocationic, trigonally bipyramidally surrounded $P^{(IV)}$ atoms (Figure 5). Radosevich and co-workers observed a square pyramidally surrounded $P^{(IV)}$ atom in a related corrole monocation.^[56] In 4^{2+} , the bonds of the P1 atom to the two pyrrolic N atoms (N2, N4') as well as to the former iminic N3' and C14 atoms lie in the expected range for covalent single bonds ($d_0(P-N)=1.71(2)$ Å, cf. $\Sigma r_{cov}(P-N)=1.76$ Å; $d(P1-C14)=1.889(2)$ Å, cf. $\Sigma r_{cov}(P-C)=1.87$ Å).^[49] The N3–C14 distance in 4^{2+} ($d(N3-C14)=1.500(2)$ Å) is strongly elongated compared to **2a** ($d(N4-C23)=1.277(3)$ Å, double bond) indicating only a N3–C14 single bond. The P–N distance to the iminic N1 atom ($d(P1-N1)=1.9019(9)$ Å) is approx. 0.2 Å longer than the other P–N bonds.

According to NBO analysis, electron localization function (ELF) and the Laplacian of the electron density,^[57] all four P–N interactions can be described as strongly polarized bonds while the P–C bond is almost non-polarized (see Supporting Information, p. S67 ff). Furthermore, as expected for a formal $P^{(IV)}$ center, no lone pair was found at either P atom. For the elongated P1–N1 distance, the Wiberg bond index is smallest (0.52), whereas the values for all other P–N and P–C bonds range from 0.64 to 0.78 (Table S7). Together, they add to a total Wiberg bond index of 3.79 for each P center in accord with tetravalent $P^{(IV)}$.

To address the question of why the *N*-tetracoordinated dication ("open structure" **min1** in Figure 6) is not observed experimentally but internal oxidation occurs to the 4^{2+} ion ("closed" structure, **min0**), quantum chemical calculations were performed at the DLPNO-CCSD(T)^[58–62]/*m*TZVP//PBE-D3/*m*TZVP level of theory, including correction terms for the solvation in MeCN (SMD^[63] model, computed using DFT, cf. Supporting Information). These computations reveal a concerted reaction mechanism with only one transition state for the intramolecular bond formations, confirming the cooperative nature of the reaction. Furthermore, they indicate that the "open" structure lies significantly higher in energy and the transition state of 164.9 kJ mol^{−1} for the reverse "opening" reaction becomes hardly accessible, which is in accord with our experimental observations. NMR spectra of $[4][OTf]_2$ show only one product: one singlet in the $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum and sharp signals including several $^1H, ^{31}P$ couplings in the 1H NMR spectrum (Figure S26). Also, upon heating neither additional nor significantly broadened signals are observed (Figure S27). Nevertheless, we are confident that the addition of appropriate Lewis bases will facilitate the "opening" (cleavage of the P–C bond) which is part of an ongoing project.

In summary, we were able to synthesize the first Pacman complex of phosphorus by reaction of PCl_3 with calix[4]pyrrole Schiff base ligands. The product also represents one of the rare examples of $P^{(III)}$ porphyrinoids. Since the Pacman ligand itself provides steric protection comparable to reaction centers of enzymes, implying high stability and selectivity, chloride abstraction in **2a** with AgOTf leads to the formation of a highly reactive macrocyclic dication with two monocationic P centers.

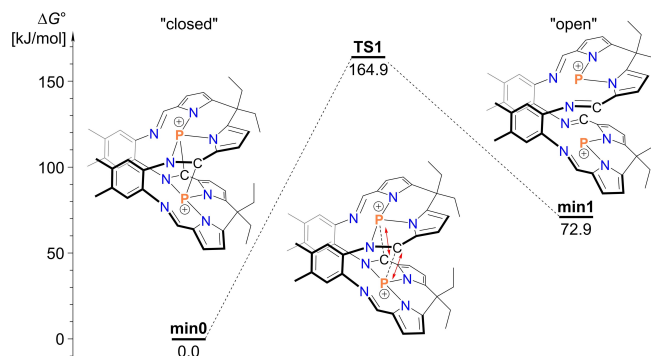


Figure 6. Energy profile of the P–C bond dissociation in 4^{2+} in MeCN (DLPNO-CCSD(T)/*m*TZVP//PBE-D3/*m*TZVP) (see also Figure S28).

These undergo self-activation by cooperative internal redox reactions with C=N double bonds, resulting in C–N single bonds and phosphorus atoms in the oxidation state +V. This demonstrates the ideal pre-requirements in **2a**, such as the enforced neighborhood of two phosphorus atoms, for cooperative reactions and is part of ongoing reactivity studies of **2a** and **[4][OTf]₂**.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; SCHU 1170/12-2). L. E. gratefully acknowledges funding by the University of Rostock via the PhD Scholarship Program. Moreover, we wish to thank the ITMZ at the University of Rostock for access to the cluster computer, and especially Malte Willert for his assistance with the queuing system and software installations. We thank Dr. Wolfgang Baumann for support with NMR investigations. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: activation · macrocycle · Pacman · phosphorus cation · redox reaction

- [1] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388–5390.
- [2] J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 18–22.
- [3] C. K. Chang, in *Advances in Chemistry - Inorganic Compounds with Unusual Properties-II* (Eds.: R. F. Gould, R. B. King), American Chemical Society, Washington, DC, **1979**, pp. 162–177.
- [4] G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2003**, 2508–2509.
- [5] J. L. Sessler, W.-S. Cho, S. P. Dudek, L. Hicks, V. M. Lynch, M. T. Huggins, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *07*, 97–104.
- [6] V. M. Lynch, J. L. Sessler, U. Mirsaidov, J. M. Veauthier, J. T. Markert, E. Tomat, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6736–6743.
- [7] P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8206–8208.
- [8] P. L. Arnold, N. A. Potter née Jones, C. D. Carmichael, A. M. Z. Slawin, P. Roussel, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1833.
- [9] J. B. Love, *Chem. Commun.* **2009**, 3154–3165.
- [10] S. D. Reid, M. Volpe, J. B. Love, C. Wilson, A. J. Blake, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *360*, 273–280.
- [11] P. L. Arnold, N. A. Potter, N. Magnani, C. Apostolidis, J. C. Griveau, E. Colineau, A. Morgenstern, R. Caciuffo, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5341–5343.
- [12] J. W. Leeland, F. J. White, J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7320–7323.
- [13] N. L. Bell, P. L. Arnold, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15902–15909.
- [14] J. W. Leeland, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Organometallics* **2010**, *29*, 714–716.
- [15] G. Givaja, M. Volpe, J. W. Leeland, M. A. Edwards, T. K. Young, S. B. Darby, S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson, J. Wolowska, et al., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3707–3723.
- [16] E. Askarizadeh, A. M. J. Devoille, D. M. Boghaei, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7491–7500.
- [17] E. A. Connolly, J. W. Leeland, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 840–847.
- [18] C. J. Stevens, G. S. Nichol, P. L. Arnold, J. B. Love, *Organometallics* **2013**, *32*, 6879–6882.
- [19] G. Givaja, M. Volpe, M. A. Edwards, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 584–586; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 590–592.
- [20] P. D. Harvey, C. Stern, C. P. Gros, R. Guilard, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 401–428.
- [21] A. Osuka, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, N. Tamai, Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 413–418.
- [22] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1537–1554.
- [23] P. Lang, M. Schwalbe, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17398–17412.
- [24] P. Lang, M. Pfrunder, G. Quach, B. Braun-Cula, E. G. Moore, M. Schwalbe, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4509–4519.
- [25] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [26] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [27] J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592–3612.
- [28] S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1–13.
- [29] J. Bresien, L. Eickhoff, A. Schulz, E. Zander, in *Comprehensive Inorganic Chemistry III* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, **2021**, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00029-7>.
- [30] S. González-Gallardo, F. Breher, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, **2013**, pp. 413–455.
- [31] J. M. Veauthier, W.-S. Cho, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1220–1228.
- [32] C. Finn, J. B. Love, J. R. Pankhurst, D. Betz, T. Cadenbach, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2066–2070.
- [33] P. Sayer, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1082–1087.
- [34] C. J. Carrano, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 79–83.
- [35] R. Sharma, M. Ravikanth, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 895–917.
- [36] T. Higashino, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 103–107.
- [37] M. Pawlicki, A. Kędzia, D. Bykowski, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17500–17506.
- [38] A. Idec, J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, M. Pawlicki, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3691–3695.
- [39] H. Spinney, D. Richeson, T. Burchell, T. Jurca, S. Gorelsky, I. Mallov, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 5–9.
- [40] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12827–12837.
- [41] A. J. F. N. Sobral, N. G. C. L. Rebanda, M. Da Silva, S. H. Lamprea, M. Ramos Silva, A. Matos Beja, J. A. Paixão, A. M. D. A. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3971–3973.
- [42] T. Dubé, G. P. A. Yap, S. Gambarotta, D. M. M. Freckmann, C. D. Bérubé, *Organometallics* **2002**, *21*, 1240–1246.
- [43] J. B. Love, A. J. Blake, C. Wilson, S. D. Reid, A. Novak, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2003**, 1682–1683.
- [44] Deposition Number(s) <https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structures?id=doi:10.1002/chem.202103983> 2095503 (for **1b**·4 HCl), 2095504 (for **2a**·benzene), 2095506 (for **2a**·THF), 2095505 (for **2b**), 2095507 (for **3**), 2095508 (for **4²⁺**), 2095509 (for **5b**), 2095510 (for **6a**) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> Access Structures service.
- [45] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [46] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [47] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [48] K. Blasing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311–9316.
- [49] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Holleman Wiberg, Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.

- [50] F. D. Henne, E.-M. Schnöckelborg, K.-O. Feldmann, J. Grunenberg, R. Wolf, J. J. Weigand, *Organometallics* **2013**, *32*, 6674–6680.
- [51] F. Ebner, H. Wadepohl, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18009–18012.
- [52] F. Ebner, L. Greb, *Chem* **2021**, *7*, 2151–2159.
- [53] N. K. Maidanovich, S. V. Iksanova, Y. G. Gololobov, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 930–931.
- [54] A. M. Kibardin, T. K. Gazizov, K. M. Enikeev, A. N. Pudovic, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1983**, 432–434.
- [55] A. M. Arif, A. H. Cowley, R. M. Kren, D. L. Westmoreland, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 117–122.
- [56] J. C. Gilhula, A. T. Radosevich, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7177–7182.
- [57] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [58] F. Neese, J. Wiley, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [59] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [60] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [61] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [62] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [63] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

Manuscript received: November 4, 2021

Accepted manuscript online: November 10, 2021

Version of record online: November 24, 2021

6.2 Coinage metal complexes of multidentate Pacman phosphane ligands

L. Ohms, L. Eickhoff, P. Kramer, A. Villinger, J. Bresien, A. Schulz*

Chem. Commun. **2023**, 59, 5245-5248.

DOI: 10.1039/D3CC01174G

Wiedergegeben aus Referenz [56]. Nach den Copyright-Richtlinien der Royal Society of Chemistry ist für die Autoren der Publikation keine weitere Erlaubnis für die Wiedergabe in dieser Dissertation nötig.



Coinage metal complexes of multidentate Pacman phosphane ligands†

Leon Ohms,^a Liesa Eickhoff,^a Pascal Kramer,^a Alexander Villinger,^a Jonas Bresien^a and Axel Schulz^{a,b}

Cite this: *Chem. Commun.*, 2023, 59, 5245

Received 9th March 2023,
Accepted 30th March 2023

DOI: 10.1039/d3cc01174g

rsc.li/chemcomm

We present the extension of Pacman ligands to bidentate phosphane ligands enabling them to bind metals in their sterically protected cavity. The coordination of coinage metals shows the ability of the ligand to adopt different coordination modes by distortion, of which some additionally include the imine nitrogen atoms. Besides the coordinated metal, the substitution on the phosphorus atoms influences the type of coordination.

Pacman ligands were introduced in the late 70s and early 80s to mimic enzymes and investigate metal–metal interactions.^{1,2} To serve these purposes, they consist of two chelating units forced into a parallel arrangement by a rigid connection on only one side of the molecule (*cf.* Chart 1, left). This leads to a more flexible structure with a variable distance between the chelating units and their coordinated metal centres. The name “Pacman ligands” was introduced by Collman in 1992 in reference to the videogame “Pac-Man™”.^{3,4} While previous Pacman ligands are mostly based on porphyrins, the groups of Sessler and Love independently introduced calix[4]pyrrole Schiff base ligands in 2003. These also act as Pacman ligands and are much easier to synthesize than porphyrin based Pacman ligands.^{5,6} Since then, a variety of complexes have been published.^{7,8} In most of them, each molecule half binds its own metal centre (Chart 1, left).

Recently, our group was able to introduce phosphorus(III) into a Pacman ligand, which may be regarded as the first non-metal Pacman complex (Chart 1, middle).⁹ In this case, a phosphorus–chlorine unit is located in each half of the molecule. One chlorine substituent is directed into the cavity of the molecule and the other points outwards, forming the *endo-exo* isomer exclusively. In this paper, we show that increasing the

steric demand of the substituents on the phosphorus forces the ligand to form an *exo-exo* isomer with both substituents pointing outwards. Accordingly, in this isomer the free electron pairs on the phosphorus are directed into the cavity of the molecule, qualifying them as bidentate phosphane ligands for the coordination of metals inside the cavity (Chart 1, right). We refer to such compounds as Pacman phosphane ligands, not to be confused with the Pacman ligands bearing no phosphorus atoms (*cf.* Scheme 1). We synthesized two different ligands and tested their coordination behaviour towards coinage metals, to investigate the influence of the substitution on the phosphorus atoms on the steric as well as electronic properties of the Pacman phosphane ligands.

The phosphane fragments bearing a flat phenyl or bulkier diisopropylamino substituent are introduced by reacting the Pacman ligand with the corresponding dichlorophosphanes and triethylamine as base (Scheme 1). The phenyl-substituted ligand **1** can be prepared in 40% yield and the diisopropylamino-substituted compound **2** in 55% yield. The comparably low yields occur because in addition to the desired *exo-exo* isomers (66% of **1** or **2** in the respective reaction solution), the reactions also form the *endo-exo* isomers, which are not feasible as bidentate ligands. In the single crystal, **1** forms a symmetric cavity with $d(\text{P-P}) = 4.2368(6)$ Å, as shown in Fig. 1 (left). While the phosphorus–phosphorus distance in **2** is only slightly elongated by the substitution at the phosphorus ($d(\text{P-P}) = 4.281(2)$ Å, Fig. 1, right), the overall structure of the ligand forms a strongly distorted cavity

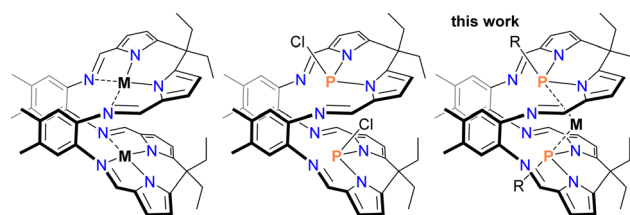
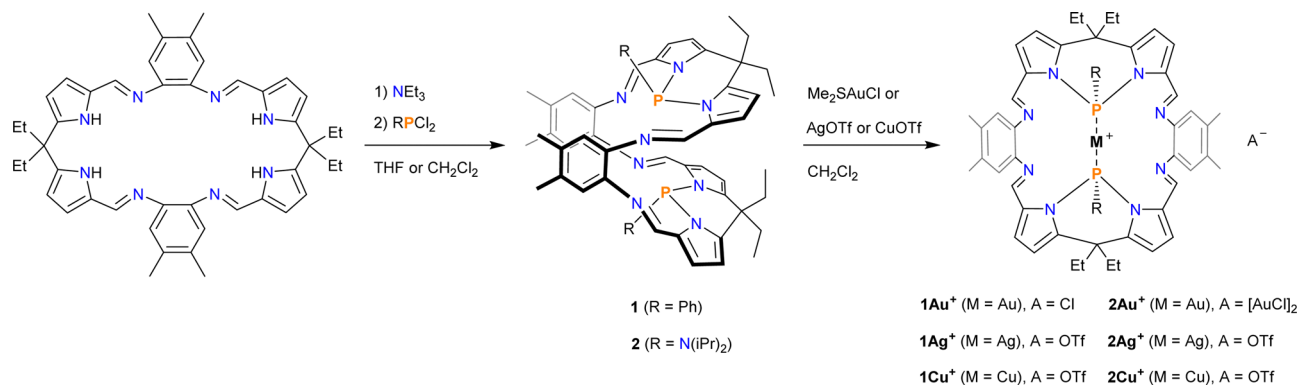


Chart 1 Pacman complex¹⁷ (left), Pacman chlorophosphane⁹ (middle) and a Pacman phosphane complex (right, M = metal).

^a Institut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, Rostock D-18059, Germany. E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

^b Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock D-18059, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Preparation of starting materials and compounds, structure elucidation, additional structural and NBO data. CCDC 2226460–2226467. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cc01174g>



Scheme 1 Syntheses of the Pacman phosphane ligands **1** and **2** and their coinage metal complexes **1M** and **2M** ($\text{M} = \text{Au}^+$, Ag^+ , Cu^+).

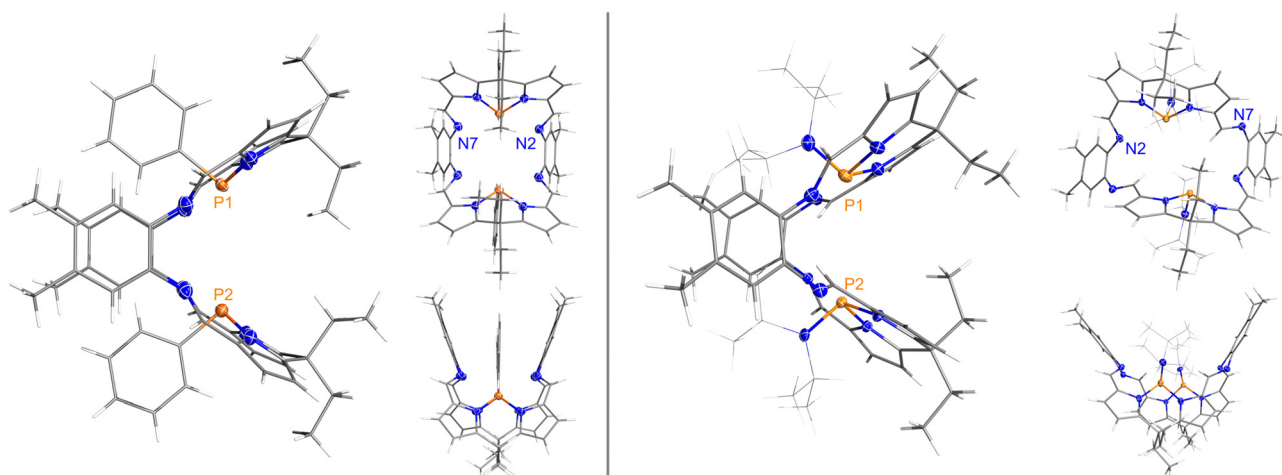


Fig. 1 Side, front and top view of the molecular structures of **1** (left) and **2** (right) in crystal. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 203(2) K (**1**) or 123(2) K (**2**). iPr_2 -groups displayed thinly for clarity. Solvent and disorder of one NiPr_2 -group are omitted for clarity. Selected distances ($\text{\AA}$) of **1**: P1–P2 4.2368(6), P1–N2 2.7553(13), P1–N7 2.7224(9). Selected distances ($\text{\AA}$) of **2**: P1–P2 4.281(2), P1–N2 3.0140(27), P1–N7 4.312(4).

(Fig. 1, right), in which the isopropyl groups significantly increase the distance between the two phenylene units in the backbone of the ligand. Additionally, two imine nitrogen atoms in **2** are twisted

out of the molecule cavity (*cf.* N2 vs. N7, Fig. 1) and interact with pyrrolic hydrogen atoms of neighbouring molecules (ESI,[†] Fig. S1). NBO (Natural bond orbital)^{10,11} analyses (see ESI,[†] p. S42) reveal a

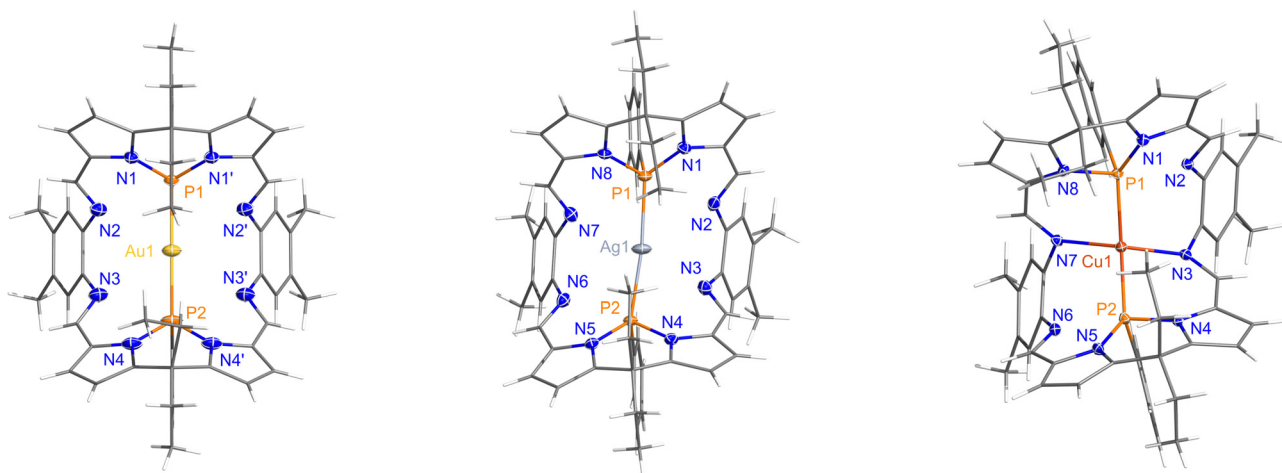


Fig. 2 Molecular structures of **1Au⁺**, **1Ag⁺** and **1Cu⁺** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. Counterions and solvent omitted for clarity. Selected structural parameters can be found in Table 1.

Table 1 Selected distances d in Å, angles α in ° and donor acceptor energies E_{DA} in kJ mol^{-1} (from NBO analysis) in the compounds **1Au⁺**, **1Ag⁺** and **1Cu⁺**

		1Au⁺	1Ag⁺	1Cu⁺
P1–M	d_{exp}	2.286(1)	2.382(1)	2.273(1)
	E_{DA}	782	296	239
N2–M	d_{exp}	3.043(3)	3.060(3)	3.192(2)
	E_{DA}	20	8	5
N3–M	d_{exp}	3.071(3)	2.580(1)	2.120(2)
	E_{DA}	22	38	119
P1–M–P2	α	179.54(5)	168.95(6)	145.44(2)

positive charge on P1 of 1.22 e in **1** and an increased positive charge of 1.36 e in **2** (ESI,† Table S10).

Reactions of **1** and **2** with MeS_2AuCl , AgOTf or CuOTf in CH_2Cl_2 lead to the formation of cationic gold, silver and copper complexes (Scheme 1), in which the metal is located inside the cavity of the Pacman phosphane ligand, as anticipated. The phenyl substituted gold complex **1Au⁺** shows a highly symmetric structure in single crystals, very similar to the pure ligand, with the gold coordinated almost linearly by the two phosphorus atoms (Fig. 2 and Table 1). Upon coordination, the P–P distance is elongated by approx. 0.33 Å to $d(\text{P}–\text{P}) = 4.566(2)$ Å, which is in line with the typical flexibility of Pacman ligands. However, the Au–P distances fall within the normal range¹² (2.286(1) Å, Table 1). Additionally, the distances between the gold and the imine nitrogen atoms are slightly shorter than the sum of the van der Waals radii of 3.21 Å¹³ (3.043(3)–3.071(3) Å, Table 1). Nevertheless, this is rather due to limited space in the Pacman cavity than a significant interaction (*vide infra*). For the silver complex **1Ag⁺**, a slight distortion of the molecule is observed (Fig. 2). Compared to **1Au⁺**, the silver is located deeper inside the cavity and its distances to the imine nitrogen atoms N3 and N7 are significantly shortened, while the distances to N2 and N6 remain nearly the same (2.382(1) Å, Table 1). This indicates an increasing interaction of the imine nitrogen atoms N3 and N7 with the silver atom. At the same time, the Ag–P distance is slightly longer compared to $d(\text{Au}–\text{P})$ (2.382(1) Å,

Table 1), but still within the typical range for such complexes (2.4 Å).¹² The distortion is further increased in the copper complex **1Cu⁺** (Fig. 2). The distances between the imine nitrogen atoms N3 and N7 and the copper are further shortened compared to **1Ag⁺** (2.120(2) Å, Table 1) and therefore fall within the range of a nitrogen–copper bond (2.1 Å).¹² Together with the two phosphorus atoms, the coordination environment around the copper can be described as a distorted tetrahedron.

NBO analyses were used to investigate the bonding situations of the metal centres (Table 1), revealing a significant donor–acceptor energy between the phosphorus and the gold in **1Au⁺**, while no significant interaction was observed between the imine nitrogen atoms and the gold (Table 1). This is in good agreement with the structural data. However, the donor–acceptor energies between the phosphorus and the metal atoms decrease significantly going to **1Ag⁺** and **1Cu⁺** (Table 1). At the same time, the donor acceptor energies between the imine nitrogen atoms N3 and N7 and the metal increase slightly in **1Ag⁺** while they increase significantly in **1Cu⁺** (Table 1), in accordance with the discussed CuN_2P_2 coordination mode.

Looking at the diisopropylamino-substituted Pacman phosphane ligand **2**, all of its complexes show stronger distortion compared to complexes of **1**, just like the ligand itself. In addition, the reaction of **2** with Me_2SAuCl in a 1 : 1 ratio shows full conversion and a single product according to NMR spectra of the reaction solution, but a product mixture consisting of $[\text{2Au}][\text{Cl}]$ and $[\text{2Au}][\text{AuCl}_2]$ is received upon crystallization. When a 1 : 2 ratio is used in the synthesis, pure $[\text{2Au}][\text{AuCl}_2]$ is obtained. In **2Au⁺**, the gold is not linearly coordinated by the two phosphorus atoms, but shifted towards the imine nitrogen atoms N6 and N7 (Fig. 3). Compared to **1Au⁺**, the Au–P distance is slightly elongated, but still within the expected range (2.120(2) Å, Table 2). This is consistent with the decreased donor acceptor energy between the phosphorus and the gold of 508 kJ mol^{-1} (ESI,† Table S9). Despite the shortened distances, no significant donor acceptor energies between the imine nitrogen atoms N6 and N7 and the gold are observed.

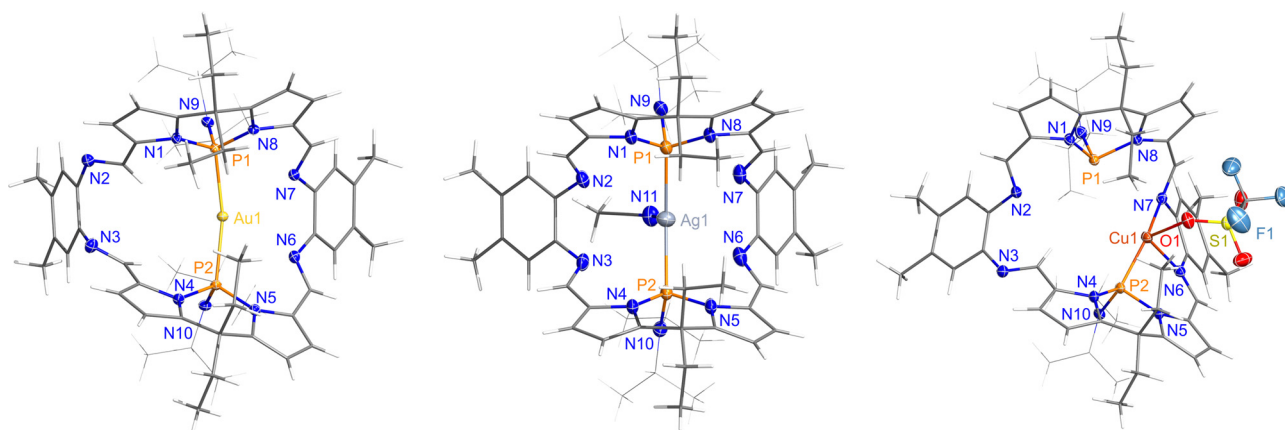


Fig. 3 Molecular structure of **2Au⁺**, **2Ag⁺·MeCN** and **[2Cu·OTf]** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. $\text{N}(\text{Pr})_2$ -groups displayed thinly for clarity. Counterions and solvent omitted for clarity. Selected structural parameters can be found in Table 2.

Table 2 Selected distances d in Å and angles α in ° in the compounds **2Au⁺**, **2Ag⁺·MeCN** and **[2Cu·OTf]**

	2Au⁺	2Ag⁺·MeCN	[2Cu·OTf]
$d(\text{P1}, \text{M})$	2.120(2)	2.499(2)	3.391(1)
$d(\text{P2}, \text{M})$	2.292(1)	2.494(2)	2.191(1)
$d(\text{N6}, \text{M})$	3.005(4)	2.835(4)	2.104(2)
$d(\text{N7}, \text{M})$	2.910(3)	2.904(4)	2.069(2)
$d(\text{N11}, \text{Ag})$	—	2.439(4)	—
$d(\text{O1}, \text{Cu})$	—	—	2.141(2)
$\alpha(\text{P1}, \text{M}, \text{P2})$	165.06(3)	143.03(3)	—

While all other complexes were crystallized from dichloromethane or THF, single crystals of the silver complex **[2Ag][OTf]** could only be obtained from acetonitrile leading to the cation **2Ag⁺·MeCN** (Fig. 3). In addition to the two phosphorus atoms of the Pacman phosphane ligand, the silver is coordinated by an acetonitrile molecule in a distorted trigonal planar environment with the acetonitrile tilted out of plane by 10.82(8)°. The Ag–P distance is longer than in **1Ag⁺** but still lies within the range of the sum of the covalent radii of 2.39 Å¹⁴ (2.494(2) Å, Table 2). Due to the coordinated acetonitrile, the coordination role of the imine nitrogen atoms is decreased and therefore the overall structure of the complex less distorted (Fig. 3).

In all Pacman phosphane complexes discussed so far, no significant short anion–cation distances were found in the solid state, indicating only weak interactions between the ions. In contrast, coordination of the anion with the copper is found on complex formation of CuOTf with **2**, resulting in the formation of the neutral complex **[2Cu·OTf]**. Therefore, unlike all other complexes, the copper in **[2Cu·OTf]** is coordinated by only one of the phosphorus atoms of the Pacman phosphane ligand (Fig. 3). The Cu–P2 bond length of 2.191(1) is in the expected range, however, the Cu–P1 distance of 3.391(1) Å is even larger than the sum of the van der Waals radii of 3.20 Å,¹³ despite the limited space in the cavity of the ligand (Table 2). The two imine nitrogen atoms N6 and N7 and an oxygen of the triflate complete the coordination environment in **[2Cu·OTf]**, which is best described as “see-saw” coordination with the P2–Cu1–N7 angle of 154.74(6)° and N6–Cu1–O1 of 99.11(7)°. This type of coordination mode is very rare for copper(I).^{15,16} It should be noted that for a solution of **[2Cu·OTf]** only a single signal appears in the ³¹P NMR spectrum, indicating a symmetric or very dynamic structure of the copper complex in solution. Dissociation of the triflate from the complex in solution can therefore not be excluded.

In summary, Pacman phosphane ligands show multidentate character upon coordination of coinage metals. Besides linear

bidentate phosphane coordination, ligand distortion additionally allows for the participation of the imine nitrogen atoms in the coordination. Apart from that, bulkier substituents such as NiPr₂ on the phosphorus atoms lead to widening of the ligand backbone. Consequentially, stronger distortion and coordination of additional donors is possible using this ligand. The electronic impact of the substitution of the phosphorus atoms is difficult to assess due to the dominance of steric influences. Due to the position of the metal ion in the cavity centre of the Pacman phosphane ligand, we expect size exclusion effects in catalysis. The size of tolerated substrates is expected to depend on the nature of the substituents on the phosphorus atoms.

L. E. gratefully acknowledges funding by the University of Rostock via the PhD Scholarship Program.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert and B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1977, **74**, 18–22.
- J. P. Collman, P. S. Wagenknecht and J. E. Hutchison, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1537–1554.
- R. Guillard, M. A. Lopez, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, S. Brandes, J. E. Hutchison and J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9877–9889.
- T. Iwatani, *Pac-Man*, Midway Games, Chicago, 1980.
- J. L. Sessler, W. S. Cho, S. P. Dudek, L. Hicks, V. M. Lynch and M. T. Huggins, *J. Porphyrins phthalocyanines*, 2003, **7**, 97–104.
- G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder and J. B. Love, *Chem. Commun.*, 2003, 2508–2509.
- J. B. Love, *Chem. Commun.*, 2009, 3154–3165.
- B. E. Cowie, J. M. Purkis, J. Austin, J. B. Love and P. L. Arnold, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 10595–10637.
- L. Eickhoff, L. Ohms, J. Bresien, A. Villinger, D. Michalik and A. Schulz, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e202103983.
- E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1429–1437.
- F. Weinhold, C. R. Landis and E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, **35**, 399–440.
- C. Kirst, J. Tietze, P. Mayer, H. C. Böttcher and K. Karaghiosoff, *ChemistryOpen*, 2022, **11**, 4–11.
- A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.
- P. Pyykkö and M. Atsumi, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 186–197.
- S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum and E. Niecke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 435–438.
- M. Albrecht, K. Hu, S. Zalis and W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 2000, **38**, 4233–4242.
- J. W. Leeland, F. J. White and J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 7320–7323.

6.3 On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids

Leon Ohms, Pascal Schmidt, Jonas Surkau, Jonas Bresien, and Axel Schulz*

Chem. Eur. J. **2025**, e202502029.

DOI: 10.1002/chem.202502029

Der Beitrag wurde Open Access unter der Creative Commons 4.0 Lizenz veröffentlicht und kann daher ohne weitere Genehmigung wiedergegeben werden.

Chemistry A European Journal

 **Chemistry
Europe**
European Chemical
Societies Publishing

Accepted Article

Title: On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids

Authors: Leon Ohms, Pascal Schmidt, Jonas Surkau, Jonas Bresien,
and Axel Schulz

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Chem. Eur. J.* **2025**, e202502029

Link to VoR: <https://doi.org/10.1002/chem.202502029>

On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids

Leon Ohms,^[a] Pascal Schmidt,^[a] Jonas Surkau,^[a] Jonas Bresien,^[a] and Axel Schulz^{*[a,b]}

[a] L. Ohms, P. Schmidt, Dr. J. Surkau, Dr. J. Bresien, Prof. Dr. A. Schulz,
Institut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

[b] Prof. Dr. A. Schulz,
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Germany)
Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

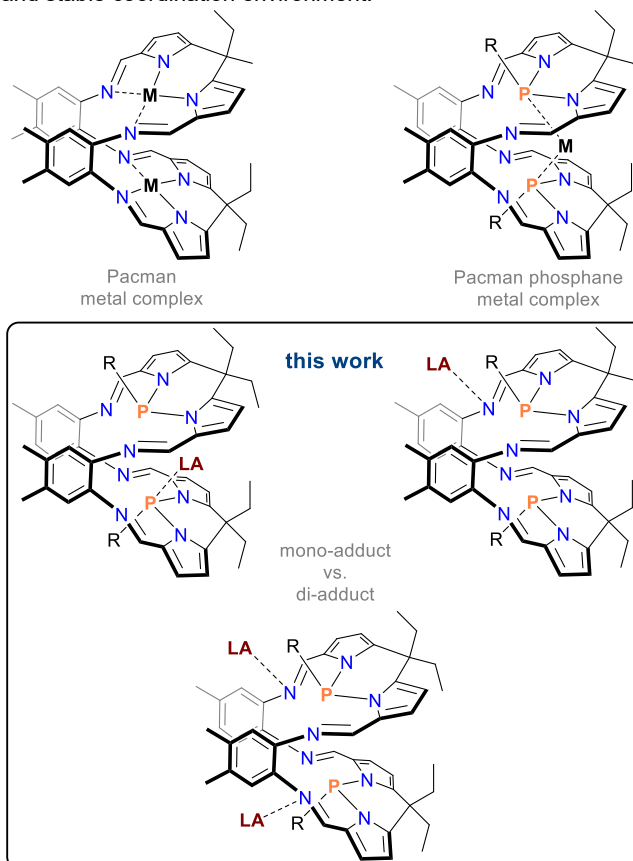
Abstract: The reactions of Pacman phosphanes (**1a**) with Lewis acids such as R_3B ($R = C_6H_5, C_6F_5$) and $GaCl_3$ was investigated. While equilibria between mono- and di-adducts were found in the reaction with BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$ preferentially formed the di-adduct (**1a**·2 $B(C_6F_5)_3$), which could be isolated and fully characterized. DFT calculations showed that the *N*-bonded adducts are thermodynamically more stable than the *P*-bonded adducts. In contrast to the reaction of the Pacman phosphane with boranes, $GaCl_3$ reacted with **1a** to give an unusual $[Pacman-GaCl_2]^+[GaCl_4]^-$ salt, featuring a nearly planar GaN_2C_2 heterocycle as part of the Pacman macrocycle. In addition, the coordination geometry on one P atom changes from triple to an unusual quadruple coordination, although it is still a formal P atom in the +III oxidation state, as shown by quantum chemical calculations.

Introduction

Pacman ligands, first introduced in the late 1970s to mimic enzymes and study metal-metal interactions, are a class of nitrogen-based heterocycles widely used as chelating ligands in coordination chemistry (Scheme 1, top left).^{1,2} The term "Pacman ligand" is a colloquial reference to their unique structural characteristics, which resemble the shape of the popular arcade character "Pac-Man".^{3,4} These ligands are typically large, multi-dentate molecules that can wrap around or "capture" metal ions in a specific, constrained geometry, resembling Pac-Man's open mouth. This ability to coordinate with (mostly) two metal centers in a precise and selective manner makes Pacman ligands particularly interesting in various applications, such as in catalysis, materials science, and bioinorganic chemistry.^{5,6} Pacman ligands can be based on porphyrins or calix[4]pyrroles,^{7,8} featuring mostly one metal ion in both halves of the multidentate Pacman ligand.

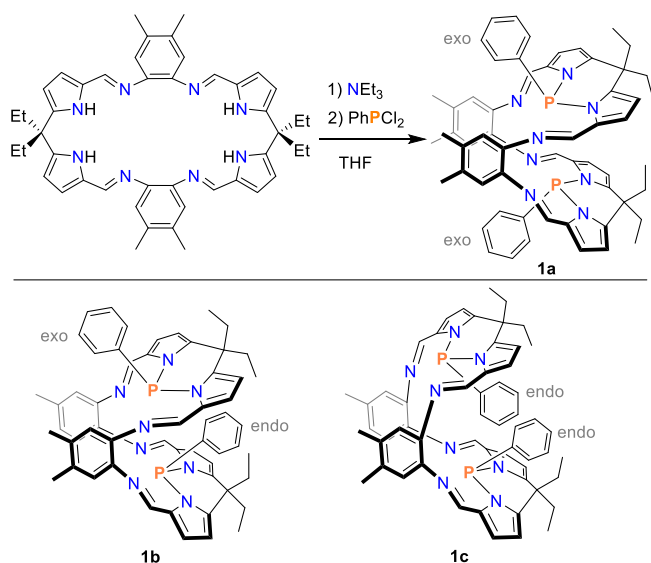
Only recently, Pacman phosphanes were introduced, which are a specific subclass of Pacman ligands that incorporate two phosphorus-based donor atoms into their structure,^{9,10} however, in contrast to classical diphosphanes without a direct P-P bond (Scheme 1, top right).^{11–19} Phosphanes are well-known in coordination chemistry for their ability to donate electron pairs to metal centers, forming stable metal-phosphane complexes. What makes Pacman phosphanes distinctive is the way two phosphane groups are arranged within the ligand to create a rigid, "C-shaped" structure that can enclose and "capture" a metal ion in a specific, sterically confined manner.⁹ Typically, Pacman phosphanes consist of two central, unlinked phosphane fragments, each attached to two nitrogen atoms of the Pacman heterocycle, which is structured to create a cavity around both P donor atoms. As a result, when Lewis acidic metal cations are incorporated into the Pacman system, they are usually coordinated by the two phosphorus

atoms, but the iminic nitrogen atoms of the Pacman ligand can also act as additional donor atoms.⁹ Therefore, Pacman phosphanes can bind to metal ions through multiple donor sites. The phosphorus atoms provide electron density to the metal center, while the rest of the ligand's structure helps maintain a controlled and stable coordination environment.



Scheme 1. Top: Pacman metal complex²⁰ (left), Pacman phosphane metal complex²¹ (right), and bottom: Pacman phosphane Lewis acid (LA) complexes.

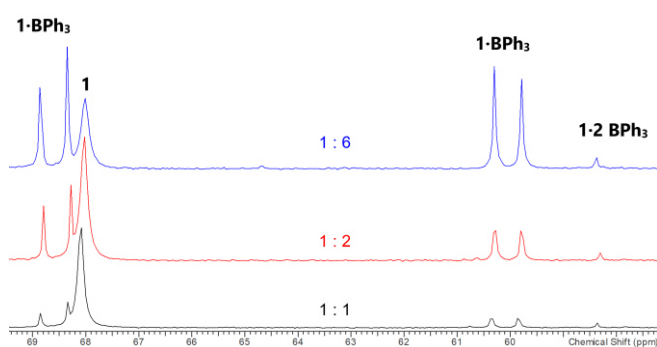
We were intrigued by the idea of studying the reaction of Pacman phosphanes with neutral, classical main group element-based Lewis acids (Scheme 1, bottom), focusing on the adduct formation that can occur via either the embedded central P atoms or the N atoms of the heterocycles. In addition, the formation of FLPs (frustrated Lewis acid base pair)^{22–24} is still possible if the steric demand is high enough, so that in this case a corresponding activation chemistry could be possible.



Scheme 2. Synthesis of Pacman phosphanes 1.

Results and Discussion

Synthesis of Pacman phosphanes.⁹ A yellow solution of Pacman ligand dissolved in THF is treated with triethylamine at ambient temperature, then cooled down to -80°C . At this temperature PhPCl_2 is added dropwise, forming P-N bonds in Pacman phosphane 1 as HCl is eliminated. After removal of the THF and extraction with diethyl ether, a mixture of the exo-exo-isomer (**1a**) and endo-exo-isomer (**1b**) is obtained. To separate the exo-exo-isomer (as shown in Scheme 2) from the endo-exo-isomer, the orange powder is dissolved in THF, concentrated in vacuo, and left overnight for crystallization at 5°C , resulting in the deposition of orange crystals of the exo-exo-isomer with a yield of ca. 40%. Pure (exo-exo) **1a** decomposes at 284°C and shows a singlet $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signal in CD_2Cl_2 at 68.1 ppm (s).

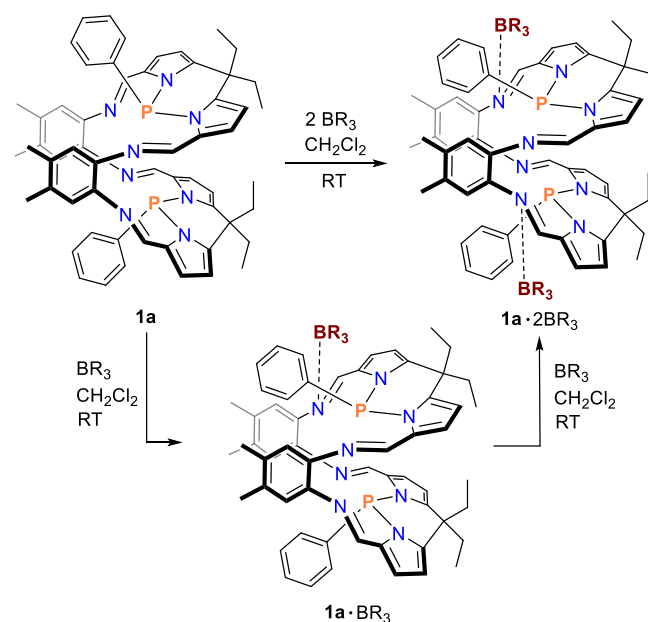
Figure 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **1** : n BPh_3 mixtures ($n = 1 - 6$).

Reaction of Pacman phosphane 1a with phenyl boranes

Synthesis. The reaction was first carried out in an NMR tube, which was filled with **1a** and one equivalent of colorless BPh_3 dissolved in deuterated dichloromethane, resulting in a clear yellow solution (Scheme 3). The ^{31}P NMR spectrum revealed the formation of mono-adduct **1**· BPh_3 ($\delta[^{31}\text{P}] = 68.6$ and 60.2 , doublet)

and small amounts of di-adduct **1**· 2BPh_3 ($\delta[^{31}\text{P}] = 58.4$, singlet), with uncoordinated **1a** ($\delta[^{31}\text{P}] = 68.1$, singlet) remaining the major component (Figure 1). After 24h another equivalent of BPh_3 was added and another 24h later four additional equivalents of BPh_3 . In both experiments, again signal of all three species (**1a**, **1a**· BPh_3 , and **1**· 2BPh_3) were observed, however, with mono-adduct **1a**· BPh_3 now being the dominant species and slightly increased intensity for **1a**· 2BPh_3 .

Since in the reaction of **1a** with BPh_3 only equilibria between **1a**, mono- and di-adducts were found, we used a stronger Lewis acid, namely $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, in a second series of experiments to favor adduct formation. Indeed, when one or two more equivalents of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ were added, the formation of the novel di-adduct (**1a**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\delta[^{31}\text{P}] = 61.0$, singlet) was observed in the ^{31}P NMR experiment almost exclusively alongside traces of mono-adduct (**1a**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, ($\delta[^{31}\text{P}] = 72.1$ and 21.0 doublet). Even when purified crystals of the di-adduct were dissolved again, only very small traces of mono-adduct were found, but no uncoordinated starting material ($\delta[^{31}\text{P}] = 68.1$). The optimized reaction of **1a** and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CH_2Cl_2 yielded a highly pure, crystalline di-adduct in yields between 50 - 60%, which could be isolated in the form of yellow crystals. **1a**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ decomposes above 254°C and dissolves completely in CH_2Cl_2 , albeit with the formation of small amounts of mono-adduct.

Scheme 3. Reaction of **1a** with BR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$).

Single-crystal X-ray diffraction studies (SC-XRD) clearly showed the presence of the di-adduct **1a**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in solid state, but both Lewis acid molecules are bound to the two iminic N atoms of the Pacman ligand, but not to the P atoms of the two phosphane moieties (Figure 2). The typical Pacman structure as illustrated in Scheme 2 is maintained. **1a**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 4$. In accord with computations (vide infra), both $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ molecules are attached to iminic N atoms outside the "Pacman mouth". The B-N distances with $1.630(4)$ and $1.637(4)$ Å are in the expected range of N-bound $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ donor-acceptor complexes (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{B-N}) = 1.56$ Å,²⁵ $1.556(2)$ and $1.564(2)$ in the silver dicyanamide salt

[Ag(Et₂O)₃][N{CN·B(C₆F₅)₃}₂], 1.611(2) in HCN·B(C₆F₅)₃), N1–B1 1.664(2) in HN₃·B(C₆F₅)₃).^{26–30} The formation of the *P*-bound adduct would lead to significantly longer P–B bonds ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P–B}) = 1.96 \text{ \AA}$)²⁵ and is thermodynamically less favored according to computations (see below). The distorted pyramidal P atom displays two P–N bonds in the range of 1.75 – 1.83 Å which corresponds to a P–N single bond ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$).²⁵ The P–N distances to the not directly bound N4 / N8 atoms lie both around 2.50 Å, which is considerably smaller than the sum of the van der Waals radii ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P–N}) = 3.32 \text{ \AA}$), indicative of weak interactions.³¹

Finally, we tried to use the borane-Pacman adducts for the activation of small molecules such as CS₂, EtBr and C₂H₂, but in all these cases no activation was observed (see ESI).

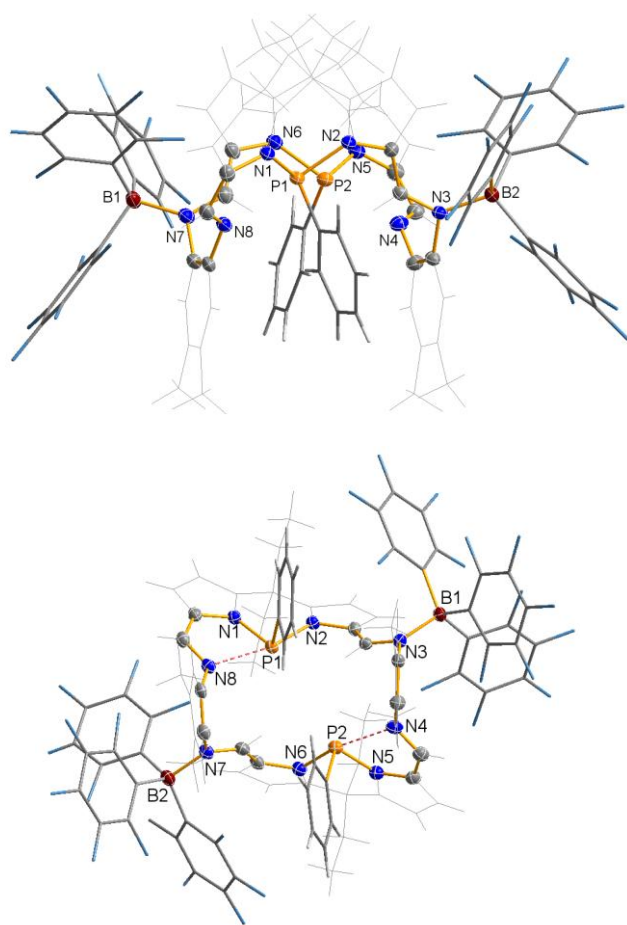
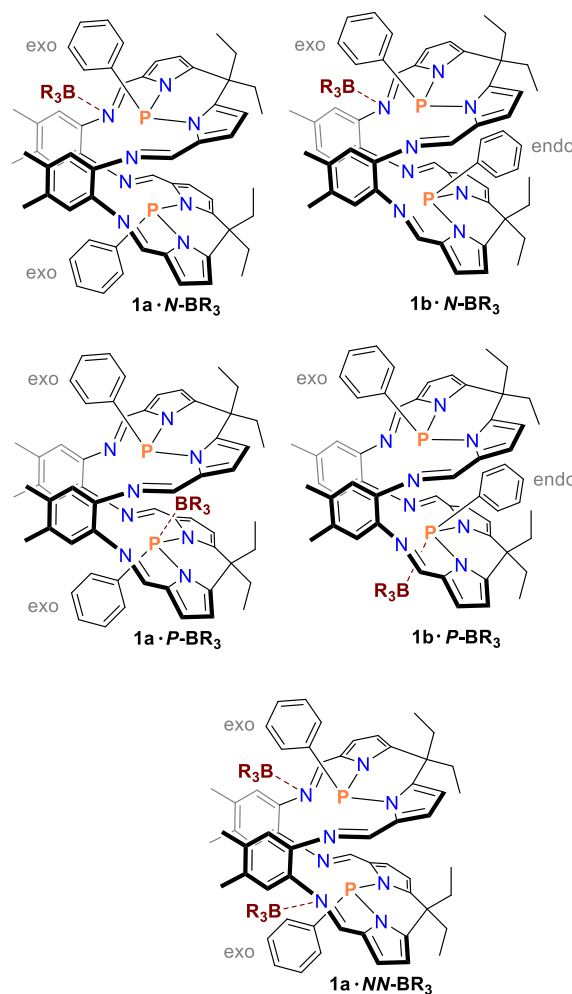


Figure 2. Two different views of molecular structure of **1a**·2B(C₆F₅)₃ in the crystal. ORTEPs are shown of all non-carbon ring atoms and ring carbon atoms (T = 123(2) K, ellipsoid probability = 50%) Color code: N blue, C grey, H light grey, P orange, F light blue and B brown. Selected structural parameters, distances in Å: P1...P2 3.9433(9), P1–N2 1.827(2), P2–N6 1.814(2), P1–N1 1.754(2), P2–N5 1.750(2), P1...N8 2.499(2), P2...N4 2.496(2), B1–N3 1.630(3), B2–N7 1.637(3).

Computations – structure and bonding. To shed light into the thermodynamics of the adduct formation, quantum chemical computations were carried out. As we encountered a variety of different isomers with a large number of conformers and rotamers within the Pacman-phosphane macrocycle, we always conducted an isomer search calculation for each species first, employing the

xTB software (GFN2-xTB level of theory)^{32,33} as well as the CREST computer code^{34,35} and CENSO algorithm³⁶ (for details see ESI) to better understand the complex three-dimensional structure of **1** and its Lewis acid adducts. Only the lowest energy isomers / conformers are discussed below. Starting with the Pacman phosphane macrocycle, we have essentially found only two important isomers, namely the *exo-exo* (**1a**) and *endo-exo* species (**1b**), which are separated by only 2.4 kcal/mol, with **1a** being the most thermodynamically stable isomer (Scheme 2). *Note:* The *endo-endo* species is optimized to the *exo-exo* species **1a**. Starting from the isomers **1a** and **1b**, we have now calculated all possible mono- and di-adducts (Scheme 4). For comparison, in addition to the BPh₃ and B(C₆F₅)₃ adducts, we also calculated BH₃ adducts to account for the possible problem of steric hindrance within the Pacman phosphane.



Scheme 4. Structural sketch of the mono- and di-adducts under consideration.

The relative stability of the *P*- and *N*-bonded mono-adducts of **1a** and **1b** (Table 1) shows that the *N*-bonded adducts are thermodynamically much more stable in all cases, whereas in the *P*-bonded adducts only the BH₃ adduct is a true adduct, while in the BPh₃ and B(C₆F₅)₃ *P*-bonded adducts the borane dissociates off to form a weakly bonded van der Waals complex with the Pacman phosphane, which can be attributed to the increased steric demand of these two boranes compared to the small BH₃. In addition,

the *exo-exo* adducts $1a \cdot N-BR_3$ are thermodynamically the most stable in all cases (Table 1). For this reason, to save CPU time, starting from **1a**, only the *NN*-bonded di-adducts, $1a \cdot NN-2BR_3$, were investigated further in the following. Stable $1a \cdot NN-2BR_3$ isomers were found for all three boranes (see ESI, Table S3). As expected, the formation of the mono-adduct $1a \cdot N-BR_3$ according to eq. 1 is exergonic for all three boranes, whereby the exergonicity along $1a \cdot N-BH_3$ [-25.56] > $1a \cdot N-B(C_6F_5)_3$ [-7.13] > $1a \cdot N-BPh_3$ [-3.29 kcal/mol] becomes significantly lower (Scheme 5). The same trend can also be observed in the formation of di-adducts according to eqs. 2 and 3. Since the reaction enthalpies for adduct formation in the case of BPh_3 and $B(C_6F_5)_3$ are relatively small (between ca. -2 and -11 kcal/mol), it is not surprising that traces of mono-adduct are always observed upon addition of two or more equivalents of Lewis acid or upon dissolution of di-adduct crystals.

Table 1. Relative energies (in kcal/mol) of the *N*- and *P*-bound mono-adducts of **1a** and **1b**.

species/ R =	BH ₃	BPh ₃	B(C ₆ F ₅) ₃
1a - <i>N</i> -BR ₃	0.00	0.00	0.00
1a - <i>P</i> -BR ₃	23.44	16.41 ^a	20.48 ^a
1b - <i>N</i> -BR ₃	1.63	7.14	6.76
1b - <i>P</i> -BR ₃	22.76	11.75 ^a	15.29 ^a

^a no true adduct since B-P distance is far too long

		R =	H	BPh ₃	B(C ₆ F ₅) ₃
eq. 1	$1a + BR_3 \rightleftharpoons 1a \cdot BR_3$	$\Delta G^\circ =$	-25.56	-3.29	-7.13
eq. 2	$1a \cdot BR_3 + BR_3 \rightleftharpoons 1a \cdot 2BR_3$		-27.29	-2.37	-3.82
eq. 3	$1a + 2BR_3 \rightleftharpoons 1a \cdot 2BR_3$		-52.85	-5.66	-10.95
eq. 4	$1a \cdot BR_3 \rightleftharpoons 0.5 \cdot 1a \cdot 2BR_3 + 0.5 \cdot 1a$		-0.87	0.46	1.65

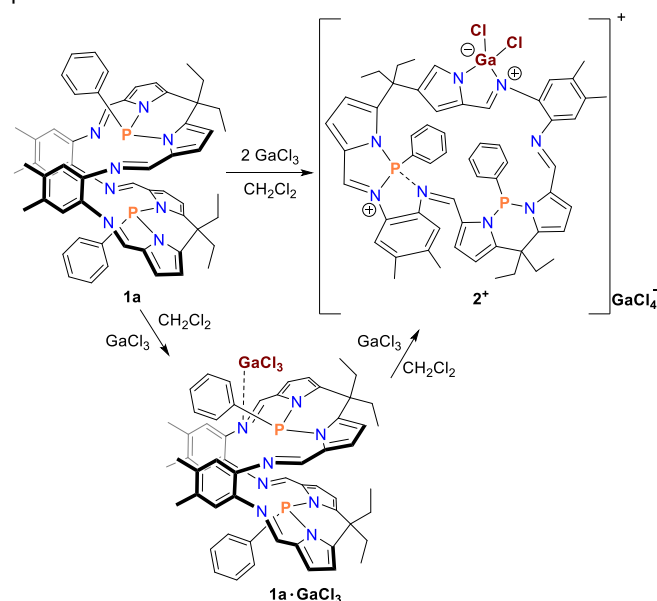
Scheme 5. Computed thermodynamical data (in kcal/mol) of the mono- and di-adduct formation in the reaction between **1a** and BR_3 (Level of theory: b97-3c + SMD[CH₂Cl₂] + GmRRHO(GFN2[alpb]-bhes) // b97-3c[SMD], for details see ESI). All adducts are *N*-bonded but in the notation omitted for clarity.

According to NBO (Natural Bond Orbital) analysis^{37–39} both P atoms possess two strongly polarized P-N and one weakly polarized P-C bonds along with one lone pair localized at each P atom (Table S9). The B-N bonds are similarly polarized like the P-N bonds, and the charge transfer amounts to 0.367e per $B(C_6F_5)_3$ molecule.

Reaction of Pacman phosphane **1a** with GaCl₃

Synthesis. In a third series of experiments, we studied the reaction of **1a** with the Lewis acid GaCl₃ (Scheme 6). For this purpose, the orange Pacman ligand was dissolved together with colorless crystalline GaCl₃ in dichloromethane and the solution was stirred for 1 h at room temperature to form an orange solution. The solution was overlaid with *n*-heptane. After 4 days, orange-colored crystals could be isolated (yield 40%). The ¹H, ¹³C and ³¹P NMR data showed that it was not a classical di-adduct as in $1a \cdot 2B(C_6F_5)_3$ (vide supra), which was isolated, because two singlet signals were found in the ³¹P NMR spectra ($\delta^{31}P$ = 70.3 and 52.2) and a fourfold splitting of the classical Pacman ring signals

was observed in the ¹H / ¹³C spectra (see Figure S2). The isolated crystals (**2GaCl₄**, Scheme 6) decomposed above 175 °C but are long-term stable when stored under argon in a sealed glass ampoule.



Scheme 6. Reaction of **1a** with GaCl₃.

The exact molecular structure of the isolated crystals (**2GaCl₄**) could be determined using SC-XRD. **2GaCl₄** crystallized in the monoclinic space group *P2₁/n* with *Z* = 8 and two independent molecules per cell. Only one of the two (very similar) independent molecules is depicted in Figure 3 revealing a macrocyclic cation (**2+**) featuring a GaN₂C₂ five-membered heterocycle with [GaCl₄]⁻ as counter ion. This means that presumably the two GaCl₃ molecules formally reacted to give a [GaCl₂]⁺ and [GaCl₄]⁻, with the [GaCl₂]⁺ ion now coordinating to an iminic N atom and a neighboring pyrrolic N atom that was previously bound to a P atom, forming a [Pacman-GaCl₂]⁺ cation (**2+**), featuring the GaN₂C₂ five-membered heterocycle now as part of the Pacman-phosphane and with the [GaCl₄]⁻ ion as the counterion. It can be assumed that in the first step the mono-adduct **1a** · GaCl₃ is formed (Scheme 6) from which the second GaCl₃ molecule abstracts a chloride ion affording a cation that rearranges to give **2GaCl₄**. It is worth noting that in solution in addition to the main NMR signals in ¹H, ¹³C and ³¹P spectra that can be assigned to the structure of **2GaCl₄** as shown in Figure 3 another set of broadened signals can be observed (Figure S2). These signals also occur when pure crystals of **2GaCl₄** are dissolved, indicating a dynamic behavior of **2GaCl₄** in solution.

A closer look at the molecular structure in the crystal shows no significant interionic interactions and that the typical Pacman structure is no longer present (*d*(P1...P2) = 5.385(1), cf. 3.9433(9) Å in **1a** · $B(C_6F_5)_3$), i.e. it is only a macrocycle without the typical Pacman mouth with a formal 3-coordinated and a 4-coordinated P atom in the center of the overall cationic macrocycle. While the two P-N bonds on the 3-coordinated P1 atom (*d*(P1-N3) = 1.744(2), *d*(P1-N4) = 1.782(3) Å) are in the range of typical single bonds (vide supra), the three P-N bonds on P2 are significantly elongated (*d*(P2-N6) = 1.825(2), *d*(P2-N7) = 1.856(2), *d*(P2-N5) = 2.137(3) Å, cf. $\Sigma r_{cov}(P-N)$ = 1.82 Å,²⁵ $\Sigma r_{vdw}(P-N)$ = 3.32

A).³¹ Therefore, the environment of P1 is best described as a distorted trigonal pyramid and that of P2 as a highly distorted bisphenoid (vide infra). Accordingly, the (N5-P2-N7) axial angle is 160.85(9)°, the (N6-P2-N7) angle is 83.49(9)° and the (N6-P2-C53) angle is 95.6(1)°. The five-membered GaN₂C₂ heterocycle is almost planar (deviation from planarity <5°) with Ga-N distances of 1.914(2) and 1.954(2) Å (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ga-N}) = 1.95 \text{ Å}$).²⁵

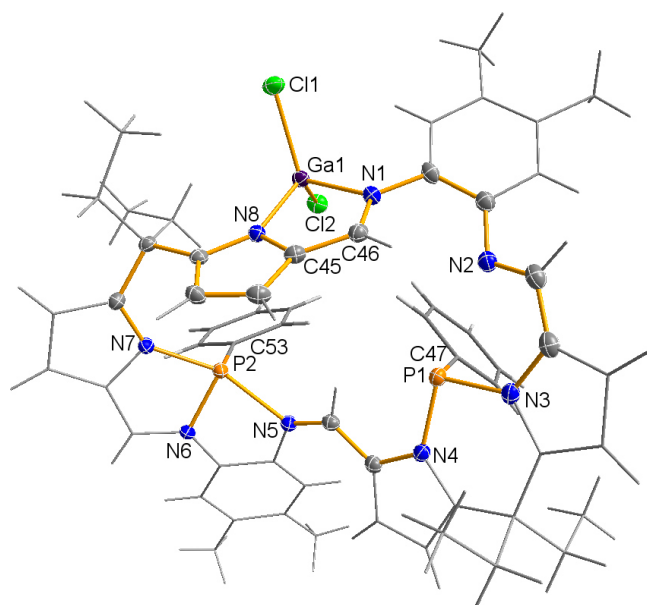
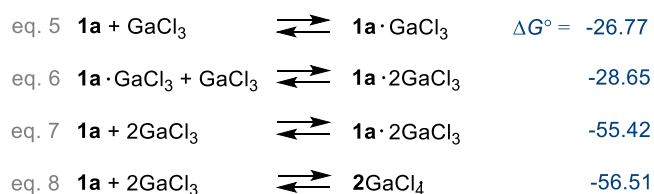


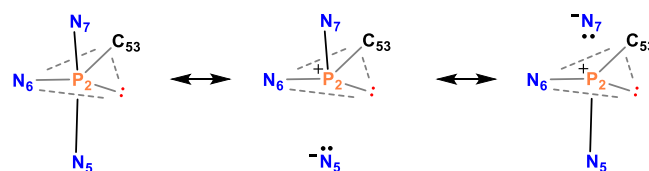
Figure 3. Molecular structure of **2GaCl₄** in the crystal. Only one of the two independent molecules is shown. [GaCl₄][−] omitted for clarity. ORTEPs are shown of all non-carbon ring atoms and ring carbon atoms (T = 123(2) K, ellipsoid probability = 50%). Color code: N blue, C grey, H light grey, P orange, Cl green, and Ga violet. Selected structural parameters, distances in Å: P1⋯P2 5.385(1), P1-N3 1.744(2), P1-N4 1.782(2), P2-N6 1.825(2), P2-N7 1.855(2), P2-N5 2.137(2), P1-C47 1.826(3), P2-C53 1.844(2), Ga1-N8 1.914(2), Ga1-N1 1.954(2), Ga1-Cl2 2.1473(7), Ga1-Cl1 2.1497(7), N1-C46 1.321(3), N8-C45 1.395(3), C45-C46 1.400(3).

Computations – structure and bonding. The same methodology as discussed before for the boranes was used to calculate the structures and thermodynamic data of the gallium species discussed below (for more details see ESI). As already calculated for the boranes, both the mono- ($\Delta_{\text{eq},7}G^\circ = -26.8/\text{mol}$) and the di-adduct formation ($\Delta_{\text{eq},7}G^\circ = -55.42 \text{ kcal/mol}$) between **1a** and GaCl₃ are exergonic (Scheme 7). However, the formation of **2GaCl₄** is also exergonic ($\Delta_{\text{eq},8}G^\circ = -56.51 \text{ kcal/mol}$) and even more thermodynamically stable than the di-adduct **1a**·2GaCl₃ by −1.1 kcal/mol, which explains the formation of this salt and not the di-adduct in the experiment (vide supra).



Scheme 7. Computed thermodynamical data (in kcal/mol) for the reaction of **1a** with GaCl₃ (Level of theory: b97-3c + SMD[CH₂Cl₂] + GmRRHO(GFN2[alpb]-bhes) // b97-3c[SMD], for details see ESI).

The generation of **2GaCl₄**, with its unique structure around the phosphorus atoms and the GaN₂C₂ five-membered heterocycle, warrants further investigation to better understand its structure and bonding. According to the NBO analysis, a lone pair is localized at each of the two P atoms, both of which have a dominant s-character (P1: HO = h = sp^{0.77}, P2: h = sp^{0.58}; HO = h = hybrid orbital). While the NBO analysis finds two polarized N-P bonds (with a N: 77 / P: 23% localization) and one weakly polarized P-C bond (C: 62 / P: 38%) for P1, three very strongly polarized P2-N bonds (P: 20, 15 and 8%) and one weakly polarized P-C (P: 38%) bond are found for P2 (Tables S10). In agreement with the structural data (see above), this means that P1 adopts a distorted trigonal pyramidal structure, while P2 has a distorted bisphenoidal structure (Scheme 8). The unusual coordination geometry on the P2 requires further examination. A closer study of delocalization effects using second-order perturbation theory within the NBO methodology shows very strong hyperconjugative effects, especially along the N-P-N axis [$\sigma(\text{P2-N5}) \rightarrow \sigma^*(\text{P2-N7})$: $E^2 = 48 \text{ kcal/mol}$ and $\sigma(\text{P2-N7}) \rightarrow \sigma^*(\text{P2-N5})$: $E^2 = 81 \text{ kcal/mol}$], corresponding to resonance between covalent and ionic Lewis formulae (Scheme 8). In other words, the bond along the N-P-N axis in this pseudo-trigonal bipyramidal structure is best understood as a classic 4-electron 3-center (4e, 3c) bonding unit, commonly observed in trigonal bipyramidal PX₅ systems with P in the +V oxidation state. However, in Pacman phosphane cation **2⁺** the P2 atom has a lone pair, indicating the formal oxidation state +III. Both the Ga-N and the Ga-Cl bonds are highly polarized with only 18% (Ga-Cl) and 11% (Ga-N) localization of the bonds at the gallium center.



Scheme 8. NBO Lewis formulae describing the 4-electron 3-center bond along the N5-P2-N7 axis in **2⁺**. Only the distorted pseudo-trigonal bipyramidal environment around P2 is shown. A certain degree of ionic bonding can also be considered for the equatorial P-N and P-C bonds but is not shown here. Grey line represents only connectivity, black line a 2 electron bond.

Conclusion

The reactions of Pacman phosphanes (**1a**) with Lewis acids such as R₃B (R = C₆H₅, C₆F₅) and GaCl₃ led to the formation of equilibria between free **1a**, mono- and di-adducts. In case of B(C₆F₅)₃ it was possible to isolate the N,N'-bonded di-adduct (**1a**·2B(C₆F₅)₃), which could be fully characterized. DFT calculations indicated that the N-bonded adducts are thermodynamically more stable than the P-bonded adducts.

In contrast to the reaction of the Pacman phosphane with boranes, GaCl₃ reacted with **1a** to produce an intriguing [Pacman-GaCl₂]⁺[GaCl₄][−] salt, featuring a nearly planar GaN₂C₂ heterocycle as part of the Pacman macrocycle. Additionally, the coordination geometry on one P atom changes from triple to an unusual quadruple coordination, although it remains a formal P atom in the +III oxidation state, as demonstrated by quantum chemical calculations. The formation of [Pacman-GaCl₂]⁺[GaCl₄][−] salt is

thermodynamically favored over the di-adduct **1a**·2GaCl₃ by 1.1 kcal/mol, consistent with experimental results.

Experimental Section

General. All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk line or Glovebox techniques (oxygen and moisture free conditions). All starting materials, reactants and solvents were purified and/or synthesized according to literature procedures which are described in further detail in the SI. The removal of solvents *in vacuo* was carried out at 1×10^{-3} mbar and at 25 °C if not stated otherwise. Further information on experimental procedures, data acquisition and processing, purification of starting materials and solvents, as well as a full set of analytical data for each compound and crystallographic information can be found in the SI.

Synthesis of **1a·2B(C₆F₅)₃.** A 25 mL Schlenk flask is filled with colourless B(C₆F₅)₃ (215 mg, 0.42 mmol) and orange **1a** (217 mg, 0.21 mmol). The solids are dissolved in dichloromethane (12 mL) and left to stand without stirring overnight, resulting in the formation of yellow crystals. The supernatant solution is removed with a syringe and kept as a second fraction. The crystals are rinsed with dichloromethane (0.5 mL) at –80 °C. The crystals are dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 2 h at 60 °C. The solution of the second fraction is concentrated *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) and left to stand in a water bath overnight at 5 °C. The crystals of the second fraction are rinsed twice with dichloromethane (0.5 mL) at –80 °C and dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 2 h at 60 °C. Yield: 223 mg (0.11 mmol, 55%).

MP.: 254 °C (dec.); **EA** calc. (incl. 0.5 eq. CH₂Cl₂) (found) in %: C 56.88 (56.19), H 2.98 (2.92), N 5.62 (5.66); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 202.5 MHz): δ = 61.0 ppm (s); **MS**: (ESI, m/z, CH₂Cl₂): 929.4 [PacPPh]⁺·*

Synthesis of 2GaCl₄. A 10 mL Schlenk tube is filled with orange crystalline **1a** (520 mg, 0.50 mmol) and colourless crystalline GaCl₃ (180 mg, 1.02 mmol). The solids are dissolved in dichloromethane (10 mL). The solution is stirred for 1 h at ambient temperature, resulting in an orange solution. The solution is layered with *n*-heptane (5 mL) and left to stand for 4 d, resulting in the formation of orange crystals. The supernatant solution is removed via a syringe. The crystals are rinsed with dichloromethane (0.5 mL) at –80 °C and dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 1 h. Yield: 254 mg (0.2 mmol, 40%).

MP.: 176 – 187 °C (dec.); **EA** calc. (found) in %: C 54.37 (53.83), H 4.56 (4.90), N 8.75 (8.83); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 202.5 MHz): δ = 70.3 (s ppm (s, 1 P), 52.2 (s, 1 P); **MS**: (ESI, m/z, CH₂Cl₂): 1069.3 [K]⁺, 929.4 [Pac-PPh]⁺·*

* The full set of analytical data including assignments etc. can be found in the supporting information.

Acknowledgements

We wish to thank K. P. Lüttke for determining and refining additional solid-state structures from SCXRD experiments. Moreover, we wish to thank the ITMZ at the University of Rostock for access to the cluster computer, and especially Malte Willert for his assistance with the queuing system and software installations.

Keywords: Pacman • phosphane • adducts • borane • GaCl₃

References

- (1) Collman, J. P.; Elliott, C. M.; Halbert, T. R.; Tovrog, B. S. Synthesis and Characterization of "Face-to-Face" Porphyrins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1977**, *74* (1), 18–22.

- (2) Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Hutchison, J. E. Molecular Catalysts for Multielectron Redox Reactions of Small Molecules: The "Cofacial Metalloporphyrin" Approach. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33* (1516), 1537–1554. <https://doi.org/10.1002/anie.199415371>.
- (3) Guillard, R.; Lopez, M. A.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C.; Brandes, S.; Hutchison, J. E.; Collman, J. P. Synthesis and Characterization of Novel Cobalt Aluminum Cofacial Porphyrins. First Crystal and Molecular Structure of a Heterobimetallic Biphenylene Pillared Cofacial Diporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 9877–9889. <https://doi.org/10.1021/ja00051a021>.
- (4) Iwatani, T. Pac-Man Videogame. *Midw. Games Chicago* **1980**.
- (5) Sessler, J. L.; Cho, W. S.; Dudek, S. P.; Hicks, L.; Lynch, V. M.; Huggins, M. T. Synthesis and Study of a Calixpyrrole-Texaphyrin Chimera. A New Oligopyrrolic Chloride Anion Receptor. *J. Porphy. Phthalocyanines* **2003**, *7* (2), 97–104. <https://doi.org/10.1142/S1088424603000136>.
- (6) Givaja, G.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Schröder, M.; Love, J. B. Macrocyclic Diiminodipyrromethane Complexes: Structural Analogues of Pac-Man Porphyrins. *Chem. Commun.* **2003**, *3* (19), 2508–2509. <https://doi.org/10.1039/b308443d>.
- (7) Love, J. B. A Macrocyclic Approach to Transition Metal and Uranyl Pacman Complexes. *Chem. Commun.* **2009**, No. 22, 3154–3165. <https://doi.org/10.1039/b904189c>.
- (8) Cowie, B. E.; Purkis, J. M.; Austin, J.; Love, J. B.; Arnold, P. L. Thermal and Photochemical Reduction and Functionalization Chemistry of the Uranyl Dication, [UVO₂]²⁺. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (18), 10595–10637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00048>.
- (9) Ohms, L.; Eickhoff, L.; Kramer, P.; Villinger, A.; Bresien, J.; Schulz, A. Coinage Metal Complexes of Multidentate Pacman Phosphane Ligands. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (35), 5245–5248. <https://doi.org/10.1039/D3CC01174G>.
- (10) Eickhoff, L.; Ohms, L.; Bresien, J.; Villinger, A.; Michalik, D.; Schulz, A. A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane. *Chem. – A Eur. J.* **2022**, *28* (3), e202103983. <https://doi.org/10.1002/chem.202103983>.
- (11) Giffin, N. A.; Hendsbee, A. D.; Roemmele, T. L.; Lumsden, M. D.; Pye, C. C.; Masuda, J. D. Preparation of a Diphosphine with Persistent Phosphinyl Radical Character in Solution: Characterization, Reactivity with O₂, S₈, Se, Te, and P₄, and Electronic Structure Calculations. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (21), 11837–11850. <https://doi.org/10.1021/ic301758k>.
- (12) Branfoot, C.; Young, T. A.; Wass, D. F.; Pringle, P. G. Radical-Initiated P,P-Metathesis Reactions of Diphosphanes: Evidence from Experimental and Computational Studies. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (20), 7094–7104. <https://doi.org/10.1039/D1DT01013A>.
- (13) Giffin, N. A.; Hendsbee, A. D.; Masuda, J. D. Reactions of a Persistent Phosphinyl Radical/Diphosphine with Heteroallenes. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (32), 12636–12638. <https://doi.org/10.1039/C6DT02790C>.
- (14) Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D. An Insight into the Reversible Dissociation and Chemical Reactivity of a Sterically Encumbered Diphosphane. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (25), 3989–3994. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200633>.
- (15) Hinchley, S. L.; Morrison, C. A.; Rankin, D. W. H.; Macdonald, C. L. B.; Wiacek, R. J.; Cowley, A. H.; Lappert, M. F.; Gundersen, G.; Clyburne, J. A. C.; Power, P. P. Persistent Phosphinyl Radicals from a Bulky Diphosphane: An Example of a Molecular Jack-in-the-Box. *Chem. Commun.* **2000**, No. 20, 2045–2046. <https://doi.org/10.1039/b004889p>.
- (16) Hinchley, S. L.; Morrison, C. A.; Rankin, D. W. H.; Macdonald, C. L. B.; Wiacek, R. J.; Voigt, A.; Cowley, A. H.; Lappert, M. F.; Gundersen, G.; Clyburne, J. A. C.; Power, P. P. Spontaneous Generation of Stable Princtinyl Radicals from "Jack-in-the-Box" Dipnictines: A Solid-State, Gas-Phase, and Theoretical Investigation of the Origins of Steric Stabilization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (37), 9045–9053. <https://doi.org/10.1021/ja010615b>.
- (17) Bezombes, J. P.; Borisenko, K. B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Nycz, J. E.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E. Structures of the Radical P[N(SiMe₃)₂](NPri₂). Its Dimer, Cation and Chloro Derivative. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2004**, *4* (13), 1980–1988. <https://doi.org/10.1039/b402926g>.
- (18) Ould, D. M. C.; Rigby, A. C.; Wilkins, L. C.; Adams, S. J.; Platts, J. A.; Pope, S. J. A.; Richards, E.; Melen, R. L. Investigations into the Photophysical and Electronic Properties of Pnictoles and Their Pnictenium Counterparts. *Organometallics* **2018**, *37* (5), 712–719. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00564>.
- (19) Puntigam, O.; Förster, D.; Giffin, N. A.; Burck, S.; Bender, J.; Ehret, F.; Hendsbee, A. D.; Nieger, M.; Masuda, J. D.; Gudat, D. Rational Synthesis and Mutual Conversion of Bis-N-Heterocyclic Diphosphanes and Secondary N-Heterocyclic Phosphanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *4* (12), 2041–2050. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201471>.
- (20) Leeland, J. W.; White, F. J.; Love, J. B. Encapsulation of a

- Magnesium Hydroxide Cubane by a Bowl-Shaped Polypyrrolic Schiff Base Macrocycle. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (19), 7320–7323. <https://doi.org/10.1021/ja201630b>.
- (21) Eickhoff, L.; Ohms, L.; Bresien, J.; Villinger, A.; Michalik, D.; Schulz, A. A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28 (3), e202103983. <https://doi.org/10.1002/chem.202103983>.
- (22) Stephan, D. W. Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (32), 10018–10032. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06794>.
- (23) Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Some Recent Developments. *Pure Appl. Chem.* **2012**, 84 (11), 2203–2217. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-04-07>.
- (24) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-Free Hydrogen Activation and More. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (1), 46–76. <https://doi.org/10.1002/anie.200903708>.
- (25) Pyykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li-E112. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (46), 12770–12779. <https://doi.org/10.1002/chem.200901472>.
- (26) Bernsdorf, A.; Brand, H.; Hellmann, R.; Köckerling, M.; Schulz, A.; Villinger, A.; Voss, K. Synthesis, Structure, and Bonding of Weakly Coordinating Anions Based on CN Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (25), 8958–8970. <https://doi.org/10.1021/ja902450b>.
- (27) Bläsing, K.; Bresien, J.; Labbow, R.; Schulz, A.; Villinger, A. A Dimer of Hydrogen Cyanide Stabilized by a Lewis Acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (29), 9170–9175. <https://doi.org/10.1002/anie.201804193>.
- (28) Surkau, J.; Bläsing, K.; Bresien, J.; Michalik, D.; Villinger, A.; Schulz, A. A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution. *Chem. – A Eur. J.* **2022**, 28 (67), e202201905. <https://doi.org/10.1002/chem.202201905>.
- (29) Bläsing, K.; Bresien, J.; Labbow, R.; Michalik, D.; Schulz, A.; Thomas, M.; Villinger, A. Borane Adducts of Hydrazoic Acid and Organic Azides: Intermediates for the Formation of Aminoboranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 6540–6544. <https://doi.org/10.1002/anie.201902226>.
- (30) Davydova, E. I.; Sevastianova, T. N.; Suvorov, A. V.; Timoshkin, A. Y. Molecular Complexes Formed by Halides of Group 4,5,13–15 Elements and the Thermodynamic Characteristics of Their Vaporization and Dissociation Found by the Static Tensimetric Method. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (17–18), 2031–2077. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.001>.
- (31) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- (32) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-XTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15 (3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
- (33) Bannwarth, C.; Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Pracht, P.; Seibert, J.; Spicher, S.; Grimme, S. Extended <sc>tight-binding</sc> Quantum Chemistry Methods. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, 11 (2), 1–49. <https://doi.org/10.1002/wcms.1493>.
- (34) Grimme, S. Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15 (5), 2847–2862. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00143>.
- (35) Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated Exploration of the Low-Energy Chemical Space with Fast Quantum Chemical Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (14), 7169–7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>.
- (36) Grimme, S.; Bohle, F.; Hansen, A.; Pracht, P.; Spicher, S.; Stahn, M. Efficient Quantum Chemical Calculation of Structure Ensembles and Free Energies for Nonrigid Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125 (19), 4039–4054. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00971>.
- (37) Weinhold, F.; Landis, C. R. R.; Glendening, E. D. D. What Is NBO Analysis and How Is It Useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, 35 (3), 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>.
- (38) Landis, C. R.; Weinhold, F. Comments on “Is It Time to Retire the Hybrid Atomic Orbital?” *J. Chem. Educ.* **2012**, 89 (5), 570–572. <https://doi.org/10.1021/ed200491q>.
- (39) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program*; 2013; Vol. 34. <https://doi.org/10.1002/jcc.23266>.

6.4 Iron and Palladium Complexes of Pacman Phosphanes

Leon Ohms, Yanan Han, Aija Gudkova, Karsten Paul Lüdtkke, Jonas Bresien, Robert Francke,* and Axel Schulz*

Inorg. Chem. **2025**, 64, 19394–19403.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c03243

Wiedergegeben mit Erlaubnis von *Inorg. Chem.* **2025**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c03243.

Copyright 2025 American Chemical Society. Lizenznummer: 6125301166340.

Zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Dissertation war die Publikation zur Veröffentlichung bei *Inorganic Chemistry* eingereicht.

Iron and Palladium Complexes of Pacman Phosphanes

Leon Ohms,^[a] Yanan Han,^[b] Aija Gudkova,^[b] Karsten Paul Lüdtkke,^[a] Jonas Bresien,^[a] Robert Francke,^{[b]*} and Axel Schulz^{[a, b]*}

[a] Institut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, D-18059 Rostock, Germany

[b] Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Straße 29a, D-18059 Rostock, Germany.

Abstract:

Pacman phosphanes, which can be regarded as multidentate macrocyclic ligands with two P-donor centers, were used for the synthesis of palladium and iron complexes. The isolation and complete characterization of Pd(0)-, Pd(II)- and Fe(II)-Pacman phosphane complexes were achieved. While the Pd complexes formed both mononuclear and binuclear distorted planar complexes, distorted octahedral environments were observed in the iron complexes. Depending on the substituent on the phosphorus atoms either a diamagnetic low spin iron(II) complex or a paramagnetic high spin iron(II) complex was found. The electrochemical investigations of the iron(II) complexes showed three redox events, with the first being both electrochemically and chemically reversible. The structure and bonding of all Pacman phosphane complexes is discussed on the basis of single-crystal X-ray studies and quantum chemical computations.

Introduction

Pacman ligands are a class of multidentate macrocyclic ligands consisting of two chelating units forced into a cofacial position by a rigid linker on one side of the molecule. Such Pacman ligands were introduced in the late 1970s and early 1980s as model systems for enzymes, particularly for the study of metal-metal interactions.^{1–3} Due to the linkage on only one side of the molecule, they possess a flexible structure, resulting in a variable distance between the two chelating units. Especially the up and down movement of the chelating units is reminiscent of the video game figure “Pac-Man”, which is why Collman introduced the name “Pacman ligands” in 1993.^{4,5} Earlier Pacman ligands used porphyrins as chelating units. In 2003, the groups of Sessler and Love independently introduced Pacman ligands which are based on calix[4]pyrrol Schiff base ligands.^{6,7} These have comparable coordination properties to porphyrin-based Pacman ligands, but are much easier to synthesise. A variety of different transition metal complexes of Pacman ligands are known, most of which have a metal attached to each half of the molecule.^{8–10} The aim of our group was to introduce phosphorus(III) as the first non-metal into a Pacman ligand, which was achieved in 2022.¹¹ In this first example of a so-called Pacman phosphane, the phosphorus bears chloro substituents, one of which faces out of the Pacman cavity and the second faces into the cavity, leading to an *exo-endo* isomer (Chart 1, top middle). By increasing the steric demand of the substituents on the phosphorus, the formation of an *exo-exo* isomer can be achieved. This is possible for example with phenyl or diisopropylamino substituents. In these *exo-exo* isomers, the free electron pairs of the phosphorus atoms are directed into the Pacman

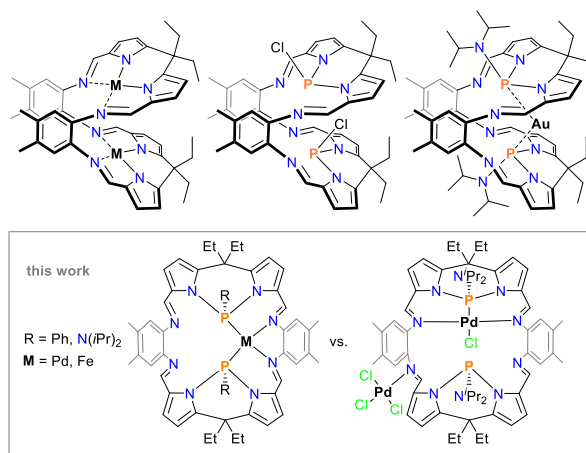


Chart 1. Pacman metal complex¹⁰ (top left, M = metal), Pacman chlorophosphane¹¹ (top middle), Pacman phosphane gold(I) complex¹² (top right), Pacman phosphane palladium and iron complexes (bottom).

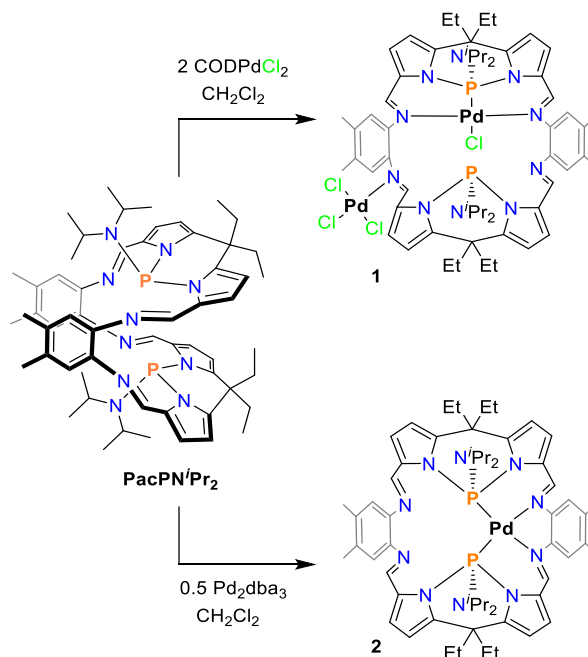
cavity, opening up the possibility of coordinating transition metals inside the Pacman phosphane ligand. Coordination of the metal center inside such a protective cavity might lead to interesting catalytic properties, for example due to size exclusion effects. The first examples of such Pacman phosphane complexes have been synthesised using the coinage metals (e.g. Chart 1, top right).¹² With the coinage metal complexes serving as a proof of principle that such Pacman phosphanes can be used as multidentate phosphane ligands, we are now interested in extending the range of complexes to transition metals more interesting for catalysis, especially palladium and iron. Palladium is of a particular interest, as it is still one of the most widely used metals in catalysis and iron is increasingly coming into focus for catalytic investigations as a cheap and non-toxic metal.^{13–16} In this context, we present the synthesis,

characterisation and investigation of two palladium and two iron complexes of Pacman phosphanes (Chart 1, bottom). We have used two different Pacman phosphanes in which the phosphorus atoms carry either phenyl or the much bulkier diisopropylamino substituents. As is known from the coinage metal complexes,¹² these substituents have a significant influence on the coordination properties of the ligands.

Results and Discussion

Pacman phosphane palladium(II) complex 1

The bimetallic palladium complex **1** can be synthesised via a ligand exchange reaction using two equivalents of (COD)PdCl₂ (COD = 1,5-*cyclo*-octadiene) and one equivalent of the Pacman (Pac) phosphane **PacPN'Pr₂** in dichloromethane (Scheme 1, 41% yield). Conversion of one equivalent of (COD)PdCl₂ with **PacPN'Pr₂** also leads to the formation of **1** with only half of the Pacman phosphane reacting, indicating preferential formation of the bimetallic complex. **1** can be purified by removing the solvent and washing the red-black precipitate with a mixture of dichloromethane and THF, followed by crystallisation from a concentrated dichloromethane solution. Crystals of **1** decompose at 213 °C. Dissolved crystals give rise to two singlets at 64.6 ppm and 59.0 ppm in the ³¹P{¹H} NMR spectrum, suggesting that the two phosphorous atoms participate differently in the coordination of palladium. Diamagnetic **1** crystallizes in the space group *P*2₁/*n* with four molecules units per cell. The single crystal X-ray diffraction data proves that the Pacman phosphane coordinates two palladium centers, resulting in the first bimetallic Pacman phosphane complex **1**. The complex maintains the typical Pacman conformation upon coordination of the Pd metals, however, none of the coordinated palladium centers resides within the Pacman cavity. One Pd ion is bound in the upper half of the ligand (Pd1) and one (Pd2) is attached outside the mouth of the Pacman system (Figure 1). Pd1 is coordinated by one phosphorus atom (P1) and two iminic nitrogen atoms (N3 and N8) of the Pacman phosphane and additionally by one chlorine donor (Cl1). The palladium ion sits in a distorted square-planar coordination environment, with Pd1 bent from the plane given by the phosphorus and nitrogen atoms by 5.33(9)°. The N1-Pd1-N2 bond angle is 172.21(13)° and the P1-Pd1-Cl1 bond angle 173.81(5)°. The P1-Pd1 bond length of 2.1792(12) Å is rather short compared to the sum



Scheme 1. Synthesis of palladium Pacman phosphane complexes **1** and **2**.

of the covalent radii (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-Pd}) = 2.31$ Å) and N-Pd bond lengths of 2.103(3) and 2.084(3) Å are slightly elongated (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N-Pd}) = 1.91$ Å).¹⁷ Pd2 sits outside the macrocycle and is coordinated to the ligand by an iminic nitrogen atom (N4) with a bond length of 2.039(3) Å. N4 is therefore twisted out of the Pacman cavity. Pd2 is further coordinated by three chlorine donors resulting in the formation of a distorted square-planar environment around Pd2 similar to Pd1.

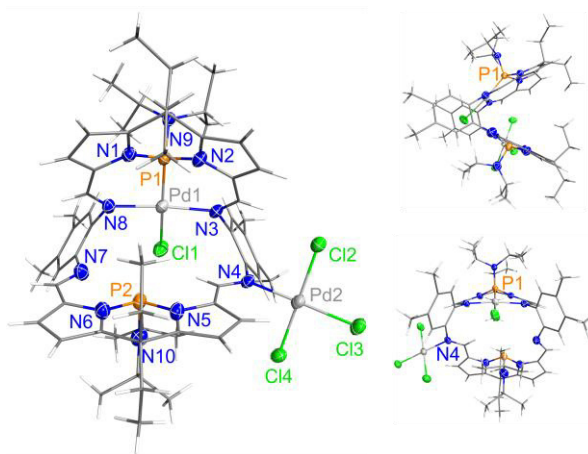


Figure 1. Front, side and back view of the molecular structure of **1** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 173(2) K. Solvent omitted for clarity. Selected distances (Å) angles (°) and torsion angles (°) of **1**: P1-Pd1 2.179(1), Pd1-Cl1 2.328(1), N3-Pd1 2.103(3), N8-Pd1 2.084(3), N4-Pd2 2.039(3), Pd2-Cl4 2.304(1); P1-Pd1-Cl1 173.81(5), N3-Pd1-N8 172.2(1), N4-Pd2-Cl3 178.82(1), Cl2-Pd2-Cl4 178.32(5), N3-P1-N8-Pd1 5.40(1), N4-Cl2-Cl3-Pd2 -0.79(7).

Pd2 is only angled by 0.79(7)° from the plane spanned by the nitrogen and the three chlorine atoms. The N4-Pd2-Cl3 bond angle is 178.82(1)° and the Cl2-Pd2-Cl4 bond angle 178.32(5)°. With the second palladium ion coordinated to only one side of the ligand, **1** becomes chiral and thus represents the first and only chiral Pacman phosphane complex known so far.

Pacman phosphane palladium(0) complex **2**

Palladium(0) was introduced into **PacPNiPr2** using Pd₂dba₃ (Scheme 1, dba = dibenzylideneacetone). The reaction of two equivalents of **PacPNiPr2** with one equivalent of Pd₂dba₃ in dichloromethane leads to the formation of complex **2** in moderate yields (31%). Formation of **2** is indicated by a shift of the signal from 83.8 ppm (**PacPNiPr2**) to 87.2 ppm in the ³¹P{¹H} NMR spectrum. **2** can be purified by removing the solvent and extracting the orange-brown precipitate with Et₂O. The resulting solution contains the complex and dba. Due to the similar solubility of the two compounds, only a small amount of dba-free product can be isolated by crystallisation from a concentrated Et₂O solution. Like diamagnetic complex **1**, diamagnetic complex **2** also crystallizes in the *P2₁/n* space group with four molecules per unit cell. Crystals of **2** decompose at 263 °C. In contrast to complex **1**, **2** features only one palladium atom embedded in the Pacman ligand. The palladium center is coordinated by the two phosphorus atoms within the Pacman cavity and it is bent in the direction of two iminic nitrogen atoms (N7 and N8) on one side of the ligand (Figure 2). This structure is comparable to the gold complex of **PacPNiPr2**.¹² The palladium exhibits dynamic behaviour in solution, switching the binding side from one side of the Pacman cavity to the other. This results in only one set of signals in the ¹H NMR spectrum (see supporting information). The P-Pd bond length is 2.2174(11) Å (P1) and 2.2232(12) Å (P2), which is in the range of the sum of the covalent radii ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-Pd}) = 2.31$ Å). The distance between the palladium and the iminic nitrogen atoms N7 and N8 is larger as 2.7 Å, indicating only a weak N→Pd donor-acceptor interaction. However, the palladium atom sits in a distorted square-planar coordination environment with a P1-Pd1-P2 angle of 151.56(4)° and an N7-Pd1-N8 angle of 59.38(12)° and the palladium atom deviates from planarity (the plane formed by the phosphorus and nitrogen atoms) by an angle of 3.5(1)°. While Pd1 is bent toward the iminic nitrogen atoms N7 and N8, the iminic nitrogen atoms on the opposite site (N3 and N4) are twisted out of the Pacman cavity. However, no significant interaction between N3 and N4 and hydrogen

atoms of neighbouring molecules can be observed in the solid state.

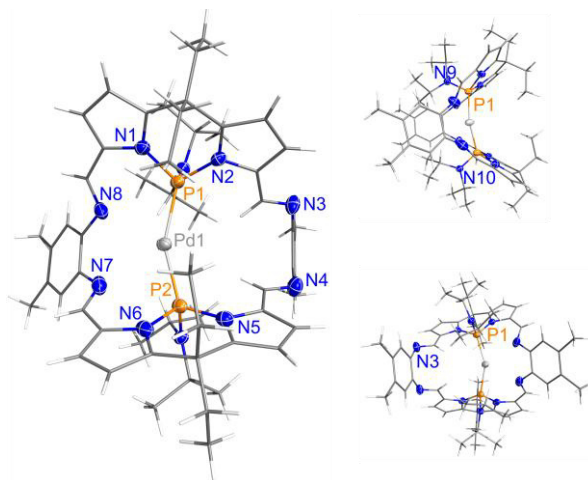
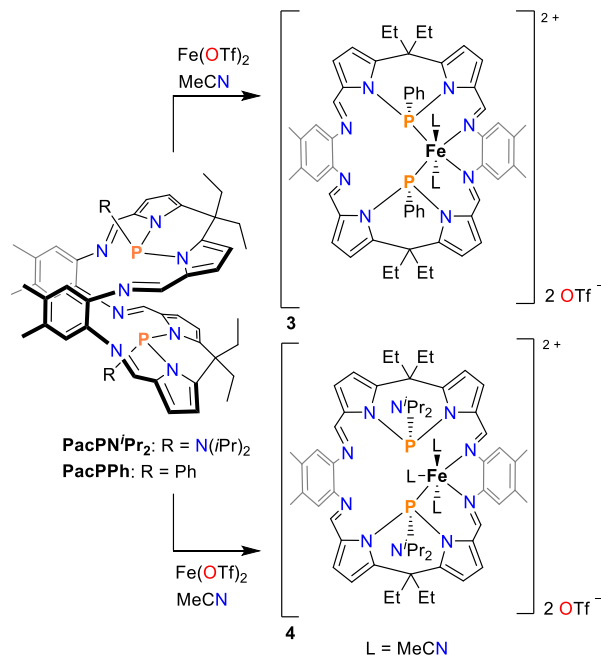


Figure 2. Front, side and back view of the molecular structure of **2** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. Solvent omitted for clarity. Selected distances (Å), angles (°) and torsion angle (°) of **2**: P1-Pd1 2.217(1), P2-Pd1 2.223(1), N8-Pd1 2.773(5), N7-Pd1 2.711(4); P1-Pd1-P2 151.56(4), N7-Pd1-N8 59.38(1), P1-N8-N7-Pd1 3.5(1).

Pacman phosphane iron(II) complexes **3** and **4**



Scheme 2. Synthesis of iron Pacman phosphane complexes **3** and **4**.

The iron complexes **3** and **4** can be synthesised in good yields (75% and 65%) by dissolving Fe(OTf)₂ with either **PacPPh** (**3**) or **PacPNiPr2** (**4**) in acetonitrile at ambient temperature (Scheme 2). Pure compound **3** can be obtained as green crystals from a concentrated solution of acetonitrile layered with toluene, while compound **4** can be crystallized

directly from a concentrated acetonitrile solution. It is important to note that especially **4** decomposes in solvents other than acetonitrile, such as THF or toluene, resulting in the formation of the free Pacman phosphane. For crystals of **3**, a colour change from green to orange occurs at 70 °C, presumably due to the abstraction of the acetonitrile ligands, and complete decomposition can be observed at 252 °C. No such colour change can be observed for the crystals of **4**, which decompose at 201 °C. Complexes **3** and **4** show significant differences in their electronic structure. **3** is a low-spin complex with a singlet ground state and is therefore diamagnetic (see below). However, **4** is a high-spin complex with a quintet ground state and is consequently paramagnetic, as indicated by broad signals in its ^1H NMR spectrum (see supporting information). EPR spectra of **4** were also measured but no signal could be observed. This may be due to the fast relaxation of a $S = 2$ system at a temperature of 100 K. The spin multiplicity of the electronic ground state of the complexes was further substantiated by quantum chemical calculations (vide infra). In solution, complex **3** exhibits a dynamic behaviour, similar to that of **2**, whereby iron switches dynamically between binding sites on opposite sides of the Pacman cavity. This results in a single set of broadened signals in the ^1H NMR spectrum. This dynamic behaviour may also explain the absence of a signal for the iminic protons and for any signal in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, as these are likely to be most strongly influenced by the dynamics. Complex **3** crystallizes in the $P2_1/n$ space group with $Z = 4$, while **4** crystallizes in the space group $Pca2_1$ with $Z = 8$. In the solid state, **3** shows neither significant interaction between neighboring molecules nor between the cationic complex and the triflate anions. The typical Pacman conformation is maintained, with iron(II) coordinated inside the Pacman cavity by the two phosphorus atoms and the two iminic nitrogen atoms (N3 and N4) of the Pacman phosphane on one side of the ligand (Figure 3). The iron ion is angled by only $0.93(4)^\circ$ from the plane spanned by the nitrogen and the phosphorus atoms. Furthermore, the iron is coordinated by two acetonitrile molecules in axial position, with an N9-Fe1-N10 bond angle of $172.19(8)^\circ$. Fe1 can therefore be considered to be in a distorted octahedral coordination environment. The bond length of $2.3147(7)$ Å between the phosphorus and the iron atoms is in the range of the sum of the covalent radii (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-Fe}) = 2.27$ Å). The distances between the iron and the nitrogen atoms of the acetonitrile ligands are slightly elongated compared to the sum of the covalent radii (e.g. $d(\text{N9-Fe1}) = 1.937(2)$, $d(\text{N10-Fe1}) = 1.934(2)$ Å; cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N-Fe}) = 1.87$ Å).¹⁸ However, the distances between the iron and the iminic nitrogen atoms of the Pacman phosphane are considerably longer ($d(\text{N3-Fe1}) = 2.001(1)$, $d(\text{N4-Fe1}) = 2.012(2)$ Å), but still within the expected range.^{19,20}

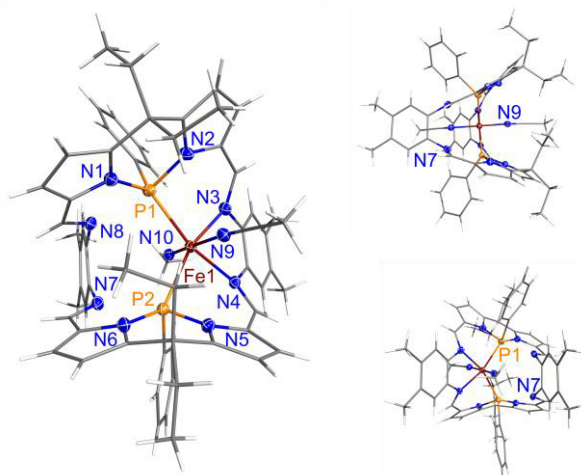


Figure 3. Front, side and back view of the molecular structure of **3** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. Solvent omitted for clarity. Selected distances (Å) and torsion angle ($^\circ$) of **3**: P1-Fe1 $2.3147(7)$, P2-Fe1 $2.3735(6)$, N3-Fe1 $2.001(1)$, N4-Fe1 $2.012(2)$, N9-Fe1 $1.937(2)$, N10-Fe1 $1.934(2)$; P1-Fe1-P2 $111.75(2)$, N3-Fe1-N4 $78.97(8)$, N9-Fe1-N10 $172.19(8)$, P1-P2-N4-Fe1 $-0.93(4)$.

Similar to **3**, no significant interaction can neither be observed between neighboring molecules nor between the cationic complex and the anions in **4** in the solid state. Even though **4** shows a Pacman conformation when iron(II) is coordinated, the diisopropylamino substituents cause a distortion of the ligand and a widening of the Pacman cavity. Therefore, Fe1 is coordinated by only one of the phosphorus atoms (P2) with a significantly increased P2-Fe1 bond length of $2.690(1)$ Å compared to **3** ($2.3147(7)$ Å). The distance of the second phosphorus atom (P1) to Fe1 is even longer with $3.302(1)$ Å and therefore no significant interaction with the iron atom is expected (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-Fe}) = 2.27$ Å,¹⁸ $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{Fe}) = 4.00$ Å).²¹ As in **3**, the iron ion is coordinated to the iminic nitrogen atoms (N3 and N4) of the Pacman phosphane, with these bonds slightly elongated compared to **3**. In addition, the coordination sphere around iron includes three acetonitrile ligands, each of which is coordinated to the iron center *via* the N atom of the nitrile function. The distances of the acetonitrile molecules to the iron center are also significantly increased compared to **3** indicating a weaker donor-acceptor interaction (see section on theoretical considerations below). Moreover, the octahedral coordination sphere of compound **4** is considerably distorted. For example, the iron cation is displaced by $12.6(1)^\circ$ from the plane formed by the phosphorus and nitrogen atoms. Additionally, the N9-Fe1-N10 angle formed by the acetonitrile ligands in the axial position is $169.6(2)^\circ$.

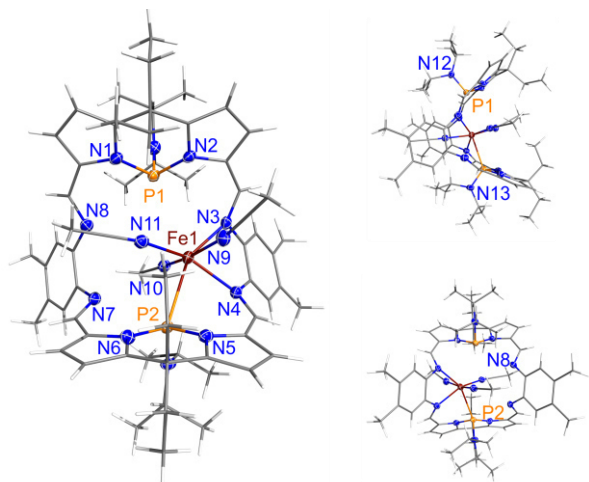


Figure 4. Front, side and back view of the molecular structure of **4** in the solid state. Ellipsoids are drawn at 50% probability at 123(2) K. Solvent omitted for clarity. Selected distances (Å) and torsion angle (°) of **4**: P1-Fe1 3.302(1), P2-Fe1 2.690(1), N3-Fe1 2.189(4), N4-Fe1 2.180(4), N9-Fe1 2.249(5), N10-Fe1 2.140(4), N11-Fe1 2.107(4), P2-Fe1-N3 151.3(1), N9-Fe1-N10 169.6(2), N4-Fe1-N11 148.9(2), N11-P2-N4-Fe1 -12.6(1).

Electrochemical analysis of **3** and **4**

To investigate the redox behavior of the Fe(II) complexes **3** and **4**, cyclic voltammetry (CV) was conducted in the negative potential regime. Both **3** and **4** show three redox events between -0.4 V and -2.3 V vs. Ag/Ag⁺, corresponding to a series of single electron transfer steps. The first redox events are centered around -1.18 V (**3**) and -1.47 V (**4**) (Figure 5). The voltammetric responses appear to be both electrochemically and chemically reversible, suggesting fast electron transfer equilibria and stability of singly reduced **3** and **4** on the voltammetric timescale (Figure 5A and B). The equilibrium potential of **4** is cathodically shifted relative to **3** by 0.29 V (Figure 5C). The peak current density (j_p) of the first redox event varies linearly with the square root of the scan rate ($v^{0.5}$), indicating a diffusion-controlled electron transfer process for both complexes (Figure 5D).²² The diffusion coefficients (D) calculated from the electrochemical data using the Randles-Sevcik equation, show that **4** ($D = 9.5 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹) diffuses faster than **3** ($D = 5.4 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹). Given the similar molecular sizes, the difference may be due to varying sizes of solvate shells or aggregation. The second reduction event of **3** with a half-peak potential ($E_{p/2}$) of approx. -1.6 V is chemically irreversible (Figure 6A): Both the comparatively low anodic current densities in the reverse scans and the cathodic shift of the peak potential with increasing scan rate point toward a chemical step coupled to the second electron transfer. The third reduction event of **3** is also chemically irreversible and less well defined (Figure 6B). In contrast, **4** shows a chemically reversible second reduction centered around -1.72 V

(Figure 6C) and a well-defined irreversible peak with an $E_{p/2}$ value of approx. -2.1 V (Figure 6D). Interestingly, the anodic peak of the second redox couple disappears when the scan rate is reduced to 10 mV s⁻¹, indicating a slow coupled chemical step (doubly reduced **4** still shows significantly greater stability than its doubly reduced counterpart). Similarly, the relative intensity of the irreversible peak of the third redox process decreases with decreasing scan rate, suggesting that this feature is associated with reduction of doubly reduced **4**. At longer experimental timescales, the latter is completely consumed by the chemical step coupled to the second reduction, causing the third reduction peak to disappear at 10 mV s⁻¹.

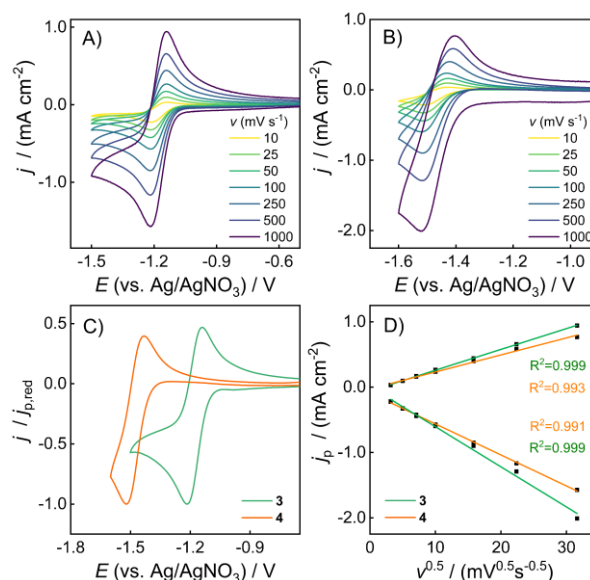


Figure 5. CVs of **3** (A) and **4** (B) recorded at varying scan rates. C) Comparison between the CVs of **3** and **4** recorded at 100 mV s⁻¹ (current density normalized against $j_{p,red}$). D) Plot of the peak current densities from Figure 5A vs. the square root of the scan rate. Working electrode: glassy carbon. Electrolyte: 0.1 M Bu₄NBF₄ in CH₃CN. Analyte concentration: 2.4 mM.

Catalytic activity

The complexes **2**, **3** and **4** have been studied in catalytic test reactions including Kumada coupling, Heck reaction and CO₂ activation (see supporting information for details). So far, no catalytic activity has been observed. This could be due to the limited space in the Pacman cavity after the coordination of the metal.

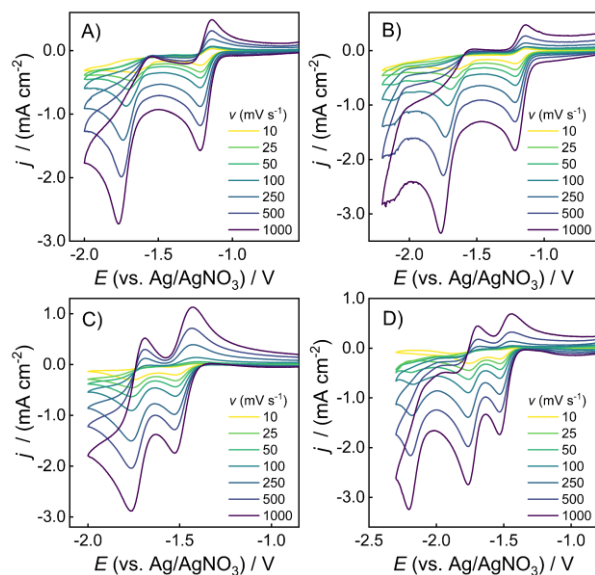


Figure 6. CVs of **3** (A, B) and **4** (C, D) recorded at varying scan rates. Working electrode: glassy carbon. Electrolyte: 0.1 M Bu₄NBF₄ in CH₃CN. Analyte concentration: 2.4 mM.

Theoretical Considerations

To shed some light into the structure and bonding of Pacman phosphane complexes **1** - **4**, density functional theory (PBE-D3/def2-TZVP and B3LYP-D3/def2-TZVP) was applied alongside NBO analyses (NBO = Natural bond orbital).^{23,24} To obtain comparable NBO data, in particular accurate donor-acceptor (DA) energies (Table 1), the metal centers in all four complexes were defined without localized bonds to the ligands.

Pacman phosphane palladium(II) complex 1

Neutral square-planar Pd-Pacman-phosphane complex **1** was computed (B3LYP-D3/def2-TZVP) with a singlet ground state utilizing the SC-XRD structure. According to the NBO analysis, both formal palladium(II) centers, with Pd1 inside the Pacman ligand and Pd2 outside, possess only a small positive natural net charge ($q(\text{Pd1}) = +0.57$ e and $q(\text{Pd2}) = +0.62$ e, Table 1) indicating a significant charge transfer from the ligands to the metal ions ($Q_{\text{CT}}(\text{Pd1}) = 1.43$ e, $Q_{\text{CT}}(\text{Pd2}) = 1.38$ e). Consistent with that, the 4d orbitals of the palladium ions are occupied by 9.04 electrons (Pd1) and 8.95 electrons (Pd2), respectively, while the valence 5s orbitals contain 0.39 electrons (Pd1) and 0.42 electrons (Pd2). The computed donor-acceptor (DA) energies show a strong interaction of the Pacman ligand with Pd1, which is located within the macrocycle, with the P atoms (above all P1) being the strongest donors (cf. $E_{\text{DA,P}} = 1664.1$ vs. $E_{\text{DA,N}} = 221.4$ and $E_{\text{DA,Cl}} = 559.6$ kcal/mol, Table 1). The DA energies of Pd2 are all considerably smaller than

those computed for Pd1 (e.g. $E_{\text{DA,M,tot}}(\text{Pd1}) = 2516.9$ kcal/mol, $E_{\text{DA,M,tot}}(\text{Pd2}) = 1565.7$ kcal/mol).

Pacman phosphane palladium(0) complex 2

A singlet ground state (PBE-D3/def2-TZVP) was found for the neutral complex **2** featuring two strong P-Pd donor acceptor bonds. The calculated natural partial charge of the palladium is -0.005 in accord with the formal oxidation state of zero. Hence the overall charge transfer is close to zero (Table 1). The 4d orbitals of the palladium atom are populated by 9.54 electrons and the 5s valence orbital by 0.47 electrons, which is also in agreement with the expected oxidation state Pd(0). A closer look at the donor-acceptor energies illustrates that the total donor-acceptor interaction with the Pacman ligand as the donor and palladium as the acceptor is approximately three times as large as vice versa (616 kcal/mol vs. 197.5 kcal/mol), with the strongest donor-acceptor interaction originating from donor orbitals of both P atoms (551.0 kcal/mol) with the acceptor orbitals of the metal center. In contrast, the donor-acceptor interaction originating from orbitals localized at the N atoms is almost negligible (23.0 kcal/mol), indicating only a weak interaction as already suggested by the rather long distances between the nitrogen atoms and the palladium (vide supra, Figure 2). Interestingly, the strongest DA interaction between the Pacman ligand and the Pd center is the interaction of the lone pair at each P atom with the empty 5s valence orbitals of the formal Pd(0) center (2×112.5 kcal/mol), which causes the relatively high occupation number of the 5s orbital. Delocalization effects can also be read directly from the NLMO analysis (NLMO = Natural Localised Molecular Orbital). The NLMO analysis shows that the lone pairs of the phosphorus atoms are delocalised towards the palladium, with about 10% of the electron density residing at the metal atom, also indicating a strongly polarised DA bonds between P and Pd.

Pacman phosphane iron(II) complexes 3 and 4

Our computations (PBE-D3/def2-TZVP) confirm the different electronic ground states of the complexes **3** and **4**, already indicated by the experimental results. For diamagnetic Fe(II) complex **3**, single point calculations show that the singlet ground state is favoured by 52.6 kcal/mol, whereas for paramagnetic Fe(II) complex **4** the quintet ground state is favoured by 17.5 kcal/mol⁻¹ (see supporting information). Although both complexes were calculated as dications (the anions were omitted, since the anions are separated from the Fe centers by more than 6 Å), NBO analyses reveal a significant difference in the natural charge on the iron in **3** and **4**. In **3**, the natural charge of the iron is calculated to be $+0.73$ e, which differs significantly from the assumed formal oxidation state +II and therefore indicates a comparatively electron-rich iron center and a rather large charge transfer of 1.27 e from the ligands (Table 1). Accordingly, the 3d orbitals of the iron are populated by 6.95 electrons and the valence 4s orbital by

0.32 electrons. In contrast, the natural charge on the iron in **4** is calculated to be +1.14 e, with the 3d orbitals occupied by 6.58 electrons and the valence 4s orbital by 0.28 electrons. Hence the total charge transfer from the ligands to the Fe ion is smaller compared to that in **3** (cf. $Q_{CT}(\mathbf{3}) = 1.27$ vs. $Q_{CT}(\mathbf{4}) = 0.86$ e), indicating a more electron deficient iron center in complex **4**. A closer inspection of the DA energies of **3** and **4** shows that, in contrast to palladium complexes **1** and **2**, the P-donor atoms no longer dominate the DA energies, and the acetonitrile molecules also clearly stabilize these two iron complexes (cf. $E_{DA,\Sigma L}(\mathbf{3}) = 238.9$ and $E_{DA,\Sigma L}(\mathbf{4}) = 253.2$ kcal/mol, $L = 2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**) and $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**)). Comparing iron complexes **3** and **4** regarding the donor contribution of the P atoms, the latter is significantly greater in **3** than in **4**. This is also reflected in the molecular structure, as in **4** only one P atom acts as a “real” ligand in the first coordination sphere (P2), whereas the second P atom (P1) only weakly interacts with the iron cation (cf. $d(\text{P1-Fe1}) = 3.302(1)$ and $d(\text{P2-Fe1}) = 2.690(1)$ Å, Figure 4).

Interestingly, all four complexes are additionally stabilized by back-bonding from the metal to the ligands (cf. $E_{DA,\Sigma M}$ and $E_{DA,\Sigma ML}$, Table 1), which is considerably more pronounced compared to the Pd complexes.

Table 1. Selected NBO data (donor-acceptor energies, E_{DA} in kcal/mol, charges in e, level of theory PBE-D3/def2-TZVP).

	1^m	2	3	4
$q(\text{M})$	0.58 ^k	-0.01	0.73	1.14 ^j
$q(\text{P})$	1.56 ^g	1.38 ^g	1.23 ^g	1.44 ^g
$Q_{CT,M}$	1.43 ^k	0.01	1.27	0.86
$Q_{CT,Pac}$	-0.84 ^k	-0.01	-1.05	-0.27
$Q_{CT,L}$	-0.59 ^k	-	-0.22 ^h	-0.59
$d^n, n =$	9.04	9.54	6.95	6.58 ^j
$s^m, m =$	0.39	0.47	0.32	0.28 ^j
$E_{DA,P}^c$	1664.1	551.0	184.1	77.4 ^j
$E_{DA,N}^d$	221.4	23.0	163.2	101.6 ^j
$E_{DA,\Sigma L}^e$	559.6	-	238.9	253.2 ^j
$E_{DA,\Sigma ML}^f$	16.2	-	42.4	87.1 ^j
$E_{DA,\Sigma Pac}^a$	1957.3	616.0	379.0	250.9 ^j
$E_{DA,\Sigma M}^b$	150.8	197.5	52.3	70.4 ^j
$E_{DA,M,tot}^i$	2516.9	616.0	617.9	504.1 ^j

^a Sum of donor-acceptor energies E_{DA} for the interaction of Pacman (donor) with the metal (acceptor); ^b sum of donor-acceptor energies E_{DA} for the interaction of M (donor) with Pacman (acceptor); ^c Donor-acceptor energies for the interaction $\text{P}(\text{Pacman}) \rightarrow \text{M}$; ^d Donor-acceptor energies for the interaction $\text{N}(\text{Pacman}) \rightarrow \text{M}$; ^e Donor-acceptor energies for the interaction $\text{Ligand}(\text{other than Pacman}) \rightarrow \text{M}$; ^f Donor-acceptor energies for the interaction $\text{M} \rightarrow \text{Ligand}(\text{other than Pacman})$; ^g averaged value; ^h 0.011 e per acetonitrile ligand; ⁱ $q(\text{Fe}) = q(\alpha) + q(\beta) = -0.988 + 2.125$; ^j sum of $\alpha + \beta$ value; ^k Pd1 which lies inside the Pacman ligand, $q(\text{Pd2}) = 0.620$, $Q_{CT}(\text{Pd2}) = 1.380$, $s^{0.41}$ and $d^{8.95}$; ^l $E_{DA,M,tot} = E_{DA,\Sigma Pac} + E_{DA,\Sigma L}$; ^m B3LYP-D3/def2-TZVP instead used.

Conclusion

This work extends the scope of Pacman phosphane complexes to iron and palladium, which are metals commonly used in homogeneous catalysis. The Pacman phosphane macrocycles can provide distorted square-planar coordination environments in the case of palladium and distorted octahedral environments in the case of iron. It is even possible to synthesize bimetallic and chiral complexes as in the case of palladium complex **1**. Interestingly, the Pacman cavity in this complex is still free and offers space for possible subsequent reactions. For both iron(II) complexes, it was shown that the substituent on the phosphorus can significantly influence the electronic structure of the metal center. If the phosphorus is substituted with a phenyl substituent, the formation of a low spin iron(II) complex is observed, whereas diisopropylamino substituents at the phosphane lead to the formation of a high spin complex. The electrochemical investigations of the iron(II) complexes show three redox events for each of the two complexes, the first of which appears to be both electrochemically and chemically reversible for both complexes.

Electronic structure calculations show that the Pacman macrocycle is a strong donor, with the P atoms playing a dominant role as donors in the Pd complexes, which is not the case in the iron complexes. The latter are further stabilized by two or three acetonitrile molecules, and the Pacman ligand is a weaker donor in both iron complexes than in the studied Pd complexes.

In preliminary catalytic studies using the synthesized complexes, no activity was found, probably due to steric hindrance in the crowded Pacman cavity. Further structural modification of the Pacman phosphanes could lead to positive results in future studies. Overall, Pacman phosphane macrocycles prove to be highly versatile ligand systems and show great potential for future development and possible applications.

Experimental Section

All manipulations were carried out under oxygen and moisture free conditions using standard Schlenk or glovebox techniques and argon as inert gas. Further information on the experimental procedure, preparation and purification of starting materials, data acquisition and processing, all collected analytical data of the compounds and further computational details can be found in the Electronic Supporting Information (ESI).

Synthesis of **1**

A 50 mL Schlenk flask is filled with yellow **PacPN/Pr₂** (557 mg, 0.57 mmol) and yellow CODPdCl_2 (325 mg, 1.14 mmol). The solids are dissolved in dichloromethane (15 mL) giving a red solution. The reaction mixture is stirred

overnight. The dichloromethane is removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) leaving a red-black solid. The solid is suspended in a mixture of dichloromethane (10 mL) and THF (20 mL) and the solution is filtered off (pore size 4) and discarded. The remaining orange solid is rinsed with THF (2 mL) at -80 °C. The solid is dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 1 h and dissolved in dichloromethane (20 mL). THF (4 mL) is slowly added *via* a syringe. The deep red solution is concentrated *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) and left to stand at 5 °C overnight for crystallisation, resulting in the formation of orange crystals. The supernatant solution is filtered off (pore size 4), and kept for a second fraction. The crystals are rinsed with THF (1 mL) at -80 °C and dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 2 h at 50 °C. Yield: 301 mg (0.23 mmol, 41%).

Mp.: 213 °C (dec.); **EA** calc. (found) in %: C 52.38 (51.95), H 5.76 (5.94), N 10.53 (10.56); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 59.0$ (s, 1 P), 64.6 ppm (s, 1 P); **MS** (ESI^+ , m/z , MeCN): 1335.4 $[\text{M}]^+$.

Synthesis of 2

A 25 mL Schlenk flask is filled with red crystalline Pd_2dba_3 (63.2 mg, 0.064 mmol) and yellow **PacPN⁺Pr₂** (129 mg, 0.133 mmol). The solids are dissolved in dichloromethane (10 mL) and the deep red solution is stirred for 1 h at ambient temperature. The dichloromethane is removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) and Et_2O (4 mL) is added. An orange-brown precipitate is formed. The orange solution is filtered off (pore size 4) and the precipitate is rinsed with Et_2O (0.5 mL). The product precipitates as needle-shaped crystals from the filtrate at ambient temperature. The crystals are filtered off (pore size 4) and rinsed with Et_2O (2 x 0.5 mL). The solution is discarded. The orange crystals are dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 2.5 h at 60 °C. Yield: 50 mg (0.04 mmol, 31%).

Mp.: 263 °C (dec.); **EA** calc. (incl. 1 eq. Et_2O and 0.1 eq. dba) (found) in %: C 64.86 (65.43), H 7.45 (7.43), N 11.89 (11.56); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz) $\delta = 87.2$ ppm (br s); **MS** (ESI^+ , m/z , MeCN): 557 $[\text{M}+\text{O}_2]^{2+}$, 548 $[\text{M}+\text{O}]^{2+}$, 540 $[\text{M}]^{2+}$.

Synthesis of 3

A 25 mL Schlenk flask is filled with orange crystalline **PacPPh** (310 mg, 0.30 mmol) and the colourless $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (105 mg, 0.30 mmol). The solids are dissolved in acetonitrile (10 mL), resulting in a deep green solution. The solution is stirred overnight. The solution is concentrated *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) and toluene (4 mL) is added slowly. The solution is further concentrated until two phases are formed and left to stand in an isopropanol bath overnight at -30 °C, resulting in the formation of green crystals. The crystals are isolated by removing the supernatant solution *via* a syringe at -40 °C. The crystals are rinsed with toluene (0.5 mL) at -40 °C and dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 0.5 h at 40 °C. If **3** is dried at higher temperature or for a longer period of time, colour change from green to orange and the formation

of decomposition products can be observed. Yield: 327 mg (0.22 mmol, 75%).

3 decomposes in solvents other than acetonitrile, such as THF or toluene.

Mp.: 70 °C (colour change green to orange), 253 °C (dec.); **EA** calc. (incl. 1 eq. toluene) (found) in %: C 58.52 (57.83), H 4.89 (5.10), N 9.61 (9.98), S 4.40 (4.89); **MS** (ESI^+ , m/z , MeCN): 1019.5 $[\text{PacPPhFe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$, 929.7 $[\text{PacPPh}^+]$; (ESI^- , m/z , MeCN): 148.9 $[\text{OTf}]^-$.

Synthesis of 4

A 25 mL Schlenk flask is filled with yellow **PacPN⁺Pr₂** (390 mg, 0.40 mmol) and colourless $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (146 mg, 0.41 mmol). The solids are dissolved in acetonitrile (10 mL) resulting in an orange solution. The solution is stirred for 1 d. It remains a small amount of precipitate. The solution is filtered off (pore size 4) and concentrated *in vacuo* (1×10^{-3} mbar). The concentrated solution is left to stand in an isopropanol bath at -30 °C overnight, resulting in the formation of orange crystals. The crystals are isolated by removing the supernatant *via* a syringe. The crystals are rinsed with MeCN (0.5 mL) at -40 °C and dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar) for 0.5 h at 40 °C. If **4** is dried at higher temperature or for a longer period, the formation of decomposition products can be observed. The second fraction is further concentrated and left to stand in a water bath at 5 °C overnight. The crystals of the second fraction are purified as described for the first fraction. Yield: 394 mg (0.26 mmol, 65%).

4 decomposes in solvents other than acetonitrile, such as THF or toluene.

Mp.: 201 °C (dec.); **EA** calc. (incl. 1 eq. MeCN) (found) in %: C 54.69 (54.44), H 5.94 (6.40), N 13.13 (13.28), S 4.29 (4.55); **MS** (ESI^+ , m/z , MeCN): 1179, 997, 975, 488.

Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry was carried out in a custom-made three-electrode cell under an Argon atmosphere using a PGSTAT 128N (Metrohm, Autolab, Germany). A solution of 0.1 M Bu_4NBF_4 in dry acetonitrile served as the electrolyte. A glassy carbon disc with a diameter of 1.6 mm was used as working electrode, a platinum wire as counter electrode, and an Ag/Ag^+ electrode served as the reference (silver wire in 0.01 M AgNO_3 in dry CH_3CN with 0.1 M Bu_4NClO_4 , separated from the rest of the cell with a Vycor frit, $E_0 = -87$ mV vs. Fc/Fc^+ couple²²). Prior to each measurement, the glassy carbon disc was polished using polishing alumina suspension (0.05 μm). To account for the iR drop, positive feedback iR compensation was used. The resistance R was determined by electrochemical impedance spectroscopy prior to each experiment and 90% of the resistance were compensated. All voltammetric profiles shown are background-corrected. For this purpose, CVs were recorded in blank electrolyte solution and subtracted from the CVs of the analytes.

Theoretical Calculations

The computations were carried out using ORCA 6.0.1^{25–29} (compound **1**) or Gaussian09³⁰ (compounds **2**, **3** and **4**) and the standalone version of NBO 6.0.^{31–34} The calculations employed the hybrid functional B3LYP^{35–38} (compound **1**) or the pure DFT functional PBE^{39,40} (compounds **2**, **3** and **4**) in conjunction with Grimme's dispersion correction D3(BJ)^{29,41} and the def2-TZVP basis set⁴² (notation B3LYP-D3/def2TZVP or PBE-D3/def2TZVP). The resolution of identity (RI) approximation was employed, using the appropriate Coulomb fitting basis of the Weigend group.⁴³ All structures were fully optimized and confirmed as minima by frequency analyses. The reported donor-acceptor energies have been obtained using second order perturbation analysis. It should be noted that all computations were carried out for single, isolated molecules in the gas phase (ideal gas approximation). There may well be significant differences between gas phase and condensed phase. For compound **3** and **4** only the cations were calculated.

Acknowledgements

We wish to thank Florian Taube for carrying out the EPR experiments. Moreover, we wish to thank the ITMZ at the University of Rostock for access to the cluster computer, and especially Malte Willert for his assistance with the queuing system and software installations. Moreover, we thank the graduate school RTG 2943 ("SPECTRE", project code 507189291). The authors are also grateful for financial support through the DFG Heisenberg-Program (FR 3848/4-1, project no. 441548530, to R. F.) and the Chinese Scholarship Council (PhD stipend, to Y. H.).

References

- (1) Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Hutchison, J. E. Molecular Catalysts for Multielectron Redox Reactions of Small Molecules: The "Cofacial Metalloporphyrin" Approach. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33* (1516), 1537–1554. <https://doi.org/10.1002/anie.199415371>.
- (2) Collman, J. P.; Elliott, C. M.; Halbert, T. R.; Tovrog, B. S. Synthesis and Characterization of "Face-to-Face" Porphyrins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1977**, *74* (1), 18–22. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.1.18>.
- (3) Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Yoshida, Z. ichi. Cyclophane Porphyrin-III. Double Porphyrins. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18* (2), 169–172. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)92579-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)92579-1).
- (4) Guillard, R.; Lopez, M. A.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C.; Brandes, S.; Hutchison, J. E.; Collman, J. P. Synthesis and Characterization of Novel Cobalt Aluminum Cofacial Porphyrins. First Crystal and Molecular Structure of a Heterobimetallic Biphenylene Pillared Cofacial Diporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 9877–9889. <https://doi.org/10.1021/ja00051a021>.
- (5) Iwatani, T. Pac-Man Videogame. *Midw. Games Chicago* **1980**.
- (6) Givaja, G.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Schröder, M.; Love, J. B. Macrocyclic Diiminodipyrromethane Complexes: Structural Analogues of Pac-Man Porphyrins. *Chem. Commun.* **2003**, *3* (19), 2508–2509. <https://doi.org/10.1039/b308443d>.
- (7) Sessler, J. L.; Cho, W. S.; Dudek, S. P.; Hicks, L.; Lynch, V. M.; Huggins, M. T. Synthesis and Study of a Calixpyrrole-Texaphyrin Chimera. A New Oligopyrrolic Chloride Anion Receptor. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7* (2), 97–104. <https://doi.org/10.1142/S1088424603000136>.
- (8) Askarizadeh, E.; Devoille, A. M. J.; Boghaei, D. M.; Slawin, A. M. Z.; Love, J. B. Ligand Modifications for Tailoring the Binuclear Microenvironments in Schiff-Base Calixpyrrole Pacman Complexes. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7491–7500. <https://doi.org/10.1021/ic900871g>.
- (9) Cowie, B. E.; Purkis, J. M.; Austin, J.; Love, J. B.; Arnold, P. L. Thermal and Photochemical Reduction and Functionalization Chemistry of the Uranyl Dication, [UVIO2]²⁺. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (18), 10595–10637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00048>.
- (10) Leeland, J. W.; White, F. J.; Love, J. B. Encapsulation of a Magnesium Hydroxide Cubane by a Bowl-Shaped Polypyrrolic Schiff Base Macrocyclic. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7320–7323. <https://doi.org/10.1021/ja201630b>.
- (11) Eickhoff, L.; Ohms, L.; Bresien, J.; Villinger, A.; Michalik, D.; Schulz, A. A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane. *Chem. - Eur. J.* **2022**, *28* (3), e202103983. <https://doi.org/10.1002/chem.202103983>.
- (12) Ohms, L.; Eickhoff, L.; Kramer, P.; Villinger, A.; Bresien, J.; Schulz, A. Coinage Metal Complexes of Multidentate Pacman Phosphane Ligands. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (35), 5245–5248. <https://doi.org/10.1039/d3cc01174g>.
- (13) Mondal, S.; Ballav, T.; Biswas, K.; Ghosh, S.; Ganesh, V. Exploiting the Versatility of Palladium Catalysis: A Modern Toolbox for Cascade Reactions. *European J. Org. Chem.* **2021**, *2021* (33), 4566–4602. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100312>.
- (14) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (8), 3009–3066. <https://doi.org/10.1021/cr9903048>.
- (15) Bauer, I.; Knölker, H. J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3170–3387. <https://doi.org/10.1021/cr500425u>.
- (16) Jia, J. Y.; Shan, Y. L.; Tuo, Y. X.; Yan, H.; Feng, X.; Chen, D. Review of Iron-Based Catalysts for Carbon Dioxide Fischer-Tropsch Synthesis. *Transactions of Tianjin University*. **2024**, pp 178–197. <https://doi.org/10.1007/s12209-024-00392-3>.
- (17) Pyykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (1), 186–197. <https://doi.org/10.1002/chem.200800987>.
- (18) Pyykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (1), 186–197. <https://doi.org/10.1002/chem.200800987>.
- (19) Bigler, R.; Otth, E.; Mezzetti, A. Chiral Macrocyclic N2P2 Ligands and Iron(II): A Marriage of Interest. *Organometallics* **2014**, *33* (15), 4086–4099. <https://doi.org/10.1021/om5005989>.
- (20) Walker, V. E. J.; Castillo, N.; Matta, C. F.; Boyd, R. J.

- The Effect of Multiplicity on the Size of Iron(II) and the Structure of Iron(II) Porphyrins. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (37), 10315–10319. <https://doi.org/10.1021/jp105842k>.
- (21) Batsanov, S. S. Van Der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater. Transl. from Neorg. Mater. Orig. Russ. Text* **2001**, *37* (9), 871–885. <https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>.
- (22) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, H. S. W. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd ed.; Wiley, 2022.
- (23) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (16), 1429–1437. <https://doi.org/10.1002/jcc.23266>.
- (24) Weinhold, F.; Landis, C. R.; Glendening, E. D. What Is NBO Analysis and How Is It Useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35* (3), 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>.
- (25) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System—Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, No. February, 1–15. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- (26) Helmich-Paris, B.; de Souza, B.; Neese, F.; Izsák, R. An Improved Chain of Spheres for Exchange Algorithm. *J. Chem. Phys.* **2021**, *155* (10). <https://doi.org/10.1063/5.0058766>.
- (27) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, Approximate and Parallel Hartree-Fock and Hybrid DFT Calculations. A “chain-of-Spheres” Algorithm for the Hartree-Fock Exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356* (1–3), 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>.
- (28) Neese, F. The SHARK Integral Generation and Digestion System. *J. Comput. Chem.* **2023**, *44* (3), 381–396. <https://doi.org/10.1002/jcc.26942>.
- (29) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (30) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Peterson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Know, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*. Gaussian Inc.: Wallingford CT 2013.
- (31) Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. NBO 6.0. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI 2013.
- (32) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. Analysis of the Geometry of the Hydroxymethyl Radical by the “Different Hybrids for Different Spins” Natural Bond Orbital Procedure. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)80248-3](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80248-3).
- (33) Weinhold, F.; Carpenter, J. E. The Natural Bond Orbital Lewis Structure Concept for Molecules, Radicals, and Radical Ions. In *The Structure of Small Molecules and Ions*; Naaman, R., Vager, Z., Eds.; Springer: Boston, MA, 1988; pp 227–236. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7424-4_24.
- (34) Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press, 2005.
- (35) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58* (8), 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- (36) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (37) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (38) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (39) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple (Vol 77, Pg 3865, 1996). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (7), 1396–1396.
- (40) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (41) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (42) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (43) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/b515623h>.

7 Anhang

Im Anhang sind nur Daten für unpublizierte Verbindungen aufgeführt. Für Details zu den publizierten Verbindungen siehe die Supporting Information der entsprechenden Publikation.

7.1 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 einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Vakuum (10^{-3} mbar) abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Eingesetzte Lösungsmittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
CH ₂ Cl ₂	lokaler Handel	aufgereinigt gemäß Literaturvorschrift ^[80] getrocknet über P ₄ O ₁₀ , gelagert über CaH ₂ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
MeCN	Fisher Scientific, 99.9%	getrocknet über CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung
<i>n</i> -Hexan, <i>n</i> -Heptan	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon/Tetraglyme frisch destilliert vor Verwendung
CoCl ₂	Altbestand	gelagert in Glovebox, verwendet wie vorgefunden
CODPdCl ₂	Altbestand	gelagert in Glovebox, verwendet wie vorgefunden

7.2 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden auf Bruker-Spektrometern des Typs AVANCE 500 aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösemittel (^{13}C : CD_2Cl_2 $\delta_{\text{Ref}} = 54.0$ ppm) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln (^1H : CHDCl_2 $\delta_{\text{Ref}} = 5.32$ ppm) oder extern kalibriert (^{31}P : 85% H_3PO_4 $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm; ^{15}N : CH_3NO_2 $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm). ^{15}N -NMR-Verschiebungen wurden den ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektren entnommen. 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 gemessen. Dazu wurde ein Bruker Alpha-II-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet. Die Intensitäten der Banden wurden anhand folgender relativer Intensitätsintervalle angegeben: *very weak* (vw, 0–10 %), *weak* (w, 10–30 %), *medium* (m, 30–60 %), *strong* (s, 60–90 %), *very strong* (vs, 90–100 %).

Raman-Spektren wurden von kristallinen Proben aufgenommen. Dazu wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON Raman-Spektrometer verwendet, welches mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen ausgestattet ist. Zur Anregung der Proben wurde ein Infrarotlaser (758 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser) oder ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) verwendet.

Elementaranalysen wurden mithilfe eines Elementar vario Micro cube CHNS-Analysators erhalten.

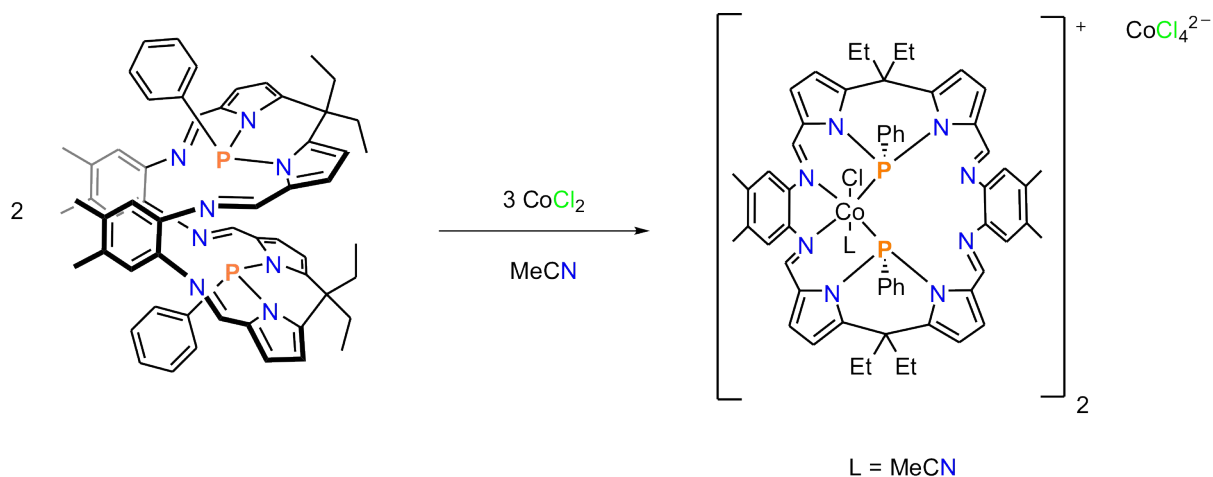
Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mithilfe eines EZ-Melt von Stanford Research Systems bei einer Heizrate von 20 °C/min ermittelt. Die Klärpunkte wurden angegeben.

DSC-Messungen wurden bei einer Heizrate von 5 °C/min auf einem dynamischen Differenzkalorimeter des Typs 823e von Mettler-Toledo durchgeführt.

Massenspektren wurden mit einem Advion Expression L Benchtop Massenspektrometer (m/z 10–2000), welches mit einem Advion Expression CMS Detektor ausgestattet war, unter Verwendung gelöster Proben aufgenommen.

7.3 Darstellung unpublizierter Verbindungen

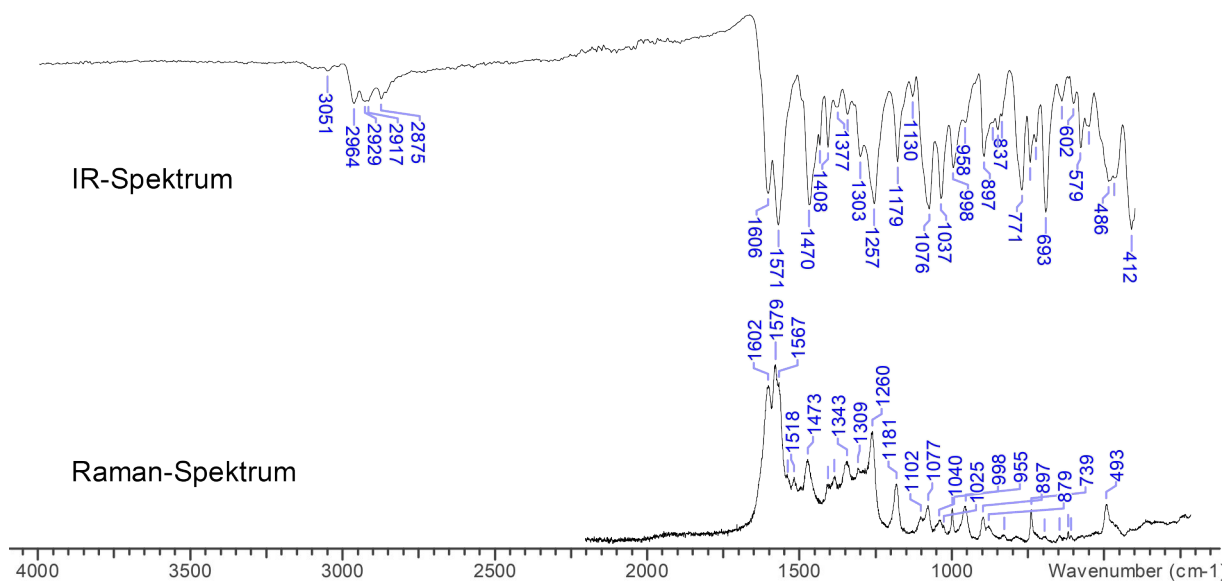
7.3.1 Darstellung des Cobaltkomplexes **2Co**



Ein 25-mL-Schlenkkolben wird mit orangem kristallinen **2** (240 mg, 0.23 mmol) und blauem CoCl_2 (46 mg, 0.23 mmol) befüllt und die Feststoffe in Acetonitril (10 mL) gelöst. Die Lösung färbt sich von grün zu rot und es verbleibt ein gelber Niederschlag. Die Lösung wird für 3 h bei UT gerührt und dann über eine Fritte (Por 4) filtriert. Die überstehende Lösung wird über eine Spritze in einen 25-mL-Schlenkkolben überführt und die Kristalle bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit MeCN (1 mL) gewaschen. Die Kristalle werden für 1.5 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet.

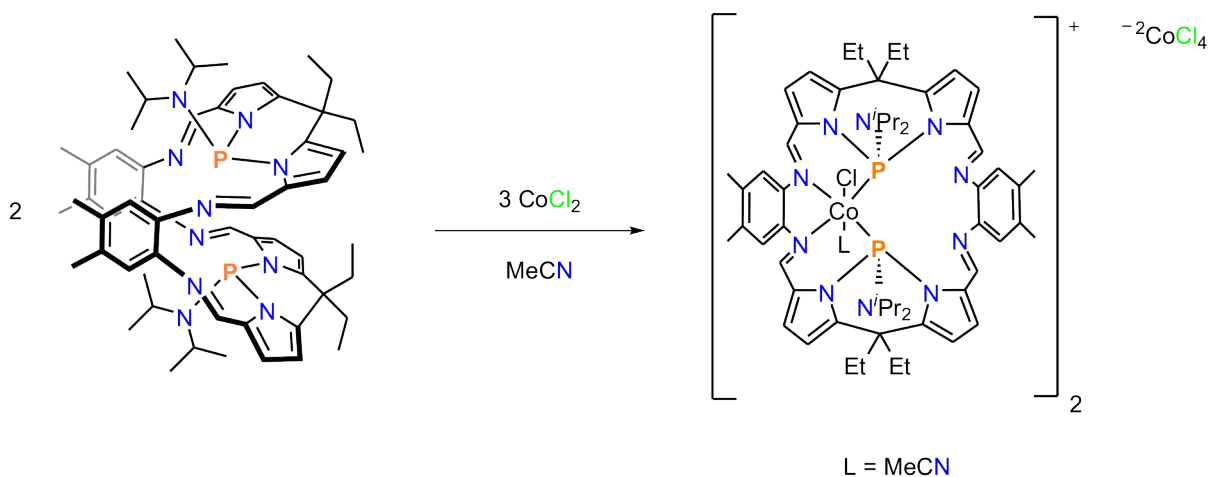
Mp.: $292\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); **EA** calc. (found) in %: C 61.86 (60.76), H 5.28 (4.94), N 10.82 (9.76); **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3051$ (w), 2964 (m), 2929 (m), 2917 (m), 2875 (m), 1606 (s), 1571 (vs), 1470 (s), 1435 (s), 1408 (s), 1377 (m), 1344 (m), 1303 (s), 1257 (s), 1179 (s), 1130 (m), 1076 (vs), 1037 (s), 998 (s), 958 (m), 897 (s), 868 (m), 851 (m), 837 (m), 771 (s), 744 (s), 726 (m), 693 (vs), 641 (m), 602 (m), 579 (s), 552 (m), 486 (s), 468 (s), 412 (vs); **Raman** (758 nm, 10 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1602$ (9), 1579 (10), 1567 (9), 1539 (4), 1518 (4), 1473 (5), 1406 (3), 1386 (4), 1343 (5), 1309 (4), 1260 (6), 1181 (3), 1102 (2), 1077 (2), 1040 (1), 1025 (1), 998 (2), 955 (2), 897 (1), 879 (1), 828 (1), 739 (2), 695 (1), 646 (1), 618 (1), 608 (1), 493 (2); **MS:** (ESI⁺, m/z, MeCN): 1022.5 $[\text{K-MeCN}]^+$.

Abbildung 29: IR- und Raman-Spektren von **2Co**



NMR-Spektren wurden nicht aufgenommen, da die Verbindung paramagnetische ist.

7.3.2 Darstellung des Cobaltkomplexes **3Co**

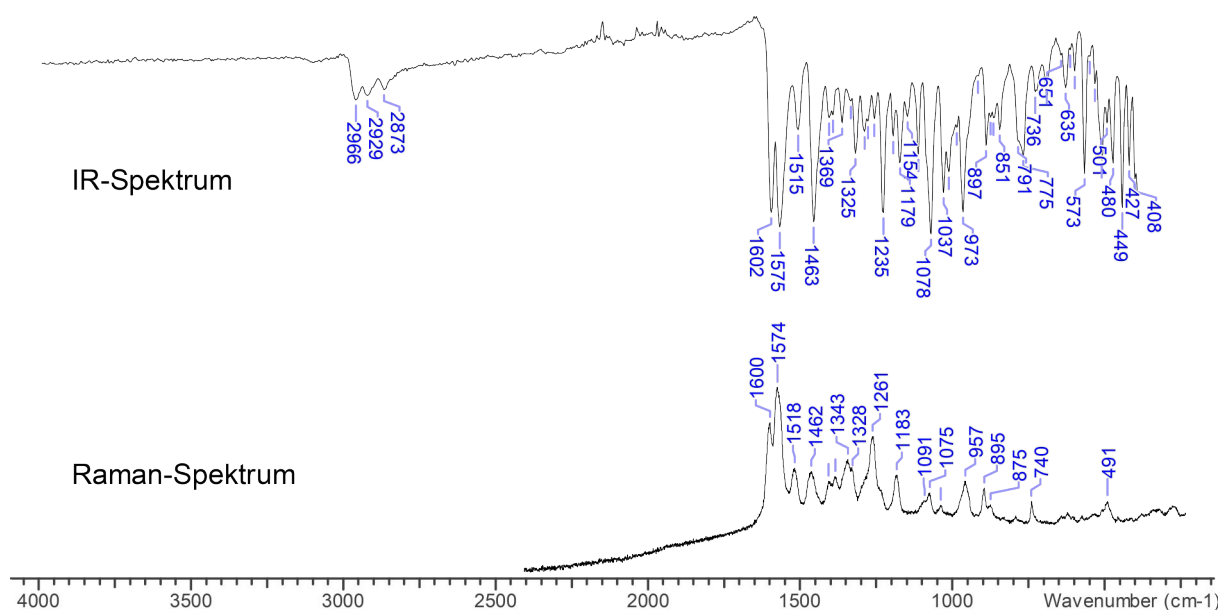


Ein 25-mL-Schlenkkolben wird mit gelbem pulverförmige **3** (195 mg, 0.2 mmol) und dem blaue CoCl₂ (39 mg, 0.2 mmol) befüllt und die Feststoffe in MeCN (10 mL) gelöst. Die Lösung färbt sich grün und es verbleibt ein gelber Nds. Die Lösung wird für 3 h gerührt und über eine Fritte (Por 4) filtriert. Das MeCN wird im Vakuum (10⁻³ mbar) entfernt und der zurückbleibende grüne Feststoff in Dichlormethan (5 mL) gelöst. Die grüne Lösung wird in ein 10-mL-Schlenkrohr überführt und mit *n*-Hexan (4 mL) überschichtet. Dabei fallen kleine nadelförmige Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird über eine Spritze entfernt und die

Kristalle bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Dichlormethan (1 mL) gewaschen. Die Kristalle werden für 1 h bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet, dabei färben sich die Kristalle grün-gelb.

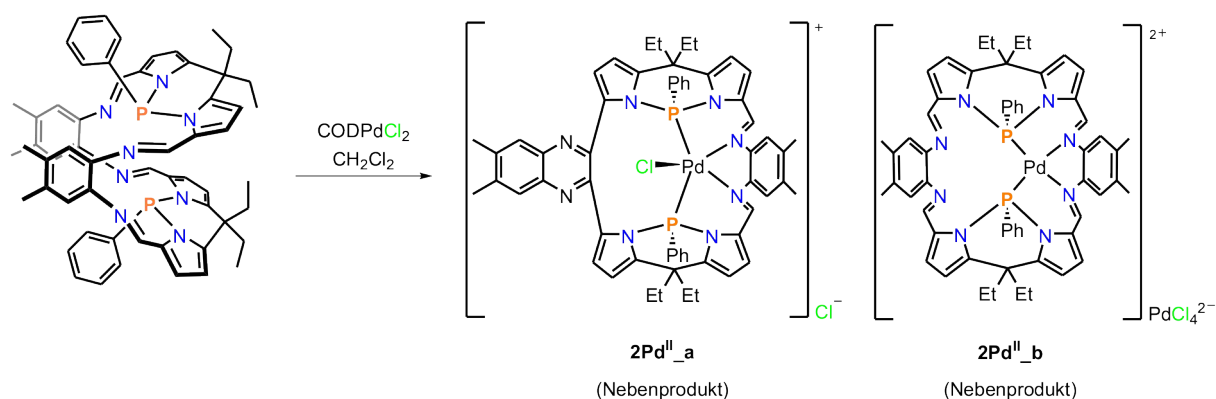
Mp.: $261\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.); **EA** calc. (found) in %: C 59.51 (51.12), H 6.58 (5.59), N 12.72 (10.09); **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2966$ (m), 2929 (m), 2873 (m), 1602 (vs), 1575 (vs), 1515 (m), 1463 (vs), 1412 (m), 1400 (m), 1369 (m), 1342 (m), 1325 (s), 1296 (m), 1284 (m), 1263 (m), 1235 (vs), 1202 (m), 1179 (s), 1154 (m), 1119 (s), 1078 (vs), 1037 (s), 1020 (s), 993 (m), 973 (s), 923 (w), 897 (m), 882 (m), 872 (m), 851 (m), 791 (m), 775 (s), 736 (m), 699 (m), 651 (w), 635 (m), 620 (w), 606 (w), 573 (s), 557 (w), 540 (m), 517 (s), 501 (m), 480 (s), 449 (s), 427 (s), 408 (s); **Raman** (758 nm, 10 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1600$ (8), 1574 (10), 1518 (6), 1462 (5), 1406 (5), 1385 (5), 1343 (6), 1328 (5), 1261 (7), 1183 (5), 1091 (4), 1075 (4), 1038 (4), 957 (5), 895 (5), 875 (4), 740 (4), 491 (4); **MS:** (ESI^+ , m/z, MeCN): 1068.5 $[\text{K-MeCN}]^+$, 1005.5.

Abbildung 30: IR- und Raman-Spektren von **3Co**



NMR-Spektren wurden nicht aufgenommen, da die Verbindung paramagnetische ist.

7.3.3 Reaktion von **2** mit CODPdCl₂



Es ist bisher nicht gelungen, das Hauptprodukt der Reaktion zu isolieren. Es konnten lediglich zwei Nebenprodukte (**2Pd^{II}_a** und **2Pd^{II}_b**) isoliert werden.

Ein 50-mL-Schlenkkolben wird mit orangen kristallinen **2** (500 mg, 0,48 mmol) und gelben pulverförmigen CODPdCl₂ (137 mg, 0,48 mmol) befüllt und in Dichlormethan (25 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 4 d bei UT gerührt, dabei ist die Lösung zu Beginn trüb orange gefärbt und verfärbt sich über die Zeit zu einem Tieftrot. Das Lösemittel wird im Vakuum (10⁻³ mbar) entfernt und der zurückbleibende orange-braune Feststoff für 1 h bei 50 °C im Vakuum (10⁻³ mbar) getrocknet.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die Verbindungen **2Pd^{II}_a** und **2Pd^{II}_b** aus dem getrockneten Rohprodukt isoliert wurden. Bei beiden Verbindungen handelt es sich nicht um das Hauptprodukt der Reaktion und beide Verbindungen konnten nicht reproduzierbar synthetisiert werden.

2Pd^{II}_a (Abbildung 31, oben) konnte wie folgt isoliert werden: Das getrocknete Rohprodukt, wird in Dichlormethan (15 mL) gelöst und über eine gepackte Fitte (Por 4, gepackt mit Kieselgur) filtriert und die rote Lösung im Vakuum (10⁻³ mbar) eingeeengt, dabei fällt ein dunkelrot-schwarzer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird mit Acetonitril (12 mL) 5-mal über Rückkondensation extrahiert. Dabei bleibt ein brauner Feststoff zurück. Das Extrakt ist dunkel rot gefärbt. Das Extrakt wird im Vakuum (10⁻³ mbar) getrocknet und in Dichlormethan (12 mL) gelöst. Die Lösung wird im Vakuum (10⁻³ mbar) eingeeengt und in einem warmen Wasserbad zur Kristallisation in den Kühlaschrank (5 °C) gestellt. Die dabei gebildeten Kristalle werden isoliert, indem die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt wird und die Kristalle bei -40 °C mit Acetonitril (1 mL) gewaschen werden. Die roten Kristalle werden im Vakuum (10⁻³ mbar) bei 60 °C für 2 h getrocknet. Die Überstehende Lösung wird in einen

Schlenkkolben überführt und für eine zweite Fraktion eingeeengt. Mit der zweiten Fraktion wird verfahren, wie mit der ersten. Es konnten 51 mg (0.05 mmol, 10%) von **2Pd^{II}_a** isoliert werden.

2Pd^{II}_b (Abbildung 31, unten) konnte wie folgt kristallisiert werden: das getrocknete Rohprodukt wird in Dichlormethan (4 mL) gelöst und in ein 10-mL-Schlenkrohr überführt. Die Lösung wird mit *n*-Heptan (2 mL) überschichtet, nach 7 d bilden sich kleine Kristalle. Neben den Kristallen bilden sich größere Mengen eines rot-schwarzen Feststoffes, sodass **2Pd^{II}_b** nicht sauber isoliert werden kann und nur über Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

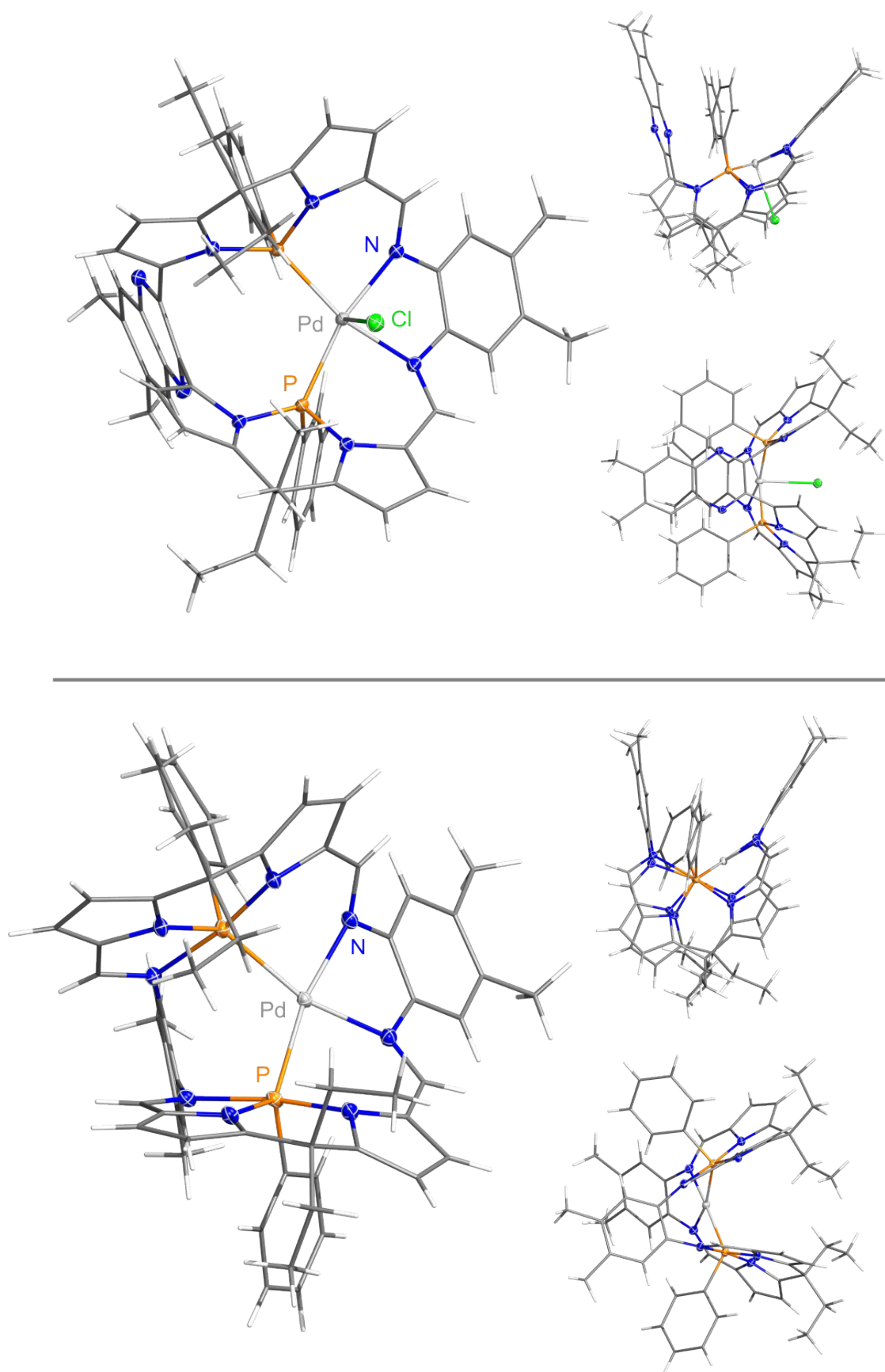


Abbildung 31 Seiten-, Front- und Draufsicht der Molekülstruktur im Kristall von **2Pd^{II}_a** (oben) und **2Pd^{II}_b** (unten). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Lösemittelmoleküle und Anionen (Cl^- für **2Pd^{II}_a** und $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ für **2Pd^{II}_b**) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

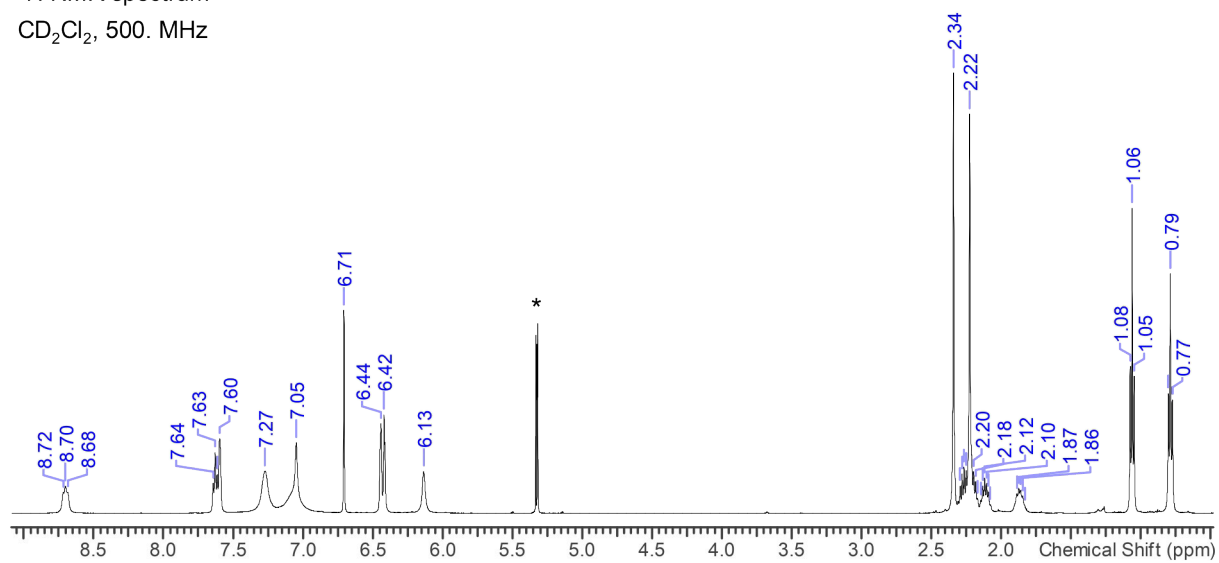
Analytische Daten von 2Pd^{II}_a:

Mp.: 270 °C (dec.); **EA** calc. (including 0.25 eq. of CH₂Cl₂) (found) in %: C 62.15 (61.47), H 5.05 (5.45), N 9.95 (9.61); **³¹P{¹H} NMR** (CD₂Cl₂, 202.5 MHz): δ = 100.4 (s); **¹H NMR** (CD₂Cl₂, 500.1 MHz) δ = 8.70 (t, J = 7,8 Hz, 2 H, iminic CH), 7.63 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.4 Hz, 2 H, phenyl *para*-CH), 7.60 (br s, 2 H, pyrrolic CH near imin palladium side), 7.27 (br s, 4 H, phenyl *meta*-CH), 7.11 (br s, 4 H, phenyl *ortho*-CH), 7.05 (br s, 2 H, aromatic CH palladium side), 6.71 (s, 2 H, aromatic CH without palladium), 6.44 (br s, 2 H, pyrrolic CH near imin without palladium), 6.42 (br s, 2 H, pyrrolic CH near Et-groups without palladium), 6.13 (br s, 2 H, pyrrolic CH near Et-groups palladium side), 2.34 (s, 6 H, Ar-CH₃ without palladium), 2.25 - 2.30 (m, 2 H, R-CHH-CH₃ without palladium), 2.22 (s, Ar-CH₃ palladium side), 2.16 - 2.20 (m, 2 H, R-CHH-CH₃ palladium side), 2.11 (m, 2 H, R-CHH-CH₃ palladium side), 1.82 - 1.91 (m, 2 H, R-CHH-CH₃ without palladium), 1.06 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.2 Hz, 6 H, R-CH₂-CH₃) 0.79 ppm (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.4 Hz, 6 H, R-CH₂-CH₃); **¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 153.1 (br s, iminic CH palladium side), 150.1 (s, quaternary C) 144.7 (s, quaternary C), 143.5 (s, quaternary C), 143.2 (s, quaternary C), 140.4 (s, quaternary C), 140.1 (s, quaternary C), 139.9 (s, quaternary C), 135.3 (br s, pyrrolic CH near imin palladium side), 134.9 (s, phenyl *para*-CH), 134.0 (s, quaternary C), 132.4 (br s, quaternary C), 129.9 (br s, phenyl *meta*-CH), 128.9 (s, aromatic CH without palladium), 120.9 (s, aromatic CH palladium side), 118.7 (br d, J = 3 Hz, pyrrolic CH near imin without palladium), 113.5 (br s, pyrrolic CH near Et-groups palladium side), 113.0 (br s, pyrrolic CH near Et-groups without palladium), 45.9 (s, C-C-Et₂), 40.4 (s, R-CH₂-CH₃), 31.5 (s, R-CH₂-CH₃), 20.7 (s, Ar-CH₃ without palladium), 20.2 (s, Ar-CH₃ palladium side), 10.2 (s, R-CH₂-CH₃) 10.2 ppm (s, R-CH₂-CH₃); **¹⁵N NMR** (50.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = -42.7 (s, iminic N without palladium), -240.9 (s, pyrrolic N palladium side), -251.3 (s, pyrrolic N without palladium); **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3042 (w), 2962 (m), 2929 (m), 2871 (m), 2828 (w), 1597 (m), 1575 (s), 1521 (m), 1465 (s), 1437 (m), 1400 (m), 1340 (m), 1301 (m), 1274 (m), 1259 (m), 1243 (m), 1224 (m), 1206 (m), 1185 (m), 1150 (s), 1121 (m), 1086 (s), 1049 (m), 1037 (m), 996 (s), 946 (w), 925 (w), 911 (m), 864 (m), 837 (w), 804 (m), 785 (s), 746 (m), 707 (m), 684 (s), 655 (m), 639 (m), 602 (vs), 569 (m), 554 (m), 542 (m), 521 (s), 495 (s), 474 (vs), 462 (vs), 423 (vs); **Raman** (633 nm, 5 s, 10 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1577 (10), 1531 (4), 1522 (5), 1478 (3), 1471 (3), 1463 (3), 1403 (3), 1353 (4), 1347 (4), 1294 (3), 1274 (5), 1267 (5), 1193 (4), 1181 (2), 1152 (1), 1137 (2), 1077 (2), 1039 (2), 994 (2), 983 (2), 913 (3), 877 (1), 835 (1), 808 (1), 791 (1), 736 (1), 655 (1), 644 (1), 620 (1), 592 (1), 573 (1), 526 (1), 497 (1), 429 (2), 418 (1); **MS:** (ESI⁺, m/z, MeCN): 1067.5 [K]⁺, 516.2 [K-Cl]²⁺.

Abbildung 32: NMR-, IR- und Raman-Spektren von **2Pd^{II}_a** (Lösungsmittel mit Stern markiert).

^1H NMR spectrum

CD_2Cl_2 , 500. MHz



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum

CD_2Cl_2 , 202.5 MHz

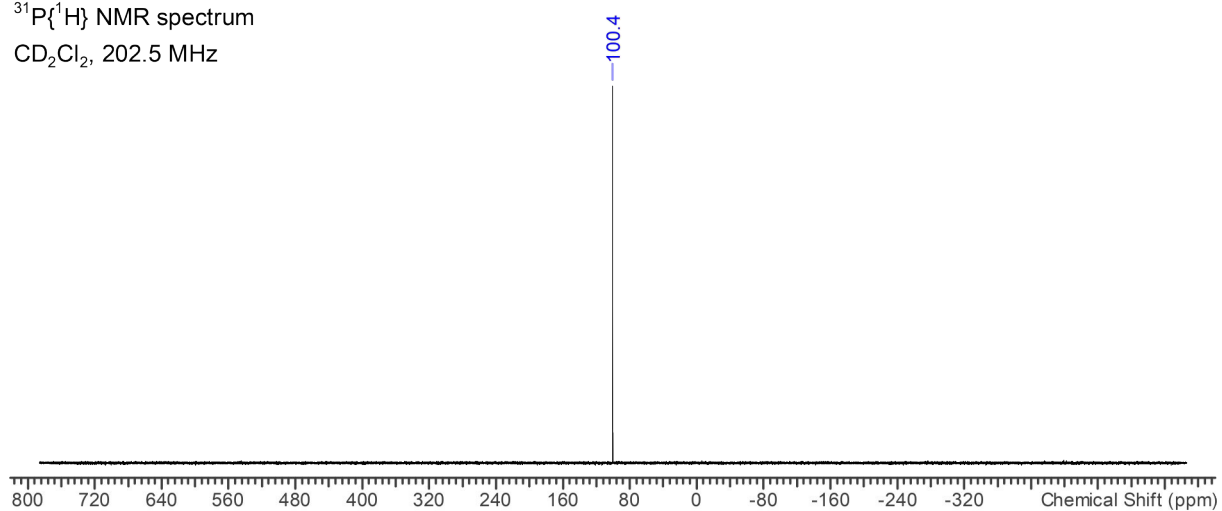
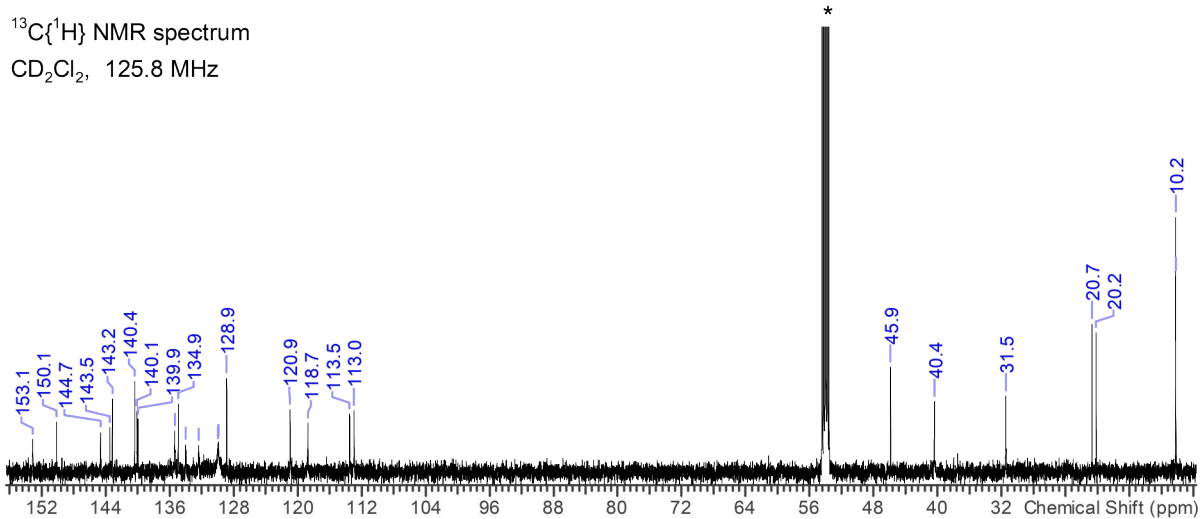
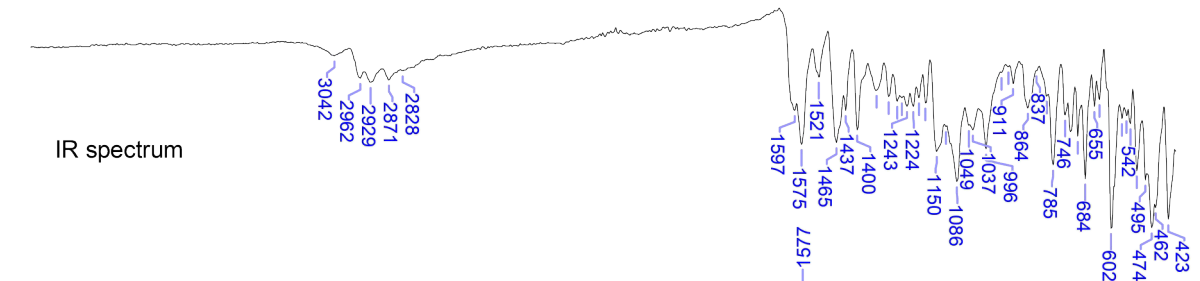


Abbildung 32 Fortsetzung.

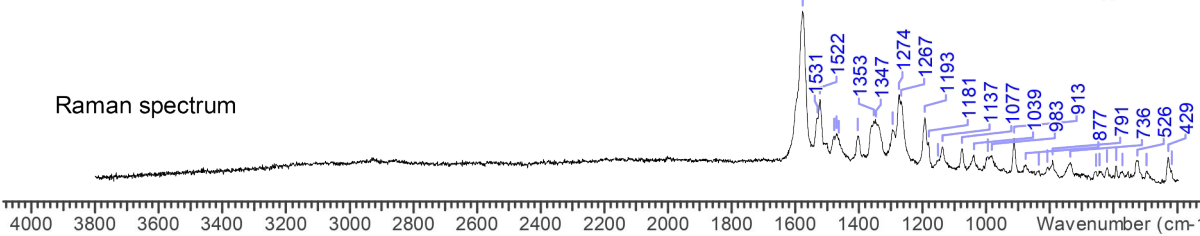
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum
 CD_2Cl_2 , 125.8 MHz



IR spectrum



Raman spectrum



7.4 Strukturaufklärung

Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 Quest Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[81] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren (SHELXL)^[82] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[83] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt. Stark fehlgeordnete, co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle wurden als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung mittels PLATON/SQUEEZE^[84] behandelt.

Tabelle 2: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **2PdII_a** und **2PdII_b**.

Verbindung	2PdII_a	2PdII_b
Chem. Formel	$\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}^{2+} \cdot 2(\text{Cl}^-) \cdot 5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}^{2+} \cdot \text{Cl}_4\text{Pd}^{2+} \cdot 3.595(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Molmasse [g/mol]	1528.97	1589.15
Farbe	farblos	rot
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.7366(9)	13.1566(7)
<i>b</i> [Å]	15.7485(13)	14.7631(9)
<i>c</i> [Å]	17.3534(14)	18.0641(11)
α [°]	80.070(3)	80.490(2)
β [°]	77.796(3)	86.007(2)
γ [°]	83.747(3)	76.889(2)
<i>V</i> [Å ³]	3341.7(5)	3368.3(3)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.520	1.567
μ [mm ⁻¹]	0.852	1.071
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	242120	240758
Unabhängige Reflexe	21302	22398
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16525	19436
R_{int}	0.0718	0.0485
<i>F</i> (000)	1560	1606
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0431	0.0321
$wR_2(F^2)$	0.1217	0.0876
GooF	1.084	1.070
Anzahl Parameter	796	850

Lebenslauf

Schulische und akademische Ausbildung:

2022 – 2025	Promotionsstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz) unter dem Titel: „Synthese und Untersuchung von Metall- und Nicht-Metall-Addukten von Pacman-Phosphanen“
2017 – 2022	Master of Science Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz)
2017 – 2020	Bachelor of Science Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz)
2011 – 2017	Abitur am Gerhard-Hauptmann-Gymnasium, Wismar

Publikationen:

L. Eickhoff, L. Ohms, J. Bresien, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202103983 (DOI: 10.1002/chem.202103983), *A Phosphorus-Based Pacman Dication Generated by Cooperative Self-Activation of a Pacman Phosphane*.

L. Ohms, L. Eickhoff, P. Kramer, A. Villinger, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 5245–5248 (DOI: 10.1039/d3cc01174g), *Coinage metal complexes of multidentate Pacman phosphane ligands*.

L. Ohms, P. Schmidt, J. Surkau, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2025**, e202502029 (DOI: 10.1002/chem.202502029), *On the Reaction of Pacman-Phosphanes with Lewis Acids*.

L. Ohms, Y. Han, A. Gudkova, K. P. Lüdtkke, J. Bresien, R. Francke, A. Schulz, eingereicht bei *Inorg. Chem.* **2025**, *Iron and Palladium Complexes of Pacman Phosphanes*.

Tagungen:

2025	21st European Workshop on Pnictogen Chemistry (EWPC-21), Innsbruck, Vortrag
2024	17th International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS-17), Halifax, Poster 24. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK 2024), Rostock, Poster
2023	19th European Workshop on Phosphorus Chemistry and 3rd Spanish Workshop on Phosphorus Chemistry (EWPC-19 & SWPC-3), San Sebastián, Poster 23. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK 2023), Berlin, Poster

2022

18th European Workshop on Phosphorus Chemistry (EWPC-18), Rostock