

Funktionalisierte Iridium-PCP- Pincerkomplexe für den Einbau in Interphasen

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von
Jost C. Grimm

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2001

Dekan: Professor Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. A. Mayer

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Lindner

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1997 bis Juli 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. H. A. Mayer durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. A. Mayer, danke ich herzlich für sein reges Interesse, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen, die freundschaftliche Atmosphäre, sowie die mir eingeräumten Freiheiten bei der Bearbeitung des interessanten Themas.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung durch ein Promotionsstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen – Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter aktiver Zentren“.

Ich möchte mich ganz herzlich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. E. Lindner für die Bereitstellung der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen,

Herrn Prof. Dr. W. C. Kaska (Department of Chemistry, University of California Santa Barbara) für zahlreiche Diskussionen,

Herrn PD Dr. H.-G. Mack (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen) für die Durchführung der DFT-Berechnungen,

Frau Dipl.-Chem. S. Buchmann (Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen) für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der CV-Messungen,

sowie allen technischen Angestellten, Kollegen und Praktikanten, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen und Symbole.....	IV
1 Einleitung.....	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Problemstellung.....	3
2.2 Interphasen	4
2.2.1 Interphasenkonzept.....	4
2.2.2 Syntheseprinzipien	5
2.2.3 Schwierigkeiten.....	5
3 Pincerkomplexe.....	7
3.1 Strukturmerkmale.....	7
3.2 Eigenschaften	8
3.3 Anbindungskonzept.....	8
3.4 Synthesestrategien für PCP-Pincerliganden mit funktionalisiertem Rückgrat ..	10
3.4.1 Darstellung von 3,5-Di(di-t-butylphosphinomethyl)nitrobenzen (3a).....	12
3.4.2 Darstellung von 3,5-Di(di-t-butylphosphinomethyl)phenol (7c).....	13
3.4.3 Fazit der Ligandensynthesen.....	13
3.5 Einführung hydrolysierbarer Endgruppen für den Sol-Gel-Prozess.....	14
3.6 Experimentelle Probleme bei der Einführung hydrolysierbarer Endgruppen....	17
3.7 Ergebnisse der Komplexsynthesen	18
3.7.1 Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)phosphinomethyl-4-nitrophenyl]iridium(III) (10a).....	18
3.7.2 Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)phosphinomethyl-4-hydroxyphenyl]-iridium(III) (10c).....	26
3.7.3 Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)phosphinomethyl-4-methoxyphenyl]-iridium(III) (10d)	28

3.7.4 Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der PCP-Pincerkomplexe 10a , 10c und 10d	30
3.7.5 Alkylchloro{2-(CH ₂ P ^t Bu ₂)-6-[(CH ₂ P(^t Bu)C(CH ₃) ₂ CH ₂)]-4-nitrophenyl}-iridium(III) (13a)	31
3.7.6 Alkylchloro{2-(CH ₂ P ^t Bu ₂)-6-[(CH ₂ P(^t Bu)C(CH ₃) ₂ CH ₂)]-4-hydroxyphenyl}iridium(III) (13c)	33
3.7.7 Alkylchloro{2-(CH ₂ P ^t Bu ₂)-6-[(CH ₂ P(^t Bu)C(CH ₃) ₂ CH ₂)]-4-methoxyphenyl}iridium(III) (13d).....	33
3.7.8 Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Alkylchloroiridium-Komplexe 13a , 13c und 13d	33
3.7.9 Mechanismusbetrachtung der Abspaltung von Wasserstoff bei den Komplexen 10a , 10c und 10d	36
3.7.10 DFT-Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität	38
3.7.11 Fazit der Komplexsynthesen	41
3.7.12 Versuche zur Anbindung von PCP-Pincerkomplexen.....	42
4 Experimenteller Teil	43
4.1 Materialien.....	43
4.2 Geräte.....	44
4.3 Synthesen.....	44
4.3.1 Synthese von 3,5-Di(di-t-butylphosphinomethyl)nitrobenzen (3a)	44
4.3.2 Synthese von (N-3,5-Dimethylphenyl)(N'-propyltriethoxysilyl)harnstoff (16b)..	45
4.3.3 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-nitrophenyl]iridium(III) (10a)	46
4.3.4 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-hydroxyphenyl]iridium(III) (10c).....	46
4.3.5 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-methoxyphenyl]iridium(III) (10d).....	47
4.3.6 Alkylchloro{2-(CH ₂ P ^t Bu ₂)-6-[(CH ₂ P(^t Bu)C(CH ₃) ₂ CH ₂)]-4-nitrophenyl}-iridium(III) (13a).....	48
4.3.7 Alkylchloro{2-(CH ₂ P ^t Bu ₂)-6-[(CH ₂ P(^t Bu)C(CH ₃) ₂ CH ₂)]-4-hydroxyphenyl}iridium(III) (13c)	49
5 Anhang	50

5.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)- phosphinomethyl-4-nitrophenyl]iridium(III) (10a)	50
6 Literaturverzeichnis	55
7 Zusammenfassung.....	60

Abkürzungen und Symbole

CV	Cyclovoltammogramm
COE	Cycloocten
d	Dublett
dd / ddd	Dublett von Dublett / Dublett von Dublett von Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
δ	Chemische Verschiebung; Diederwinkel; Deformationsschwingung
FD	Felddesorption
Fp.	Schmelzpunkt
${}^nJ_{ij}$	Kopplungskonstante der Kernpaarkombination i, j über n Bindungen
Kp.	Siedepunkt
m	Multiplett
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
μ	Absorptionskoeffizient
NBA	Nitrobenzylalkohol
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
v	Valenzschwingung
ppm	parts per million
qa	Quartett
R_1	Residuals
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
${}^t\text{Bu}$	t-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
V	Volumen
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
wR ₂	weighted Residuals

1 Einleitung

Katalytische Prozesse haben in der Chemie sowohl in der Produktion, als auch in der Forschung eine große Bedeutung^{1,2}. Durch den Einsatz von Katalysatoren lassen sich bei großtechnischen Herstellungsverfahren enorme Mengen an Energie und damit an Kosten sparen. Außerdem lassen sich mit ihrer Hilfe Synthesewege für Produkte beschreiten, die auf andere Weise nicht darstellbar sind. Katalytische Prozesse mit homogener Reaktionsführung zeichnen sich gegenüber heterogenen Katalysen meist durch höhere Selektivitäten und Reaktivitäten aus. Bei der Abtrennung von Produkt und eingesetztem Katalysator zeigt ein heterogen geführter Prozess seine Vorteile.

Ein großes, bislang ungelöstes Problem in der organischen Chemie ist die selektive Funktionalisierung aliphatischer Gruppen. Triebkraft für Forschungen auf diesem Gebiet sind sowohl ökonomische Interessen, als auch die intellektuelle Herausforderung dieser Aufgabe. Von kommerziellem Interesse ist hierbei vor allem die Darstellung *terminaler* Alkene durch regioselektive Dehydrierungsreaktionen an Aliphaten. In diesem Zusammenhang kommt der intermolekularen C-H-Bindungsaktivierung solcher Verbindungen eine große Bedeutung zu. Die Dehydrierung von Alkanen als erster Schritt zu funktionalisierten Alkanen ist ein stark endothermer Prozess. Bei hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht für diese Reaktion auf der Seite des dehydrierten Produkts Alken. Es wäre deshalb wünschenswert, hierfür ein extrem thermostabiles Katalysatorsystem zu entwickeln, welches eine homogene Reaktionsführung oder eine Reaktion in einer Interphase ermöglicht.

Interessante Vertreter von Organometallverbindungen, denen ein hohes Potential als Katalysatoren für verschiedenste Umsetzungen zugeschrieben wird, sind die sogenannten Pincerkomplexe. Die Bezeichnung Pincer-Liganden für Verbindungen mit unterschiedlichen zueinander *trans*-ständigen Donoratomen wie Stickstoff, Phosphor oder Schwefel geht auf G. van Koten³ zurück. Sie leitet sich aus der englischen Bezeichnung für Pinzette bzw. Zange ab und verdeutlicht damit bereits die Eigenschaft derartiger Systeme, als mehrzählige Liganden zu wirken. Iridium-PCP-Pincerkomplexe wurden bereits 1976 von B. L. Shaw dargestellt⁴, sind dann allerdings ei-

nige Jahre in Vergessenheit geraten, bevor sie Ende der 80er Jahre eine Renaissance erlebten. Heutzutage werden unterschiedlichste Kombinationen von Donoratomen^{5,6} eingesetzt, auch die verwendeten Ligandenrückgrate werden in hohem Maße variiert^{7,5}. Das Spektrum reicht hierbei von einfachen Alkylsystemen⁸ über Aromaten⁴, Heteroaromaten⁹ bis hin zu kondensierten aromatischen¹⁰ bzw. heteroaromatischen¹¹ Systemen.

Zurückzuführen ist die Bedeutung, die derartige Übergangsmetallkomplexe in der aktuellen Forschung einnehmen, sicherlich auf ihre zum Teil erstaunlich große thermische Stabilität, sowie die Vielzahl an Variationsmöglichkeiten der elektronischen und sterischen Eigenschaften. Dies hat zur Folge, dass sie in sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen wie z.B. der C-C-Bindungsbildung (Heck-Reaktion¹², Kharasch-Reaktion¹³, Suzuki-Kupplung¹⁴), der inter- und intramolekularen C-H-Aktivierung¹⁵, der C-C-Aktivierung¹⁶, der CO₂-Aktivierung⁸, der asymmetrischen Aldolreaktion^{17,18}, der Hydrierung und Dehydrierung^{19,20} verwendet werden können. Durch die meridionale Koordination zwingt das Ligandensystem alle partizipierenden Liganden in *cis*-Positionen und es werden verschiedene Oxidationsstufen stabilisiert. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen auch Möglichkeiten zur Verwendung von Pincer-Systemen als kristalline Schalter²¹, welche reversibel auf Anwesenheit bestimmter Ligandmoleküle in der Gasphase reagieren können und ihre Kristallstrukturen bei der Adduktbildung signifikant und reversibel ändern. Die Synthese von thermotropen Flüssigkristallen aus Palladium-Pincer-Systemen²² wurde ebenfalls erst kürzlich beschrieben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Funktionalisierung von sogenannten Iridium-PCP-Pincerkomplexen in *para*-Position zum koordinierten Metall im Hinblick auf deren Einbau in durch Sol-Gel-Prozesse dargestellte stationäre Phasen für die Chemie in Interphasen, sowie die Steuerung der elektronischen Eigenschaften am Metallzentrum.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Problemstellung

Möchte man Iridium-PCP-Pincerkomplexe in der Dehydrierung von Alkanen einsetzen, so muss man sich mit verschiedenen Schwierigkeiten und Problemen auseinandersetzen. Wie die meisten für Dehydrierungen geeigneten Katalysatoren begünstigen auch die PCP-Pincersysteme bei bestimmten Bedingungen die in diesem Fall unerwünschte Reaktion der Hydrierung. Gelingt es also nicht, das gerade gebildete Alken und den molekularen Wasserstoff schnell aus der unmittelbaren Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums zu entfernen, so kann an diesem sofort wieder die Umsetzung zum Alkan stattfinden. Im Laufe dieses Prozesses kann es auch zu Isomerisierungsreaktionen kommen. Dadurch leidet nicht nur der Umsatz, sondern durch die Bildung von Nebenprodukten wird auch die Selektivität der katalytischen Umsetzung verschlechtert.

Die Reaktivität der katalytisch aktiven Dihydridoiridium-PCP-Pincerkomplexe wird sehr stark herabgesetzt, wenn bei der Reaktionsdurchführung nicht auf den strengen Ausschluss von molekularem Stickstoff geachtet wird. In diesem Fall bildet sich ein sehr stabiles μ -N₂-verbrücktes Dimer²³, welches für Dehydrierungsreaktionen nicht zur Verfügung steht. Es lässt sich zwar bei höheren Temperaturen unter einer Wasserstoffatmosphäre wieder spalten, diese Art der Regeneration der katalytisch aktiven Spezies läuft allerdings einer kontinuierlichen Reaktionsführung entgegen, wie sie für eine technische Anwendung dieser Katalysatorsysteme wünschenswert wäre.

Durch den Einbau von Iridium-PCP-Pincerkomplexen in sogenannte Interphasen soll einerseits eine schnelle Abtrennung des gebildeten Wasserstoffs von Substrat- und Katalysatormolekülen über Diffusionsprozesse durch die Interphase gewährleistet werden. Dies soll eine zukünftige Verwendung der synthetisierten Materialien in Durchflussreaktoren ermöglichen, in denen eine Freisetzung von molekularem Wasserstoff aus gesättigten Kohlenwasserstoffen ablaufen soll. Andererseits sollte entsprechend dem Matrixisolationskonzept über die Steuerung der Belegungsdichte der Stationärphase mit aktiven Metallzentren eine Dimerisierung und eine damit ein-

hergehende Deaktivierung verhindert werden, was für eine technische Anwendung unumgänglich ist, da hierbei kaum die Anwesenheit von zumindest Spuren an N_2 vermieden werden kann.

Eine Modifikation am Ligandenrückgrat führt bei den verwendeten Systemen über das aromatische Ringsystem auch zu einer Änderung der elektronischen Umgebung am Zentralatom, so dass man über die Anbindung an eine Interphase gleichzeitig auch eine Variation der Reaktivität bzw. Selektivität des katalytisch aktiven Zentrums erwarten kann. In diesem Zusammenhang sind auch modifizierte Elektroden²⁴⁻²⁶ zu nennen. Hierbei werden katalytisch aktive Zentren an einer stationären Phase fixiert. Diese wird auf eine Elektrodenoberfläche aufgebracht und wirkt dort nach Eintauchen der so modifizierten Elektrode als Interphase. Durch Elektronenübertragung lassen sich die Katalyseeigenschaften der eingebauten aktiven Zentren beeinflussen.

2.2 Interphasen

2.2.1 Interphasenkonzept

Die Bezeichnung Interphase²⁷ ist in den letzten Jahren zu einem in der Literatur immer häufiger verwendeten Begriff geworden, wenn es um die Themenbereiche Katalyse oder molekulare Erkennung in bzw. an Stationärphasen geht. Interphasen lassen sich beschreiben als Bereiche, in denen auf molekularer Ebene die Durchdringung einer stationären und einer mobilen Komponente stattfindet, ohne dass dabei eine homogene Mischung entsteht. Als stationäre Phase finden rein organische oder rein anorganische Polymere Verwendung, in letzter Zeit auch verstärkt organisch-anorganische Hybridpolymere. Die mobile Phase besteht meist aus Lösemittel- und flüssigen oder gasförmigen Substratmolekülen und verursacht eine Quellung der Stationärphase. Aufgrund der Durchdringung der beiden Phasen kommt es zur Ausbildung einer dreidimensionalen Interphase, wohingegen eine normale Phasengrenze (fest/fest, flüssig/flüssig, fest/flüssig, fest/gasförmig, flüssig/gasförmig) als zweidimensionale geometrische Grenzfläche beschrieben werden muss.

Durch die Anwendung des Interphasenkonzepts hofft man, die Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Beweglichkeit und Flexibilität von Substratmolekülen und reaktiven Zentren) mit denen einer heterogenen Katalyseführung (leichte Abtrennbarkeit des Katalysators vom Produkt) zu vereinen.

2.2.2 Syntheseprinzipien

Bei der Darstellung von Stationärphasen bedient man sich des Sol-Gel-Prozesses^{28,29}, der im Bereich der Materialwissenschaften bereits lange Zeit verwendet wird und dementsprechend gut untersucht wurde. Die Eigenschaften der resultierenden Matrix können über unterschiedliche Sol-Gel-Vorstufen und die genauen Reaktionsbedingungen wie z.B. Reaktionstemperatur, verwendetes Lösungsmittel oder Rührgeschwindigkeit gesteuert werden. Durch Cokondensation von zwei oder mehr Monomeren können Eigenschaften wie Hydrophobie bzw. Hydrophilie und damit verbunden die Quellbarkeit der stationären Phase in verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso der Vernetzungsgrad und damit die Starrheit und auch die Stabilität der Matrix gegenüber Leaching-Prozessen, sowie über den Einbau von Templatmolekülen die Ausbildung von z.B. Kanälen oder Kavitäten innerhalb der Matrix beeinflusst werden.

2.2.3 Schwierigkeiten

Für einen sinnvollen Einsatz von Interphasensystemen in Bereichen wie molekularer Erkennung oder Katalyse müssen einige Grundvoraussetzungen erfüllt sein. Kann die Interphase in den verwendeten Lösemitteln nicht ausreichend quellen, so finden die in ihr eingebetteten aktiven Zentren keine lösungsähnliche Umgebung vor und es kommt durch mangelnde Beweglichkeit zu einem starken Leistungsabfall bezüglich der Reaktivität in homogenen Systemen. Auch wird der Stofftransport durch die Matrix hin zum aktiven Zentrum und auch wieder weg davon durch Diffusionsprobleme erschwert. Die Matrix an sich darf durch die vorherrschenden Reaktionsbedingungen wie z.B. Druck oder Temperatur nicht angegriffen oder gar zerstört werden.

Die aktiven Zentren müssen stabil in die Interphase eingebunden sein und dürfen durch die benutzten Lösemittel nicht ausgewaschen werden, da es sonst zu einem Ausbluten der aktiven Zentren kommt, dem sogenannten Leaching. Dadurch ist zum Einen die Langzeitverwendbarkeit der Interphase gefährdet, zum Anderen geht der Vorteil der leichten Abtrennbarkeit der Reaktionsprodukte vom Polymer verloren, da sich die aktiven Zentren nach dem Auswaschen ebenfalls in der mobilen Phase befinden.

3 Pincerkomplexe

3.1 Strukturmerkmale

In der Literatur findet man heutzutage eine Vielzahl an metallorganischen Systemen, die der Klasse der Pincerkomplexe zuzuordnen sind. Obwohl sie sich in vielfacher Hinsicht deutlich voneinander unterscheiden, gibt es doch einige Strukturmerkmale, die all diesen Systemen gemein sind. Dies soll in Abbildung 1 anhand von drei D(onor)CD-Pincersystemen veranschaulicht werden. Selbstverständlich kann der metallkoordinierende Kohlenstoff hierbei ebenfalls durch ein Heteroatom wie z.B. Stickstoff⁹ ersetzt werden.

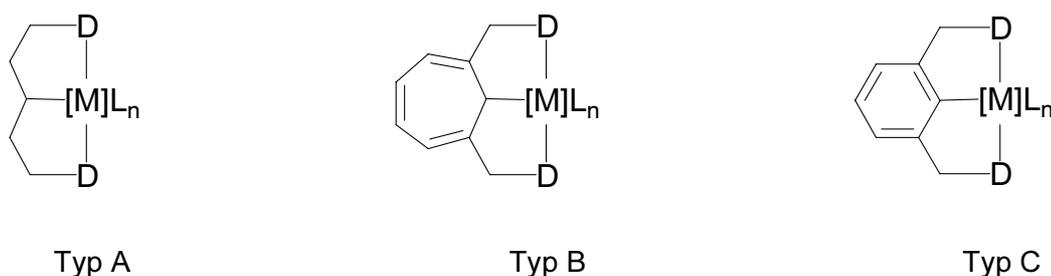


Abb. 1: Verschiedene Basisstrukturen von Übergangsmetallkomplexen des Pincer-Typs (Typ A⁸, Typ B³⁰, Typ C^{4,5}).

Über ein unterschiedlich starres Ligandengerüst wird die räumliche Anordnung am Zentralatom vorgegeben. Die Donoratome sorgen zusammen mit dem Kohlenstoffatom des Ligandengerüsts für eine stabile dreizählige Koordination der entsprechenden Übergangsmetalle. Gelingt es, im Ligandenrückgrat zusätzliche funktionelle Gruppen einzuführen, so hat dies über die Koordination am C-Atom direkte elektronische Auswirkungen auf das Metall. Die Substituenten an den Donoratomen steuern sowohl deren Basizität, als auch in hohem Maße die sterische Abschirmung des Zentralatoms.

3.2 Eigenschaften

Die oben angeführten strukturellen Merkmale haben direkte Auswirkungen auf die Eigenschaften der Pincer-Systeme. Gleichzeitig erkennt man daran auch, an welchen Stellen und auf welche Weise man Modifikationen durchführen kann, um die sterischen und elektronischen Gegebenheiten in einem solchen System zu verändern (Abb. 2). Außerdem können auch die Voraussetzungen für die Einbindung in eine Stationärphase durch eine Einführung geeigneter funktioneller Gruppen geschaffen werden.

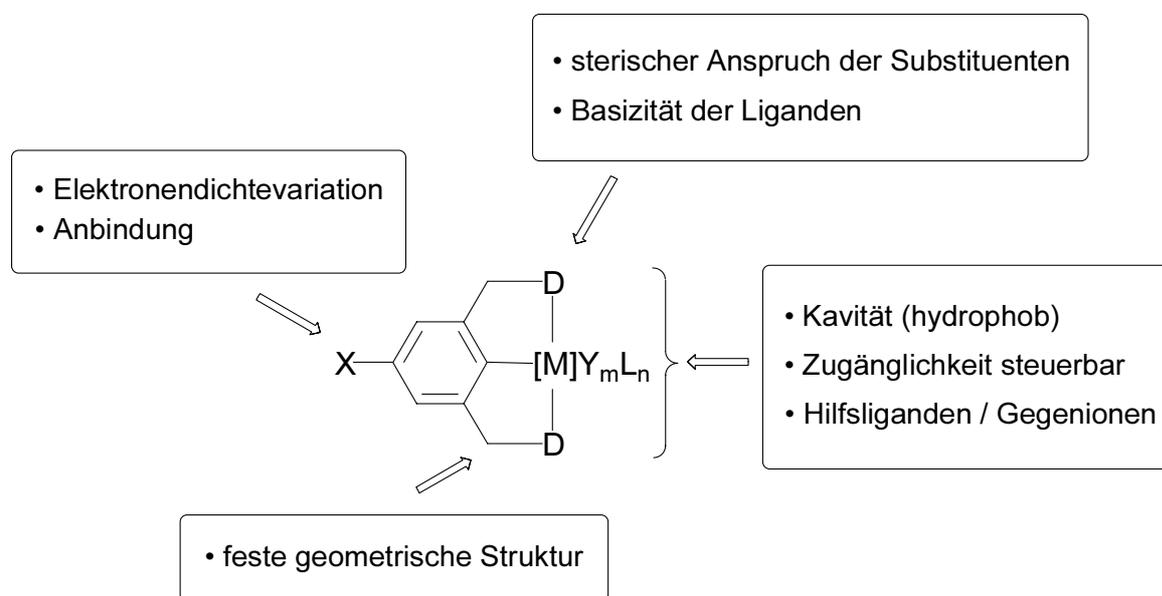


Abb. 2: Strukturmerkmale und ihre Einflüsse auf sterische und elektronische Eigenschaften.

3.3 Anbindungskonzept

Die Verknüpfung mit einer Stationärphase kann bei den PCP-Pincersystemen theoretisch an vier verschiedenen Positionen vorgenommen werden. Diese Möglichkeiten der Anbindung sollen nachfolgend diskutiert werden, da sie doch sehr unterschiedliche Auswirkungen auf das Gesamtsystem des Komplexes haben. In Abbildung 3 ist ein PCP-Pincerkomplex mit Phenylgrundgerüst dargestellt, die diversen

Positionen für eine Anbindung an eine stationäre Phase sind entsprechend gekennzeichnet.

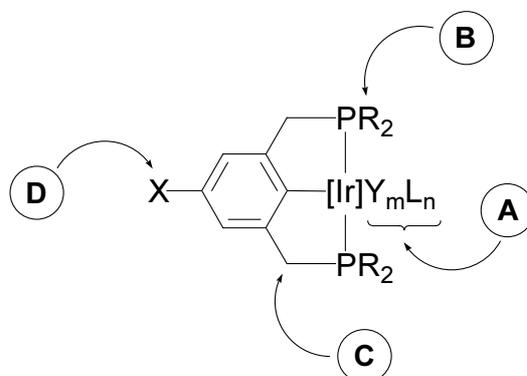


Abb. 3: Anbindungsmöglichkeiten am Beispiel eines Iridium-PCP-Pincerkomplexes.

Eine Möglichkeit der Anbindung ist nach Ansatz **A** über den Einsatz von entsprechenden Hilfsliganden direkt am Metallzentrum zu erreichen. Es ist offensichtlich, dass hierbei die Eigenschaften des Komplexes auf gravierende Weise verändert werden. Bei der in dieser Arbeit geplanten Verwendung der Iridium-PCP-Pincersysteme als Dehydrierkatalysatoren scheidet dieser Weg sogar ganz aus, da hierbei keine derartigen Hilfsliganden verwendet werden können. Durch DFT-Berechnungen³¹⁻³³ und experimentelle Ergebnisse^{19,23} können Reaktionsmechanismen abgeleitet werden, die das Vorhandensein von Dihydrido- oder Hydridochloroliganden am Metallzentrum fordern.

Ein besserer Ansatz ist gemäß **B** eine Verknüpfung über die Substituenten der Donoratome, da auf diese Weise kein direkter Einfluss auf das reaktive Zentrum ausgeübt wird. Allerdings wird dabei die Basizität der Phosphoratome – und damit indirekt die elektronische Situation am Metallzentrum – je nach Modifikation der Substituenten unterschiedlich stark beeinflusst. Außerdem spielt die Kavität um das Zentralatom bei einer Reaktion eine große Rolle, bei deren struktureller Ausbildung gerade diese angeführten Substituenten über ihren sterischen Anspruch einen entscheidenden Beitrag leisten.

Die Anbindung über die Methylenbrücke des Pincerliganden (**C**) verändert mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls die Geometrie um das reaktive Zentrum. Bei dieser Methode kommt es zudem noch zur Einführung eines Chiralitätszentrums in das Molekül mit all den möglichen Chancen für eine Verwendung bei asymmetrischen Katalysen, aber auch den Problemen bei der enantiomerenreinen Liganden- bzw. Komplexsynthese.

Um eine möglichst geringe Störung der unmittelbaren Umgebung des Zentralatoms und damit einen vermutlich in hohem Maße identischen Reaktionsverlauf hinsichtlich der katalytischen Dehydrierung in homogener Phase zu erreichen, ist die Entscheidung für eine Funktionalisierung am Phenylring *para*-ständig zum Metall in Position **D** gefallen. Durch das Einbringen eines Heteroatoms bzw. einer funktionellen Gruppe in das Ligandenrückgrat kann eine Modulation der Elektronendichte am Metallzentrum über das aromatische Ringsystem erreicht werden, wodurch sich eine Möglichkeit zur Regulierung der Reaktivität bzw. der Selektivität bei Katalyseprozessen ergibt.

3.4 Synthesestrategien für PCP-Pincerliganden mit funktionalisiertem Rückgrat

In Abbildung 4 werden die Ziel-PCP-Pincerliganden der vorliegenden Arbeit mit ihrer systematischen Bezeichnung vorgestellt.

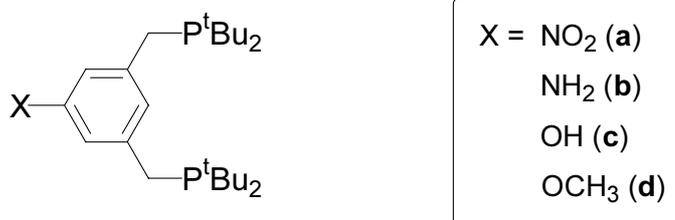
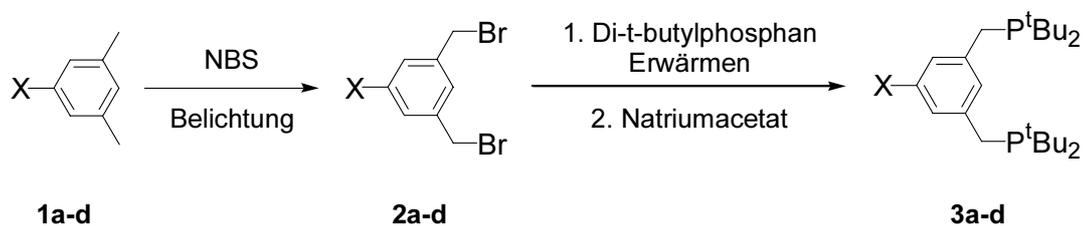
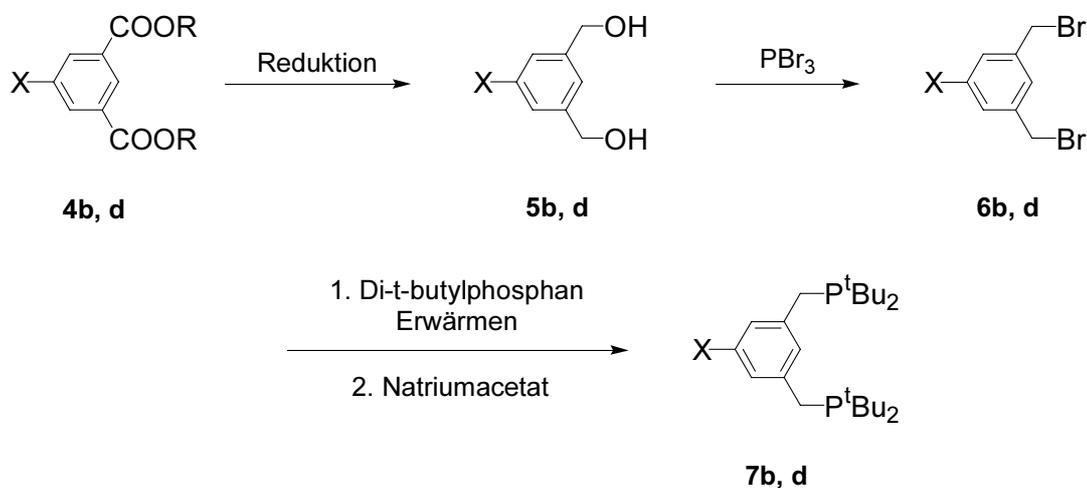


Abb. 4: Bezeichnung der Zielliganden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

Der Ligand **d** ist nicht für eine Anbindung an eine Interphase vorgesehen, sondern dient als Vergleichssystem in homogener Phase, um den elektronischen Einfluss der Gruppe X auf die Reaktivität und Selektivität des Iridium-PCP-Pincerkomplexes bei der Dehydrogenierung zu untersuchen. Die Synthese der PCP-Pincerliganden erfolgt ausgehend von aromatischen Grundkörpern, die bereits das gewünschte Substitutionsmuster aufweisen. In 1-Position direkt am Ring befindet sich die für eine spätere Kupplung vorgesehene funktionelle Gruppe, während in den Positionen 3 und 5 zwei identische Substituenten sitzen, die durch verschiedene weitere Umsetzungen zu Brommethylgruppen umgewandelt werden können, und somit letztlich einer Phosphanylierung mittels Di-*t*-butylphosphan zugänglich sind. Im speziellen Fall gibt es dazu zwei verschiedene Ansätze: die Einführung der Brommethylgruppen ausgehend vom Methyl-substituierten Ausgangssystem (Schema 1) oder die Reduktion der Säure- bzw. Methylsterfunktion und anschließende Umsetzung mit Phosphortribromid (Schema 2).



Schema 1: Bis-methyl-substituiertes Ausgangssystem.



Schema 2: Carbonsäure- bzw. Methylsterfunktion als Ausgangssystem (R = H, CH₃).

3.4.1 Darstellung von 3,5-Di(di-*t*-butylphosphinomethyl)nitrobenzen (**3a**)

Ligand **3a** wird nach Schema 1 durch entsprechende Reaktionen aus 3,5-Dimethylnitrobenzen erhalten. Die Bromierung der Ausgangsverbindung erweist sich hierbei als das größte Hindernis der gesamten Ligandensynthese. Für eine erfolgversprechende weitere Umsetzung muss jede der beiden Methylgruppen im Molekül einfach bromiert werden. Allerdings können an einer einzelnen Methylgruppe zwischen null und zwei H-Atome durch Brom substituiert werden, so dass bei dieser Reaktion ein Produktgemisch entsteht. Eine Trennung der einzelnen Verbindungen erweist sich als schwierig, da sie relativ ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Es zeigt sich, dass eine Reinigung mittels Umkristallisation in diesem speziellen Fall nicht in Frage kommt. Die gewünschte Verbindung **2a** wird schließlich durch relativ aufwendige Säulenchromatographie abgetrennt. Die Ausbeute für diesen ersten Reaktionsschritt fällt mit etwa 28% gering aus, liegt aber im literaturbekannten Bereich^{34,35} für Verbindungen ähnlichen Typs.

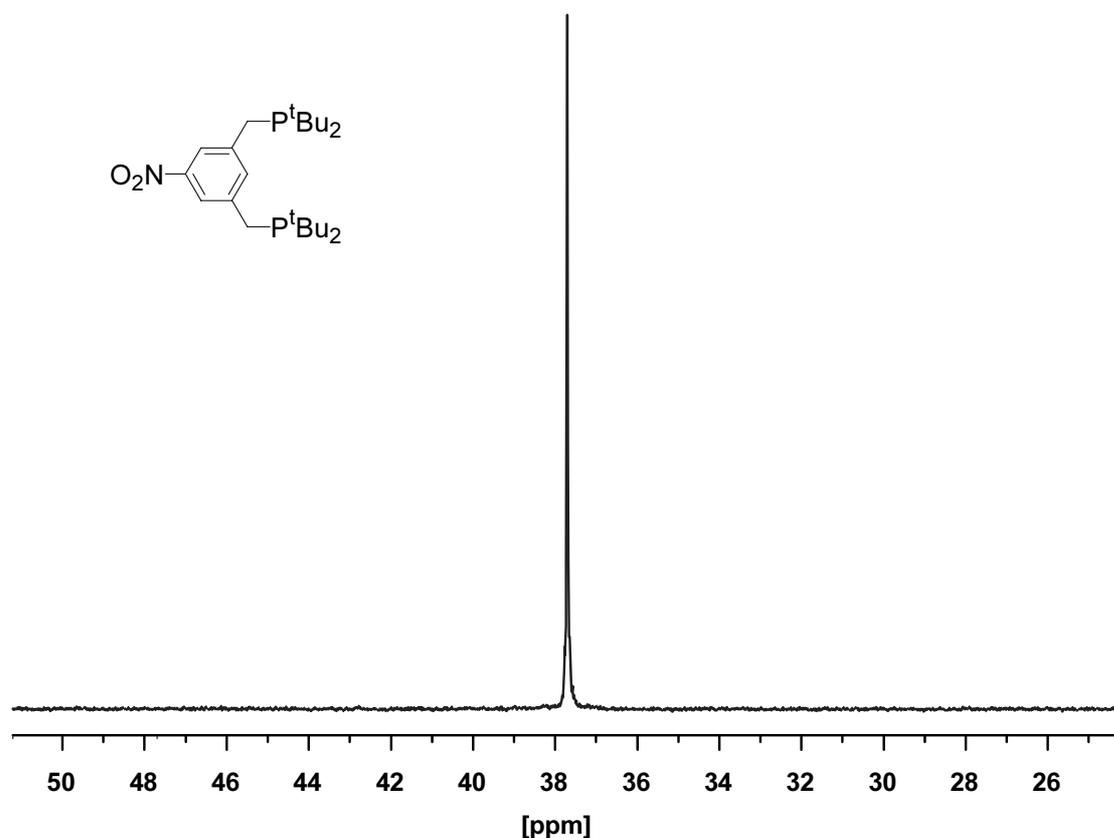


Abb. 5: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Liganden **3a**.

Die anschließende Phosphanylierung über das entsprechende Phosphoniumsalz verläuft in hohen Ausbeuten und man erhält nach Aufarbeitung ein hellgelbes, feinkristallines Produkt, bei dem kein weiterer Reinigungsschritt notwendig ist. Der Ligand **3a** schmilzt ohne Zersetzung bei 124 °C. Das FD-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 439.1$. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 5) findet man ein Singulett bei 37.7 ppm, welches gegenüber dem Signal des Phosphoniumsalzes um deutliche 10 ppm hochfeldverschoben ist.

3.4.2 Darstellung von 3,5-Di(di-*t*-butylphosphinomethyl)phenol (**7c**)

Ausgehend von 5-Hydroxyisophthalsäure erfolgt zuerst eine Reduktion mittels BH_3/THF -Komplex in mittlerer Ausbeute zum entsprechenden Alkohol **5c** (Schema 2). Die Bromierung wird mit frisch destilliertem Phosphortribromid in Sulfolan (Kp. 285 °C) vorgenommen. Dabei erweist sich als Problem, das Lösungsmittel bei der Aufarbeitung wieder zu entfernen. Durch den sehr hohen Siedepunkt des Lösungsmittels in Verbindung mit der thermischen Empfindlichkeit von **6c** scheidet eine Destillation aus. Ein Wechsel des Lösungsmittels wurde versucht, führt jedoch bei der Bromierung zu einem hohen Ausbeuteverlust durch verstärktes Auftreten von Nebenprodukten. Die in der Literatur³⁶ beschriebene Abtrennung durch Extraktion und anschließende Säulenchromatographie konnte nicht reproduziert werden. Deshalb wurde auf eine Abtrennung verzichtet, der Restgehalt an Sulfolan NMR-spektroskopisch bestimmt und bei der Berechnung des Ansatzes für die Phosphanylierung berücksichtigt. Dies führte nicht zu experimentellen Problemen. Der Ligand fällt als farbloses, feinkristallines Pulver an, das nicht weiter gereinigt wird. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

3.4.3 Fazit der Ligandensynthesen

Die Darstellung geeigneter Liganden erweist sich als erstes schwerwiegendes Hindernis auf dem Weg zum Einbau von Iridium-PCP-Pincerkomplexen in Interphasen. Obwohl die unfunktionalisierten Liganden seit über 25 Jahren bekannt sind, gibt

es in der Literatur nur relativ wenige Beispiele, bei denen das Ligandrückgrat *para*-ständig zum Übergangsmetallzentrum mit einer funktionellen Gruppe versehen ist. Einige dieser Systeme unterscheiden sich zudem deutlich von den in dieser Arbeit angestrebten Zielmolekülen, da sie mit z.B. Stickstoff³⁷⁻⁴⁰ oder Schwefel^{5,41} völlig andere Donoratome an den Pinzettenbacken besitzen. Teilweise ist auch das zentrale koordinierende Atom durch ein Heteroatom ersetzt, oder die Koordination direkt am aromatischen Ringsystem ist nicht Folge einer Insertion des Metalls in eine C-H-Bindung⁴². Dies führt zu meist gänzlich anderen Synthesewegen, was die Einführung der äußeren Donoratome angeht. Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei den funktionellen Gruppen im Ligandengerüst^{43,38}. Durch die Vorgabe, die resultierenden Liganden bzw. Übergangsmetallkomplexe an einer stationären Phase zu verankern, scheiden viele leichter einzuführende Gruppen aus.

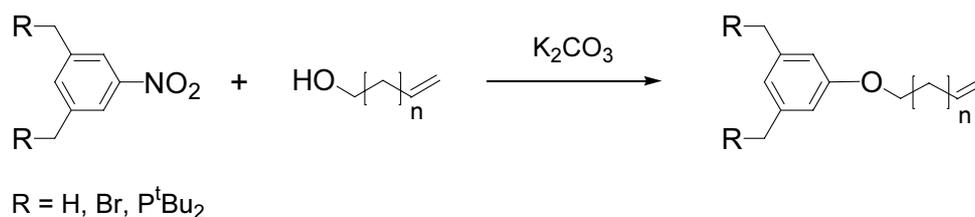
Die Einführung einer Hydroxyfunktion am aromatischen Ringgerüst nach Schema 1 scheitert bereits am ersten Reaktionsschritt, der Bromierung mit N-Bromsuccinimid. Der elektronische Einfluss der OH-Gruppe hat zur Folge, dass in hohem Maße kernbromierte Produkte auftreten. Ligand **3b** kann nach diesem Syntheseweg ebenfalls nicht erhalten werden. Auch hier scheitert die Darstellung des Liganden bereits an den auftretenden Schwierigkeiten bei der Bromierung. Die Reaktion erweist sich als hinsichtlich der Produkte sehr unspezifisch und es gelingt nicht, das Produktgemisch befriedigend zu trennen. Auch die in Schema 2 gezeigte Darstellung des Amino-PCP-Pincerliganden aus dem entsprechenden Methylester gelingt wegen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung von **5b** nicht befriedigend und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

3.5 Einführung hydrolysierbarer Endgruppen für den Sol-Gel-Prozess

Soll der Aufbau einer stationären Phase mittels Sol-Gel-Prozess erfolgen, so muss der für den Einbau vorgesehene Übergangsmetallkomplex über eine Kupplungsreaktion mit einer hydrolysierbaren Endgruppe versehen werden. Über diese kann dann

die Umsetzung mit zum Beispiel verschiedenen Cokondensationsmitteln zur Ausbildung der Matrix realisiert werden.

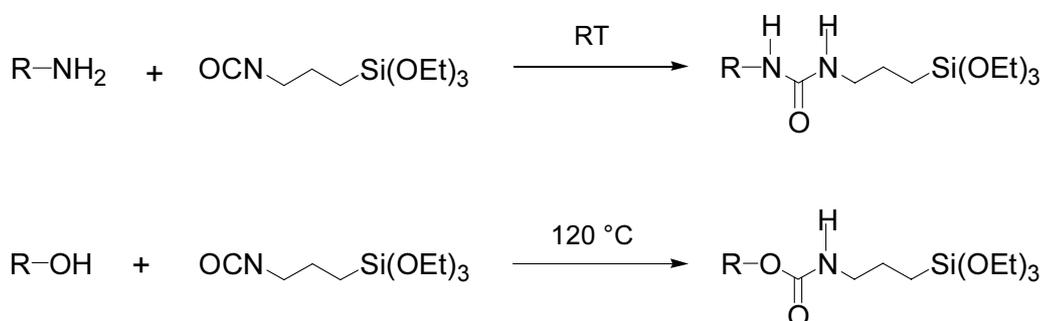
Eine literaturbekannte Methode hierfür ist die Reaktion eines mittels Base aktivierten α,ω -Hydroxyolefins mit einer Nitro-Gruppe⁴⁴. Die Kupplung läuft nach Abstraktion des Hydroxylprotons als S_N -Reaktion am Aromaten ab (Schema 3).



Schema 3: Kupplung einer Nitrofunktion mit einem α,ω -Hydroxyolefin (hier $n = 3$).

Für diese Reaktion wurden drei verschiedene Edukte eingesetzt, so z.B. die Ausgangsverbindung **1a** für die in Schema 1 beschriebene Ligandensynthese. Auch das Zwischenprodukt **2a** und der fertige Ligand **3a** wurden verwendet. Leider war diese Reaktion in keinem der drei Fälle bezüglich Ausbeute oder einheitlichem Verlauf zufriedenstellend, so dass diese Art der Anbindung nicht weiter verfolgt wurde.

Aus der Polymerchemie kennt man Isocyanat-derivatisierte Alkoxysilane als potente Reagentien für Kupplungsreaktionen mit Aminen oder auch Alkoholen (Schema 4).



Schema 4: Kupplung einer Amino-/Alkoholgruppe mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat.

Bei der Umsetzung eines Isocyanats mit einem Amin kommt es unter Freisetzung großer Mengen an Wärme zur Bildung eines N-substituierten Harnstoffderivats, die Reaktion mit einem Alkohol verläuft stark endotherm und führt zu einem Urethan⁴⁵. Beiden Reaktionsprodukten gemein ist eine sehr stabile Form der Verknüpfung, außerdem kann als angenehme Folgeerscheinung der Grad der Umsetzung der hinsichtlich der Produkte einheitlich verlaufenden Reaktion mit Hilfe von NMR- sowie Infrarot-Spektroskopie verfolgt werden. Die Kupplung wurde an der Aminogruppe des Ligandenedukts 3,5-Dimethylanilin (**1b**) unter Bildung von (N-3,5-Dimethylphenyl)(N'-propyltriethoxysilyl)harnstoff (**16b**) durchgeführt.

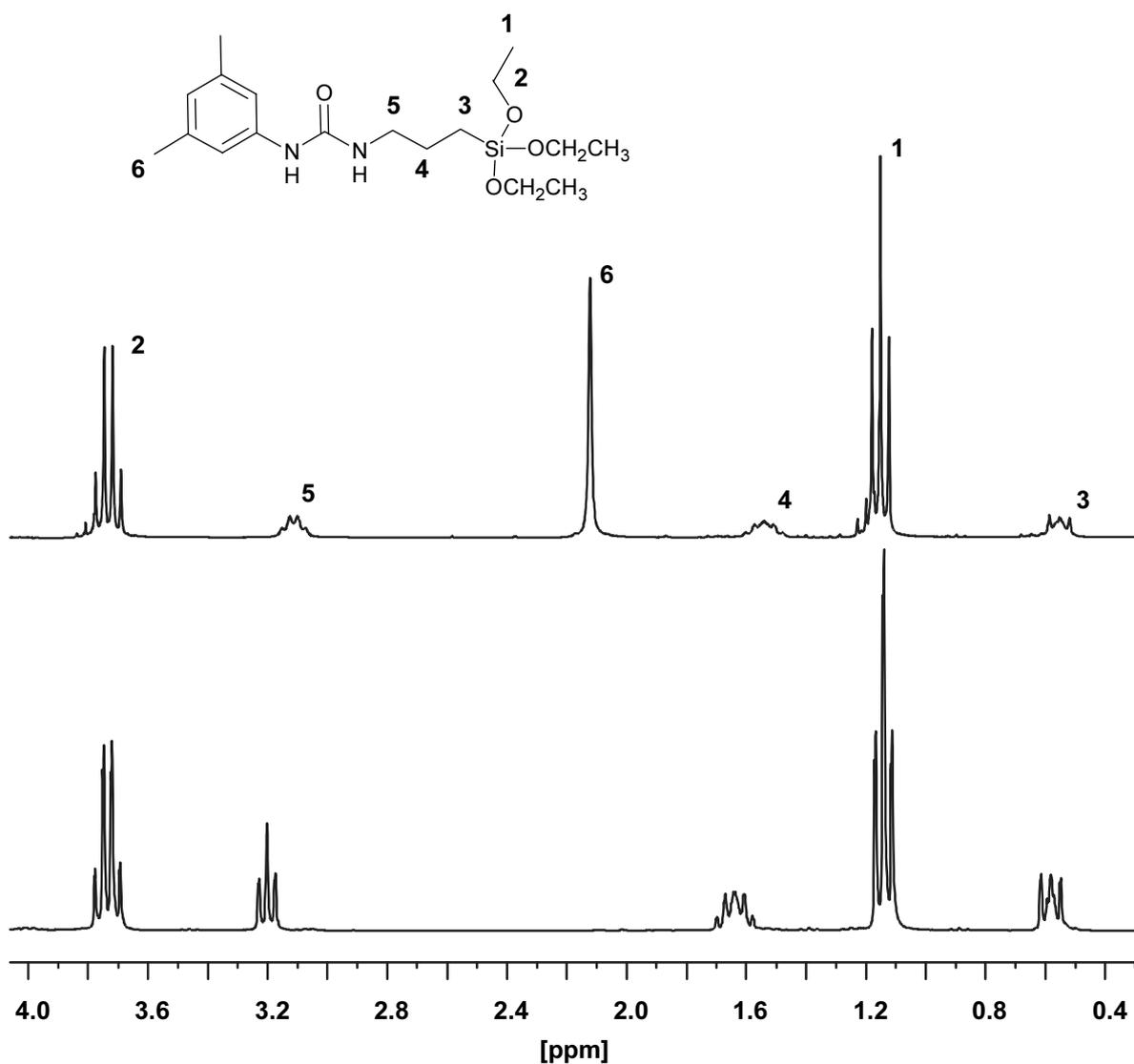


Abb. 6: Ausschnitt aus ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃): Vergleich zwischen 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat (unten) und **16b** (oben).

Allgemein charakteristisch für derartige Kupplungen ist das Verschwinden der O=C=N-Valenzschwingung des Isocyanats bei 2270 cm^{-1} und das simultane Auftreten der typischen Amidbanden I und II (O=C-Valenzschwingung und N-H-Deformationsschwingung) des gebildeten Urethans bzw. Harnstoffderivats. Beim in stöchiometrischen Mengen verwendeten 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat kann man im ^1H -NMR-Spektrum in Lösung (Abb. 6) das typische Pattern einer Propylsilylgruppierung erkennen. Die Resonanzen der Ethoxyprotonen erscheinen mit dem korrekten Integrationsverhältnis an den üblichen Stellen und zeigen somit an, dass eine vorzeitige Hydrolyse bzw. Kondensation bei den herrschenden – nicht basischen – Reaktionsbedingungen nicht stattgefunden hat.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16b** kann mit guter Intensität das charakteristische Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms bei tiefem Feld beobachtet werden.

3.6 Experimentelle Probleme bei der Einführung hydrolysierbarer Endgruppen

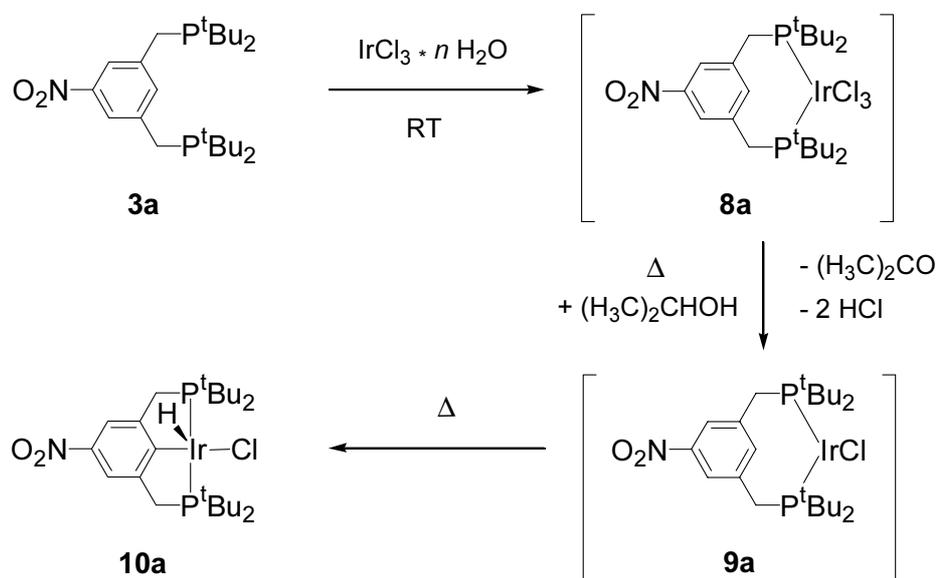
Wie bereits angedeutet, ist auch die Einführung von Endgruppen, die einem Sol-Gel-Prozess unterworfen werden können, in der Praxis mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Kupplung einer Nitro-Gruppe mit 5-Hexen-1-ol analog Schema 3 wurde an der Ausgangsverbindung **1a**, nach der Bromierung an Molekül **2a**, sowie auch am Liganden **3a** durchgeführt. In keinem Fall konnten befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Es gelang nicht, eine Aminofunktion in das aromatische Grundgerüst einzuführen und den Liganden **7b** darzustellen. Dennoch wurden mit dem Edukt **4b** Kupplungsversuche gemäß Schema 4 durchgeführt, um die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode auf derart substituierte aromatische Aminsysteeme zu überprüfen. Die Kupplungen wurden in verschiedenen Lösemitteln wie Diethylether oder DMF bei Raumtemperatur durchgeführt und verliefen jeweils quantitativ. Dieselbe Umsetzung mit einem Alkohol gelingt erst bei deutlich höheren Temperaturen, weshalb das zu kuppelnde Reagenz über einen längeren Zeitraum thermostabil sein muss.

3.7 Ergebnisse der Komplexsynthesen

3.7.1 Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)phosphinomethyl-4-nitrophenyl]iridium(III) (**10a**)⁴⁶

Erste Versuche zur Synthese des Komplexes durch Reaktion mit Di- μ -chloro-bis(cyclooctadien)diiridium(I) in Toluol führten nicht zum Erfolg. Deshalb wurde ein anderer, für unsubstituierte PCP-Pincerkomplexe literaturbekannter, Syntheseweg⁴ eingeschlagen. Die Darstellung des Komplexes gelingt durch die Umsetzung des entsprechend funktionalisierten Liganden **3a** mit Iridium(III)chlorid-Hydrat (Schema 5).



Schema 5: Umsetzung von **3a** mit Iridium(III)chlorid-Hydrat (Zwischenstufen¹¹).

Hierbei wird zuerst einige Stunden bei Raumtemperatur in einem Lösemittelgemisch aus Isopropanol und Wasser (Volumenverhältnis 7:1) gerührt. Dabei kommt es zu einer Präkoordination des Iridiumchlorids an die beiden Phosphoratome (**8a**). Im nächsten Reaktionsschritt wird das Iridiumatom unter Abspaltung von HCl und Bildung von Aceton reduziert, wobei sich vermutlich Struktur **9a** ausbildet. Anschließend erfolgt die Insertion des Metalls in die C-H-Bindung des aromatischen Ringgerüsts. Diese Stufe (**10a**) ist NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert und es konnte ein Einkristall erhalten werden, anhand dessen die Struktur im Festkörper bestimmt

wurde. Es handelt sich hierbei um eine Struktur, bei der das Metallzentrum leicht verzerrt quadratisch-planar von den drei Zähnen des Liganden und einem Chloratom umgeben ist, während der Hydridligand die apikale Position einer quadratischen Pyramide besetzt (Abb. 7).

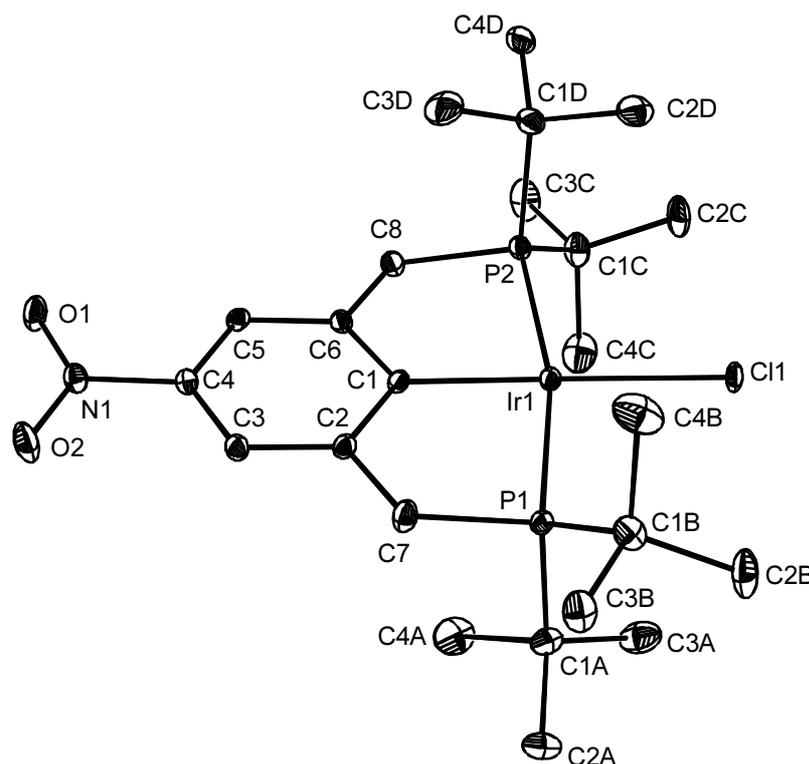


Abb. 7: ORTEP-Darstellung des Iridium-PCP-Komplexes **10a**.

Bei der Verbindung handelt es sich um einen dunkelroten Feststoff, der bei 230 °C unter Zersetzung schmilzt. Sie ist in unpolaren Solventien wie z.B. Benzen oder Toluol gut, in polarerer Lösemitteln wie Chloroform mäßig löslich. In einer Argonatmosphäre kann auch in Lösung über einen längeren Zeitraum keine Zersetzung festgestellt werden. In festem Zustand ist sie kurze Zeit luftstabil, in Lösung hingegen tritt in Gegenwart von Luftsauerstoff relativ schnell eine Oxidation der Substanz ein.

Die durch DFT-Berechnungen ermittelten Strukturdaten sind in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Einkristall-Röntgenbeugung. Um den Rechenaufwand zu beschränken, wurden bei den verwendeten Dichtefunktional-Hybridansätzen B3LYP/LACVAP*⁴⁷ (I) bzw. B3LYP/SDD⁴⁸ (II) die t-Butylgruppen durch Wasser-

stoffatome ersetzt. Es ist zu erwarten, dass dies keinen wesentlichen Einfluss auf die berechneten geometrischen Parameter hat. Die wichtigsten experimentellen und theoretischen geometrischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Ausgesuchte experimentelle (Kristallstruktur) und berechnete (DFT) geometrische Parameter [\AA bzw. $^\circ$] von Komplex **10a** (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 7).

	Röntgen- beugung	B3LYP/LACVP* (I)	B3LYP/SDD (II)
Ir1–C1	2.027(3)	2.032	2.035
Ir1–P2	2.3101(12)	2.305	2.253
Ir1–P1	2.3151(12)	2.304	2.353
Ir1–Cl1	2.4381(10)	2.409	2.457
P2–C8	1.830(4)	1.854	1.892
P1–C7	1.875(6)	1.857	1.895
$\angle\text{C1Ir1Cl1}$	179.2(9)	138.7	152.0
$\angle\text{C1Ir1P1}$	83.4(3)	83.3	84.0
$\angle\text{C1Ir1P2}$	83.4(3)	83.1	83.7
$\delta(\text{Ir1P1C7C2})$		-23	-22
$\delta(\text{Ir1P2C8C6})$		-24	-22

Die Struktur, die mit Methode **I** erhalten wurde, ist in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen Geometrie. Die Bindungsabstände, die vom Ansatz **II** vorhergesagt werden, sind durchweg zu lang, wohingegen die experimentellen Bindungswinkel sehr gut reproduziert werden. Der einzige markante Unterschied zur Kristallstruktur ergibt sich bei beiden Rechenverfahren für den C1Ir1Cl1-Winkel: die berechneten Werte weichen um 41° (Methode **I**) bzw. 28° (Methode **II**) vom linearen Winkel ab, der im Experiment beobachtet wird. Diese große Differenz kann u.a. dadurch erklärt werden, dass das Chloratom in der Gasphase mit einer sehr großen Amplitude um seine Gleichgewichtslage schwingt, d.h. der effektive C1Ir1Cl1-Winkel ist nahezu linear. Dies wird auch anhand der berechneten Auslenkungen für die

entsprechende Normalschwingung deutlich. Die in der Tabelle angegebenen Diederwinkel δ zeigen, dass die beiden Phosphoratome in entgegengesetzter Richtung aus der durch den Benzenring definierten Ebene herausragen. Die Kohlenstoffatome der Methylenebrücken befinden sich dagegen auf derselben Seite des Rings. Im Gegensatz hierzu findet man bei der Festkörperstruktur, dass sich die Brückenatome jeweils auf der gegenüberliegenden Seite der Ebene bezüglich ihrer benachbarten Phosphoratome befinden. Dieses Verhalten kann auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein.

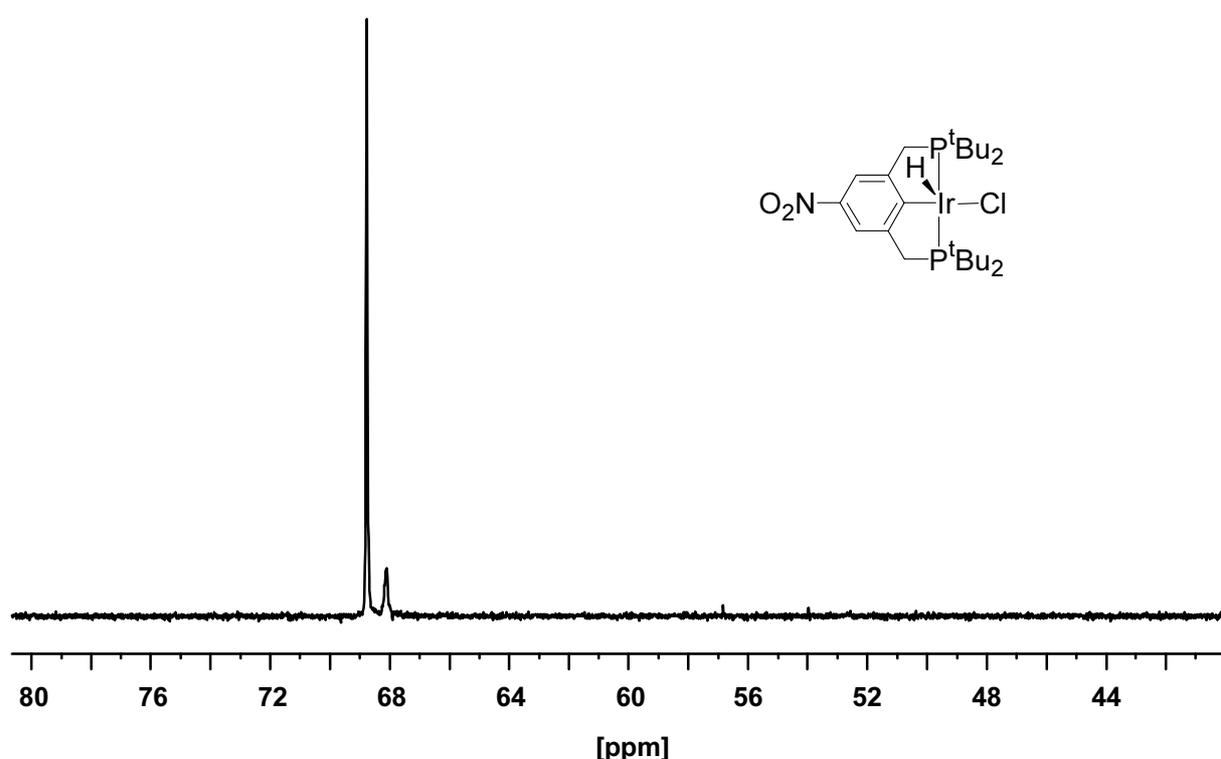


Abb. 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10a**.

In Lösung aufgenommene ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 8) sind konsistent mit der durch Kristallstrukturuntersuchungen erhaltenen Festkörperstruktur des Moleküls. Die *t*-Butylgruppen sind inäquivalent, was zur Einführung prochiraler Zentren an den Phosphoratomen führt. In den NMR-Spektren beobachtet man zwei Signalsätze mit einem Integralverhältnis von 85:15, was auf zwei Isomere hindeutet. Eine Serie von ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70 °C aufgenommen wurden, zeigt, dass

dieses Verhältnis nicht temperaturabhängig ist. Somit kann ausgeschlossen werden, dass Rotamere für die beiden Signale verantwortlich sind. Ob es sich bei den beobachteten zwei Isomeren um Diastereomere oder chemische Isomere handelt, kann anhand der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei entschieden werden. Sicher ist jedoch, dass beide Verbindungen eine sehr ähnliche Struktur besitzen müssen, da sonst die magnetische Äquivalenz der Phosphoratome aufgehoben würde.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 8) tauchen zwei Singulets bei 68.8 und 68.1 ppm auf. Messungen mit selektiver Entkopplung der Methyl- und Methylenprotonen führen zur Ausbildung von Dublettstrukturen beider Signale. Diese resultieren aus einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung des einzelnen Hydridatoms von **10a** mit den Phosphoratomen. Die Kopplungskonstanten für die beiden Isomere liegen mit 12.3 und 11.5 Hz in der erwarteten Größenordnung.

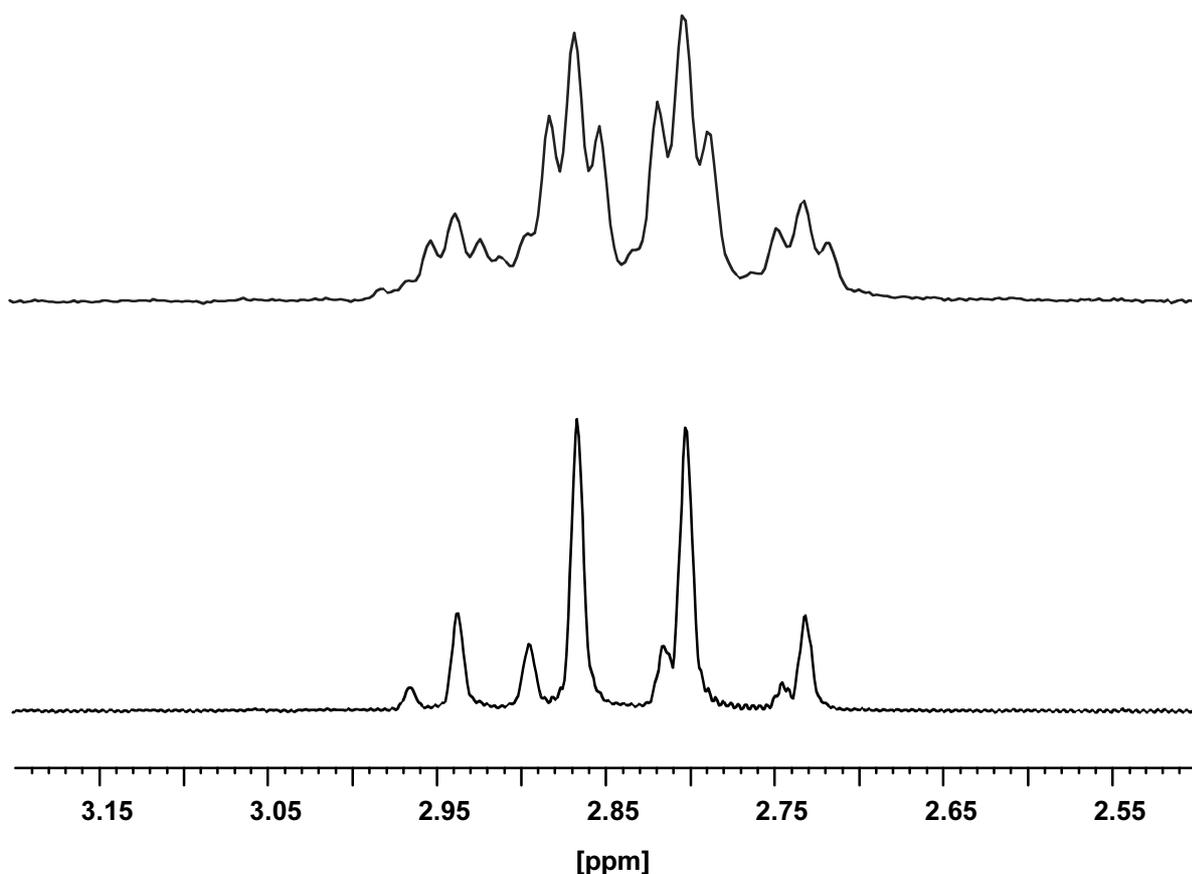


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrenausschnitte der Methylenprotonen: breitbandentkoppelt (oben) und selektiv entkoppelt (unten) (nicht maßstabsgetreu bezüglich der Integrale).

Dazu passend zeigt das Protonen-NMR-Spektrum zwei Resonanzen im Hydridbereich bei -41.86 und -42.91 ppm, welche durch die magnetisch äquivalenten Phosphoratome jeweils zu Triplets aufgespalten sind. Die Kopplungskonstanten sind identisch mit den entsprechenden Werten im Phosphorspektrum.

Die Wechselwirkungen der NMR-aktiven Kerne in Komplex **10a** führen zu Multipllett-Mustern, die ihre Verknüpfung untereinander innerhalb des Moleküls widerspiegeln. So findet man für die diastereotopen Methylengruppen im ^1H -NMR-Spektrum ein $[\text{ABX}]_2$ -Pattern (Abb. 9), welches ebenso mit dem P-IrHCl-P-Fragment in Einklang ist wie die zwei $[\text{A}_9\text{X}]_2$ -Pattern der t-Butylgruppen. Um eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen Resonanzen gewährleisten zu können, wurden verschiedene selektive NMR-Entkopplungsexperimente durchgeführt.

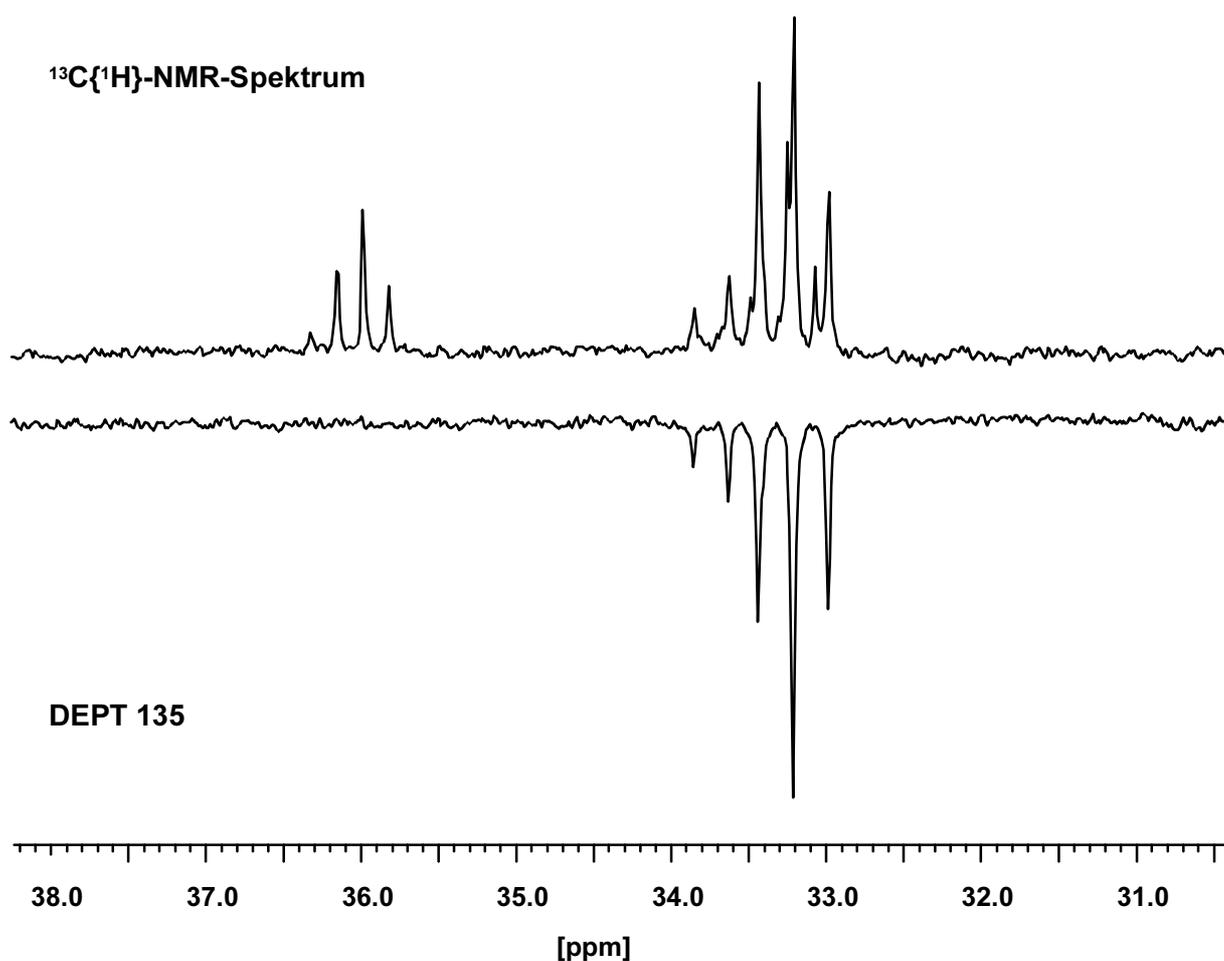


Abb. 10: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrenausschnitt der Methylen-C- (Hochfeldsignale) und quartären C-Atome (Tiefeldsignale) der t-Butylgruppen im Vergleich zum DEPT 135-Experiment.

Die entsprechenden Muster für die CH₂- und t-Butylgruppen werden auch in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (Abb. 10) gefunden. Bedingt durch die geringe natürliche Häufigkeit des ¹³C-Atoms kommt es allerdings zu einer Änderung in [A₃XX']- bzw. [AXX']-Pattern für die Methyl- bzw. die quartären Kohlenstoffe der t-Butylgruppen.

An Komplex **10a** wurden auch erste cyclovoltammetrische Messungen mit einer Platin-Elektrode durchgeführt. Das Potential wurde gegen eine Ag/Ag⁺-Doppelreferenzelektrode gemessen. Dabei zeigte sich ein relativ kompliziertes redoxchemisches Verhalten des Komplexes in Dichlormethan. Nachstehend (Abb. 11) ist das erhaltene Cyclovoltammogramm einer Übersichtsmessung gezeigt, wenn man ausgehend vom Ruhepotential zuerst zu positiverem Potential geht.

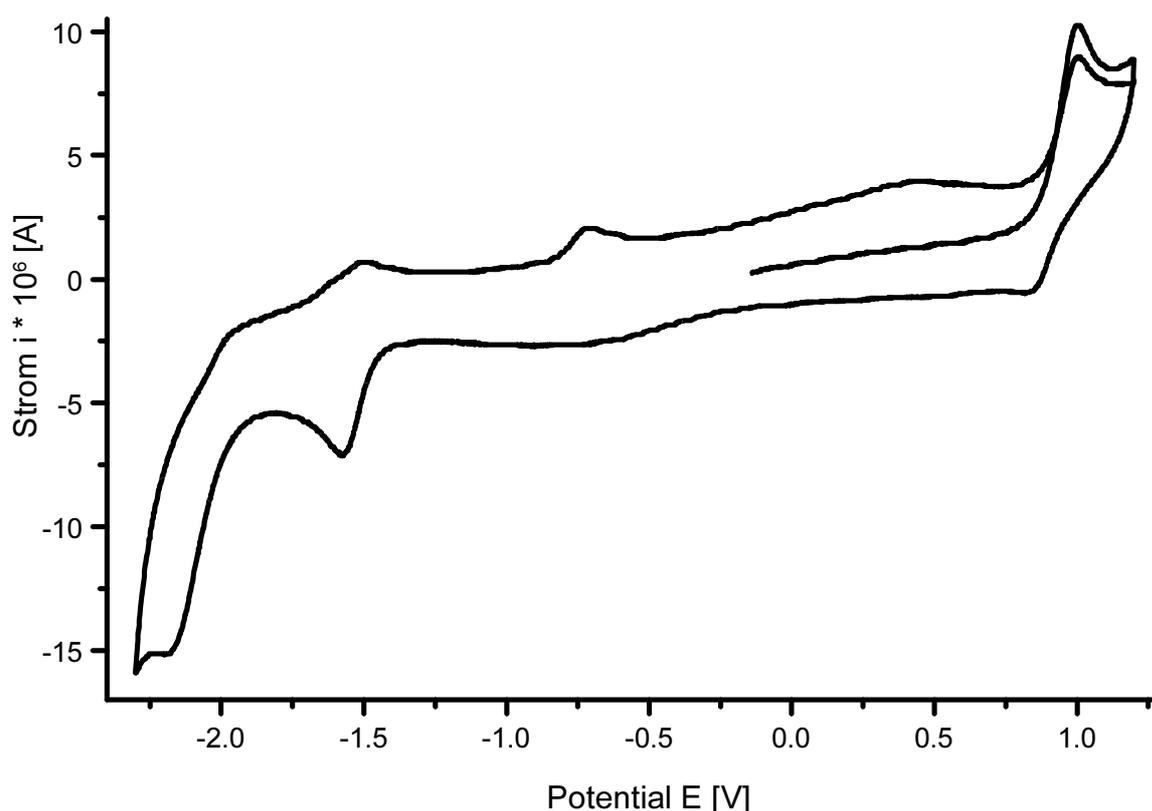


Abb. 11: Cyclovoltammogramm von **10a** (Start in oxidative Richtung, keine Grundstromkorrektur, $c = 1.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $v = 200$ mV/s).

Die Kurve zeigt eine Oxidation bei einem Potential von etwa 1 V, wobei nicht klar ist, wie viele Elektronen bei diesem Oxidationsprozess übertragen werden. Nach

dem Umschaltpunkt erkennt man ein schwaches Reduktionssignal. Aufgrund des geringen Peakstroms wird eine Folgereaktion angenommen. Im weiteren Verlauf erkennt man zwei ausgeprägte Reduktionspeaks, von denen der bei niedrigerem Potential bei etwa -2.1 V keinen Rückpeak zeigt. Auch hier findet vermutlich eine Folgereaktion statt. Für die Reduktion bei etwa -1.6 V wird ein zugehöriger Oxidationspeak erhalten.

Durch Änderung der Richtung, in der das CV aufgenommen wurde (Abb. 12) konnte nachgewiesen werden, dass Komplex **10a** unabhängig von einer vorangehenden Oxidation bei einem Potential von etwa -1.6 V reduziert werden kann.

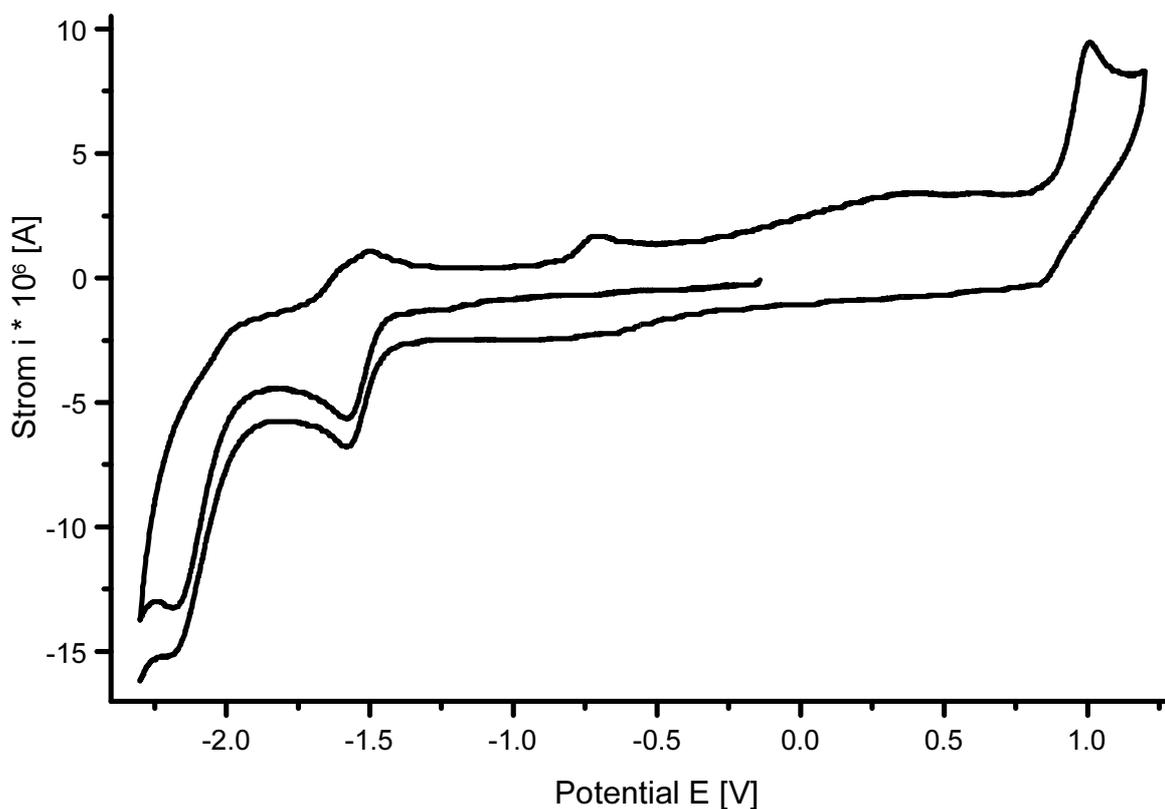


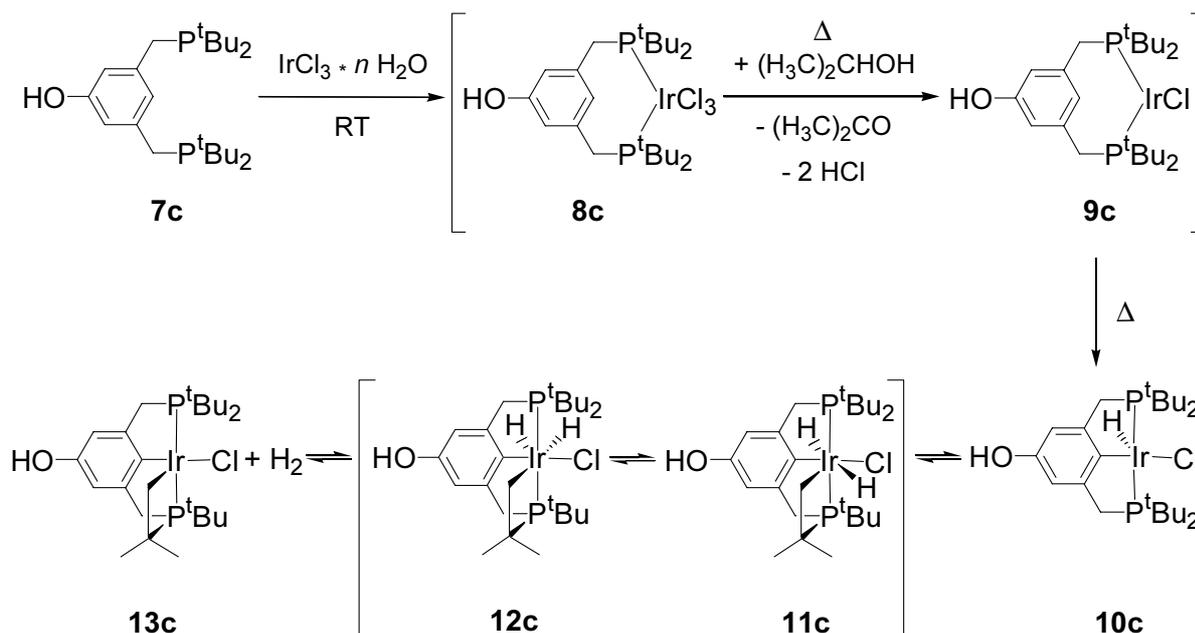
Abb. 12: Cyclovoltammogramm von **10a** (Start in reduktive Richtung, keine Grundstromkorrektur, $c = 1.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $v = 200$ mV/s).

Dies zeigen auch weitere CV-Experimente, bei denen das Potential nicht positiver als 200 mV gewählt wurde, so dass es gar nicht erst zu einer Oxidation der Verbindung **10a** kam. Mit der Zeit tritt eine Zersetzung des Komplexes auf, allerdings lässt

sich anhand der wenigen durchgeführten Messungen nicht sagen, worauf diese zurückzuführen ist. Denkbar sind sowohl elektrochemische Zersetzungsprozesse als auch Reaktionen mit dem Lösungsmittel bzw. darin enthaltenen Verunreinigungen.

3.7.2 Hydridochloro[2,6-di(di-*t*-butyl)phosphinomethyl-4-hydroxyphenyl]iridium(III) (**10c**)

Aufgrund zu unterschiedlicher Löslichkeiten führte eine Reaktion des Liganden **7c** mit Di- μ -chlorotetrakis(cycloocten)diiridium(I) nicht zur Bildung eines einheitlichen Produkts. Deshalb erfolgt die Darstellung dieses PCP-Pincerkomplexes analog der Nitro-Verbindung durch die Umsetzung des entsprechend funktionalisierten Liganden mit Iridium(III)chlorid-Hydrat.



Schema 6: Vorschlag¹¹ für den Reaktionsverlauf der Umsetzung von **7c** mit Iridium(III)-chlorid-Hydrat.

Die ersten Reaktionsschritte verlaufen wie in Schema 6 gezeigt analog der Darstellung des Nitro-funktionalisierten Komplexes **10a** und wurden bei diesem bereits diskutiert. Unterschiede tauchen allerdings beim gebildeten Hydridochloro-PCP-Komplex **10c** auf. Diese Stufe ist NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert und

in Lösung in einem dicht verschlossenen Gefäß unter einer Argonatmosphäre längere Zeit stabil. Befindet sich die Lösung allerdings in einem Gefäß, aus dem langsam Gase bzw. Lösemitteldämpfe austreten können, wie z.B. in einem nur mit Kunststoffkappe verschlossenen NMR-Probenröhrchen, so stabilisiert sich der Komplex wie im nächsten Reaktionsschritt gezeigt. Das System erfährt eine intramolekulare oxidative Addition einer C-H-Bindung einer Methylgruppe der t-Butylgruppen, wobei es nicht gelang, die Zwischenstufe **11c** mit Iridium(V)⁴⁹⁻⁵¹ als Zentralatom spektroskopisch nachzuweisen. Anschließend kommt es zu einer Umlagerung der Liganden derart, dass zwei Wasserstoffatome *cis* zueinander stehen (**12c**). Für eine derartige *trans-/cis*-Isomerisierung von Dihydrido-PCP-Pincerkomplexen gibt es sowohl experimentelle Nachweise⁵², als auch theoretische Untersuchungen⁵³. Durch Abspaltung von H₂ wird wieder ein stabiler Komplex mit Iridium in der Oxidationsstufe +III gebildet. Setzt man diesen Komplex **13c** in Lösung bei Raumtemperatur einer H₂-Atmosphäre von etwa 1 bar aus und rührt einige Stunden, so kommt es wieder zu einer vollständig verlaufenden Umwandlung in den entsprechenden Hydridochloroiridium-PCP-Komplex **10c**.

Die folgende Serie von ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (Abb. 13) zeigt anhand ausgewählter Momentaufnahmen den zeitlichen Verlauf der Umwandlung vom Hydridochloroiridium-PCP- zum Alkylchloroiridium-Komplex bei Raumtemperatur. Entsprechende Versuche haben gezeigt, dass diese Umwandlung nicht durch eine drastische Erhöhung oder Absenkung der Temperatur erreicht werden kann.

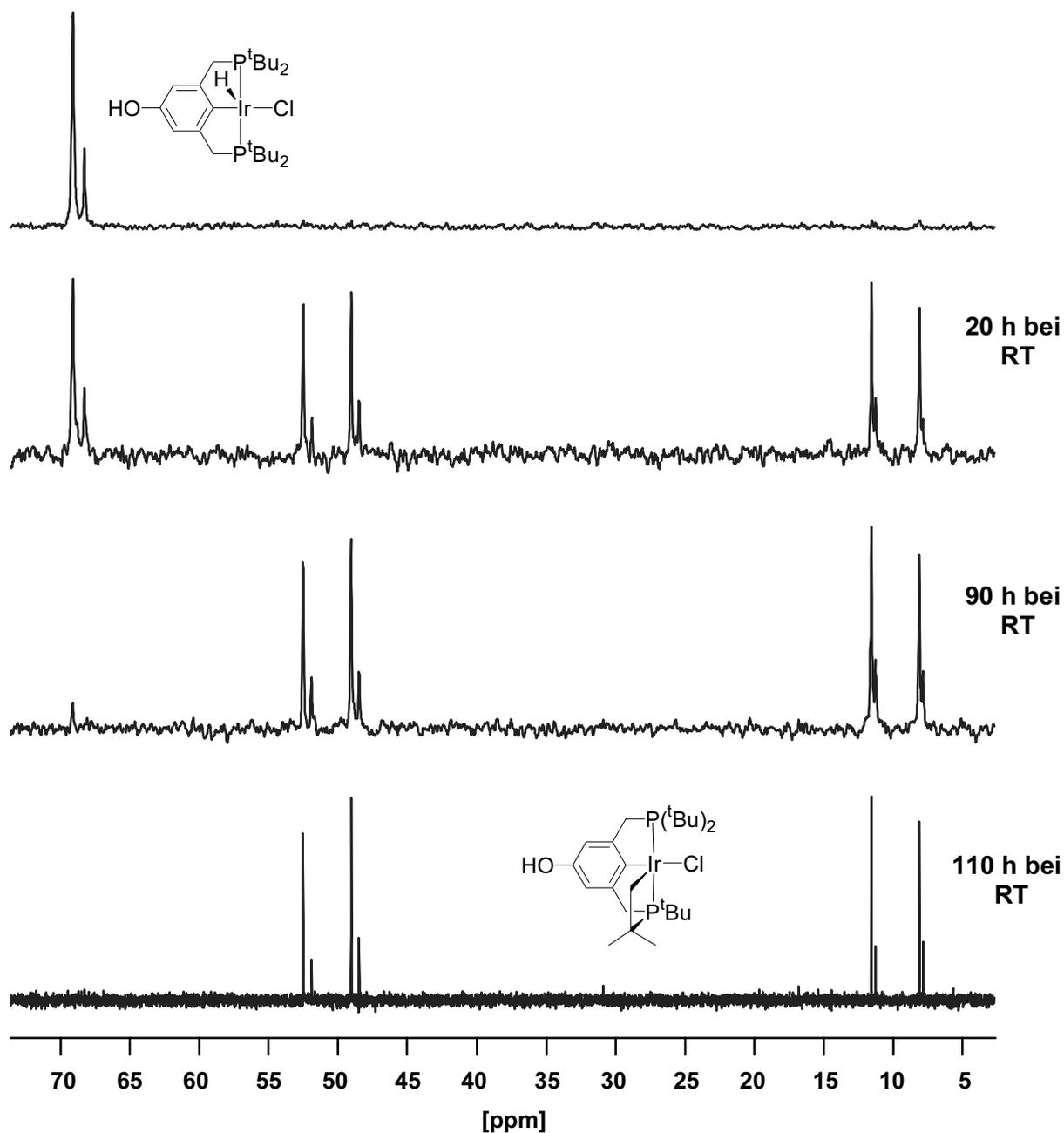
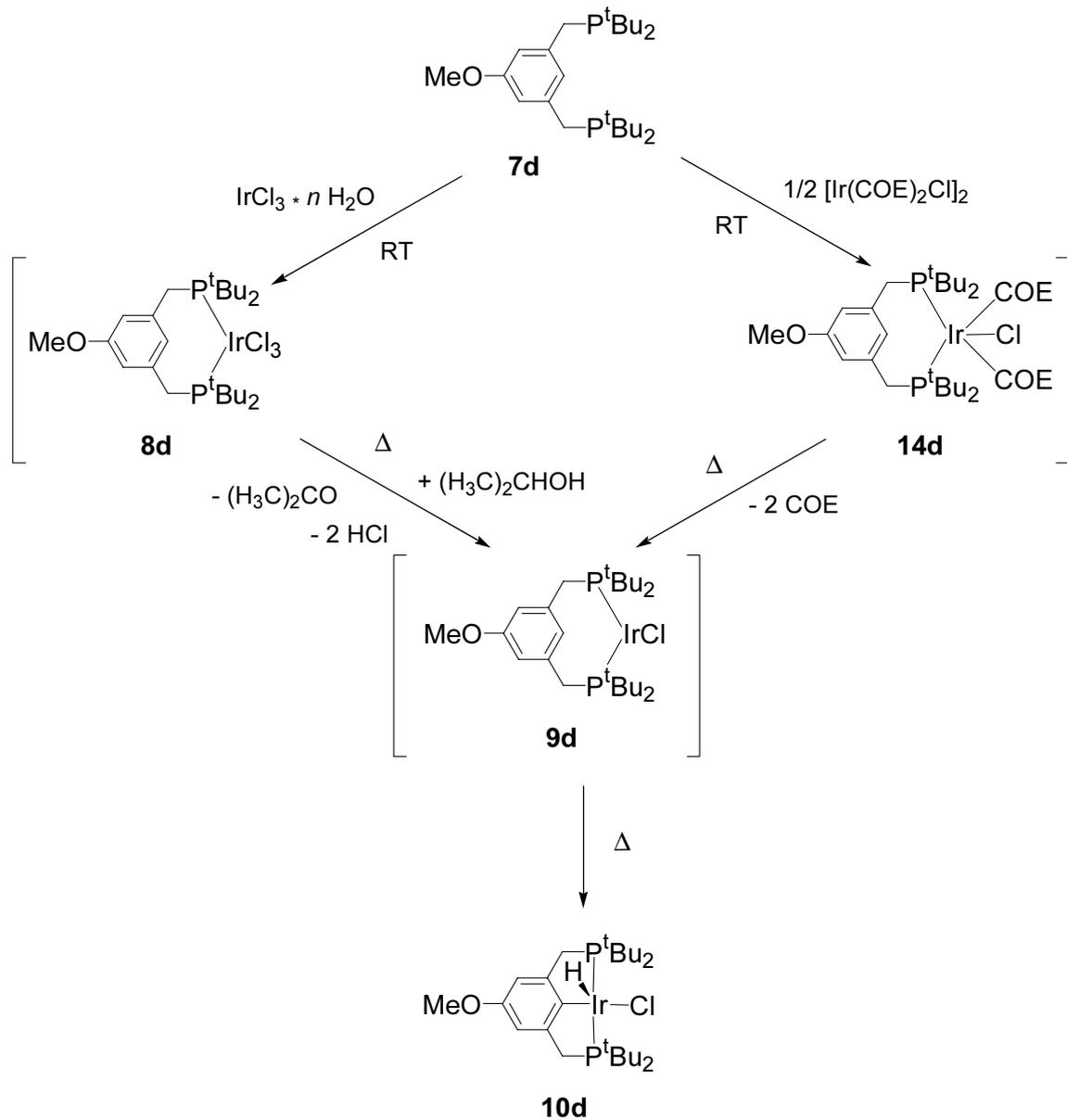


Abb. 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umwandlung von **10c** in **13c** unter Verlust von Wasserstoff.

3.7.3 Hydrido-chloro[2,6-di(di-*t*-butyl)phosphinomethyl-4-methoxyphenyl]-iridium(III) (**10d**)^{54,55}

Der Methoxy-funktionalisierte Hydrido-chloroiridium-PCP-Komplex lässt sich über zwei verschiedene Reaktionswege darstellen (Schema 7). Analog zum Nitro- und Hydroxy-funktionalisierten System erweist sich die Umsetzung des entsprechend funktionalisierten Liganden mit Iridium(III)chlorid-Hydrat als erfolgreich. Zudem

gelingt die Synthese auch durch Reaktion des Liganden mit Di- μ -chlorotetra-
kis(cycloocten)diiridium(I) in Toluol.



Schema 7: Umsetzung von **7d** zum Hydrido-chloroiridium-PCP-Komplex **10d**.

3.7.4 Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der PCP-Pincerkomplexe **10a**, **10c** und **10d**

Die am Rückgrat unterschiedlich funktionalisierten Hydridochloroiridium-PCP-Pincerkomplexe zeigen in ihren NMR-Spektren auffallende Ähnlichkeiten, aber auch einige charakteristische Unterschiede. Eine Auswahl NMR-spektroskopischer Daten ist in Tabelle 2 für die Komplexe mit Nitro- (**10a**), Hydroxy- (**10c**) und Methoxy-Funktionalisierung (**10d**) aufgeführt.

Tab. 2: Gegenüberstellung einiger NMR-spektroskopischer Daten (jeweils nur das häufigere Isomer berücksichtigt) [ppm].

Kern / Zuordnung	10a (X = NO ₂)	10c (X = OH)	10d (X = OCH ₃)
³¹ P{ ¹ H}-NMR	68.8	69.3	68.9
¹ H-NMR			
IrH	-43.86 (² J _{PH} = 12.27 Hz)	-43.29 (² J _{PH} = 12.68 Hz)	-43.18 (² J _{PH} = 12.78 Hz)
CH ₃	1.23	1.23	1.14
CH ₃	1.27	1.28	1.19
CH ₂	2.80	2.96	2.91
CH ₂	2.81	3.00	2.96
CH	7.92	6.52	6.60
¹³ C{ ¹ H}-NMR			
CH ₃	27.4	29.5	29.2
CH ₃	28.0	30.1	29.9
CCH ₃	33.2	35.0	34.7
CCH ₃	36.0	37.8	-
CH ₂	33.1	35.9	35.9
CH	115.8	110.0	107.8
CX	144.5	133.8	135.1
Clr	150.9 (² J _{PC} = 8.54 Hz)	152.7 (² J _{PC} = 8.42 Hz)	152.1 (² J _{PC} = 8.40 Hz)
CCH ₂	152.5	154.6	157.3

Die Werte für die chemische Verschiebung der Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. In den ^1H -NMR-Spektren findet man erwartungsgemäß große Unterschiede für δ bei Protonen, die den unterschiedlichen funktionellen Gruppen benachbart sind. So beträgt die Differenz für die Ringprotonen zwischen **10a** und **10c** bzw. **10d** immerhin etwa 1.3 ppm. Man erkennt deutlich, dass die Nitrogruppe mit ihrem $-M$ -Effekt Elektronendichte aus dem aromatischen Ringsystem abzieht. Der Hydroxy-Substituent besitzt einen $-I$ -Effekt, während die Methoxygruppe über einen induktiven Effekt Elektronendichte an das Ringsystem abgibt. Die Daten für die chemische Verschiebung der Hydridsignale unterscheiden sich nur geringfügig. Sie liegen bei allen drei Komplexen stark im Hochfeldbereich. Auch hinsichtlich der skalaren Kopplungskonstanten der Hydridliganden zu den metallkoordinierenden Phosphoratomen sind sich die Verbindungen relativ ähnlich. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich große Unterschiede ebenfalls nur für die Kohlenstoffatome direkt an den funktionellen Gruppen feststellen.

3.7.5 Alkylchloro{2-($\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$)-6-[($\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}$) $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$]-4-nitrophenyl}-iridium(III) (**13a**)

Die in Schema 6 für den Hydroxy-funktionalisierten Hydridochloroiridium-PCP-Komplex **10c** dargestellte Umwandlung unter intramolekularer C-H-Aktivierung ist ungewöhnlich. In der Literatur gibt es Beispiele, bei denen diese Spezies als Reaktionsnebenprodukte auftreten¹⁵. Allerdings wurden im vorliegenden Fall weder Reagentien zugesetzt, noch wurde der Komplex hohen Temperaturen ausgesetzt. Deshalb war es von Interesse, ob dieses Verhalten nur auf den Effekt des Hydroxysubstituenten im Ligandrückgrat zurückzuführen ist, oder ob auch andere Substituenten zu einem analogen Ergebnis führen. Zur Klärung dieser Frage wurden auch an Komplex **10a** über einen Zeitraum von mehreren Wochen immer wieder NMR-Messungen in einem nicht abgedichteten Probenröhrchen durchgeführt. Hierbei konnte keine Umwandlung zum Alkylchloro-PCP-Komplex beobachtet werden. Nach einem Zeitraum von etwa 9 Monaten wurde die inzwischen eingetrocknete Probe in frischem Deuterobenzol gelöst und erneut vermessen. Dabei zeigte sich, dass auch Komplex **10a** zu ei-

ner intramolekularen C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur befähigt ist. Allerdings geschieht diese Umwandlung wesentlich langsamer als bei Komplex **10c**. Dies ist möglicherweise auch der Grund, warum in der Literatur bei anders substituierten Hydridochloroiridium-PCP-Komplexen kein Hinweis auf einen derartigen Prozess zu finden ist.

Abbildung 14 zeigt ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach erfolgter oxidativer Addition einer C-H-Bindung einer Methylgruppe der t-Butylgruppen an Komplex **10a**.

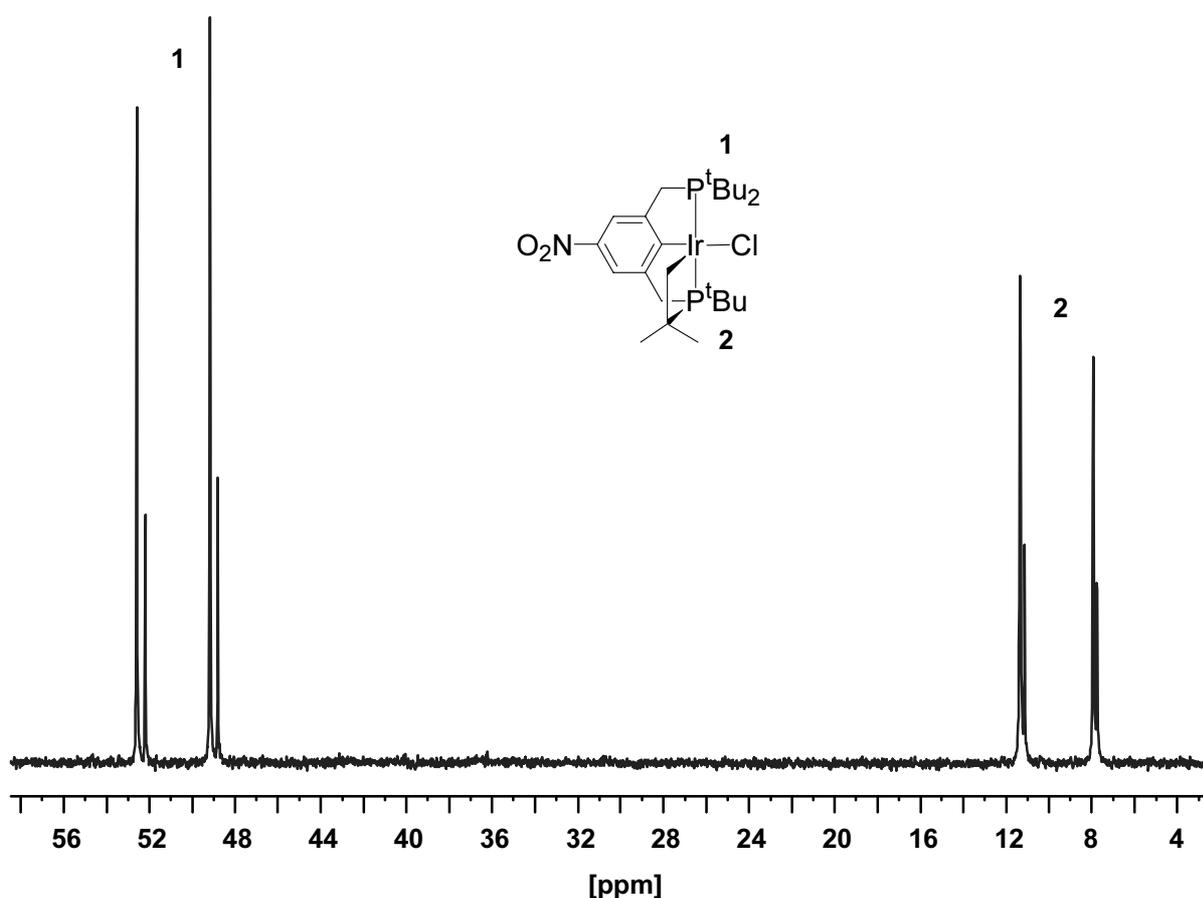


Abb. 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Umwandlung von **10a** in **13a** unter Verlust von Wasserstoff.

Man erkennt, dass auch von Komplex **13a** zwei Isomere vorliegen. Das Integrationsverhältnis liegt bei ungefähr 4:1.

3.7.6 Alkylchloro{2-(CH₂P^tBu₂)-6-[(CH₂P(^tBu)C(CH₃)₂CH₂)]-4-hydroxyphenyl}iridium(III) (**13c**)

Eine Darstellung dieses Komplexes in präparativem Maßstab gelingt nicht. Bei der in Schema 6 aufgeführten Synthese entsteht **13c** höchstens in Spuren. Wie in Abbildung 13 gezeigt, kommt es in einem nicht gasdicht verschlossenen NMR-Probenröhrchen bei Raumtemperatur mit der Zeit zu einer vollständigen Umwandlung. Versuche mit einem größeren Ansatz in einem Schlenkgefäß führen zu einem Produktgemisch, in dem auch Zersetzungsprodukte von Komplex **10c** zu finden sind. Dies deutet darauf hin, dass es für die beschriebene Umwandlung nicht genügt, dass Wasserstoff aus dem Gefäß entweichen kann. Die genauen Reaktionsbedingungen konnten jedoch nicht eruiert werden. Auch im NMR-Probenröhrchen kommt es nach längerem Stehenlassen zu einer Zersetzung von Komplex **13c** in nicht näher identifizierbare Verbindungen. Dieser Zersetzungsprozess setzt auch bei strengem Ausschluss von Luftsauerstoff ein.

3.7.7 Alkylchloro{2-(CH₂P^tBu₂)-6-[(CH₂P(^tBu)C(CH₃)₂CH₂)]-4-methoxyphenyl}iridium(III) (**13d**)

Dieser Komplex wurde von MSc. H. Mohammad⁵⁶ (Arbeitsgruppe Mayer) isoliert. Außerdem konnten Einkristallröntgenaufnahmen angefertigt werden, die im Festkörper die aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung abgeleitete Molekülstruktur bestätigen.

3.7.8 Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten der Alkylchloroiridium-Komplexe **13a**, **13c** und **13d**

Tabelle 3 zeigt ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Komplexe mit Nitro- (**13a**), Hydroxy- (**13c**) und Methoxy-Funktionalisierung (**13d**⁵⁶).

Tab. 3: Gegenüberstellung einiger NMR-spektroskopischer Daten (jeweils nur das häufigere Isomer berücksichtigt) [ppm].

Kern / Zuordnung	13a (X = NO ₂)	13c (X = OH)	13d (X = OCH ₃)
³¹P{¹H}-NMR			
P ^t Bu ₂	50.9 (² J _{PP} = 346.1 Hz)	50.8 (² J _{PP} = 350.8 Hz)	50.8 (² J _{PP} = 351.1 Hz)
P ^t Bu	9.6 (² J _{PP} = 346.1 Hz)	9.8 (² J _{PP} = 350.8 Hz)	9.8 (² J _{PP} = 351.1 Hz)
¹H-NMR			
C(CH ₃) ₂	0.54 (³ J _{PH} = 12.87 Hz)	0.71 (³ J _{PH} = 12.79 Hz)	0.72 (³ J _{PH} = 12.79 Hz)
C(CH ₃) ₃	1.00 (³ J _{PH} = 12.87 Hz)	1.10 (³ J _{PH} = 13.48 Hz)	1.11 (³ J _{PH} = 12.79 Hz)
C(CH ₃) ₃	1.07 (³ J _{PH} = 13.34 Hz)	1.15 (³ J _{PH} = 13.02 Hz)	1.27 (³ J _{PH} = 12.79 Hz)
C(CH ₃) ₃	1.26 (³ J _{PH} = 13.97 Hz)	1.33 (³ J _{PH} = 12.56 Hz)	1.35 (³ J _{PH} = 13.71 Hz)
IrCH _a H _b	1.72	2.19	2.19
IrCH _a H _b	3.40	3.56	3.55
CH	7.94	6.67	6.88
CH	7.96	6.72	6.94
¹³C{¹H}-NMR			
H ₂ Clr	-4.0	-	-6.7
CP	40.8	-	35.2
(H ₃ C) ₂ CP	59.4	-	55.1
Clr	166.9	-	158.0

Die Ergebnisse der Lösungs-NMR-Experimente stimmen mit der aus einer Kristallstrukturanalyse von **13d** bekannten Struktur im Festkörper überein. Die oxidative Addition einer C-H-Bindung einer t-Butylgruppe an das Iridiumzentrum führt zur Ausbildung eines viergliedrigen Rings, wodurch im Molekül jegliche Symmetrie verloren geht. Dies spiegelt sich in den NMR-Spektren durch eine Erhöhung der Anzahl von Signalen wider. Die beiden Phosphoratome im Molekül sind magnetisch inäquivalent und unterscheiden sich deutlich (um etwa 40 ppm) in ihrer chemischen Verschiebung. Die Signale in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sind durch Wechselwirk-

ungen untereinander in Dubletts aufgespalten. Die hohen Werte für die skalaren Kopplungskonstanten sprechen eindeutig dafür, dass die Phosphoratome im Molekül *trans* zueinander stehen. In den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren werden als Bestätigung für die Abspaltung von Wasserstoff keine Hydridsignale mehr gefunden. Die Komplexe **13c** und **13d** zeigen allgemein relativ ähnliche chemische Verschiebungen, die Signale für Komplex **13a** liegen dagegen bis auf die Protonen direkt am aromatischen Ringsystem bei höherem Feld. Als charakteristische Signalsätze für die Alkylchloroiridium-Komplexe treten (z.B. für Komplex **13a** bei 1.72 und 3.40 ppm) Resonanzen (Abb. 15) für die diastereotopen Protonen der an das Metall koordinierten Methylengruppe auf. Durch Kopplungen untereinander und zu den magnetisch inäquivalenten Phosphoratomen sind diese Signale in Dubletts von Dubletts von Dubletts aufgespalten.

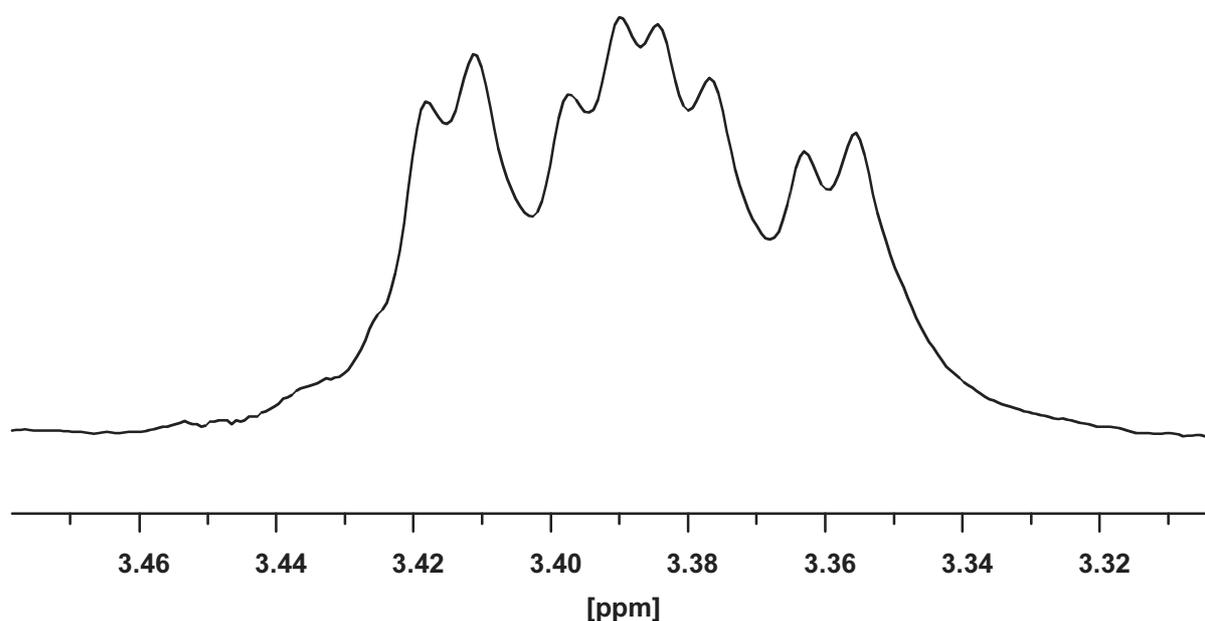


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrenausschnitt (CDCl_3) von **13a** (ein Proton der metallierten CH_2 -Gruppe).

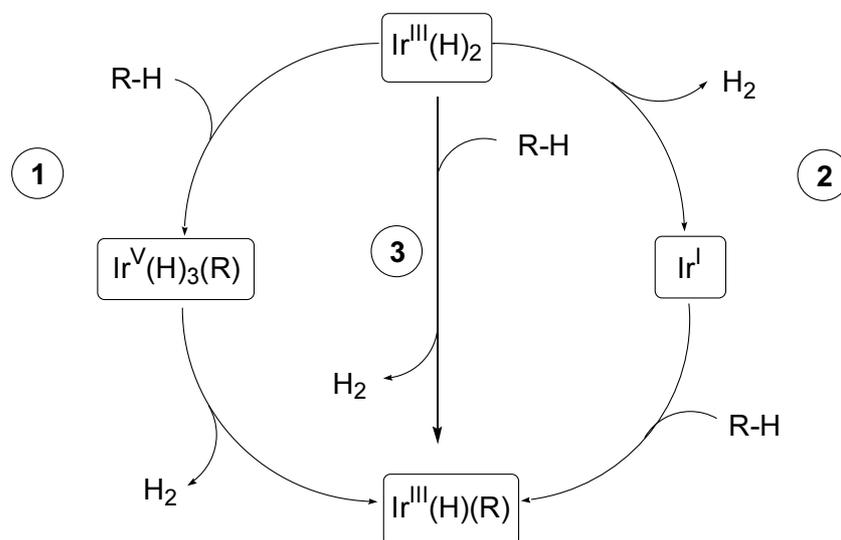
Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der erhaltenen Molekülstruktur für **13d**. Als auffallendste Änderung gegenüber den Hydrochloro-Pincerkomplexen erkennt man bei den Alkylchloro-Komplexen **13a** und

13d die Signale für die Methylenkohlenstoffatome direkt am Metall. Die entsprechenden Resonanzen sind bei negativem δ zu finden. Für Komplex **13c** konnten keine aussagekräftigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten werden, da sich die Verbindung schnell zersetzt. Für eine genaue Zuordnung der beiden Signalsätze für die Isomere wäre jedoch eine lange Spektrenakkumulation nötig. Verantwortlich für diese erhöhte Instabilität ist sicherlich die Hydroxyfunktion am Komplexrückgrat.

3.7.9 Mechanismusbetrachtung der Abspaltung von Wasserstoff bei den Komplexen **10a**, **10c** und **10d**

Wie bereits beschrieben, verliert der Hydroxy-funktionalisierte Hydridochloroiridium-PCP-Pincerkomplex **10c** unter geeigneten Bedingungen mit der Zeit Wasserstoff, nachdem er eine intramolekulare C-H-Aktivierung durchlaufen hat. Das selbe Verhalten zeigt auch der Methoxy-Komplex **10d** innerhalb weniger Tage. Der Nitro-Komplex **10a** wandelt sich ebenfalls in den stabilen Iridium(III)alkylchloro-PCP-Komplex um. Dieser Prozess verläuft allerdings in Lösung in einem Zeitraum von mehreren Monaten. Die C-H-Aktivierung an einer Iridium(III)-Spezies unter Ausbildung einer Iridium(V)-Stufe ist ungewöhnlich und wurde erst einmal experimentell beobachtet⁴⁹. In der Literatur^{53,57} findet man für entsprechende Vorgänge des Ligandenverlustes, allerdings ausgehend von einem Dihydridoiridium-PCP-Komplex, verschiedene Mechanismusvorschläge. Krogh-Jespersen *et al.* diskutieren für diesen Prozess einen sogenannten assoziativen sowie einen dissoziativen Mechanismus (Schema 8). Der dissoziative Weg (**2**) beginnt mit der reduktiven Eliminierung von H_2 , die zu einem 14-Elektronen Iridium-PCP-Komplex mit dreifacher Koordination am Zentralatom führt. Anschließend kommt es zur oxidativen Addition des Kohlenwasserstoffs unter Spaltung einer C-H-Bindung und damit zur Ausbildung eines 16-Elektronen-Iridium(III)alkylhydrido-Komplexes mit Koordinationszahl fünf. Bei einem assoziativen Reaktionsmechanismus (**1**) ist der erste Schritt die oxidative Addition eines Kohlenwasserstoffs durch den Dihydridoiridium-PCP-Komplex und damit die Ausbildung eines 7-fach koordinierten 18-Elektronen-Iridium(V)-

alkyltrihydrido-Komplexes, der unter H_2 -Abspaltung in einen 5-fach koordinierten 16-Elektronen-Iridium(III)alkylhydrido-Komplex übergeht.



Schema 8: Aus DFT-Berechnungen bestimmte alternative Reaktionspfade (**1**: assoziativ, **2**: dissoziativ, **3**: Austausch)¹⁰.

Beide Reaktionswege führen beim in der Literatur untersuchten Katalyseprozess zur Bildung des Alkenprodukts bei Rückgewinnung des Dihydridoiridium-PCP-Komplexes.

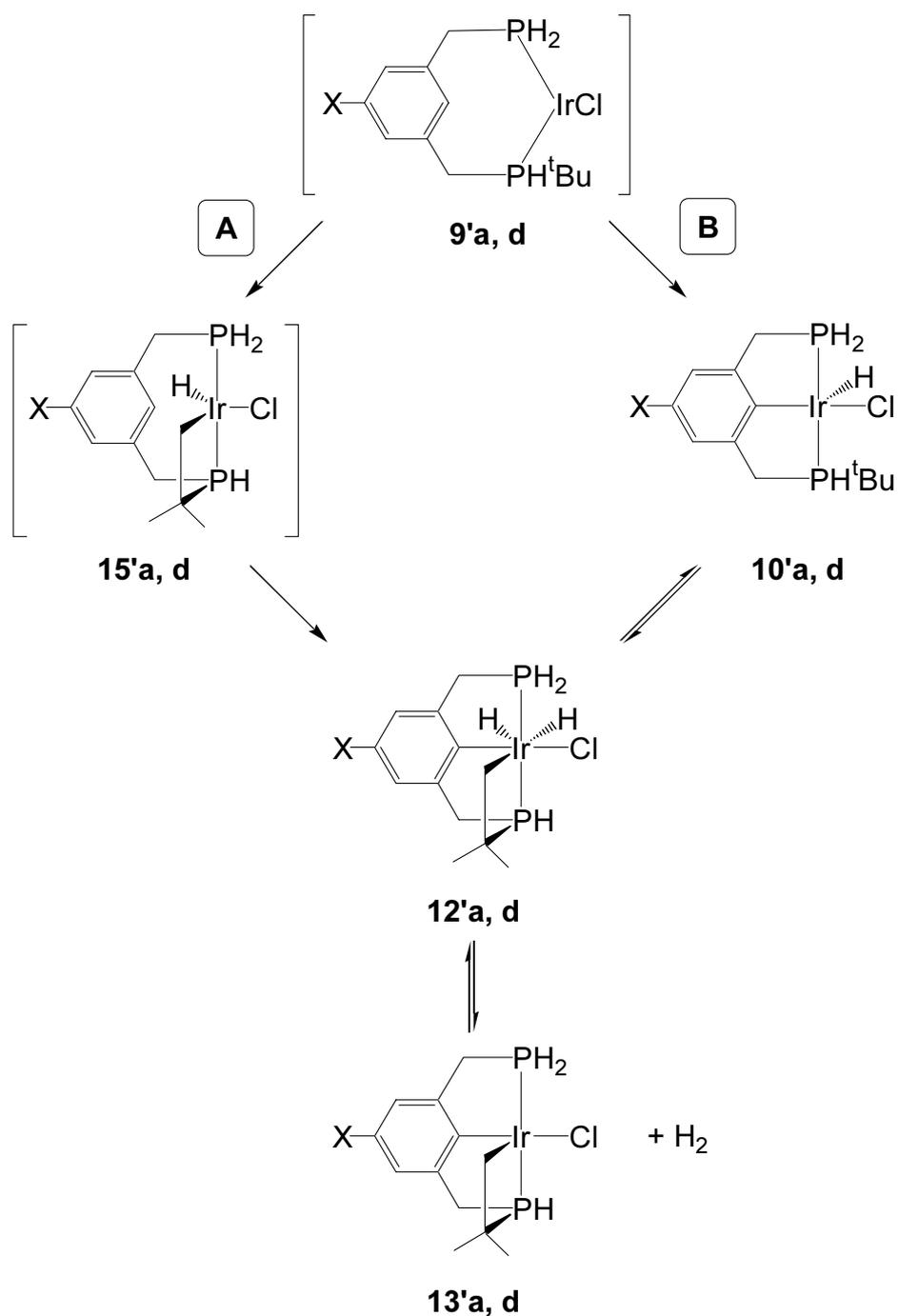
Versucht man diese Ergebnisse auf die oben angeführten Komplexe **10a**, **10c** und **10d** zu übertragen, so käme es beim dissoziativen Mechanismus zur Abspaltung von HCl . Dagegen spricht die hohe Stabilität einer $Ir-Cl$ -Bindung, deshalb erscheint der assoziative Verlauf des Prozesses, der letztlich zum Verlust von Wasserstoff führt, wahrscheinlich. Ausgehend vom funktionalisierten Hydridochloro-Metallkomplex mit 16-Elektronen und 5-facher Koordination am Zentralatom kommt es zur oxidativen Addition einer Methylgruppe der *t*-Butylsubstituenten an den Phosphanliganden (**11a**, **c** und **d**). Der entsprechende resultierende Iridium-Komplex mit 7-fach-Koordination stabilisiert sich nach Umlagerung eines Hydridliganden unter Wasserstoffeliminierung zum Iridium(III)alkylchloro-Komplex (**13a**, **c** und **d**). Setzt man diesen Komplex über einen gewissen Zeitraum bei Raumtemperatur einer H_2 -Atmosphäre aus, so kehrt

sich oben beschriebene Reaktion um und man erhält wieder den Iridium(III)-hydridochloro-PCP-Komplex zurück.

3.7.10 DFT-Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität

Für die Reaktionen der funktionalisierten PCP-Pincerliganden zu den Hydridochloroiridium-PCP-Komplexen **10a**, **10c** und **10d** bzw. zu den Alkylchloroiridium-Komplexen **13a**, **13c** und **13d** wurden verschiedene Zwischenstufen postuliert (Schemata 5, 6 und 7). Es gelang nicht, diese Zwischenstufen spektroskopisch nachzuweisen. Deshalb wurden DFT-Berechnungen⁵⁸ durchgeführt, um anhand relativer thermischer Stabilitäten Aussagen über die wahrscheinlichen Reaktionswege zu machen. Um den Rechenaufwand zu beschränken, wurden bei den verwendeten Dichtefunktional-Hybridansätzen B3LYP/SDD⁴⁸ bzw. B3LYP/LACVAP*⁴⁷ alle bis auf eine t-Butylgruppe durch Wasserstoffatome ersetzt. Es ist zu erwarten, dass dies keinen wesentlichen Einfluss auf die berechneten relativen Stabilitäten hat. Um die aus den Berechnungen erhaltenen Strukturdaten mit experimentell ermittelten Werten aus Einkristallröntgenstrukturanalysen vergleichen zu können, wurden nur die Nitro- und Methoxy-Gruppe als Substituenten am Ligandenrückgrat berücksichtigt (Schema 9). Als Vertreter der Hydridochloroiridium-PCP-Komplexe konnten vom Nitro-funktionalisierten **10a** Kristalle erhalten werden. Dasselbe gilt bei den Alkylchloroiridium-Komplexen für Verbindung **13d**. Die aus den DFT-Berechnungen erhaltenen geometrischen Parameter sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten aus den Röntgenstrukturuntersuchungen.

Die Ausbildung der Alkylchloro-Komplexe **13'a** und **13'd** kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Eine Möglichkeit führt über die Verbindungen **15'a** bzw. **15'd** und ist damit unabhängig von der Bildung der Hydridochloro-Spezies (Reaktionsweg **A**). Beim zweiten Reaktionsweg entstehen zuerst die Komplexe **10'a** bzw. **10'd**. Daraus werden im weiteren Reaktionsverlauf schließlich die Alkylchloro-Komplexe **13'a** bzw. **13'd** gebildet (Reaktionsweg **B**).



Schema 9: Aus DFT-Berechnungen bestimmte Reaktionspfade zur Darstellung der Komplexe **13'a** und **13'd** (X = NO₂, OCH₃).

Will man nun entscheiden, wie der wahrscheinlichere Reaktionsweg aussieht, so muss man Aussagen über die relativen thermischen Stabilitäten der Verbindungen **15'a, d** und **10'a, d** machen können. In den Tabellen 4 und 5 sind die Ergebnisse der

DFT-Berechnungen zusammengefasst. Als Energienullpunkt wurde jeweils die Energie der Hydridochloro-Komplexe **10'a** bzw. **10'd** gewählt.

Tab. 4: Relative thermodynamische Stabilitäten [kcal/mol] der in Schema 9 aufgeführten Strukturen (X = NO₂).

	B3LYP/SDD	B3LYP/LACVP*
10'a	0.0	0.0
12'a	+29.1	+30.1
13'a + H ₂	+34.9	+33.7
9'a	-	-
15'a	-	-

Tab. 5: Relative thermodynamische Stabilitäten [kcal/mol] der in Schema 9 aufgeführten Strukturen (X = OCH₃).

	B3LYP/SDD	B3LYP/LACVP*
10'd	0.0	0.0
12'd	+28.5	+30.1
13'd + H ₂	+34.6	+31.9
9'd	-	-
15'd	-	-

Die Berechnungen zeigen, dass die Moleküle **9'a, d** und **15'a, d** keine stabilen Strukturen sind. Während der Geometrieoptimierung konvergieren diese Verbindungen zu den Hydridochloro-Komplexen **10'a** und **10'd**. Man kann daraus schließen, dass ausgehend von den Verbindungen **9'a** und **9'd** zuerst eine Insertion des Iridiums in die C-H-Bindung am aromatischen Ringsystem erfolgt (Reaktionsweg **B**). Hierbei kommt es zur Bildung der Komplexe **10'a** und **10'd**. Eine intramolekulare oxidative Addition einer C-H-Bindung einer t-Butylgruppe am Metall gemäß Reaktionsweg **A**, die zu den Verbindungen **15'a** und **15'd** führen würde, findet nicht statt. Die entspre-

chenden Produkte wären nicht stabil. Ausgehend von den Hydridochloro-Komplexen **10'a** und **10'd** kann es durch eine intramolekulare C-H-Aktivierung zur Ausbildung der Strukturen **12'a** und **12'd** kommen, die jeweils um etwa 30 kcal/mol energiereicher sind. Durch Wasserstoffabspaltung werden dann die entsprechenden Alkylchloro-Komplexe gebildet. Je nach verwendetem Dichtefunktional-Hybridansatz liegen deren Energien noch einmal um etwa 6 kcal/mol (B3LYP/SDD) bzw. 2-3 kcal/mol (B3LYP/LACVAP*) höher. Trotz unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Komplexrückgrat kann man bei den Berechnungen nahezu gleiche theoretische Tendenzen in den relativen Stabilitäten der verschiedenen Strukturen erkennen. Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen sind in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen hinsichtlich der reversiblen Umwandlung über Gleichgewichtsreaktionen der Hydridochloroiridium-PCP-Komplexe **10a** und **10d** in die Alkylchloro-Komplexe **13a** und **13d** unter Wasserstoffabspaltung. In einem gasdicht abgeschlossenen System, aus dem der Wasserstoff nicht entweichen kann, werden die energieärmeren Komplexe **10a** bzw. **10d** gebildet. Die Energieunterschiede zu den Alkylchloro-Komplexen liegen in einer Größenordnung, die eine Umwandlung bei Raumtemperatur erlaubt.

3.7.11 Fazit der Komplexsynthesen

Die verschieden funktionalisierten Liganden **3a**, **7c** und **7d** können mit Iridium(III)chlorid-Hydrat bzw. Di- μ -chlorotetrakis(cycloocten)diiridium(I) zu den entsprechenden Hydridochloro-PCP-Pincerkomplexen umgesetzt werden. Sie sind in einem dicht verschlossenen Gefäß unter Schutzgas lange Zeit stabil. Der Hydroxyfunktionalisierte Komplex ist in Lösung im Gegensatz zu den Komplexen **10a** und **10d** höchst sauerstoffempfindlich. Alle drei Komplexe zeichnen sich wie die literaturbekannten unfunktionalisierten Verbindungen durch hohe thermische Stabilität aus.

Die Hydridochloroiridium(III)-PCP-Komplexe können sich bei Raumtemperatur unter Verlust von Wasserstoff in Alkylchloroiridium(III)-Komplexe umwandeln. Der Mechanismus für diesen Prozess ist noch nicht aufgeklärt. Sicher ist nur, dass der

Wasserstoff aus dem System entfernt werden muss, da die Umwandlung reversibel ist. Je nach funktioneller Gruppe dauert die Bildung der Alkylchloroiridium-Komplexe mehrere Stunden (**13d**), mehrere Tage (**13c**), oder sogar mehrere Monate (**13a**).

3.7.12 Versuche zur Anbindung von PCP-Pincerkomplexen

Bis vor kurzem wurde angenommen, dass für eine Dehydrierung von Alkanen Iridium(III)-PCP-Komplexe als Katalysatoren in einer Dihydrido-Spezies vorliegen müssen³². Deshalb wurden an **10a** Reduktionsversuche mit Natriumhydrid bzw. Lithiumtriethylborhydrid unter einer Wasserstoffatmosphäre unternommen. Da Kupplungsversuche über die Nitrofunktion erfolglos waren, wurde bei dieser Gelegenheit versucht, diese Gruppe simultan zur Aminogruppe zu reduzieren. Anschließend sollte eine Kupplung mit einem derivatisierten Isocyanat vorgenommen werden. Die Reduktion mit Natriumhydrid führte nicht zum Erfolg. Mittlerweile ist bekannt, dass hierbei bessere Ergebnisse erzielt werden können, wenn das Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad gestellt wird¹¹. Lithiumtriethylborhydrid als Reduktionsmittel führte nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zum Erfolg, allerdings konnte das gewünschte Produkt nicht rein isoliert werden. Bei ersten Kupplungsversuchen des Reaktionsgemischs mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat kam es zu Reaktionen mit dem Übergangsmetallzentrum des Dihydrido-Komplexes. Deshalb wurde beschlossen, einen μ -N₂-verbrückten Dimerkomplex darzustellen, indem die reaktiven Hydridliganden in einer mehrtägigen Reaktion bei erhöhter Temperatur vollständig durch molekularen Stickstoff ausgetauscht wurden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann man das Verschwinden der Signale für die beiden Hydride verfolgen. Allerdings ergibt diese Umsetzung ein Gemisch von Produkten, die nicht identifiziert bzw. isoliert werden konnten. Die Kupplung der entsprechenden Aminogruppen mit einem funktionalisierten Isocyanat gelang laut IR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Reagentien und Ausgangsverbindungen:

Nicht aufgeführte Chemikalien stammen aus der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Tübingen. Iridium(III)chlorid-hydrat (>53%), Sulfolan und Lithiumaluminiumhydrid wurden von der Fa. Merck-Schuchardt, Lithiumtriethylborhydrid (1 M Lösung in THF), 5-Hydroxyisophthalsäure (97%) und *cis*-Cycloocten (95%) von der Fa. Aldrich, 5-Nitroisophthalsäuredimethylester (>98%) von der Fa. ABCR, 3,5-Dimethylanilin, 5-Hexen-1-ol, 5-Nitro-*m*-xylen und BH_3/THF -Komplex (1M in THF) von der Fa. Acros Organics, und 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat von der Fa. Fluka bezogen.

Die folgenden Verbindungen wurden entsprechend oder analog den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert: Di-*t*-butylphosphan^{59,60}, 3,5-Di(bromomethyl)nitrobenzen⁶¹, 3,5-Di(di-*t*-butylphosphinomethyl)phenol³⁶, Di- μ -chlorotetrakis(cycloocten)diiridium(I)⁶².

3,5-Di(di-*t*-butylphosphinomethyl)methoxybenzen wurde freundlicherweise von MSc. H. Mohammad zur Verfügung gestellt.

Arbeitsmethodik:

Alle Arbeiten wurden mit den üblichen Schlenktechniken unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt, absolutierte Lösungsmittel unter Argon gelagert und vor Gebrauch jeweils frisch destilliert (Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluol: Natrium/Benzophenon; Dichlormethan: Calciumhydrid, Ameisensäuremethylester: Natriumsulfat; Aceton: Kaliumcarbonat).

Gase:

Alle Gase wurden von der Fa. Messer-Griessheim bezogen: Wasserstoff (Reinheit 5.0), Argon (Reinheit 4.8) und Stickstoff (Reinheit 4.6).

4.2 Geräte

Hochauflösungs-Lösungs-NMR-Spektroskopie: Bruker DRX 250, Messtemperatur 300 K. Messfrequenzen und Standards:

^1H -NMR: 250.13 MHz, Referenzierung gegen Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel bezogen auf TMS;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 101.26 MHz, Referenzierung gegen 85 %-ige H_3PO_4 in Aceton;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 62.90 MHz, Referenzierung gegen Signale der deuterierten Lösungsmittel bezogen auf TMS.

IR-Spektroskopie: Bruker FT-IR-Spektrometer, Modell IFS 48; Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer, Modell 1600.

Massenspektrometrie: EI- und FD-Spektren: Finnigan MAT TSQ 70; FAB-Spektren: Finnigan MAT 711A (modifiziert von der Fa. AMD).

Elementaranalyse: Vario EL der Fa. Elementar.

Diffraktometer: Siemens P4.

4.3 Synthesen

4.3.1 Synthese von 3,5-Di(di-t-butylphosphinomethyl)nitrobenzen (**3a**)⁴⁶

Di-t-butylphosphan (2.45 g, 16.75 mmol) wird zu einer Lösung von 2.3 g (7.45 mmol) 3,5-Di(bromomethyl)nitrobenzen in 30 mL Aceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird 45 min lang unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Man lässt die Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und trennt den Rückstand mittels einer Schutzgasfritte (Por. 3) ab, wäscht einmal mit 5 mL Aceton und trocknet am Vakuum. Ausbeute: 4.18 g (93 %) des entsprechenden Phosphoniumsalzes.

Eine Lösung von 3.57 g (42.48 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 8.8 mL entgastem Wasser wird zu einer Lösung von 4.18 g (6.95 mmol) des Phosphoniumsalzes in 17.5 mL entgastem Wasser gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wird die wässrige Phase fünfmal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Der Diethylether

wird von den vereinigten organischen Phasen abgezogen und der erhaltene gelbe Rückstand am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.98 g (97 %), Fp. 124 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.1 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, 18H, CH_3), 2.8 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 4H, CH_2), 7.6 (s, 1H, H_2CCCH), 7.9 (s, 2H, NCCH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 37.7 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 28.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.9$ Hz, CH_2), 29.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, CH_3), 32.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz, H_3CC), 121.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, NCCH), 137.0 (t, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, H_2CCCH), 144.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, H_2CC), 148.4 (s, NC). MS (FD): m/z : 439.1 [M^+]. *Anal.* ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{P}_2$: 439.55 C, 65.58; H, 9.85; N, 3.18. gef.: C, 65.19; H, 9.60; N, 3.24.

4.3.2 Synthese von (N-3,5-Dimethylphenyl)(N'-propyltriethoxysilyl)harnstoff (16b)

2 mL (16 mmol) 3,5-Dimethylanilin in 15 mL Diethylether werden zu einer Lösung von 4 mL (16 mmol) 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat in 15 mL Diethylether gegeben. Danach wird 24 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand vakuumgetrocknet. Man erhält ein farbloses, stark elektrostatisches, grobkörniges Pulver. Ausbeute: 5.6 g (95 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.40$ Hz, 2H, SiCH_2), 1.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.99$ Hz, 9H, OCH_2CH_3), 1.54 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 2.12 (s, 6H, CCH_3), 3.11 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 6.48$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.44$ Hz, 2H, NCH_2), 3.73 (qa, $^3J_{\text{HH}} = 7.01$ Hz, 6H, OCH_2), 6.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.26$ Hz, 1H, HNCH_2), 6.53 (s, 1H, CH_3CCH), 6.83 (s, 2H, NCCH), 7.82 (s, HNCO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 7.4 (s, SiC), 18.0 (s, OCH_2CH_3), 21.0 (s, CCH_3), 23.4 (s, SiCH_2CH_2), 42.5 (s, NCH_2), 58.1 (s, OCH_2), 117.4 (s, H_3CCCH), 124.1 (s, $\text{H}_3\text{CCCHCCH}_3$), 138.1 (s, H_3CC), 138.9 (s, NC), 156.7 (s, NCO). MS (EI): m/z : 368.2 [M^+]. IR (KBr, cm^{-1}): 3325 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2975, 2927, 2883 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1648 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1571 ($\delta_{\text{N-H}}$).

4.3.3 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-nitrophenyl]iridium(III) (10a)⁴⁶

1 g (2.28 mmol) **3a** und 0.43 g (1.19 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Lösemittelgemisch aus 10.5 mL entgastem Isopropanol und 1.5 mL entgastem Wasser suspendiert. Die Suspension wird 20 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag mittels Schutzgasfritte (Por. 3) abgetrennt, zweimal mit jeweils 3 mL Isopropanol gewaschen und vakuumgetrocknet. Ausbeute: 0.68 g (86 %, bezogen auf Iridium), Fp. 230 °C (Zersetz.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Isomer 1: δ -41.86 (t, $^2J_{\text{PH}} = 12.27$ Hz, 1H, IrH), 1.23 (m^a, N = 13.87 Hz, 18H, CH₃), 1.27 (m^a, N = 13.34 Hz, 18H, CH₃), 2.80 (m^b, $^2J_{\text{HH}} = 17.85$ Hz, N = 8.85 Hz, 2H, CH_aH_b), 2.89 (m^b, $^2J_{\text{HH}} = 17.85$ Hz, N = 7.47 Hz, 2H, CH_aH_b), 7.92 (s, 2H, CH); Isomer 2: -42.91 (t, $^2J_{\text{PH}} = 11.47$ Hz, 1H, IrH), 1.25 (m^a, N = 13.70 Hz, 18H, CH₃), 1.26 (m^a, N = 13.34 Hz, 18H, CH₃), 2.79 (m, $^2J_{\text{HH}} = 17.61$ Hz, 2H, CH_aH_b), 2.94 (m, $^2J_{\text{HH}} = 17.61$ Hz, 2H, CH_aH_b), 7.92 (s, 2H, CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 68.8 (s, Isomer 1); 68.1 (s, Isomer 2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Isomer 1: δ 27.4 (m^c, N = 4.72 Hz, CH₃), 28.0 (m^c, N = 4.71 Hz, CH₃), 33.1 (m^d, N = 28.46 Hz, CH₂), 33.2 (m^d, N = 22.76 Hz, CCH₃), 36.0 (m^d, N = 21.34 Hz, CCH₃), 115.8 (m^e, N = 16.17 Hz, CH), 144.5 (s, CNO₂), 150.9 (t, $^2J_{\text{PC}} = 8.54$ Hz, ClIr), 152.5 (m^c, N = 17.00 Hz, CCH₂); Isomer 2: δ 27.5 (m^c, N = 4.04 Hz, CH₃), 28.2 (m^c, N = 4.72 Hz, CH₃), 33.5 (m^d, N = 28.74 Hz, CH₂), 33.8 (m^d, N = 22.26 Hz, CCH₃), 36.3 (m^d, N = 21.24 Hz, CCH₃), 115.8 (m^e, N = 16.17 Hz, CH), 144.5 (s, CNO₂), 150.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 6.05$ Hz, ClIr), 152.5 (m^c, N = 17.00 Hz, CCH₂). MS (FD): m/z : 667.2 [M^+]. *Anal.* ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{ClIrNO}_2\text{P}_2$: 666.18, C, 43.20; H, 6.50; Cl, 5.31; N, 2.10. gef.: C, 42.85 H, 6.23 Cl, 5.82, N, 2.05.

4.3.4 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-hydroxyphenyl]iridium(III) (10c)

530 mg (1.29 mmol) **7c** und 466 mg (1.29 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Lösemittelgemisch aus 10.5 mL entgastem Isopropanol und 1.5 mL entgastem Wasser

suspendiert. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wird noch 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag mittels Schutzgasfritte (Por. 3) abgetrennt und zweimal mit jeweils 2 mL Isopropanol gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und vakuumgetrocknet. Ausbeute: 690 mg (84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): Isomer 1: δ -43.29 (t, $^2J_{\text{PH}} = 12.68$ Hz, 1H, IrH), 1.23 (m^{a} , N = 13.02 Hz, 18H, CH_3), 1.28 (m^{a} , N = 13.68 Hz, 18H, CH_3), 2.19 (s, 1H, OH), 2.96 (m^{b} , 2H, CH_aH_b), 3.00 (m^{b} , 2H, CH_aH_b), 6.52 (s, 2H, CH); Isomer 2: δ -44.27 (t, $^2J_{\text{PH}} = 12.68$ Hz, 1H, IrH), 1.22 (m^{a} , N = 12.0 Hz, 18H, CH_3), 1.27 (m^{a} , N = 12.0 Hz, 18H, CH_3), 2.0 (m, CH_2), 2.45 (s, 1H, OH), 6.91 (s, 2H, CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): δ 69.3 (s, Isomer 1), 68.3 (s, Isomer 2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Isomer 1: δ 29.5 (m^{c} , N = 4.4 Hz, CH_3), 30.1 (m^{c} , N = 4.4 Hz, CH_3), 35.0 (m^{d} , N = 22.2 Hz, CCH_3), 35.9 (m^{d} , N = 28.0 Hz, CH_2), 37.8 (m^{d} , N = 20.0 Hz, CCH_3), 110.0 (m^{e} , N = 15.8 Hz, CH), 133.8 (s, HOC), 152.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 8.42$ Hz, IrC), 154.6 (m^{e} , N = 3.4 Hz, CCH_2); Isomer 2: δ 29.7 (m^{c} , N = 4.0 Hz, CH_3), 30.5 (m^{c} , N = 3.7 Hz, CH_3), 34.7 (m, CCH_3), 35.7 (m, CH_2), 109.8 (m, CH), 133.6 (s, HOC), 152.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 8.34$ Hz, IrC), 154.3 (m, CCH_2).

4.3.5 Synthese von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butylphosphinomethyl)-4-methoxyphenyl]iridium(III) (10d)

98 mg (0.23 mmol) **7d** und 111 mg (0.115 mmol) $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ werden in 8 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wird noch 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag mittels Schutzgasfritte (Por. 3) abgetrennt und zweimal mit jeweils 2 mL Toluol gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und vakuumgetrocknet. Ausbeute: 124 mg (82 %). $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): δ -43.18 (t, $^2J_{\text{PH}} = 12.78$ Hz, 1H, IrH), 1.14 (m^{a} , N = 13.24 Hz, 18H, CH_3), 1.19 (m^{a} , N = 11.42 Hz, 18H, CH_3), 2.91 (m, 2H, CH_aH_b), 2.96 (m, 2H, CH_aH_b), 3.48 (s, 3H, H_3CO), 6.60 (s, 2H, CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): δ 68.9 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): δ 29.2 (m^{c} , N = 5.0 Hz, CH_3), 29.9 (m^{c} ,

N = 4.4 Hz, CH₃), 34.7 (m^d, N = 22.2 Hz, CCH₃), 35.9 (m^d, N = 28.3 Hz, CH₂), 54.6 (s, OCH₃), 107.8 (m^e, N = 16.2 Hz, CH), 135.1 (s, H₃COC), 152.1 (t, ²J_{PC} = 8.4 Hz, Clr), 157.3 (m^e, N = 3.2 Hz, CCH₂).

4.3.6 Alkylchloro{2-(CH₂P^tBu₂)-6-[(CH₂P(^tBu)C(CH₃)₂CH₂)]-4-nitrophenyl}-iridium(III) (13a)

¹H-NMR (C₆D₆): Isomer 1: δ 0.54 (d, ³J_{PH} = 12.87 Hz, 6H, C(CH₃)₂), 1.00 (d, ³J_{PH} = 12.87 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.07 (d, ³J_{PH} = 13.34 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (d, ³J_{PH} = 13.97 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.72 (ddd, ³J_{PH} = 10.20 Hz, ²J_{HH} = 5.20 Hz, ³J_{PH} = 2.04 Hz, 1H, IrCH_aH_b), 2.77 (dd, ²J_{PH} = 14.99 Hz, ⁴J_{PH} = 8.56 Hz, 4H, CH₂P), 3.40 (ddd, ³J_{PH} = 8.59 Hz, ²J_{HH} = 5.20 Hz, ³J_{PH} = 1.84 Hz, 1H, IrCH_aH_b), 7.94 (d, ⁴J_{HH} = 3.34 Hz, 1H, CH), 7.96 (d, ⁴J_{HH} = 3.34 Hz, 1H, CH); Isomer 2: δ 0.50 (d, ³J_{PH} = 12.72 Hz, 6H, C(CH₃)₂), 0.99 (d, ³J_{PH} = 12.87 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.13 (d, ³J_{PH} = 13.50 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.30 (d, ³J_{PH} = 13.81 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.59 (m, IrCH_aH_b), 2.81 (dd, ²J_{PH} = 6.99 Hz, ⁴J_{PH} = 4.63 Hz, 4H, CH₂P), 3.44 (m, 1H, IrCH_aH_b), 7.47 (s, 1H, CH), 7.52 (s, 1H, CH). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 1: δ 9.6 (d, ²J_{PP} = 346.1 Hz, 1P, P^tBu), 50.9 (d, ²J_{PP} = 346.1 Hz, 1P, P^tBu₂); Isomer 2: δ 9.4 (d, ²J_{PP} = 342.4 Hz, 1P, P^tBu), 50.5 (d, ²J_{PP} = 342.4 Hz, 1P, P^tBu₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆)^f: δ -4.0 (dd, ²J_{PC} = 24.4 Hz, ²J_{PC} = 2.2 Hz, H₂Clr), 27.0 (m, H₃CCPC(CH₃)₂), 28.7 (dd, ²J_{PC} = ⁴J_{PC} = 1.5 Hz, H₃CC), 28.9 (m, H₃CC), 30.0 (dd, ¹J_{PC} = 3.5 Hz, ³J_{PC} = 1.2 Hz, (H₃C)₃C), 30.4 (dd, ¹J_{PC} = 3.2 Hz, ³J_{PC} = 1.5 Hz, (H₃C)₃C), 33.3 (s, H₂CP), 33.7 (d, ¹J_{PC} = 2.7 Hz, H₂CP), 40.8 (dd, ¹J_{PC} = 16.8 Hz, ³J_{PC} = 3.0 Hz, CP), 59.4 (dd, ¹J_{PC} = 20.7 Hz, ³J_{PC} = 2.2 Hz, (H₃C)₂CP), 116.3 (d, ³J_{PC} = 16.4 Hz, CH), 116.7 (d, ³J_{PC} = 16.4 Hz, CH), 144.9 (s, CNO₂), 150.0 (dd, ²J_{PC} = 10.8 Hz, ³J_{PC} = 4.0 Hz, CCH₂P), 153.2 (dd, ²J_{PC} = 14.2 Hz, ³J_{PC} = 4.9 Hz, CCH₂P), 166.9 (s, Clr). MS (FAB, 3-NBA): *m/z*: 666.2 [M⁺].

4.3.7 Alkylchloro{2-(CH₂P^tBu₂)-6-[(CH₂P(^tBu)C(CH₃)₂CH₂)]-4-hydroxy-phenyl}iridium(III) (13c)^g

¹H-NMR (C₆D₆)^f: δ 0.71 (d, ³J_{PH} = 12.79 Hz, 6H, C(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J_{PH} = 13.48 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (d, ³J_{PH} = 13.02 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (d, ³J_{PH} = 12.56 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.82 (s, 1H, OH), 2.19 (ddd, ³J_{PH} = 10.20 Hz, ²J_{HH} = 5.10 Hz, ³J_{PH} = 2.04 Hz, 1H, IrCH_aH_b), 3.04 (dd, ²J_{PH} = 13.71 Hz, ⁴J_{PH} = 9.14 Hz, 4H, CH₂P), 3.56 (ddd, ³J_{PH} = 8.74 Hz, ²J_{HH} = 4.97 Hz, ³J_{PH} = 1.88 Hz, 1H, IrCH_aH_b), 6.67 (s, 1H, CH), 6.72 (s, 1H, CH). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): Isomer 1: δ 9.8 (d, ²J_{PP} = 350.8 Hz, 1P, P^tBu), 50.8 (d, ²J_{PP} = 350.8 Hz, 1P, P^tBu₂); Isomer 2: δ 9.5 (d, ²J_{PP} = 348.0 Hz, 1P, P^tBu), 50.2 (d, ²J_{PP} = 348.0 Hz, 1P, P^tBu₂).

^a m: [A₉X]₂-Pattern, N = | ³J_{PH} + ⁵J_{PH} |

^b m: [ABX]-Pattern, N = | ²J_{PH} + ⁴J_{PH} |

^c m: [AXX']-Pattern, N = | ²J_{PC} + ⁴J_{PC} |

^d m: [AXX']-Pattern, N = | ¹J_{PC} + ³J_{PC} |

^e m: [AXX']-Pattern, N = | ³J_{PC} + ⁵J_{PC} |

^f Die Signale von Isomer 2 liegen unter den Signalen für das Hauptisomer.

^g Die Verbindung zersetzte sich zu schnell, um aussagekräftige ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erhalten zu können.

5 Anhang

5.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse von Hydridochloro[2,6-di(di-t-butyl)phosphinomethyl-4-nitrophenyl]iridium(III) (10a)

Tab. 6: Kristall- und Messdaten von **10a**.

Summenformel	C ₂₄ H ₄₂ ClIrNO ₂ P ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	666.18
Farbe	dunkelrot
Abmessungen [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	13.0178(19)
b [Å]	14.330(5)
c [Å]	14.944(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	2787.6(12)
Z	4
Dichte d _{ber} [g·cm ⁻³]	1.587
F(000)	1332
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	5.020
2θ-Bereich [°]	2.07 – 27.53
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Extinktionskoeffizient	0.0017(1)
Absoluter Strukturparameter	0.207(6)
Zahl der gemessenen / unabhängigen Reflexe	25449 / 6413
Zahl der Reflexe, I ≥ 2σ(I)	6256
Verfeinerte Parameter	282
R ₁	0.0239
wR ₂	0.0633
Largest diff. peak and hole	1.385 und -1.103 e·Å ⁻³

Tab. 7: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	3792(1)	5262(1)	2101(1)	22(1)
P(2)	2030(1)	5145(1)	1950(1)	22(1)
P(1)	5559(1)	5111(1)	2010(1)	23(1)
Cl(1)	3805(1)	6539(1)	3179(1)	37(1)
C(1)	3799(4)	4198(3)	1208(2)	20(1)
C(2)	4708(4)	3720(3)	996(3)	23(1)
C(7)	5690(4)	3965(4)	1480(4)	32(1)
C(6)	2882(4)	3927(3)	767(3)	22(1)
C(5)	2876(4)	3161(3)	188(3)	20(1)
C(3)	4721(4)	2987(3)	397(3)	25(1)
C(8)	1912(4)	4474(4)	913(3)	27(1)
N(1)	3798(4)	1899(3)	-572(2)	27(1)
O(2)	4623(4)	1562(4)	-791(4)	54(2)
O(1)	2982(4)	1584(3)	-820(3)	40(1)
C(4)	3800(4)	2715(2)	16(2)	22(1)
C(1A)	6158(5)	5949(4)	1205(4)	38(1)
C(2A)	7326(6)	5887(6)	1131(5)	51(2)
C(3A)	5840(7)	6949(5)	1440(6)	53(2)
C(4A)	5692(8)	5731(7)	273(4)	60(2)
C(1B)	6346(5)	4995(4)	3071(3)	35(1)
C(2B)	6578(6)	5962(6)	3458(5)	54(2)
C(3B)	7330(5)	4446(5)	2929(4)	42(1)
C(4B)	5652(7)	4467(8)	3724(5)	64(2)
C(1C)	1282(6)	6237(4)	1720(4)	40(1)
C(2C)	1096(6)	6787(5)	2592(5)	51(2)
C(3C)	278(7)	6071(7)	1234(6)	58(2)
C(4C)	1993(9)	6837(6)	1120(6)	62(2)
C(1D)	1391(5)	4419(4)	2852(3)	36(1)
C(2D)	1741(6)	4781(7)	3772(4)	51(2)
C(3D)	1754(8)	3408(5)	2712(5)	55(2)
C(4D)	220(5)	4405(6)	2824(4)	48(2)

Tab. 8: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Ir(1)-C(1)	2.027(3)	C(1)-Ir(1)-P(2)	83.43(14)
Ir(1)-P(2)	2.3101(12)	C(1)-Ir(1)-P(1)	83.43(14)
Ir(1)-P(1)	2.3151(12)	P(2)-Ir(1)-P(1)	166.85(3)
Ir(1)-Cl(1)	2.4381(10)	C(1)-Ir(1)-Cl(1)	179.29(14)
P(2)-C(8)	1.830(4)	P(2)-Ir(1)-Cl(1)	97.26(5)
P(2)-C(1C)	1.875(6)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	95.88(5)
P(2)-C(1D)	1.895(5)	C(8)-P(2)-C(1C)	103.9(2)
P(1)-C(7)	1.830(5)	C(8)-P(2)-C(1D)	106.1(2)
P(1)-C(1A)	1.870(5)	C(1C)-P(2)-C(1D)	111.1(3)
P(1)-C(1B)	1.896(5)	C(8)-P(2)-Ir(1)	101.81(16)
C(1)-C(2)	1.403(6)	C(1C)-P(2)-Ir(1)	118.2(2)
C(1)-C(6)	1.417(6)	C(1D)-P(2)-Ir(1)	113.96(19)
C(2)-C(3)	1.380(6)	C(7)-P(1)-C(1A)	105.0(3)
C(2)-C(7)	1.511(6)	C(7)-P(1)-C(1B)	103.5(3)
C(6)-C(5)	1.398(6)	C(1A)-P(1)-C(1B)	111.6(3)
C(6)-C(8)	1.503(6)	C(7)-P(1)-Ir(1)	101.66(18)
C(5)-C(4)	1.386(7)	C(1A)-P(1)-Ir(1)	113.1(2)
C(3)-C(4)	1.384(7)	C(1B)-P(1)-Ir(1)	119.73(19)
N(1)-O(1)	1.212(7)	C(2)-C(1)-C(6)	118.1(3)
N(1)-O(2)	1.224(7)	C(2)-C(1)-Ir(1)	121.3(3)
N(1)-C(4)	1.461(4)	C(6)-C(1)-Ir(1)	120.5(3)
C(1A)-C(2A)	1.527(10)	C(3)-C(2)-C(1)	121.9(4)
C(1A)-C(3A)	1.531(10)	C(3)-C(2)-C(7)	118.5(4)
C(1A)-C(4A)	1.551(9)	C(1)-C(2)-C(7)	119.4(4)
C(1B)-C(3B)	1.518(8)	C(2)-C(7)-P(1)	109.7(3)
C(1B)-C(4B)	1.530(10)	C(5)-C(6)-C(1)	120.5(4)
C(1B)-C(2B)	1.530(9)	C(5)-C(6)-C(8)	119.6(4)
C(1C)-C(3C)	1.514(10)	C(1)-C(6)-C(8)	119.8(4)
C(1C)-C(2C)	1.542(7)	C(4)-C(5)-C(6)	118.1(4)
C(1C)-C(4C)	1.550(12)	C(2)-C(3)-C(4)	118.1(4)
C(1D)-C(4D)	1.526(9)	C(6)-C(8)-P(2)	109.0(3)
C(1D)-C(3D)	1.537(10)	O(1)-N(1)-O(2)	122.7(4)
C(1D)-C(2D)	1.539(7)	O(1)-N(1)-C(4)	118.9(5)
		O(2)-N(1)-C(4)	118.4(5)
		C(3)-C(4)-C(5)	123.1(3)
		C(3)-C(4)-N(1)	118.3(4)

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
		C(5)-C(4)-N(1)	118.6(4)
		C(2A)-C(1A)-C(3A)	109.9(6)
		C(2A)-C(1A)-C(4A)	108.2(6)
		C(3A)-C(1A)-C(4A)	106.8(6)
		C(2A)-C(1A)-P(1)	115.1(5)
		C(3A)-C(1A)-P(1)	109.9(4)
		C(4A)-C(1A)-P(1)	106.5(5)
		C(3B)-C(1B)-C(4B)	109.3(6)
		C(3B)-C(1B)-C(2B)	110.8(5)
		C(4B)-C(1B)-C(2B)	108.9(6)
		C(3B)-C(1B)-P(1)	112.6(3)
		C(4B)-C(1B)-P(1)	104.9(5)
		C(2B)-C(1B)-P(1)	110.1(4)
		C(3C)-C(1C)-C(2C)	110.5(6)
		C(3C)-C(1C)-C(4C)	109.0(6)
		C(2C)-C(1C)-C(4C)	107.4(6)
		C(3C)-C(1C)-P(2)	113.9(5)
		C(2C)-C(1C)-P(2)	110.7(4)
		C(4C)-C(1C)-P(2)	105.0(5)
		C(4D)-C(1D)-C(3D)	106.9(6)
		C(4D)-C(1D)-C(2D)	108.9(5)
		C(3D)-C(1D)-C(2D)	110.4(6)
		C(4D)-C(1D)-P(2)	115.3(4)
		C(3D)-C(1D)-P(2)	106.6(4)
		C(2D)-C(1D)-P(2)	108.7(4)

Tab. 9: Anisotrope Temperaturparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$].

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir(1)	18(1)	26(1)	26(1)	-8(1)	0(1)	-1(1)
Cl(1)	22(1)	42(1)	43(1)	-31(1)	1(1)	-1(1)
P(1)	18(1)	27(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
P(2)	18(1)	29(1)	25(1)	-6(1)	-1(1)	2(1)
O(1)	37(2)	40(2)	49(2)	-23(2)	-9(2)	0(2)
O(2)	36(3)	62(3)	60(2)	-36(2)	-4(2)	14(2)
N(1)	28(2)	31(2)	26(2)	-6(1)	-4(2)	5(2)
C(1)	20(2)	19(1)	25(1)	-3(1)	-2(2)	-2(2)
C(2)	20(2)	24(2)	29(2)	-5(2)	-2(2)	-1(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(3)	22(3)	26(2)	32(2)	-7(2)	1(2)	3(2)
C(4)	25(2)	23(2)	21(2)	-2(1)	-1(2)	2(2)
C(5)	20(2)	26(2)	22(2)	-1(2)	-4(2)	-4(2)
C(6)	20(2)	26(2)	21(2)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(7)	24(3)	34(2)	46(3)	-17(2)	-7(2)	3(2)
C(8)	22(2)	35(2)	27(2)	-7(2)	-2(2)	2(2)
C(1A)	33(3)	39(2)	41(2)	4(2)	0(2)	-8(2)
C(2A)	40(4)	61(4)	58(3)	0(3)	18(3)	-11(3)
C(3A)	48(4)	41(3)	81(4)	13(3)	6(3)	-2(3)
C(4A)	74(6)	86(5)	35(3)	14(3)	-10(3)	-19(4)
C(1B)	30(3)	53(2)	27(2)	-2(2)	-9(2)	7(2)
C(2B)	55(4)	65(3)	50(3)	-33(3)	-24(3)	17(3)
C(3B)	34(3)	53(3)	45(3)	-11(2)	-17(3)	13(2)
C(4B)	54(5)	98(6)	45(3)	19(3)	-1(3)	9(4)
C(1C)	41(3)	35(2)	44(2)	-8(2)	-8(3)	15(3)
C(2C)	53(4)	45(3)	57(3)	-28(2)	-10(3)	21(3)
C(3C)	49(4)	65(4)	62(4)	-19(3)	-21(3)	29(3)
C(4C)	91(7)	44(3)	56(4)	10(3)	-12(4)	1(3)
C(1D)	37(3)	49(2)	26(2)	-2(2)	3(2)	-10(2)
C(2D)	55(4)	81(4)	30(2)	5(3)	-4(2)	-24(4)
C(3D)	71(5)	40(3)	56(3)	14(2)	2(3)	-9(3)
C(4D)	39(3)	74(4)	37(3)	-18(3)	9(2)	-20(3)

6 Literaturverzeichnis

1. Cornils, B., Hermann, W. A.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds - A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, Weinheim, **1996**, Vol. 1.
2. Cornils, B., Hermann, W. A.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds - A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, Weinheim, **1996**, Vol. 2.
3. van Koten, G., *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1681-1694.
4. Moulton, C. J., Shaw, B. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1020-1024.
5. Bergbreiter, D. E., Osburn, P. L., Liu, Y.-S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9531-9538.
6. Rietveld, M. H. P., Grove, D. M., van Koten, G., *New J. Chem.*, **1997**, *21*, 751-771.
7. Huck, W. T. S., van Veggel, F. C. J. M., Reinhoudt, D. N., *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1213-1219.
8. McLoughlin, M. A., Keder, N. L., Harrison, W. T. A., Flesher, R. J., Mayer, H. A., Kaska, W. C., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3223-3227.
9. Beley, M., Bignozzi, C.-A., Kirsch, G., Alebbi, M., Raboin, J.-C., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *318*, 197-200.
10. Haenel, M. W., Oevers, S. R., Angermund, K., Kaska, W. C., Fan, H.-J., Hall, M. B., *Angew. Chem.*, **2001**, *im Druck*.
11. Oevers, S. R., *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**.
12. Ohff, M., Ohff, A., van der Boom, M. E., Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11687-11688.
13. Gossage, R. A., van de Kuil, L. A., van Koten, G., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 423-431.
14. Bedford, R. B., Draper, S. M., Scully, P. N., Welch, S. L., *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 745-747.

15. Nemeš, S., Jensen, C. M., Binamira-Soriaga, E., Kaska, W. C., *Organometallics*, **1983**, *2*, 1442-1447.
16. van der Boom, M. E., Kraatz, H.-B., Hassner, L., Ben-David, Y., Milstein, D., *Organometallics*, **1999**, *18*, 3873-3884.
17. Longmire, J. M., Zhang, X., Shang, M., *Organometallics*, **1998**, *17*, 4374-4379.
18. Gorla, F., Togni, A., Venanzi, L. M., Albinati, A., Lianza, F., *Organometallics*, **1994**, *13*, 1607-1616.
19. Liu, F., Pak, E. B., Singh, B., Goldman, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4086-4087.
20. Xu, W.-W., Rosini, G. P., Gupta, M., Jensen, C. M., Kaska, W. C., Krogh-Jespersen, K., Goldman, A. S., *Chem. Commun.*, **1997**, 2273-2274.
21. Albrecht, M., Lutz, M., Schreurs, A. M. M., Lutz, E. T. H., Spek, A. L., van Koten, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3797-3804.
22. Espinet, P., Garcia-Orodea, E., Miguel, J. A., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3645-3651.
23. Jensen, C. M., *Chem. Commun.*, **1999**, *24*, 2443-2449.
24. Merz, A., *Top. Curr. Chem.*, **1990**, *152*, 51-90.
25. Murray, R. W., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 135-141.
26. Snell, K. D., Keenan, A. G., *Journal of the Chemical Society, Chemical Society Reviews*, **1979**, 259-282.
27. Lindner, E., Schneller, T., Auer, F., Mayer, H. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2155-2174.
28. Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, **1990**.

29. Schubert, U., Hüsing, N.: *Sol-Gel Processes*, Wiley-VCH Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**, 192-235.
30. Nemeh, S., Flesher, R. J., Gierling, K., Maichle-Mössmer, C., Mayer, H. A., Kaska, W. C., *Organometallics*, **1998**, *17*, 2003-2008.
31. Niu, S., Hall, M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3992-3999.
32. Li, S., Hall, M. B., *Organometallics*, **2001**, *20*, 2153-2160.
33. Niu, S., Hall, M. B., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 353-405.
34. Karlin, K. D., Nasir, M. S., Cohen, B. I., Cruse, R. W., Kaderli, S., Zuberbühler, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1324-1336.
35. Dûchene, K.-H., Vögtle, F., *Synthesis*, **1986**, 659-661.
36. Ashkenazi, N., Vigalok, A., Parthiban, S., Ben-David, Y., Shimon, L. J. W., Martin, J. M. L., Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8797-8798.
37. Davies, P. J., Grove, D. M., van Koten, G., *Organometallics*, **1997**, *16*, 800-802.
38. Dani, P., Albrecht, M., van Klink, G. P. M., van Koten, G., *Organometallics*, **2000**, *19*, 4468-4476.
39. Back, S., Albrecht, M., Spek, A. L., Rheinwald, G., Lang, H., van Koten, G., *Organometallics*, **2001**, *20*, 1024-1027.
40. van Koten, G., Jastrzebski, J. T. B. H., *J. Mol. Catal. A*, **1999**, *146*, 317-323.
41. van Manen, Henk-J., Nakashima, K., Shinkai, S., Kooijman, H., Spek, A. L., van Veggel, F. C. J. M., Reinhoudt, D. N., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2533-2540.
42. Rybtchinski, B., Vigalok, A., Ben-David, Y., Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12406-12415.
43. Karlen, T., Dani, P., Grove, D. M., Steenwinkel, P., van Koten, G., *Organometallics*, **1996**, *15*, 5687-5694.

44. Cook, M. J., Hersans, R., McMurdo, J., Russell, D. A., *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 149-154.
45. Kim, H. K., Kang, S.-J., Choi, S.-K., Min, Y.-H., Yoon, C.-S., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 779-788.
46. Grimm, J. C., Nachtigal, C., Mack, H.-G., Kaska, W. C., Mayer, H. A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 511-514.
47. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Jr., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Mallick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., Pople, J. A.:Gaussian 98, Revision A.7, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.
48. Program Jaguar 3.5, *Schrödinger Inc., Portland, OR*, **1998**.
49. Klei, S. R., Tilley, T. D., Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1817.
50. Kawamura, K., Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8422-8423.
51. Alaimo, P. J., Bergman, R. G., *Organometallics*, **1999**, *18*, 2707-2717.
52. Rybtchinski, B., Ben-David, Y., Milstein, D., *Organometallics*, **1997**, *16*, 3786-3793.
53. Li, S., Hall, M. B., *Organometallics*, **1999**, *18*, 5682-5687.
54. Goldman, A. S., Czerw, M., Renkema, K. B., Singh, B., Zhu, K., Krogh-Jespersen, K.: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2001**, *222*, 16.

55. Kanzelberger, M., Singh, B., Zhu, K., Goldman, A. S.: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2000**, 219, 366.
56. Mohammad, H. A. Y., *persönliche Mitteilung Universität Tübingen*.
57. Krogh-Jespersen, K., Czerw, M., Kanzelberger, M., Goldman, A. S., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2001**, 41, 56-63.
58. Mack, H.-G., *persönliche Mitteilung Universität Tübingen*.
59. Arens, J. F., Voskuil, W., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1963**, 82, 302-304.
60. Timmer, K., Thewissen, D. H. M. W., Marsman, J. W., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1988**, 107, 248-255.
61. Böckmann, K., Vögtle, F., *Synthesis*, **1977**, 272-273.
62. Herde, J. L., Lambert, J. C., Senoff, C. V., *Inorganic Synthesis*, **1974**, XV, 18-20.

7 Zusammenfassung

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Übergangsmetallkatalysatoren sind heutzutage von großem Interesse. Durch den Einsatz von Katalysatoren lassen sich zum einen Energie und damit Kosten sparen. Andererseits können mit ihrer Hilfe neue Synthesewege erschlossen werden, um schwer darstellbare Produkte zu gewinnen. Ein Beispiel hierfür ist die Darstellung *terminaler* Alkene durch regioselektive Dehydrierung von Aliphaten, ein stark endothermer Prozess. Ein wichtiger Teilaspekt hierbei ist die intermolekulare C-H-Bindungsaktivierung. Homogen geführte Katalysen zeigen meist höhere Umsätze pro Zeit oder haben höhere Selektivitäten. Im Gegensatz zur heterogenen Katalyse besteht ein Problem allerdings oftmals darin, den Katalysator nach Durchführung der Reaktion vom Produkt abzutrennen. Ein Ansatz der versucht, die Vorteile von homogener und heterogener Katalyseführung zu vereinen, ist das Interphasenkonzept. Hierbei sorgt man einerseits für die Unlöslichkeit des immobilisierten Übergangsmetallkomplexes, gleichzeitig wird aber versucht, in unmittelbarer Nähe des katalytisch aktiven Zentrums einen Zustand zu simulieren, der dem einer Lösung entspricht. Ziel dieser Arbeit war es, auf der Basis von Iridium-PCP-Pincerkomplexen Katalysatorsysteme zu entwickeln, die in einer Interphase eingesetzt werden sollen. Dazu wurden die Komplexe in *para*-Position zum koordinierten Metall derart funktionalisiert, dass sie nach Kupplung mit einer hydrolysierbaren Endgruppe versehen und über einen Sol-Gel-Prozess in eine Stationärphase eingebaut werden können.

Die PCP-Pincerliganden X-C₆H₃-3, 5-(CH₂P^tBu₂)₂ mit X = O₂N (**1**) und HO (**2**) wurden dargestellt. Ligand **1** erhält man in einer dreistufigen Reaktion aus 3, 5-Dimethylnitrobenzen. Im ersten Reaktionsschritt wurden die Methylgruppen mit NBS einfach bromiert. Dieser Prozess erwies sich als limitierend für die gesamte Ligandenausbeute. Anschließend erfolgte die Umsetzung mit Di-*t*-butylphosphan zum entsprechenden Phosphoniumsalz, welches mit Natriumacetat deprotoniert wurde. Ligand **2** wurde nach einer Literaturvorschrift aus 5-Hydroxyisophthalsäure erhalten. Alle Liganden konnten mit ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie eindeutig cha-

rakterisiert werden. Für weitere Umsetzungen wurde der Ligand **3** (X = H₃CO) von MSc. H. Mohammad zur Verfügung gestellt.

Anschließend wurden die Hydridochloroiridium-PCP-Pincerkomplexe des Typs {X-C₆H₂-3, 5-(CH₂P^tBu₂)₂}Ir(H)Cl dargestellt, die am Komplexrückgrat Nitro- (**1a**, X = O₂N), Hydroxy- (**2a**, X = HO) oder Methoxygruppen (**3a**, X = H₃CO) tragen. Die Komplexe waren durch Umsetzung der entsprechenden Liganden mit Iridium(III)chlorid-hydrat in einem Lösemittelgemisch aus Isopropanol und Wasser zugänglich. Komplex **3a** konnte auch über einen alternativen Syntheseweg mit Di- μ -chlorotetrakis(cycloocten)diiridium(I) in Toluol dargestellt werden.

Für den Komplex **1a** konnten Daten aus einer Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Iridiumatom befindet sich im Kristall ein wenig oberhalb der Basis einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide, die vom Ring-C-Atom, den beiden Phosphoratomen und einem Chloroliganden gebildet wird. Der Hydridligand besetzt die apikale Position. In sehr guter Übereinstimmung damit sind Ergebnisse von ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Experimenten in Lösung. Um Aussagen über die thermodynamische Stabilität der unterschiedlich funktionalisierten Komplexe treffen zu können, wurden mit zwei verschiedenen Dichtefunktional-Hybridansätzen (B3LYP/SDD⁴⁸ bzw. B3LYP/LACVAP*⁴⁷) Berechnungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Strukturparameter zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenbeugung. Die Komplexe **2a** und **3a** sind über NMR-Experimente in Lösung eindeutig charakterisiert. Alle funktionalisierten Hydridochloroiridium-PCP-Pincerkomplexe besitzen neben einer hohen Reaktivität eine hohe Thermostabilität und sind in einem gasdicht verschlossenen Gefäß in Lösung längere Zeit stabil. Sie stehen jedoch unter Wasserstoffabspaltung in einem Gleichgewicht mit den Alkylchloroiridium-Komplexen des Typs {X-C₆H₂-3-(CH₂P^tBu₂)-5-(CH₂P(^tBu)C(CH₃)₂CH₂)}IrCl **1b** (X = O₂N), **2b** (X = HO) und **3b** (X = H₃CO). Es kommt bei dieser Umwandlung zu einer intramolekularen C-H-Aktivierung einer Methylgruppe einer der t-Butylgruppen der Phosphoratome. Die C-H-Bindung dieser Methylgruppe wird dabei unter Ausbildung einer 7-fach koordinierten Iridium(V)-Spezies oxidativ an das Iridiumatom addiert. Die C-H-Aktivier-

ung an einer Iridium(III)-Spezies unter Ausbildung einer Iridium(V)-Stufe ist ungewöhnlich und wurde erst einmal experimentell beobachtet. Der über DFT-Berechnungen als Zwischenstufe nachgewiesene Iridium(V)-Komplex stabilisiert sich nach Umlagerung eines Hydridliganden durch Abspaltung von Wasserstoff zu einer 5-fach koordinierten Iridium(III)-Spezies. Kann der Wasserstoff aus dem System entweichen, so verläuft diese Umwandlung bereits bei Raumtemperatur je nach funktioneller Gruppe am Komplexrückgrat in einem Zeitraum von mehreren Stunden (**3a**), mehreren Tagen (**2a**) oder sogar mehreren Monaten (**1a**). Die Struktur des Methoxy-funktionalisierten Umwandlungsprodukts **3b** konnte durch Einkristallröntgenbeugung bestimmt werden. Auch hier stimmen die aus DFT-Berechnungen erhaltenen Strukturdaten sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Werden die Alkylchloroiridium-Komplexe in Lösung bei Raumtemperatur einer H₂-Atmosphäre von etwa 1 bar ausgesetzt, so kommt es bei allen drei Verbindungen innerhalb weniger Stunden zu einer vollständigen Rückumwandlung in die Hydridochloro-Komplexe **1a**, **2a** und **3a**. Mittels DFT-Berechnungen wurden unter Berücksichtigung der erhaltenen thermodynamischen Stabilitäten der entsprechenden Zwischenstufen Reaktionsmechanismen für diesen Gleichgewichtsprozess vorgeschlagen.

Erste Kupplungsversuche an einer Amino-funktionalisierten Ligandenvorstufe zeigen, dass die Kupplung mit einem funktionalisierten Isocyanat möglich ist. Die Hydridochloroiridium-PCP-Pincerkomplexe sind zwar thermisch hoch belastbar, durch ihre große Reaktivität neigen sie allerdings bei den durchgeführten Kupplungsversuchen stark zu Nebenreaktionen. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Umwandlung der Komplexe **1a-3a** bei geeigneten Bedingungen in die Alkylchloroiridium-Komplexe **1b-3b** ausgenutzt werden. Diese sind ebenfalls äußerst thermostabil, zeichnen sich jedoch gegenüber den Hydridochloro-PCP-Pincerkomplexen durch eine höhere kinetische Stabilität aus. Eine erfolgversprechende Möglichkeit für den Einbau von Iridium-PCP-Pincerkomplexen in stationäre Phasen läuft also wohl darauf hinaus, zuerst die entsprechenden Alkylchloroiridium-Komplexe darzustellen, die nach Einführung hydrolysierbarer Endgruppen einem Sol-Gel-Prozess unterzogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse über die Darstellung, Struktur, Stabilität und Reaktivität von funktionalisierten Iridium-PCP-Pincerkomplexen gesammelt werden. Die Tatsache, dass diese Systeme unter Abspaltung von Wasserstoff mit den entsprechenden Alkylchloroiridium-Komplexen im Gleichgewicht stehen, konnte mittels NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Berechnungen mit verschiedenen Dichtefunktional-Hybridansätzen spiegeln die experimentell ermittelten Sachverhalte wider.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H.-P. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, B. Koppenhöfer, N. Kuhn, D. Krug, E. Lindner, M. Mathieu, H. A. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.