

Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetall(II)komplexe mit Phosphanliganden

Nickel(II)- und Palladium(II)-Phosphan-Komplexe mit
dianionischen S-, N- oder O-Liganden sowie Reaktivität von
Palladium(II)azido-Komplexen mit zweizähligen N,S-Liganden



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften,
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

angefertigt an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

Von

Darya Schmidt

Wuppertal, 2024

„Forschung ist, zu sehen, was schon jeder gesehen hat und zu denken, was noch niemand gedacht hat.“

(Albert Szent-Györgyi)

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2017 bis April 2020 an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fabian Mohr angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Arbeit vorgelegen und wurde noch nicht veröffentlicht.

Wuppertal,

Darya Schmidt

Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Fabian Mohr für die Gelegenheit danken, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, sowie für die Bereitstellung des faszinierenden Forschungsthemas, die Freiheit in der Forschung, die freundliche und kompetente Betreuung und die Möglichkeit, an den spannenden Konferenzen teilzunehmen.

Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt danke ich für das Erstellen des zweiten Gutachtens.

Auch richte ich einen herzlichen Dank an Frau Ilka Polanz, Frau Simone Bettinger und Herrn Andreas Siebert für die Messung der NMR- und Massenspektren. Ich danke Herrn Dr. Beele für die Durchführung einiger NMR-Messungen sowie die Hilfe bei der Auswertung der besonders komplizierten NMR-Spektren. Auch möchte ich mich bei Prof. Christian W. Lehmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr für das Messen einiger Röntgenkristallstrukturen sowie bei Friedbert Lücker für das Messen der Elementaranalysen bedanken.

Zudem danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Mohr und Jenne für das freundliche Arbeitsklima sowie die zahlreichen Ratschläge und Hilfestellungen. Ein herzlicher Dank geht an Dr. Moloud Mokfi für unsere Freundschaft, für viele gemeinsame Stunden auch außerhalb der Universität, für ihr positives Denken und ihre Hilfsbereitschaft in allen Situationen.

Ich danke M. Sc. Nils Vogeler für das Vertrauen in meine Kompetenz, sogar wenn ich einige Produkte nicht synthetisieren konnte, sowie für das finale Korrekturlesen meiner Dissertation. Dr. Bianca Wegener möchte ich für ihre freundliche und geduldige Beratung in vielen komplizierten Fragen auch außerhalb der Universität danken.

Auch Dr. Svenja Werner, Dr. Julia Ruhland, Dr. Nicole Gawlik, Dr. Laura Kubens, M. Sc. Hagen Frie und M. Sc. Maximilian Clauberg möchte ich für die freundliche und produktive Zusammenarbeit danken. Ein Dank geht auch an Dr. Bernd Mell für informative Gespräche und Hilfe bei der Auswertung einiger Kristallstrukturdaten.

Ich danke herzlich Marion Litz für die kompetente und freundliche Beratung bei den bürokratischen Fragen sowie für die angenehmen Gespräche, die zur Weiterentwicklung meiner sprachlichen Kenntnisse beigetragen haben.

Ein spezieller Dank gilt Dr. Natalia Arefyeva von der Universität zu Köln für ihre Hilfe beim Messen der Cyclovoltamogramme und der Datenauswertung.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre ständige psychologische Unterstützung und ihren Glauben an meine Stärke danken. Insbesondere danke ich meiner Schwester Oksana Justi für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ein herzlicher Dank geht auch an meinen Mann für seine Geduld, Unterstützung und dafür, dass er niemals aufgehört hat, an mich zu glauben.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstrom
Äq.	Äquivalent
bs	Breites Singulett
bzw.	Beziehungsweise
ca.	Circa
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
DAPTA	3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (desoxyribonucleic acid)
dppe	(Diphenylphosphino)ethan
dppf	(Diphenylphosphino)ferrocen
dt	Dublett von Triplett
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
E_{eff}	Elektronische Effekt
ESI	Elektrospray Ionisation
et al.	Und andere
$\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$	Ferrocen/Ferrocenium
GC	Gaschromatographie
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	Highest unoccupied molecular orbital
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Ligand
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital

m	Multiplett
M	Molar
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
mg	Milligram
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
NHC	N-Heterocyclische Carbene
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
o. g.	Oben genannt
Ox.	Oxidation
PASO ₂	2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxid
pK _s	Säurekonstante
PPh ₃	Triphenylphosphan
ppm	Parts per million
PTA	1,3,5-triaza-7-phospha-adamantan
q	Quartett
Red.	Reduktion
s	Singulett
t	Triplett
TNT	Trinitrotoluol
TPPTS	Tri-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan
TXPTS	Tri (Natrium 2,4 dimethyl-5-sulfonatophenyl)-phosphan
u. a.	Unter anderem
V	Volt
vs.	Gegen
z. B.	Zum Beispiel
ZP	Zwischenprodukt
δ	Chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	IV
Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Kurzzusammenfassung	XI
Abstract	XII
1. Kapitel	1
1.1 Einleitung	2
1.1.1 Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in Synthese und Produktion	2
1.1.2 Nickel- und Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen	4
1.1.3 Phosphanliganden.....	9
1.1.4 Dreizählige dianionische S-, N- oder O-haltige Ligandensysteme	14
1.2 Zielsetzung	18
1.3 Ergebnisse und Diskussion	20
1.3.1 Synthese der dimeren Nickelkomplexe mit dreizähligen S ^S S ^S , S ^O S ^S und S ^N O Ligandensystemen.	20
1.3.2 Synthese der Nickelkomplexe mit Phosphanliganden.....	25
1.3.3 Quantenchemische Dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Rechnungen	64
1.3.4 Elektrochemische Untersuchungen	66
1.3.5 Synthese der Palladiumkomplexe mit dem dreizähligen S ^S S ^S -Ligandensystem.	68
1.3.6 Elektrochemische Untersuchungen und DFT-Rechnungen.....	77
1.3.7 Katalytische Vorstudien	78
1.4 Zusammenfassung und Ausblick	81
1.5 Experimenteller Teil	87
1.5.1 Allgemeine Angaben	87
1.5.2 Synthese der dimeren bzw. trimeren S ^S S ^S -, S ^O S ^S - und S ^N O-Nickel-Komplexen und des S ^S S ^S -Palladium-Komplex.....	89
1.5.3 Synthese der S ^S S ^S -Nickel-Phosphan-Komplexe	91
1.5.4 Synthese der S ^O S ^S -Nickel-Phosphan-Komplexe	93
1.5.5 Synthese der S ^N O-Nickel-Phosphan-Komplexe.....	95
1.5.6 Synthese der S ^S S ^S -Palladium-Phosphan-Komplexe	98
2. Kapitel	102
2.1 Einleitung	103
2.1.1 Tetrazole als Substanzklasse.....	103

2.1.2	Funktionale Anwendungen der Tetrazole	104
2.1.3	Synthese der Tetrazole.....	108
2.1.4	Übergangsmetalltetrazolate	111
2.1.5	Palladiumkomplexe mit den S- und N-haltigen Liganden.....	116
2.1.6	Dimere Palladium(II)-Komplexe und Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit S- und N-haltigen Liganden	118
2.2	Zielsetzung	123
2.3	Ergebnisse und Diskussion	125
2.3.1	Synthese des dimeren S ^N -Palladiumkomplexes und des S ^N -Palladium-Bischelatkomplexes.	125
2.3.2	Synthese der S ^N -Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit Phosphanliganden...	128
2.3.3	Synthese der S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-Komplexe mit Phosphanliganden.....	151
2.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	158
2.5	Experimenteller Teil.....	163
2.5.1	Allgemeine Angaben	163
2.5.2	Synthese des dimeren S ^N -Palladiumkomplexes und S ^N -Palladium-Bischelatkomplexes	163
2.5.3	Synthese der S ^N -Palladium-Chloridkomplexe mit Phosphanliganden.....	164
2.5.4	Synthese der S ^N -Palladium-Azidkomplexe mit Phosphanliganden.....	166
2.5.5	Synthese der S ^N -Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit Phosphanliganden...	169
2.5.6	Synthese der S ^N ^S -Palladium-Triphenylphosphan-Komplexe	173
2.5.7	Synthese der S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-Komplexen mit Phosphanliganden.....	174
3	Literaturverzeichnis.....	176
4	Abbildungsverzeichnis	187
5	Tabellenverzeichnis	199
6	Tagungsbeiträge	201
7	Publikationsliste	201
8	Anhang.....	202

Kurzzusammenfassung

Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe werden als Katalysatoren bei den Kreuzkupplungsreaktionen breit verwendet. Dabei begünstigen sperrige und nukleophile Phosphane die oxidative Addition. Wasserlösliche Phosphane wie PTA und DAPTA als Coliganden können die Wasserlöslichkeit der Katalysatoren verbessern und dadurch die Verwendung des Wassers als Reaktionsmedium ermöglichen. In dieser Arbeit wurden neun neue Nickel(II)- und vier Palladium(II)-Komplexe mit dreizähligen dianionischen S-, N- und/oder O-haltigen Liganden und verschiedene Phosphane als Coliganden hergestellt. Als Ausgangsverbindungen wurden schwefelverbrückte Dimere bzw. Trimere aus Nickel- und Palladiumkomplexe mit dianionischen S-, N- und/oder O-haltigen Liganden sowie Phosphane PPh_3 , PTA, DAPTA und PASO_2 verwendet. Die Zielprodukte sind durch die Spaltung der Dimer- bzw. Trimerbrücken durch das Phosphanmolekül synthetisiert. Die erhaltenen Verbindungen wurden auf die Wasserlöslichkeit getestet. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels Kernspinresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und in einigen Fällen mittels Elementaranalyse, Einkristalldiffraktometrie sowie Cyclovoltammetrie. Dabei lässt sich die elektrochemische Charakterisierung im Zusammenhang mit den DFT-Rechnungen die Oxidations- sowie Reduktionsverhalten der Metallzentren der Komplexe beobachten. Für die katalytische Vorstudien wurden zwei Produkte ($\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA- und $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA-Komplex) ausgewählt. Dabei zeigt der Komplex $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA eine geringe katalytische Aktivität in der Suzuki-Miyara Kreuzkupplungsreaktion.

Die Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Tetrazolen stellt das große Interesse dar, da diese Substanzklasse für die Darstellung von metallbasierten Wirkstoffen implementiert werden kann. In dieser Arbeit wurden zwei neue Palladiumthiotetrazolkomplexe mit dem zweizähligen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Ligandensystem sowie PTA bzw. DAPTA als Phosphan-Coliganden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Als Ausgangsverbindungen wurden durch die Chloratome verbrückte $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumdimer, das *in vitro* eine Zytotoxizität aufweist, sowie die Phosphane PTA und DAPTA verwendet. Durch die Spaltung der Dimerbrücke durch das Phosphanmolekül sind die $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumchloridkomplexe mit den Phosphan-Coliganden entstanden. Der nächste Schritt war die Synthese der $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazidkomplexe, wobei die $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumchloridkomplexe mit Natriumazid in einer Chlorid-Azid-Austauschreaktion umgesetzt wurden. Die Zielprodukte wurden im Laufe der [2+3] Cycloaddition zwischen den $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid Komplexe und Phenylisothiocyanat synthetisiert.

Abstract

Nickel(II) and palladium(II) complexes are widely used as catalysts in cross-coupling reactions. Bulky and nucleophilic phosphines favour oxidative addition. Water-soluble phosphines such as PTA and DAPTA as co-ligands can enhance the water solubility of the catalysts, thereby enabling the use of water as a reaction medium. In this study, nine new nickel(II) and four palladium(II) complexes with tridentate dianionic S-, N-, and/or O-containing ligands and various phosphines as co-ligands were synthesized. Sulfur-bridged dimeric or trimeric nickel and palladium complexes with dianionic S-, N-, and/or O-containing ligands, as well as phosphines PPh_3 , PTA, DAPTA, and PASO_2 , were used as starting compounds. The target products were synthesized by splitting the dimer/trimer bridges through the phosphine molecule. The obtained products were tested for water solubility. Product characterization was performed using NMR spectroscopy, mass spectrometry, and in some cases, elemental analysis, single crystal X-ray diffraction, and cyclic voltammetry. Electrochemical characterization, in conjunction with DFT calculations, allowed observation of the oxidation and reduction behaviour of the metal centres of the complexes. For the catalytic preliminary studies, two products (S[^]S[^]S-nickel-PTA and S[^]S[^]S-palladium-PTA complexes) were selected, with the S[^]S[^]S-nickel-PTA complex exhibiting low catalytic activity in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

Investigating the coordination properties of tetrazoles is of great interest, as this class of compounds can be utilized in the synthesis of metal-based drugs. In this study, two new palladium thiotetrazole complexes with the bidentate S[^]N-ligand system and PTA or DAPTA as phosphine co-ligands were synthesized and structurally characterized. Starting compounds comprised chloride-bridged S[^]N-palladium dimer, exhibiting *in vitro* cytotoxicity, and phosphines PTA and DAPTA. By splitting the dimer bridge with the phosphine molecule, the S[^]N-palladium chloride complexes with phosphine co-ligands were obtained. The next step involved synthesizing S[^]N-palladium azide complexes, where S[^]N-palladium chloride complexes reacted with sodium azide in a chloride-azide exchange reaction. The target products were synthesized during the [2+3] cycloaddition between the S[^]N-palladium azide complexes and phenyl isothiocyanate.

1. Kapitel

Nickel(II)- und Palladium(II)-Phosphan-Komplexe mit dianionischen S-, N- oder O-Liganden

1.1 Einleitung

1.1.1 Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in Synthese und Produktion

Übergangsmetallorganische Verbindungen spielen eine bedeutende Rolle in solchen Forschungsbereichen wie z. B. bioanorganische Chemie, biomimetische Chemie, Mikrobiologie und Medizin.^[1-3] Unter anderem sind Ni, Co, Cu, Mn, Zn und V die wichtigsten Bestandteile von Metalloenzyme und Coenzyme.^[4] Z. B. ist Nickel der Bestandteil des aktiven Zentrums des Enzymes [NiFe]-Hydrogenase, welches reversible Zwei-Elektronen-Oxidation von H₂ in aeroben und anaeroben Mikroorganismen katalysiert (Abbildung 1).^[5,6]

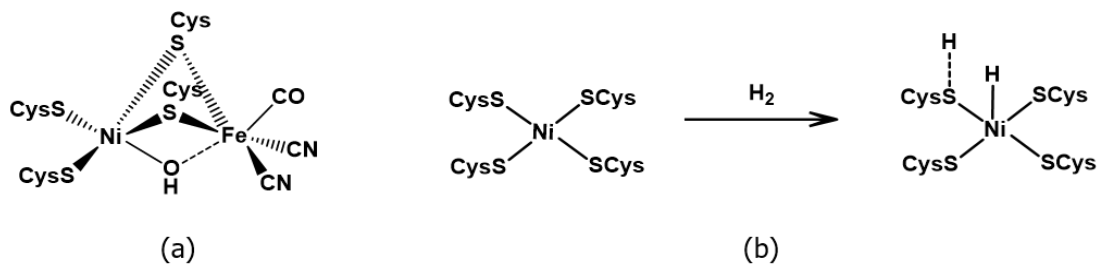
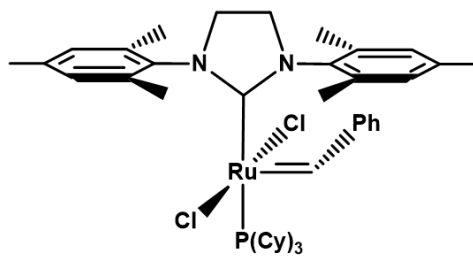


Abbildung 1: Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase im oxidierten Zustand in *D. gigas* (a)^[6] und vermutlicher Mechanismus der heterolytischen Spaltung von H₂ (b)^[7]

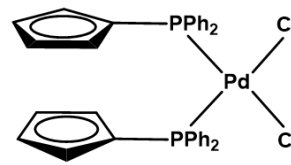
Die Übergangsmetallkomplexe sind auch wichtige Reagenzien in der organischen Synthese, besonders in den homogenen Katalysen.^[8]

Einige Beispiele für Übergangsmetallkomplexe, dessen katalytische Eigenschaften in der Synthese und Produktion benutzt werden, sind in der Abbildung 2 dargestellt.

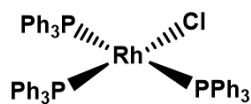
Der auf Ruthenium basierte Grubbs Katalysator (Abbildung 2 (a)) wird für die Synthese von Heterodimere aus Olefine verwendet. Der Wilkinson Katalysator (Abbildung 2 (c)) wird für die Hydrierung von Alkinen und Alkenen verwendet.^[8]



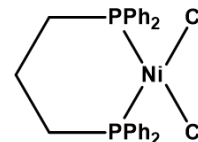
Grubbs-Katalysator (a)



(dppf)PdCl₂ (b)



Wilkinson-Katalysator (c)



(dppp)NiCl₂ (d)

Abbildung 2: Beispiele für in der Industrie eingesetzte metallorganische Katalysatoren^[8-11]

Die Palladium- und Nickelkatalysatoren wie (dppf)PdCl₂ (Abbildung 2 (b)) und (dppp)NiCl₂ (Abbildung 2 (d)) werden für Kupplungsreaktionen benutzt, z. B. für die Sonogashira-Kupplungsreaktion oder die Kumada-Kupplung, welche in der Industrie für die Synthese von vielseitigen organischen Komponenten eine wichtige Rolle spielen.^[11,12]

Katalytisch wirksame Systeme, die aus Übergangsmetallkomplexen bestehen, müssen eine freie Koordinationsstelle besitzen oder eine solche in einem primären Dissoziationsschritt zur Verfügung stellen können. So wird der Reaktionspartner an einem Übergangsmetall koordiniert.^[8]

Im Idealfall soll der Katalysatorkomplex in mehreren Koordinationszahlen stabil sein und soll ein Substratmolekül selektiv, aber es nicht zu stark binden. Diese Eigenschaft auch koordinativ ungesättigt zu existieren, weisen besonders gut die „späte“ Übergangsmetalle wie Ru, Co, Rh, Ni, Pd und Pt auf.^[8]

Bei den metallorganischen Komplexkatalysen liegen typischerweise die Reaktanden und der Katalysator in Lösung vor und die Reaktionstemperaturen sind relativ niedrig (20 – 150 °C). Die meisten metallorganischen Komplexkatalysatoren sind die Übergangsmetallkomplexe mit definierter Struktur und Stöchiometrie.^[13]

1.1.2 Nickel- und Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Reaktionen, die zur Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führen, spielen eine herausragende Rolle in der organischen Chemie. Sie sind wichtige Schritte bei der Synthese von komplexen bioaktiven Molekülen, die in Medizin, Agrochemie und im wachsenden Bereich der Nanotechnologien eingesetzt werden.^[14]

Bei den wichtigsten Methoden zur Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung werden Übergangsmetalle verwendet. Diese ermöglicht die kontrollierte und selektive Durchzuführung der Reaktionen.^[14]

In Jahr 1972 haben *Kumada*, *Tamao* und *Corriu* unabhängig voneinander berichtet, dass die Reaktion zwischen Organomagnesium Reagenzien und Alkenyl- oder Arylhalogeniden durch Ni(II)-Komplexe deutlich beschleunigt werden kann.^[15,16] Die palladiumkatalysierten Reaktionen von Grignard-Reagenzien wurden von Murahashi festgestellt und die synthetische Nützlichkeit von diesen Reaktionen wurde von Negishi während der Reaktionen von Organoaluminium-, Zink- und Zirkonium-Reagenzien bestätigt.^[17,18] Nach diesen Entdeckungen wurden viele andere metallorganische Verbindungen auf Nützlichkeit als Nucleophile für Kreuzkupplungsreaktionen überprüft: Organozinnverbindungen von Migita und Stille, 1-Alkenyl-Kupfer(I) von Normant, siliciumorganische Komponente von Hiyama.^[19-21]

Im Jahr 1972 haben *R. F. Heck* und *J. P. Nolley* palladiumkatalysierte Vinyl-Wasserstoffsubstitutionsreaktionen mit Aryl-, Benzyl-, und Styrylhalogeniden, die guten Ausbeuten lieferten, beschrieben.^[22] *Akira Suzuki*, *Norio Miyaura* und *Kinji Yamada* haben 1979 über eine stereospezifische palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwischen 1-Alkenylboran und 1-Alkenyl Halogenid berichtet.^[23]

Akira Suzuki, *Richard F. Heck*, *Ei-ichi Negishi* wurden für ihre Forschungsarbeiten auf dem Gebiet Kreuzkupplung im Jahr 2010 mit Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[14]

Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwischen verschiedenen bororganischen Komponenten und organischen Nucleophilen wie Halogeniden oder Triflaten in Gegenwart einer Base bietet eine leistungsstarke Methode für die Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.^[14]

Solche Kupplungsreaktionen haben vielseitige Vorteile wie z. B. milde Reaktionsbedingungen und hohe Ausbeuten, Wasserstabilität, Möglichkeit die Reaktion im oder auf Wasser durchzuführen, hohe Regio- und Stereoselektivität, kleine Menge vom Katalysator, nicht

toxische und umweltfreundliche Reaktionsbedingungen, einfache Trennung der boranorganischen Komponente.^[14]

Das allgemeine Schema des katalytischen Zyklus der Suzuki Kreuzkupplungsreaktion, die aus einer oxidativen Addition, einer Transmetallierung und einer reduktiven Eliminierung besteht, ist in Abbildung 3 dargestellt.

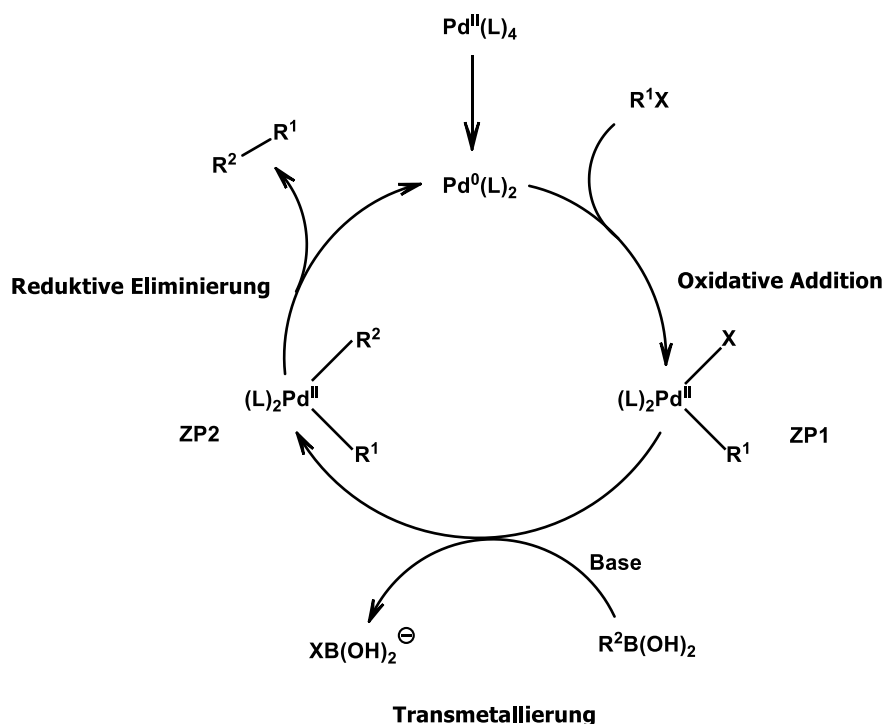


Abbildung 3: Reaktionsschema der und palladiumkatalysierten Suzuki Kreuzkupplung:
 X = Halogenid; R^1, R^2 = Aryl, Vinyl oder Alkyl; L = Ligand;
ZP = Zwischenprodukt^[14,24]

Als Präkatalysatoren werden oft Palladium(II)-Komplexe wie z. B. PdCl_2L_2 oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + x\text{L}$ verwendet, und für Liganden werden meistens Phosphane z. B. Triphenylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Methyldiphenylphosphan benutzt. Die Palladium(II)-Komplexe werden zunächst bis zu den Palladium(0)-Komplexe reduziert. Die Reduktion kann z. B. durch Organylierung des zweiwertigen Metalls und nachfolgender reduktiver Eliminierung erfolgen.^[25]

Obwohl jeder Schritt des katalytischen Zyklus komplizierte Prozesse wie Ligandenaustausch beinhalten kann, wurden die Zwischenprodukte **ZP1** und **ZP2** charakterisiert.^[26] Die Oxidative Addition ist oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einem katalytischen Zyklus.^[24] Die

relative Reaktivität nimmt in der Reihe $I > OTf > Br \gg Cl$ ab, was wiederum mit der Stärke der Ar-X-Bindung übereinstimmt.^[11] Die Metallkomplexe, die weniger als vier Phosphanliganden oder sperrige und basische Phosphane wie Tris-(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan enthalten, weisen generell höhere Reaktivität zur oxidativen Addition auf, da solche Komplexe einfacher freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellen.^[27] Als Alternative zu den Phosphanliganden können N-Heterocyclische Carbene (NHC) verwendet werden. Die NHC sind sterisch anspruchsvolle Liganden und weisen seinerseits eine bessere σ -Donorfähigkeit als tertiäre Phosphane auf.^[28]

Der Mechanismus des Transmetallierungsschrittes ist stark von den verwendeten Metallorganen und von den Reaktionsbedingungen abhängig.^[24] Die Transmetallierung zwischen 1-Hexenylborsäure und Palladium(II)-Acetat wurde bereits von Heck beschrieben.^[29] Davidson und Triggs haben auch eine mit Na_2PdCl_4 katalysierte Dimerisierung von Borphenylsäure bestätigt.^[30] Im weiteren Verlauf wurde bestätigt, dass die Zugabe einer Base die Kreuzkupplungsreaktionen von gegenüber Organopalladium(II)halogenide inerte bororganischen Verbindungen ermöglicht.^[31,32]

Durch reduktive Eliminierung der organischen Komponente vom ZP2 wird der Palladium(0)-Komplex reproduziert.^[33] Die Reaktivität nimmt in der Reihe Diaryl- > (Alkyl)Aryl- > Dipropyl- > Diethyl- > Dimethylpalladium(II) ab, vermutlich aufgrund der Teilnahme des π -Orbitals der Arylgruppe in der Bindungsbildung.^[24]

Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen Arylelektrophile und Borarylsäuren ist ein leistungsfähiger Weg für die Synthese von substituierten Biarylen.^[34] Die hohen Ausbeuten werden mit den Kupplungspartnern, die verschiedene funktionale Gruppen tragen, erreicht. Die Aryliodide, -bromide, und -triflate werden einfach von einem Palladiumkatalysator aktiviert. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen am häufigsten für Suzuki-Kupplungsreaktionen verwendet. Die weniger reaktiven Arylchloride reagieren nur dann, wenn diese durch eine elektronenziehende Gruppe aktiviert werden.^[11]

Die Reaktivität von den nullvalenten d^{10} Komplexe $[L_nM]$, wobei L = tertiärer Phosphan und $n = 2, 3, 4$, zu Chlorbenzol ist, nimmt wesentlich in der Reihe $Ni > Pd > Pt$ ab, wenn die anderen Reaktionsbedingungen gleich sind. Z. B. ist die Reaktion zwischen $[(Cy_3P)_2Ni]$ und PhCl bei 20 °C innerhalb von 3 Stunden komplett umgesetzt. Im Vergleich damit benötigt die Reaktion zwischen Chlorbenzol und $[(Cy_3P)_2Pt]$ vier Tage bei Raumtemperatur für den kompletten Umsatz. Die Palladiumkomplexe mit tertiären Phosphanen sind wesentlich weniger

reaktiv zur oxidativen Addition von Arylhalogeniden als isoelektronische und iso-strukturelle Nickelkomponente und dazu deutlich höher reaktiv als ähnliche Platinkomplexe.^[11]

Die Verwendung der Nickelkatalysatoren für die Suzuki-Miyara Kreuzkupplungsreaktionen ist zur Zeit von großem Interesse für Industrie und Akademie, da Nickel viel kostengünstiger und häufiger in der zugänglichen Erdkruste wiederzufinden als Palladium ist.^[34]

Obwohl Nickel und Palladium gleiche Valenzelektronenkonfiguration besitzen, unterscheiden sich die chemische Eigenschaften von beiden Metallen wesentlich voneinander.^[34] Palladium besitzt typischerweise während der Kreuzkupplungsreaktionen die Oxidationsstufen Pd⁰/Pd^{II}.^[35] In manchen Fällen, z. B. bei der direkten C-H Funktionalisierung, kann sich Palladium in den die Oxidationszahlen III und IV befinden.^[36,37] Im Vergleich dazu zeigt Nickel normalerweise Oxidationsstufen Ni⁰/Ni^{II} sowie Ni^I/Ni^{III} und ist aufgrund seiner geringeren Größe nukleophiler.^[38] Demzufolge kann Nickel solche katalytischen Eigenschaften aufweisen, welche Palladium nicht zeigt. Als Beispiel werden einige nickelkatalysierte Suzuki-Miyara Kreuzkupplungsreaktionen in der Abbildung 4 dargestellt. Diese Reaktionen wären in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren schwer erfüllbar.^[34]

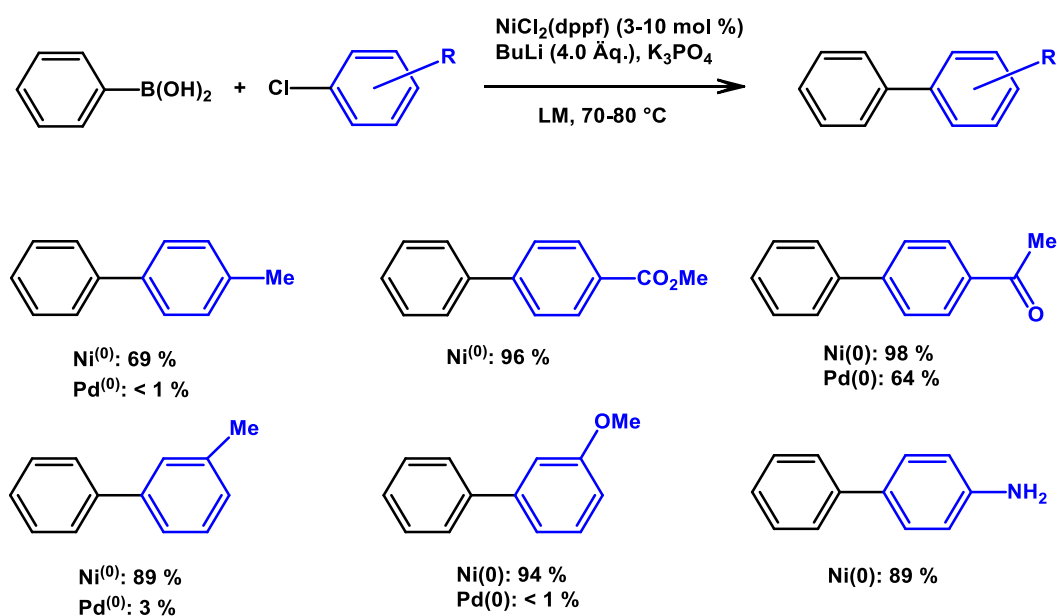


Abbildung 4: Vergleich von Ni- und Pd-katalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplung von Arylchloride und Phenylboronsäure^[34]

Das typische Reaktionsmechanismus der nickelkatalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplung ist generell ähnlich mit dem Reaktionsmechanismus der palladiumkatalysierten Reaktion. Die

oxidative Addition von Arylhalogenid mit L_2Ni^0 generiert Ni^{II} -Komponente. Die weitere Transmetallierung von Ni^{II} -Zwischenprodukt und anschließender reduktiver Eliminierung liefert das Kreuzkupplungsprodukt und das aktive Ni^0 wird dabei regeneriert.^[34]

Allerdings wurde von *J. Louie et al.* ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem keine Ni^{II} , sondern eine aktive Ni^I -Komponente entsteht. Bei der Reaktion zwischen $Ni^{(0)}(IMes)_2$ und einem Arylhalogenid bildet sich ein $Ni^{(I)}$ Komplex $[Ni^I(IMes)_2X]$, $X = Cl$ oder Br . Die Nutzung des o. g. Komplexes als Katalysator bei den Heck- und Suzuki-Miyara-Reaktionen liefert die erwünschten Produkte in hohen Ausbeuten.^[39] Der Reaktionsmechanismus einer von $Ni(I)$ -katalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplungsreaktion ist in der Abbildung 5 dargestellt. Die Oxidation von $Ni^{(0)}(IMes)_2$ durch Arylhalogenid über einen radikalischen Prozess generiert eine $Ni^{(I)}$ -Komponente. Als nächstes erfolgt die Transmetallierung zwischen der $Ni^{(I)}$ -Komponente und einem Metallierungsreagenz und das Zwischenprodukt 1 (ZP1) entsteht. Weitere oxidative Addition zwischen ZP1 und einem Arylhalogenid ergibt ein $Ni^{(III)}$ -Komplex, Zwischenprodukt 2 (ZP2). Anschließende reduktive Eliminierung verursacht die Abspaltung des Kupplungsproduktes $Ar-Ar'$ und der aktive $Ni^{(I)}$ -Komplex wird regeneriert.^[34,39]

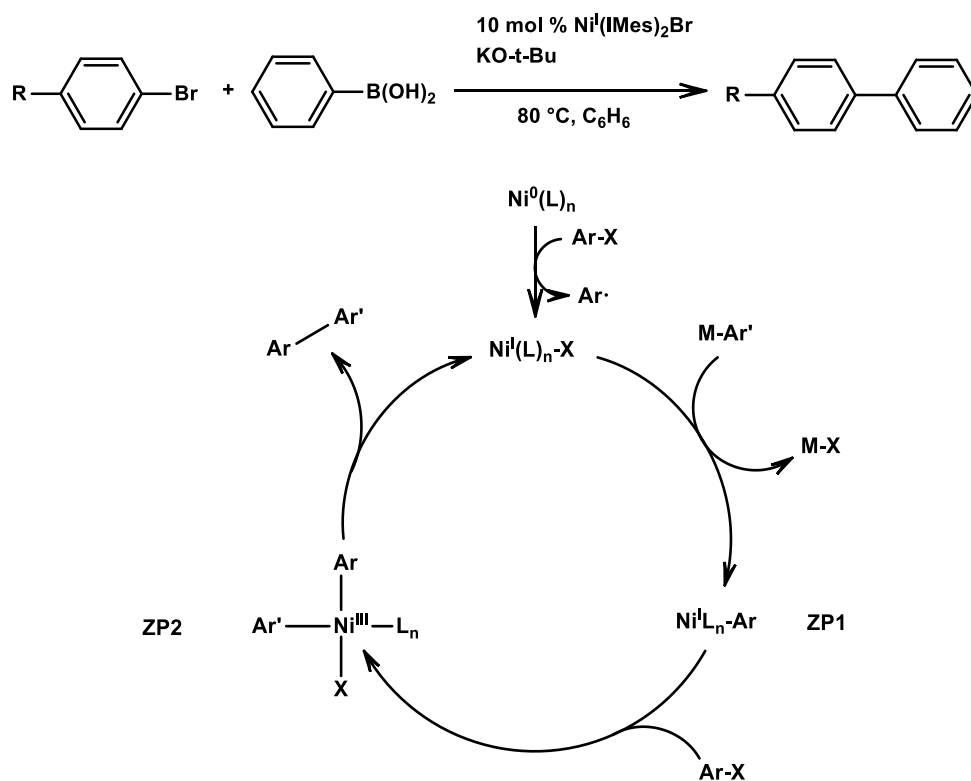


Abbildung 5: Vorgeschlagene Reaktionsmechanismus von $Ni(I)$ -katalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplung zwischen Arylhalogenide und Phenylboronsäure.^[39]

Dieses katalytische Modell wurde auch für die nickelkatalysierte Kreuzkupplung von Alkylhalogenide vorgeschlagen.^[34]

1.1.3 Phosphanliganden

Die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren können durch gezielte Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Coliganden L, die nicht direkt in der Reaktion beteiligt sind, verbessert werden. Klassische einzählige Coliganden sind basische Phosphane.^[25] Wie bereits erwähnt wurde, begünstigen sperrige und nukleophile Phosphane die oxidative Addition und dieser Schritt läuft einfacher ab je sperriger und nukleophiler der Phosphanligand ist.

Um Phosphanliganden diesbezüglich zu charakterisieren hat *T. A. Tolman* vorgeschlagen, sterische und elektronische Ligandenparametern, die einander beeinflussen können, zu nutzen.^[40]

Der sterische Ligandenparameter θ ist der Scheitelwinkel eines zylindrischen Kegels, der P-Liganden so umschließt, dass der Abstand zwischen der Kegelspitze und P-Atom 2.28 Å beträgt und der Kegelmantel die Van-der-Waals Sphären der Substituenten gerade berührt (Abbildung 6). Der Kegelwinkel wird als „Tolman Cone Angle“ (TCA) genannt.^[41]

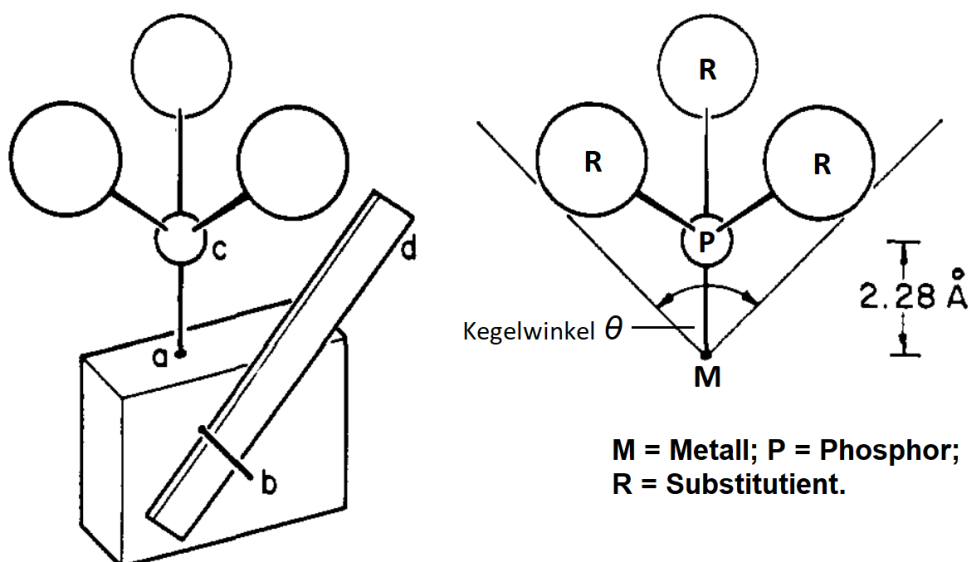


Abbildung 6: Von Tolman verwendete Messgerät für Bestimmung von Ligandenwinkel (links); Definition des Kegelwinkels (rechts). Entnommen aus *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956

Der elektronische Ligandenparameter ν entspricht der Wellenzahl in cm^{-1} der CO-Streckfrequenz in einem $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ Komplex in CH_2Cl_2 -Lösung, wobei L ein Phosphanligand ist. Je größer die Donorstärke vom Phosphanligand ist, desto niedriger ist die ν (CO)-Vibration aufgrund der Rückbindung in die antibindenden Molekülorbitale des Carbonylliganden.^[42] Der elektronische Ligandenparameter ν beeinflusst die σ -Donor- und π -Akzeptorstärke nur summarisch, allerdings wurde festgestellt, dass je kleiner ν ist, desto größer wird die Donorwirkung, die der Komplex aufweist und umso einfacher wird die oxidative Addition ablaufen.^[25,40] Der Tolmansche Ansatz bleibt immer noch als Grundlage für den direkten Vergleich der Elektronendonoreistung von Phosphanen.^[43,44] Allerdings werden heutzutage oft DFT-Rechnungen für die Bestimmung des elektronischen Ligandenparameters verwendet, was die Synthese von toxischen $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ Komplexe vermeidet.^[42,45]

Es wurde jedoch festgestellt, dass der sterische Anspruch der Liganden einen deutlich höheren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Komplexes hat als die elektronische Beschaffenheit.^[40]

Zur weiteren Klasse von nucleophilen ein- oder mehrzähligen Liganden gehören N-Heterocyclische Carbene, deren katalytische Aktivität mit der Sperrigkeit der NHC-Liganden zunimmt.^[46] Als weitere mehrzählige Liganden wurden P- und N-haltige Liganden, die produktive Katalysatorsysteme bilden, beschrieben.^[25] Einige Beispiele für die kommerziell erhältlichen Phosphan- und NHC-Carbenliganden sind in Abbildung 7 dargestellt.^[47]

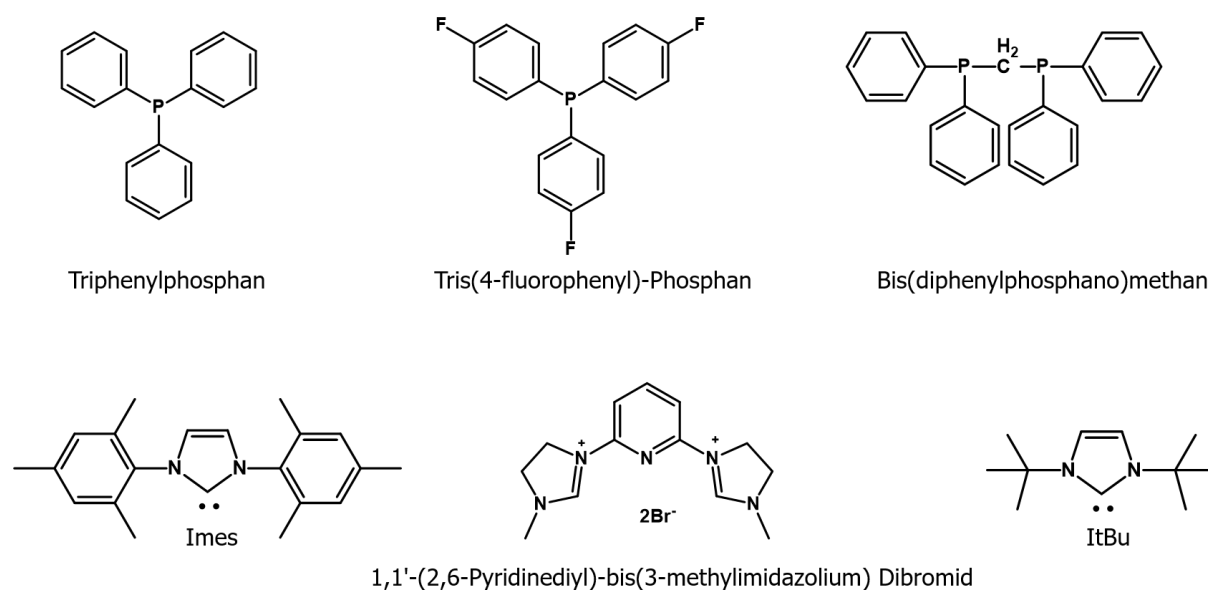


Abbildung 7: Beispiele für kommerziell erhältliche Phosphan- und NHC-Carbenliganden^[47]

Wasserlösliche Phosphane

In den letzten Jahrzehnten hat die Anwendung von Wasser als geeignetes Reaktionsmedium für die Kreuzkupplungsreaktionen zunehmende Interesse geweckt.^[48] Wasser als Lösungsmittel hat eine Reihe Vorteile im Vergleich zu organischen Lösemitteln. Wasser ist nicht brennbar, ungiftig, reichlich vorhanden und günstig.^[49] Außerdem können die anorganischen Nebenprodukte, die oft wasserlöslich sind, einfach von den Kreuzkupplungsprodukten abgetrennt werden.^[50] Ein klarer Nachteil der Nutzung von Wasser stellt die Entsorgung des kontaminierten Abwassers dar.^[51] Diese könnte z. B. durch die Reduzierung der Katalysatorbeladung oder durch das Recycling des Katalysators beseitigt werden.^[52]

Allerdings wird die Anwendung von Wasser als Reaktionslösungsmittel dadurch erschwert, dass die meisten katalytisch aktiven nickel- und palladiumorganische Verbindungen in Wasser unlöslich oder instabil sind.^[53] Deshalb ist die Entwicklung von Verbindungen, die im wässrigen Milieu sowohl löslich als auch stabil sind, eine große Herausforderung für viele Wissenschaftler in den Bereichen der anorganischen und metallorganischen Chemie.^[52] Um einen Katalysator in eine wasserlösliche Form zu überführen, können die wasserlöslichen Phosphanliganden mit hydrophilen funktionellen Gruppen eingeführt werden.^[53] Die Verwendung von solchen Liganden wie Tri-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan (TPPTS), Tri-(Natrium-2,4 dimethyl-5-sulfonatophenyl)-phosphan (TXPTS) und ^tBu-pip-phos (Abbildung 8) liefert die Möglichkeit, die Suzuki-Miyara-Kreuzkupplungsreaktionen im Wasser durchzuführen.^[54]

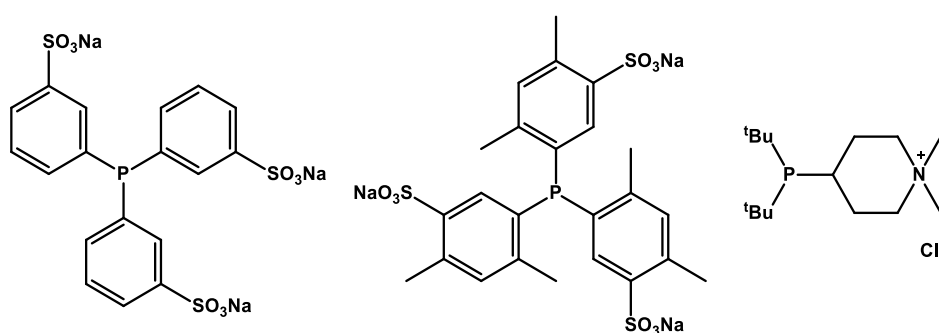


Abbildung 8: Wasserlösliche Phosphanliganden TPPTS (links), TXPTS (mittel), ^tBu-pip-phos (rechts)^[54]

Die neutrale wasserlösliche käfigartige Phosphanliganden wie 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan (PTA) und 3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonan (DAPTA) (Abbildung 9) haben in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen.^[55]

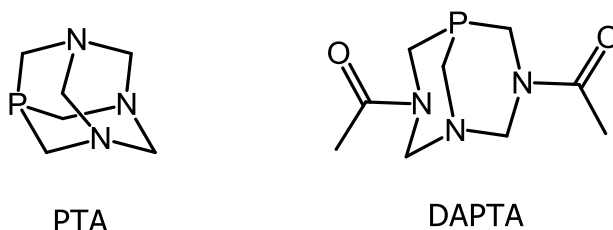


Abbildung 9: PTA und DAPTA

PTA und DAPTA besitzen solche Eigenschaften wie chemische und thermische Stabilität und hohe Hydrophilie. Aus diesem Grund kann die Verwendung von PTA und DAPTA die Wasserlöslichkeit und Stabilität der Metallkomplexe erhöhen. Metallkomplexe mit PTA finden häufig ihre Verwendung in Medizin, z. B. weisen einige Palladium-PTA-Komplexe antiparasitäre Wirkung auf.^[56–58] Unter anderem sind Palladium-PTA-Komplexe dafür bekannt, die katalytische Aktivität aufzuweisen. Beispielsweise werden die Komplexe *cis*-[PdCl₂(PTA)₂] und *cis*-[PdCl₂(DAPTA)₂] als Katalysatoren für die Zycloisomerisierung von (Z)-Enynolen zu Furanen mit Verwendung von grünen Lösemitteln benutzt.^[59]

Palladium-PTA-Komplexe werden auch als Katalysatoren für die Kreuzkupplungsreaktionen im wässrigen Medium verwendet. So ist z. B. die Synthese von chemisch modifizierten Nucleosiden im wässrigen Milieu unter Verwendung von Palladium-PTA-Komplexen bekannt in der Fachliteratur (Abbildung 10).^[60] Die Zielprodukte wurden abhängig von den Ausgangsverbindungen in den Ausbeuten 48 – 92 % erhalten.

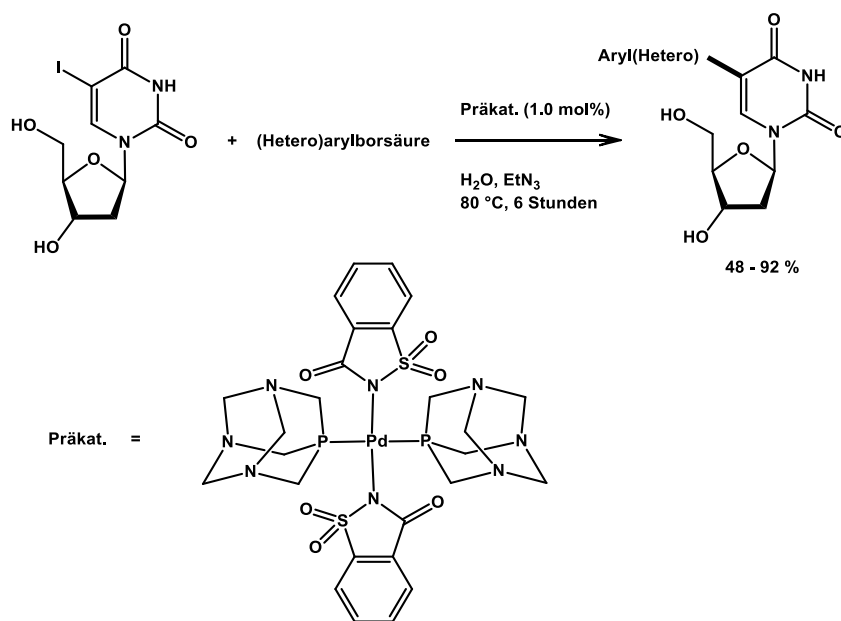


Abbildung 10: Beispiel für die durch Pd-PTA-Komplex katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung Reaktion^[61]

Mehrere Nickel-PTA-Komplexe mit unterschiedlichen Ligandensystemen wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[61–64] Es finden sich bereits in der Literatur einige Versuche, die Nickel-PTA-Komplexe als Katalysatoren verwenden, z. B. bei der Polymerisation von Ethen.^[62] Im Vergleich zu Ni-PPh₃-Komplexen weisen die beschriebene Ni-PTA-Komplexe keine katalytische Aktivität auf. Ein nachvollziehbarer Grund hierfür ist die starke Bindung zwischen PTA und dem Nickel-Zentrum. Außerdem führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu der Zersetzung des Komplexes zu dem PTA-Oxid und einer Ni(0)-Komponente.^[62]

Das Phosphan 2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxid (PASO₂, Abbildung 11) ist nicht wasserlöslich, aber es weist interessante stereoelektronische Eigenschaften auf. Obwohl der Tolmansche Kegelwinkel θ bei PTA und PASO₂ nahezu gleich ist,^[65] ist der nach *Suresh* und co-workers^[66] berechnete sterische Effekt S_{eff} (Gleichung 1.1) wesentlich größer ($S_{eff}(\text{PASO}_2) = 8.14 \text{ kcal/mol}$) im Vergleich mit PTA ($S_{eff}(\text{PTA}) = 3.07 \text{ kcal/mol}$) und mit dem sterischen Effekt von dem sperrigen Phosphan P(*i*Pr)₃ vergleichbar ($S_{eff}(\text{P}(\text{iPr})_3) = 9.24 \text{ kcal/mol}$).^[67] PASO₂ besitzt auch im Vergleich mit PTA andere elektronische Eigenschaften, da die SO₂-Gruppe ein starker π -Akzeptor ist. Der nach Gleichung 1.2^[65] berechnete elektronische Effekt E_{eff} beträgt für PASO₂ -15.68 kcal/mol, E_{eff} von PTA ist 2.40 kcal/mol.^[67] Deswegen können sich die Eigenschaften der Nickel- und Palladium-PASO₂-Komplexen von den Eigenschaften der Komplexen mit PTA unterscheiden.

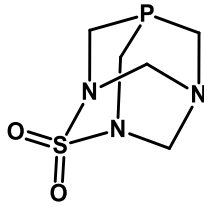


Abbildung 11: PASO₂

$$S_{eff} = V_{min}(PH_3) - V_{min}(ONIOM_PR_3)$$

Gleichung 1.1: Berechnung des sterischen Parameters S_{eff} eines Phosphans PR₃.

$V_{min}(PH_3)$ = molekulares elektrostatisches Potentialminimum von nicht substituierten PH₃, $V_{min}(ONIOM_PR_3)$ = V_{min} von durch ONIOM optimierter Phosphan PR₃^[66]

$$E_{eff} = V_{min}(ONIOM_PR_3) - V_{min}(PR_3)$$

Gleichung 1.2: Berechnung des elektronischen Parameters E_{eff} eines Phosphanes PR₃

$V_{min}(PR_3)$ = molekulares elektrostatisches Potentialminimum von einem Phosphan PR₃, $V_{min}(ONIOM_PR_3)$ = V_{min} von durch ONIOM optimierter Phosphan PR₃^[66]

Einige Metallkomplexe mit PASO₂ sind bereits literaturbekannt. Zum Beispiel, ein wasserlöslicher Silber-PASO₂-Komplex wurde im Arbeitskreis von *Prof. Mohr* erfolgreich synthetisiert, charakterisiert und die antibakteriellen Eigenschaften von diesem Komplex wurden untersucht.^[68] Gold-, Platin-, Rhenium-, Ruthenium- und Palladium-PASO₂-Komplexe wurden in *Organometallics* **2010**, *29*, 3922, beschrieben. Diese Komplexe wurden strukturell charakterisiert, aber die katalytischen Eigenschaften wurden dabei nicht untersucht.

1.1.4 Dreizählige dianionische S-, N- oder O-haltige Ligandensysteme

Die Eigenschaften und katalytische Aktivitäten der Nickel- und Palladiumkomplexe werden durch den Liganden beeinflusst. Zum Beispiel ist die Anwendbarkeit für verschiedene Substrate stark von den ausgewählten Liganden abhängig. Neben den Phosphan- und Carbenliganden spielen auch die stickstoffhaltigen Ligandensysteme eine wichtige Rolle bei den Kreuzkupplungsreaktionen. Die Verwendung der zweizähligen 2,2'-Bipyridin- und 1,10-Phenanthrolin Nolan-Diimin-Liganden (Abbildung 12) liefert beispielsweise gute Ausbeuten bei Suzuki-Miyara-Kreuzkupplungsreaktionen.^[69] Unter anderem die dreizähligen N[^]N[^]N- und N[^]N[^]C-Ligandensysteme sind in der Literatur als Bestandteil der katalytisch aktiven Palladium- und Nickelkomplexe beschrieben (Abbildung 13).^[70–72]

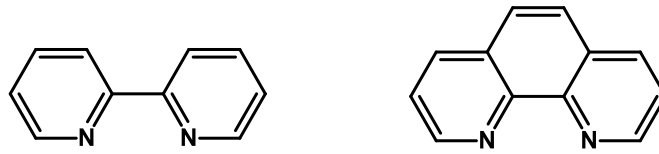


Abbildung 12: Häufig verwendete N-haltige zweizählige Liganden 2,2'-Bipyridin (links) und 1,10-Phenanthrolin (rechts)^[69]

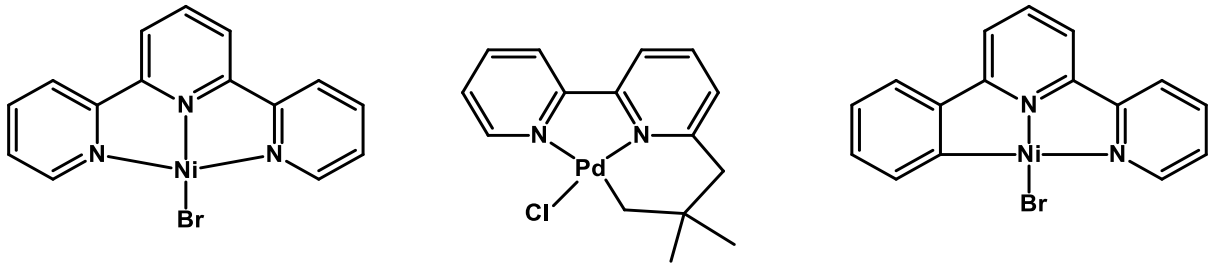


Abbildung 13: Literaturbekannte katalytisch aktive Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen N^NN- und N^NC-Ligandensystemen^[70-72]

Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen S-, N- und/oder O-haltigen Liganden sind schon seit langer Zeit bekannt.^[73-75] Diese werden für die Untersuchung katalytischer Eigenschaften und für biomimetische und medizinische Zwecke synthetisiert. Beispielerweise, wurden Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen S^NO- und O^NO-Liganden (Abbildung 14) auf antibakterielle Wirkung untersucht, da diese Liganden eine hohe biologische Aktivität gezeigt haben.^[76]

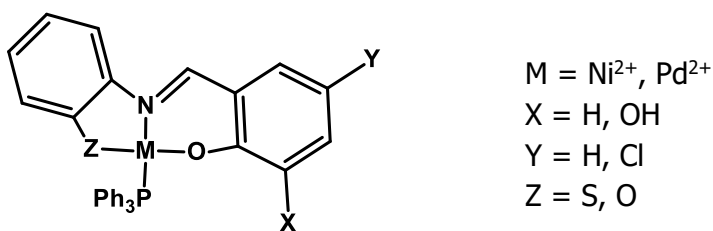


Abbildung 14: Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen S^NO- und O^NO-Liganden für biologische Untersuchungen^[76]

Der Arbeitskreis Prof. Mohr beschäftigt sich unter anderem mit der Synthese und Charakterisierung von Nickelkomplexen mit dreizähligen S-, N-, und/oder O-haltigen Ligandensystemen, da solche Komplexe katalytische Aktivität aufweisen könnten. Besonders Nickelkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden sind für bioanorganische Chemie relevant. Erst

Im Jahr 2020 wurden die Synthese und die Charakterisierung von einigen quadratisch planaren Nickel-PTA-Komplexen mit dreizähligen S^NO-Liganden veröffentlicht (Abbildung 15).^[64]

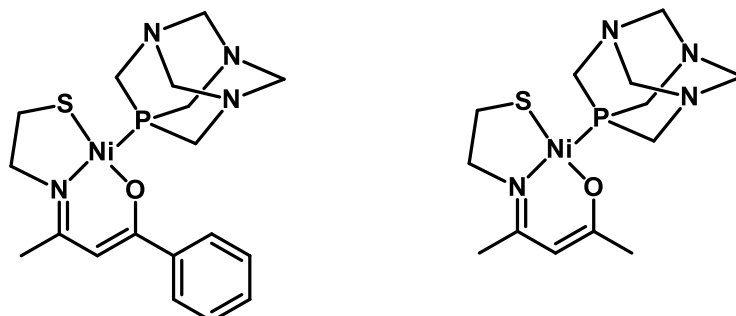


Abbildung 15: Bereits synthetisierte S^NO-Nickel-PTA-Komplexe^[64]

Unter anderem wurden einige Nickel-Komplexe mit dreizähligen S^SS- und S^NO-Liganden und NHC-Liganden synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie, Röntgenkristallographie und Cyclovoltammetrie charakterisiert (Abbildung 16).^[77]

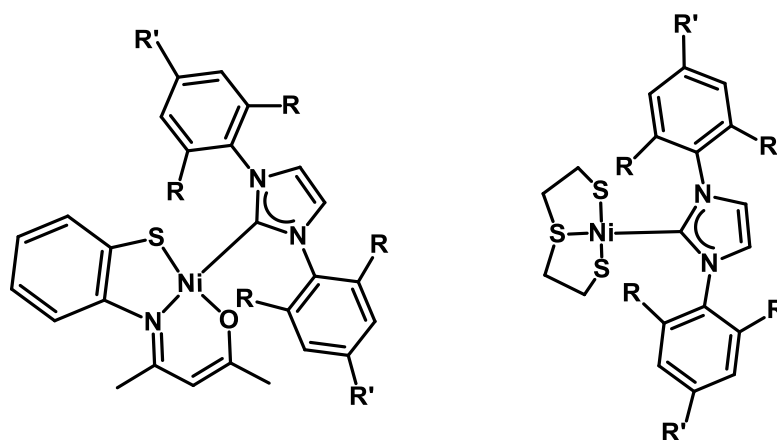


Abbildung 16: Nickel-NHC-Komplexe mit dreizähligen S^SS- und S^NO-Ligandensystemen^[77]

Dithiolenliganden stehen seit 1960er Jahren im Interesse der wissenschaftlichen Gesellschaft.^[74,78–80] Sie wurden hauptsächlich auf die elektronischen Strukturen und die Reaktivität ihrer Metallkomplexen untersucht.^[81] Eine spezifische Eigenschaft der Dithiolenliganden ist ihre Fähigkeit Elektronen an das koordinierte Metallion abzugeben. Dithiolenliganden werden auch in der bioanorganischen Chemie verwendet um die aktiven Zentren von Hydrogenaseenzymen, z. B. Ni-Fe-Hydrogenasen zu erforschen.^[82–84] Einige

Nickel-Phosphan-Komplexe mit Dithiolenliganden weisen eine katalytische Aktivität bei der Protonenreduktion auf.^[85]

Nickel-Komplexe mit den schwefelhaltigen Schiffischen Basen sind fähig Ladungen über die Liganden zu delokalisieren, was zu außergewöhnlichen spektroskopischen und redoxchemischen Eigenschaften und chemischen Reaktivitäten im Vergleich zu anderen Nickel-Komplexen führt.^[86,87] Aufgrund der ungewöhnlich niedrigen Redoxpotentialen haben die Nickelkomplexe mit S- und N-haltigen Ligandensystemen Modelcharakter für Nickelzentren in biologischen Systemen, z. B. [NiFe]-Hydrogenasen.^[88,89] In anderen nickelhaltigen Enzymen wie z. B. CO-Dehydrogenase, Urease, Methyl-Coenzym M-Reduktase sind die Nickelatome zum Teil durch N-, O-Donorzentren koordiniert.^[90]

Einige Nickel-Komplexe mit dem S[^]N[^]O-Ligandensystem können für die katalytische Silanalkoholyse^[91] oder für die katalytische Reduktion von Iminen^[92] genutzt werden. In der Fachliteratur wurde von dem durch Sauerstoffatom verbrückten Nickel-Dimer (Abbildung 17), welches z. B. in einer DMSO-Lösung einen monomeren katalytisch aktiven S[^]N[^]O-Nickel-DMSO-Komplex bildet, berichtet. Das koordinierte neutrale DMSO-Molekül stellt in diesem Fall eine labile Koordinationsstelle zu Verfügung (Abbildung 18).^[90–92]

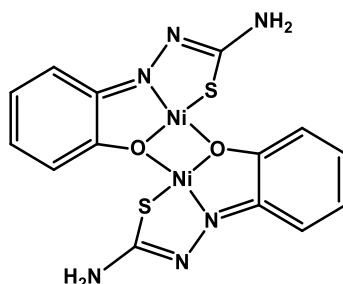
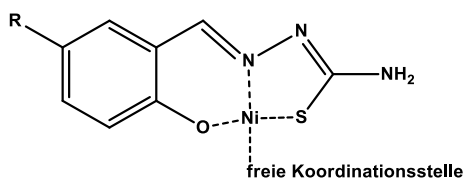


Abbildung 17: Durch Sauerstoff verbrücktes S[^]N[^]O-Nickel-Dimer^[91]



R = H, NaO₃S oder *tert*-Octyl

Abbildung 18: Katalytisch aktive S[^]N[^]O-Nickelkomplexe mit einer labilen Koordinationsstelle^[92]

1.2 Zielsetzung

In Ergänzung zu bereits literaturbekannten katalytisch aktiven Nickel- und Palladium-Phosphane-Komplexe sollen im Rahmen dieser Dissertation neue Komplexe mit den PTA-Derivaten und den dreizähligen dianionischen $S^{\wedge}S^{\wedge}S^{-}$, $S^{\wedge}O^{\wedge}S^{-}$ und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Liganden (Abbildung 19) aus den dimeren Nickel- und Palladiumkomplexen hergestellt werden (Abbildung 20). Da unsere Arbeitsgruppe seit längerer Zeit sich mit der Synthese und Untersuchung der Metall-PTA-Komplexe beschäftigt, sollen auch in diesem Forschungsprojekt möglichst wasserlösliche Nickel- und Palladiumkomplexe mit den koordinierten PTA-Derivaten synthetisiert werden.

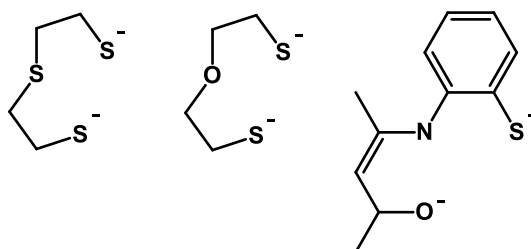


Abbildung 19: Dianionische S-, N- und O-haltige Ligandensysteme

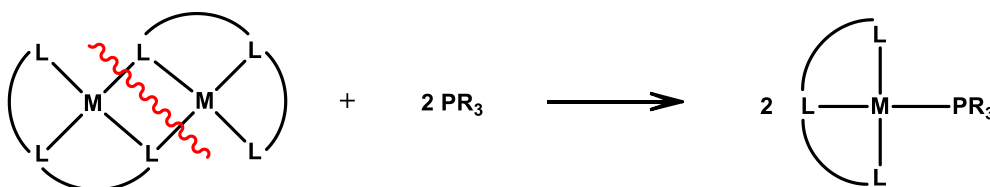


Abbildung 20: Allgemeine Syntheschema der neuen Ni- und Pd-Phosphankomplexe mit dreizähligen $S^{\wedge}S^{\wedge}S^{-}$, $S^{\wedge}O^{\wedge}S^{-}$ und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Liganden; $M = Ni^{2+}$ oder Pd^{2+} ; $L = S, N, O$; $PR_3 = PPh_3, PTA, DAPTA, PASO_2$

Die Nickel- und Palladiumdimere werden in den Eintopfreaktionen aus den Liganden und dem entsprechenden Metallsalz synthetisiert. In den früheren Arbeiten wurde bereits nachgewiesen, dass einige Nickeldimere fähig sind, mit den *N*-Heterocyclische Carbene und mit PTA zu reagieren.^[64,77] Das Carben bzw. Phosphan wird bei dieser Reaktion eine Dimerbrücke spalten und dabei entsteht ein monomerer Nickel-Carben- oder Nickel-PTA-Komplex.

Es wurde auch festgestellt, dass es nicht möglich ist, vorher festlegen, ob der synthetisierte Metall-PTA-Komplex wasserlöslich wird.^[50,93,94] Alle synthetisierte Nickel- und Palladiumkomplexe sollen auf die Wasserlöslichkeit und Stabilität im Wasser getestet werden.

Die neue Komplexe sollen vollständig analysiert und strukturell und elektrochemisch charakterisiert werden. Dabei lässt sich die elektrochemische Charakterisierung im Zusammenhang mit den DFT-Rechnungen die Oxidations- sowie Reduktionsverhalten der Metallzentren der Komplexe beobachten.

Insgesamt sollen zur Charakterisierung der Produkte folgende Methoden wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (ESI-MS), Cyclovoltammetrie und, soweit möglich, Einkristalldiffraktometrie verwendet werden. Zudem sollten die katalytischen Eigenschaften der neuen Komplexe für die Suzuki-Miyara-Kreuzkupplungsreaktion getestet werden. Dafür sollen Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Iodbenzol und Phenylboronsäure unter Verwendung von katalytischen Mengen von synthetisierten Metall-PTA-Komplexen durchgeführt werden.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Synthese der dimeren Nickelkomplexe mit dreizähligen S^2S , S^2O und S^2N Ligandensystemen.

Durch Schwefelatom verbrückte Nickeldimere mit den S^2S und S^2N (Abbildung 21) sind schon seit den 1960er (S^2S)^[95] und 1970er (S^2N)^[96] literaturbekannt. Der S^2O -Nickel-Oligomer wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben.

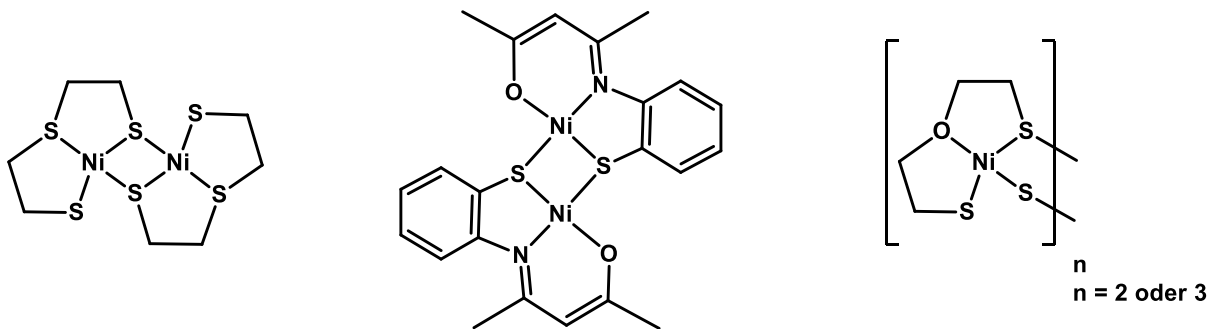


Abbildung 21: S^2S - (links), S^2N - (mittig) und S^2O -Nickel-Oligomer (rechts)

Die Synthese des S^2S -Nickel-Dimers (Abbildung 22) wurde nach Harley-Masons Methode durchgeführt. Das Bis(2-Mercaptoethyl)-Sulfid wurde portionsweise unter dem Rühren zur ammoniakalischen wässrigen Lösung des Nickel(II)-Sulfat-Hexahydrats zugegeben. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, im Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch gereinigt, damit die paramagnetische Komponente abgetrennt wurde. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt in 99 % Ausbeute erhalten.

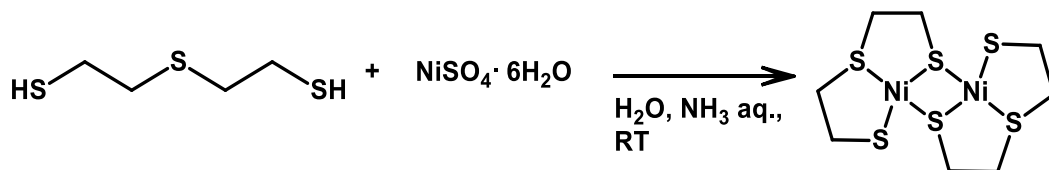


Abbildung 22: Synthese des S^2S -Nickel-Dimers

Obwohl der dimere S^2S -Nickel-Komplex seit der längeren Zeit bekannt ist, gibt es davon keine Literaturangaben über die NMR-spektroskopische Untersuchungen davon. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die NMR-Spektren vom S^2S -Nickel-Dimer aufgenommen, um zu bestätigen, dass das Produkt erfolgreich synthetisiert wurde.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 23 oben) sind mehrere einzelne breite Signale deutlich zu beobachten. Dieses kann durch die geminale Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen in CH_2 -Gruppen erklärt werden, was für starre Moleküle typisch ist.^[97] Da die Signale breit sind, besteht keine Möglichkeit die Kopplungskonstante zu ermitteln. Die Proton-Signale wurden mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektren zugeordnet (Abbildung 24).

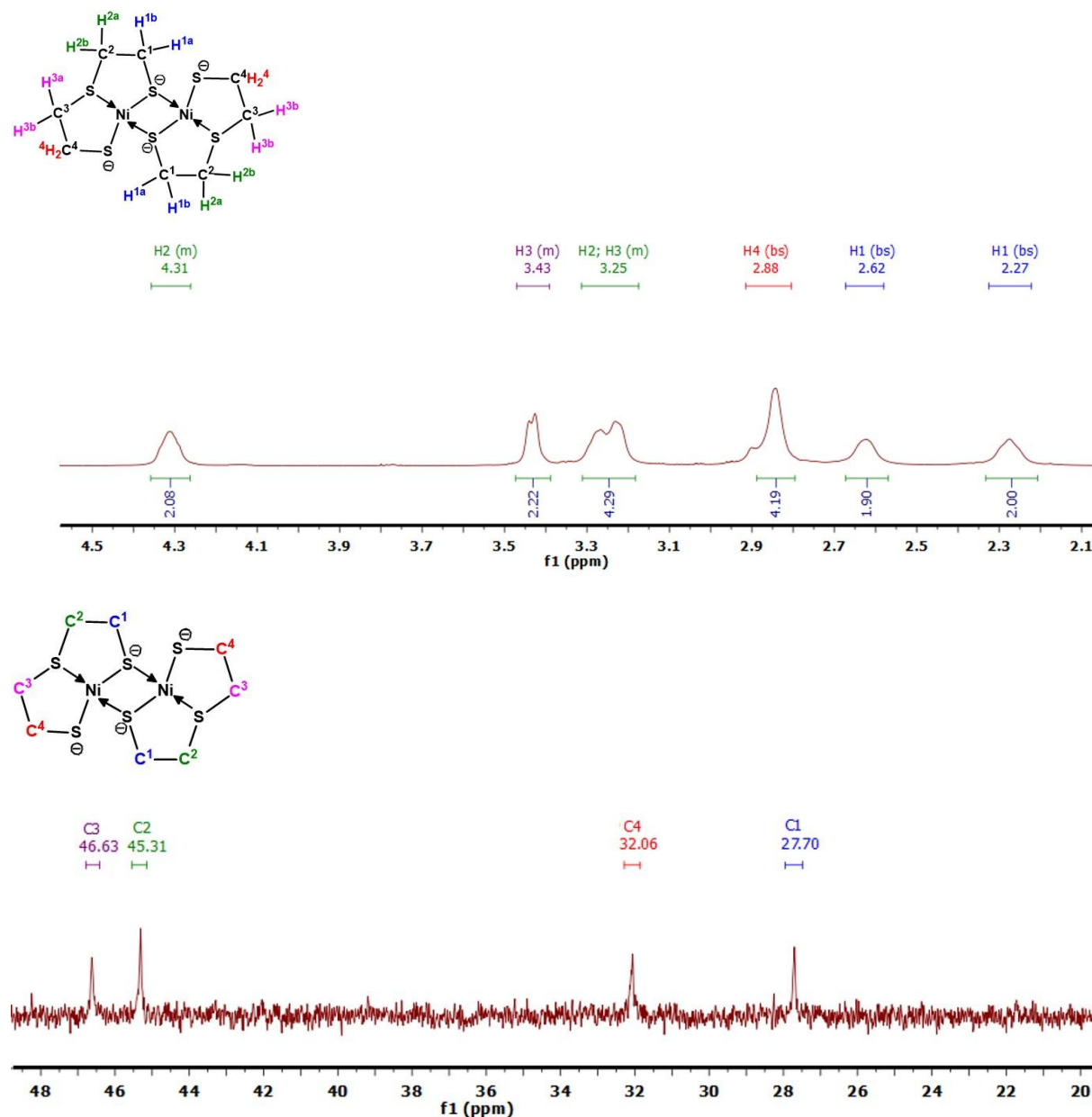


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum vom S^2S^2 -Nickel-Dimer in CDCl_3 (oben) und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von S^2S^2 -Nickel-Dimer (unten)

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 23 unten) zeigt vier Kohlenstoff-Signale. Da das $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Ligandensystem dianionisch ist, wird die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome durch die negativ geladene Schwefel-Nachbaratome beeinflusst. Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome hängt von der Elektronegativität der Nachbaratome und folglich von der Elektronendichte der Kohlenstoffatome ab. Im Molekül des $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickeldimers sind Schwefelatome der Thiol- und Thioether-Beschaffenheit vorhanden. Die Thiolschwefelatome weisen die höhere Affinität auf, π -Bindungen durch die Akzeptierung von Elektronenpaar des Nickelions als Thioetherschwefelatome zu bilden. Deshalb weisen die Kohlenstoffatome, die sich neben den Thiolschwefelatomen befinden, höhere Elektronendichte im Vergleich mit den Thioetherschwefelatome auf. Dadurch ist die chemische Verschiebung von der C^1 und C^4 -Atome (27.7 und 32.1 ppm) wesentlich kleiner als von der C^2 und C^3 -Atome (45.3 und 46.6 ppm). Auf der Abbildung 24 sind die ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektren dargestellt. Leider besteht keine Möglichkeit, die C^1 - und C^4 - sowie C^2 - und C^3 -Signale genau zuzuordnen, aber es konnte bestimmt werden, welche Protonen mit den C^1 - und C^4 -Kohlenstoffatome koppeln und welche zu den $(\text{CH}_2)^2$ und $(\text{CH}_2)^3$ -Gruppen gehören.

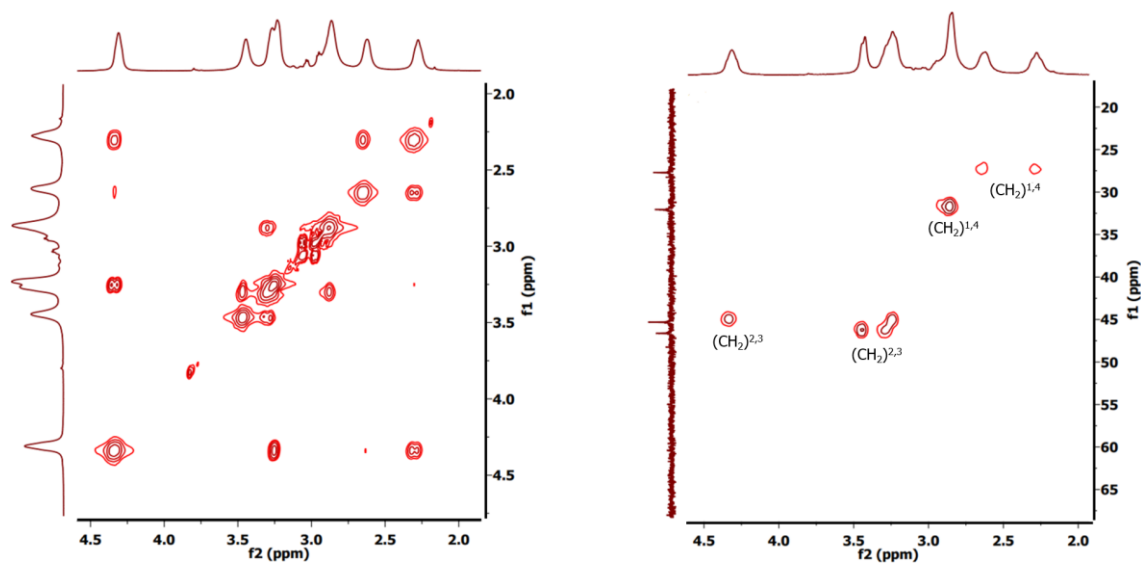


Abbildung 24: ^1H - ^1H -COSY- (links) und ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-Dimer in CDCl_3

Das $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-Oligomer wurde nach der gleichen Methode wie $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ Nickel-Dimer aus Bis(2-Mercaptoethyl)-Ether und Nickel(II)-Sulfat-Hexahydrat in der wässrigen ammoniakalischen Lösung hergestellt (Abbildung 25). Nach der Zugabe des Liganden zum Nickelsalz fiel das Produkt als brauner Feststoff sofort aus. Das Produkt wurde anschließend

mit der Glasfritte abfiltriert und mit der ausreichenden Menge von Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft betrug die Ausbeute 100 %.

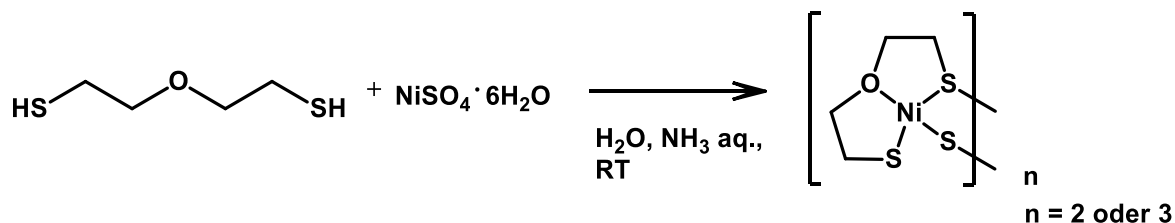


Abbildung 25: Synthese des S[^]O[^]S-Nickel-Oligomers

Da das Produkt im Wasser sowie in allen organischen Lösemitteln kaum löslich war, bestand keine Möglichkeit es spektroskopisch oder spektrometrisch zu charakterisieren. Die erfolgreiche Synthese des Nickelkomplexes wurde durch Elementaranalyse (Tabelle 1) bestätigt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse des S[^]O[^]S-Nickel-Oligomers berechnet für C₁₂H₂₄Ni₃O₃S₃

Atom	berechnet	gefunden
C %	24.65	24.68
H %	4.14	4.43

Die Elementaranalyse liefert in diesem Fall nur die Informationen über den Prozentanteil von Kohlenstoff und Wasserstoff in der Monomereinheit.

Aufgrund der extrem niedrigen Löslichkeit des Produktes lässt es doch anzunehmen, dass der erhaltene S[^]O[^]S-Nickelkomplex keine dimere, sondern eine trimere Struktur haben könnte (Abbildung 26). Einige durch Schwefelatome verbrückte Nickel- und Palladium-Trimere, die in den wässrigen sowie in organischen Lösemitteln unlöslich sind, sind literaturbekannt.^[98]

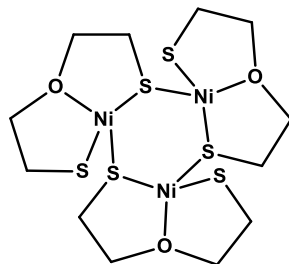


Abbildung 26: Angenommene Struktur des S[^]O[^]S-Nickel-Oligomers

Das S[^]N[^]O-Nickel-Dimer wurde nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.^[95] Das Syntheschema ist in der Abbildung 27 dargestellt.

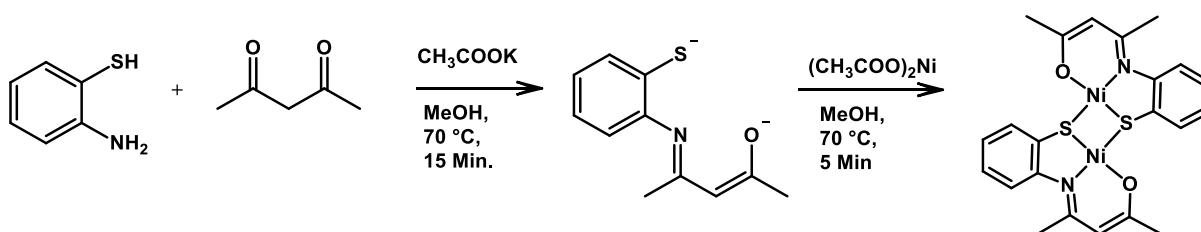


Abbildung 27: Synthese des S[^]N[^]O-Nickel-Dimers

Die Synthese des S[^]N[^]O-Nickel-Dimers erfolgte in zwei Schritten in einer Eintopfreaktion. Im ersten Schritt erfolgte die Synthese des S[^]N[^]O-Ligands aus dem durch Kaliumacetat deprotonierten 2-Aminothiophenol und Acetylaceton in heißem Methanol. Dabei ist eine klare rote Lösung entstanden. Im zweiten Schritt folgte die Zugabe vom in heißem Methanol gelösten Nickelacetat zur Ligandenlösung. Dabei ist die Farbe des Reaktionsgemisches dunkelrot geworden. Nach dem Abfiltrieren des Rohprodukts wurde es mittels einer Extraktion mit Benzol/Wasser aufarbeitet und das Lösemittel wurde entfernt. Diese Methode lieferte 44 % Ausbeute.

Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Synthese des S[^]N[^]O-Nickel-Dimers nach gleichem Verfahren durchgeführt, aber für die Aufarbeitung wurde Dichlormethan statt Benzol verwendet. Es wurde beobachtet, dass das Produkt sich besser im Dichlormethan als im Benzol löste. Außerdem ist Dichlormethan viel einfacher als Benzol zu entfernen. Dadurch wurde die Ausbeute des Produkts bis 85 % erhöht. Die Reinheit des Produkts wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt.

1.3.2 Synthese der Nickelkomplexe mit Phosphanliganden

Das allgemeine Syntheschema der S^2S -, S^2O - und S^2N^2O -Nickelkomplexe mit verschiedenen Phosphanliganden ist in der Abbildung 20 dargestellt. Phosphane besitzen ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom und sind nukleophil genug, um eine Dimerbrücke zu spalten.

Synthese des S^2S -Nickel-PTA-Komplexes wurde zuerst aus dem S^2S -Nickel-Dimer und zwei Äquivalenten PTA im Dichlormethan bei Raumtemperatur in Gegenwart von Luft durchgeführt.

Die beiden Edukte wurden im Dichlormethan gelöst und es wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches hat sich von dunkelrot zu grün geändert. Nach dem Entfernen des Lösemittels beim reduzierten Druck wurde ein grüner wasserlöslicher Feststoff erhalten. Die Löslichkeit im Wasser betrug 4 mg/mL.

Die aufgenommenen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren lieferten folgende Informationen (Abbildung 28): das synthetisierte Produkt ist auf 11 % mit dem PTA-Oxid verunreinigt. Da als das Edukt genommene PTA rein vom Oxid war, zeigt deutlich, dass das PTA-Oxid während der Reaktion entstanden ist.

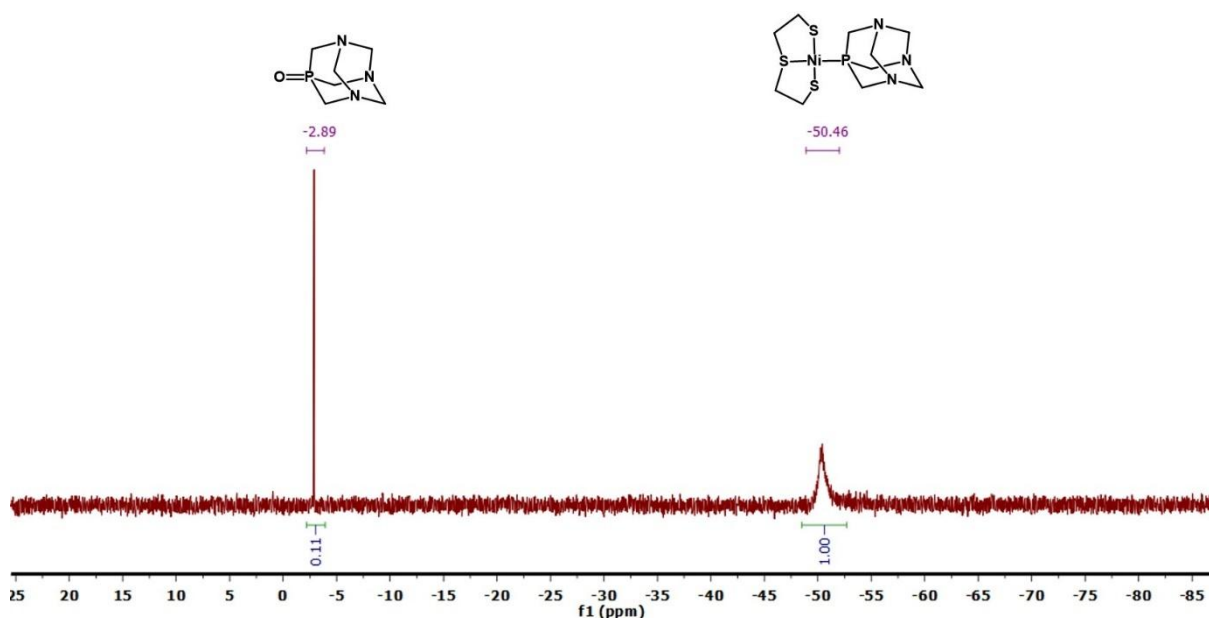


Abbildung 28: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum vom in Gegenwart von Luft synthetisierten S^2S -Nickel-PTA-Komplex in D_2O

Für die Oxidation von PTA wird üblicherweise ein starkes Oxidationsmittel wie H_2O_2 verwendet, der Sauerstoff aus der Luftatmosphäre bzw. der im Reaktionslösungsmitteln gelöste Sauerstoff ist dafür nicht ausreichend. In dem Fall, wenn der S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex in der Lösung entsteht, ist das PTA-Molekül durch das Nickelatom koordiniert und ein Elektronenpaar vom Phosphoratom an Nickelatom gezogen wird. Der S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex könnte mit dem in DCM gelösten Sauerstoff reagieren. Infolgedessen entsteht das μ -Peroxo-Intermediat mit anschließender homolytischer Spaltung der O-O-Bindung mit dem Sauerstofftransfer an das PTA-Molekül. Dadurch entsteht das PTA-Oxid und es wird S[^]S[^]S-Nickel-Dimer gebildet (Abbildung 29). Die katalytische Oxidation der Phosphane ist seit längerer Zeit bekannt, unter anderem wurde in der Literatur durch Ru^{III} -EDTA-Komplex katalysierte Oxidation von tertiären Phosphanen beschrieben.^[99]

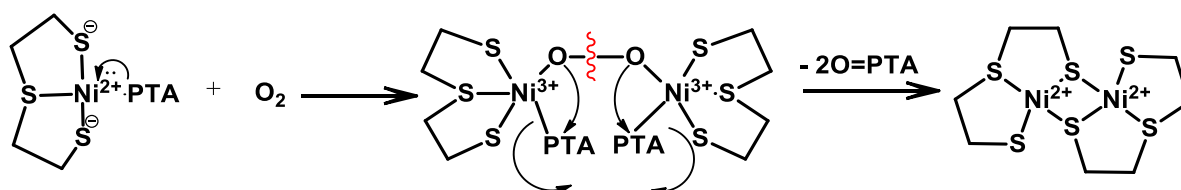


Abbildung 29: Angenommener Mechanismus des Entstehens des PTA-Oxides

Um oxidfreie Produkte herzustellen wurde entschieden, die Synthese in einem entgasten Lösemittel unter Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Als Lösemittel wurde entgastes Ethanol verwendet, da es ein höherer Siedepunkt als DCM aufweist. Dieses ließ die Reaktionstemperatur erhöhen, was dementsprechend zur kürzeren Reaktionszeit führte.

Das Syntheschema der S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe mit den optimierten Reaktionsbedingungen ist in der Abbildung 30 dargestellt. Durch den trockenen Ethanol wurde Stickstoffgas über 20 Minuten durchgeleitet. Die beiden Edukte wurden zum Ethanol unter Schutzgasatmosphäre hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Reaktionsaufarbeiten wurden die saubere S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe in den Ausbeuten 70 – 99 % erhalten.

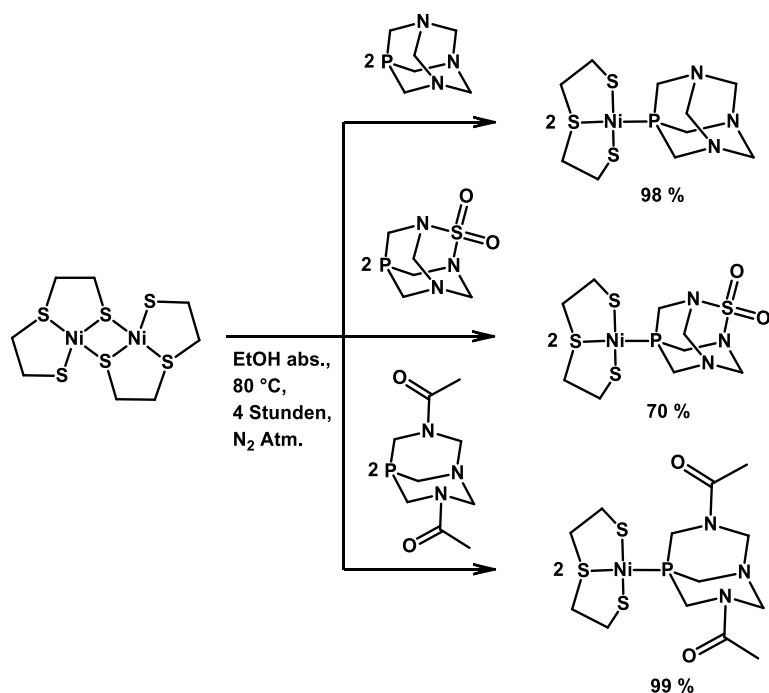


Abbildung 30: Synthese der S^SS-Nickel-Phosphan-Komplexe

Aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von im sauerstofffreien Ethanol synthetisierten S^SS-Nickel-PTA-Komplex (Abbildung 31) ist zu entnehmen, dass der Umsatz vom PTA vollständig war. Das Signal bei -2.9 ppm gehört zum PTA-Oxid, welches im NMR-Röhrchen während der Messung entstanden ist und dessen Anteil unter 2 % liegt. Die Reinheit des Produktes wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 2).

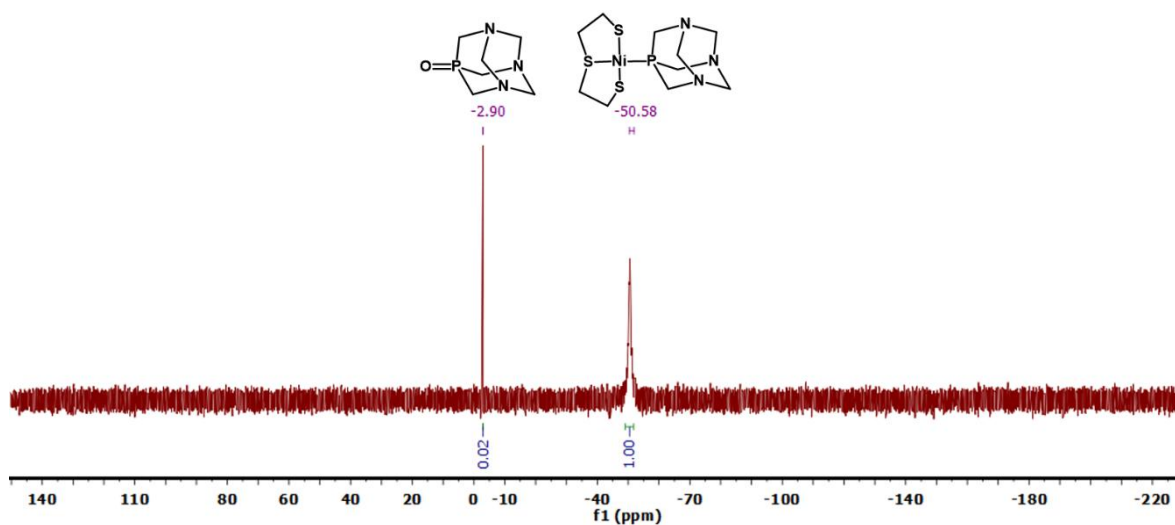


Abbildung 31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom im sauerstofffreien Ethanol synthetisierten S^SS-Nickel-PTA-Komplex in D₂O

Tabelle 2: Ergebnisse der Elementaranalyse des S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplexes berechnet für C₁₀H₂₀N₃NiPS₃

Atom	berechnet	gefunden
C %	32.62	32.42
H %	5.48	5.46
N %	11.41	11.15

Auf dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 32) sind vier Kohlenstoffsignale zu sehen. Alle Signale ließen sich anschließend zuordnen. Die zwei Signale von PTA sind zwei Duplets, da eine Kohlenstoff-Phosphorkopplung stattfindet. Das Signal bei 72.5 ppm gehört zu dem Kohlenstoffatom, das sich zwischen zwei Stickstoffatomen befindet, da die Kopplungskonstante 6.5 Hz beträgt. Das Signal vom Kohlenstoffatom, der zwischen dem Stickstoff- und dem Phosphoratom liegt, zeigt 50.6 ppm. Die Kopplungskonstante J_{C-P} ist größer und beträgt 15.7 Hz. Die Signale von den Kohlenstoffatomen des S[^]S[^]S-Liganden wurden folgend zugeordnet: das Signal bei 45.2 ppm gehört zu ²C Kohlenstoff, da dieses Atom eine geringere Elektronendichte als ¹C aufweisen soll. Das Signal vom ¹C Atom liegt bei 32.7 ppm. Das Molekül des S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplexes ist noch symmetrischer als das Molekül des Edukts, deswegen sind zwei Kohlenstoffsignale, die zum S[^]S[^]S-Ligand gehören zu sehen.

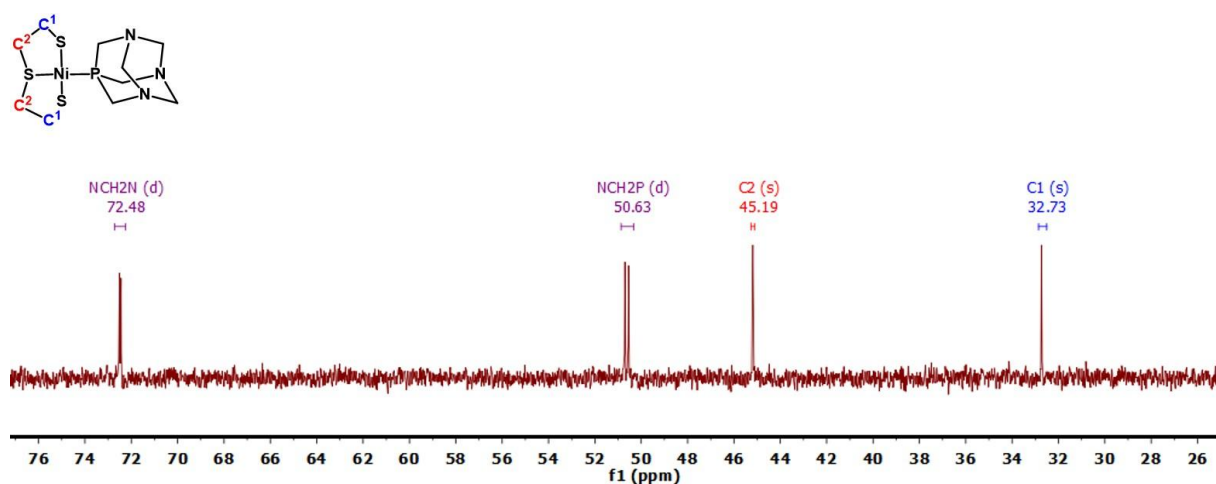


Abbildung 32: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum vom S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex in D₂O

Auf dem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 33) sind typische Signale von PTA, zwei Singulets bei 4.47 und 4.14 ppm zu sehen. Die Protonensignale vom S[^]S[^]S-Ligand sehen wie vier einzelne Multiplets aus, was für eine geminale Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen in CH₂-Gruppen wie beim S[^]S[^]S-Nickel-Dimer spricht.

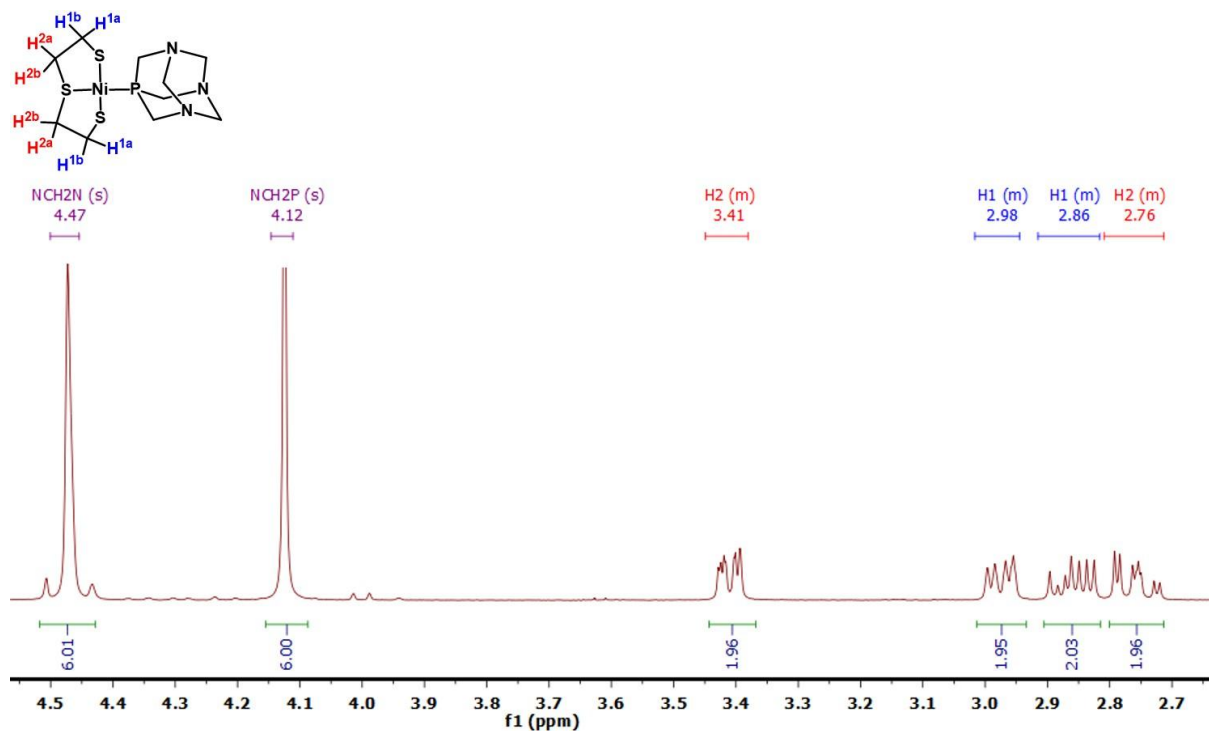


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum vom S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex in D_2O

Es wurde auch festgestellt, dass wenn die NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen werden, wird der Anteil von PTA-Oxid deutlich höher als bei der Messung im D_2O : nach der gleichen Messungszeit (15 Minuten nach dem Lösen) beträgt der Anteil des PTA-Oxides in CDCl_3 10 % (Abbildung 34). Bei der wiederholten Aufnahme der NMR-Spektren in 3 Stunden erhöht sich der PTA-Oxid Anteil bis auf 16 %. Bei der Messung der NMR-Spektren nach 48 Stunden in CDCl_3 ist das Signal vom S[^]S[^]S-Nicken-PTA-Komplex auf dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale von dem Nickel-Dimer und PTA-Oxid. Die Farbe der Probe im NMR-Röhrchen ändert sich von grün (Farbe des Nickel-PTA-Komplexes) zu dunkelrot (Farbe des Nickel-Dimers). Die Farbe der NMR-Probe in D_2O bleibt in weiteren 48 Stunden unverändert.

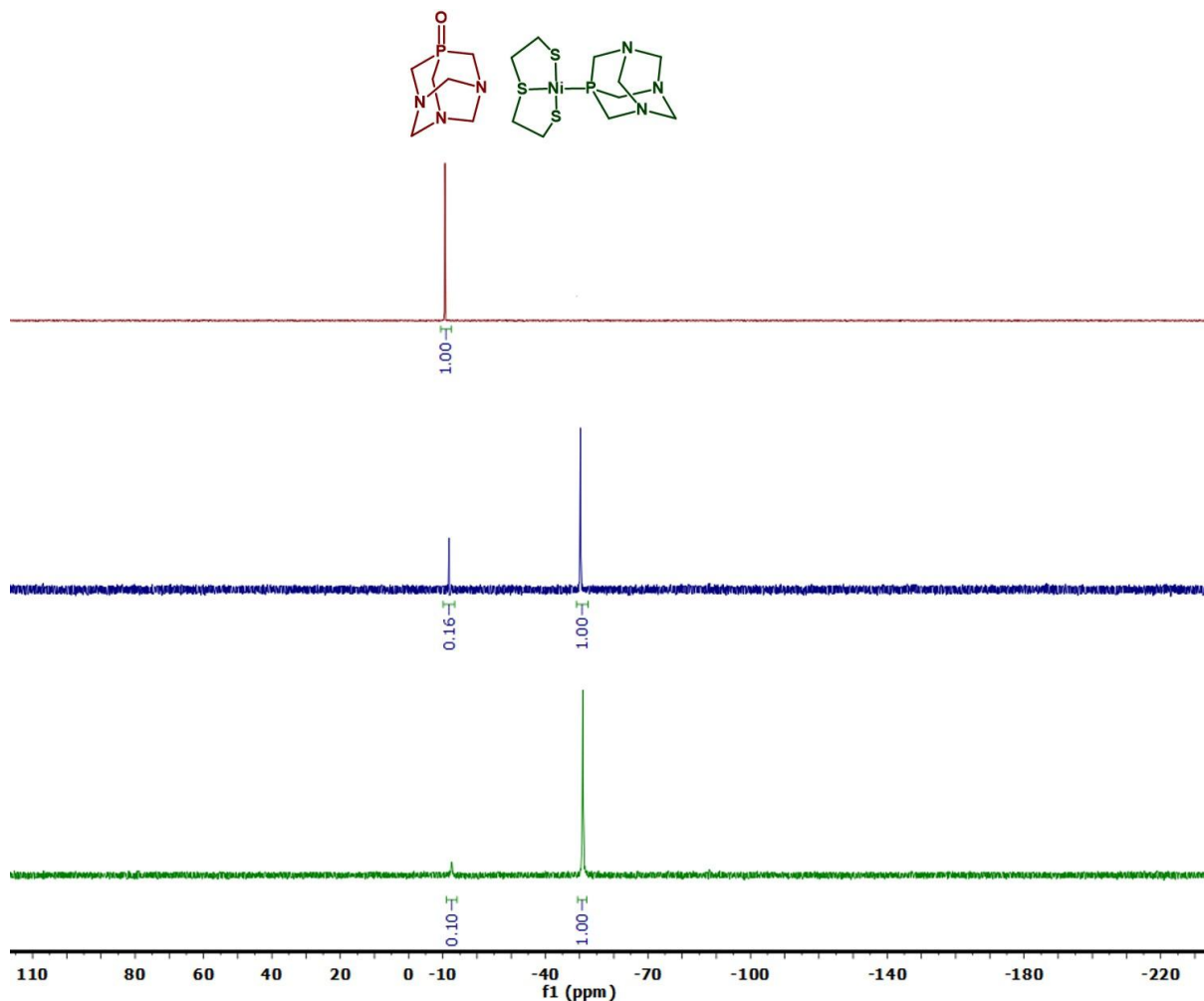


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex in CDCl_3 gemessen in 30 Minuten nach dem Lösen (grün), in 3 Stunden nach dem Lösen (blau) und in 48 Stunden nach dem Lösen (rot)

Daraus kann die Schlussfolgerung gemacht werden, dass der gelöste $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex in den koordinierenden Lösemitteln wie Wasser stabiler ist, als in den nicht koordinierenden Lösemitteln wie z. B. Dichlormethan oder Chloroform. Das könnte dadurch erklärt werden, dass die Koordination des Wassermoleküls durch das Nickelatom günstiger abläuft als die Koordination des Sauerstoffmoleküls (Abbildung 35).

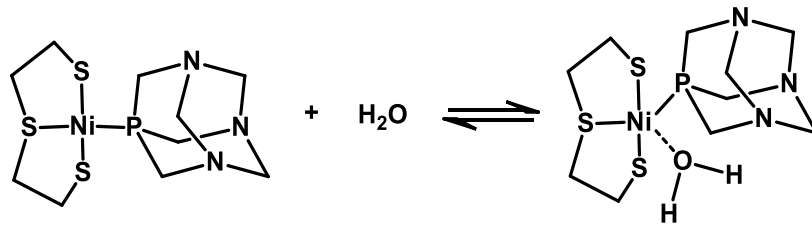
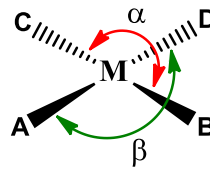


Abbildung 35: Angenommenes Koordinationsschema des Wassermoleküls durch das Nickelatom des S³S-Nickel-PTA-Komplexes

Es ist gelungen den S³S-Nickel-PTA-Komplex in kristalliner Form zu erhalten. Dafür wurde eine gesättigte Lösung vom S³S-Nickel-PTA-Komplex im Wasser hergestellt und sie wurde für weitere 24 Stunden offenstehen gelassen, sodass sich die messbaren Einkristalle der Verbindung S³S-Nickel-PTA-Komplex als grüne Nadeln bilden konnten. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Der S³S-Nickel-PTA-Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeinheiten. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in der Abbildung 36 dargestellt. Das Nickelatom wird durch die Donoratome des S³S-Ligandes S1, S2 und S3 und durch das Phosphoratom von PTA quadratisch-planar koordiniert. Dafür spricht der τ_4 -Parameter, welcher 0.08 beträgt. Entsprechend Houser^[100] soll der τ_4 -Parameter bei der idealen quadratisch-planaren Koordination 0.00 sein und wird nach Gleichung 2 berechnet. Im Vergleich mit dem S³S-Nickel-Dimer, nähert sich die Koordination des erhaltenen Komplexes noch mehr dem ideal quadratisch-planaren: der τ_4 -Parameter des S³S-Nickel-Dimers beträgt 0.12.^[101] Dafür spricht der kleine Unterschied in Bindungslängen, der für die Verzerrung der quadratischen Geometrie um das Zentralatom Nickel verantwortlich ist. Bei dem S³S-Nickel-PTA-Komplex betragen die Bindungslängen Ni-S2_{trans} und Ni-P 2.15(11) Å, die Bindungslängen Ni-S1_{cis} und Ni-S3_{cis} messen entsprechend 2.19(11) Å und 2.17(11) Å. Im Vergleich dazu betragen die Ni-S Bindungslängen im S³S-Nickel-Dimer 2.15(5), 2.16(5), 2.18(5) und 2.22(5) Å, somit ist die Differenz zwischen den Bindungslängen im Dimermolekül etwas größer als im S³S-Nickel-PTA-Komplexmolekül. Vergleichbares wird in dem Komplex S³S-Nickel-PPh₃ beobachtet.^[102] Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von S³S-Nickel-PTA-Komplex im Vergleich zu dem literaturbekannten S³S-Nickel-PPh₃-Komplex sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$



Gleichung 2: Geometrieindex τ_4 für vierfachkoordinierte Metallkomplexe: α, β = zwei größte Bindungswinkel in der vierfach koordinierten Spezies. Schematische Darstellung eines quadratisch-planaren Komplexes mit Bindungswinkel α und β ist rechts abgebildet^[100]

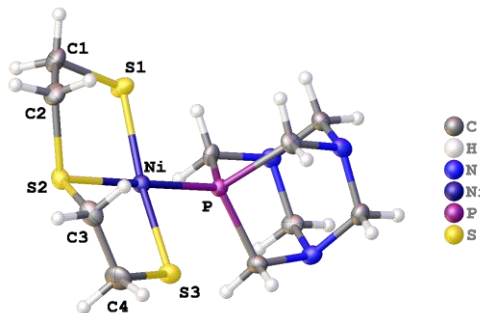


Abbildung 36: Molekülstruktur von S³-Nickel-PTA-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Der zweifach deprotonierte S³-Ligand gleicht die positive Ladung des Nickelions aus, wodurch ein neutraler Komplex entsteht. Die Koordination des S³-Liganden führt zur Bildung von zwei starren fünfgliedrigen Chelatringen um das Nickelatom (NiS¹C¹C²S² und NiS²C³C⁴S³). Da der S³-Ligand zweifach deprotoniert vorliegt, ist er dementsprechend zweifach negativ geladen. Dadurch ist die Bindungslänge Ni-S_{trans} (2.15(11) Å) die kürzeste verglichen mit Ni-S_{cis} (2.19(11) und 2.17(11) Å). Die Bindungslängen S2-C3 (1.81(6) Å) und S2-C2 (1.82(8) Å) sind erwartungsgemäß kürzer als S1-C1 (1.74(7) Å) und S3-C4 (1.84(6) Å).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-PTA und S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃

S [^] S [^] S-Nickel-PTA				S [^] S [^] S-Nickel-PPh ₃			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
Ni-S1	2.17(11)	S2-C2	1.82(4)	Ni-S1	2.18(8)	S2-C2	1.80(3)
Ni-S2	2.15(11)	S2-C3	1.81(4)	Ni-S2	2.14(7)	S2-C3	1.79(3)
Ni-S3	2.19(11)	S3-C4	1.84(4)	Ni-S3	2.16(8)	S3-C4	1.82(3)
Ni-P	2.15(11)	C1-C2	1.51(5)	Ni-P	2.18(7)	C1-C2	1.50(5)
S1-C1	1.84(4)	C3-C4	1.52(6)	S1-C1	1.82(3)	C3-C4	1.49(5)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
P-Ni-S1	88.47(4)	S2-Ni-S1	90.04(4)	P-Ni-S1	91.53(3)	S2-Ni-S1	89.06(3)
P-Ni-S3	92.04(4)	S2-Ni-S3	89.76(4)	P-Ni-S3	93.99(3)	S2-Ni-S3	89.16(3)
<u>Summe</u>		<u>360.3(4)</u>		<u>Summe</u>		<u>363.7(3)</u>	
S2-Ni-P	177.46(4)	S1-Ni-S3	170.65(4)	S2-Ni-P	165.68(3)	S1-Ni-S3	164.42(4)

Dem ist zu entnehmen, dass die Bindungslänge Ni-P im Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃ (2.18(7) Å) größer als Bindungslänge Ni-P im S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex (2.15(11) Å) ist. Dieser Unterschied kann durch den Triphenylphosphanligand verursacht werden. Das Phosphoratom ist ein starker Elektronendonator, aber die Phenylringe dienen als ein „Elektronenbank“. Deswegen werden die Elektronen zu Phenylringen gezogen und dort delokalisiert. Außerdem hat PTA einen kleineren Tolman Kegelwinkel (103°)^[103] im Vergleich zu Triphenylphosphan (132°)^[41] und weist eine größere Basizität auf als der. Dadurch entsteht eine längere Bindung zwischen den Nickel- und Phosphoratomen im S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplex und folglich eine größere Differenz zwischen den Ni-P (2.18(7) Å) und Ni-S2 (2.14(7) Å). Daraus resultiert sich eine größere Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie des S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplexes in Vergleich zu dem S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex. Der τ_4 -Parameter beträgt 0.21 für den S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplex. Für die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie des S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplexes spricht auch die Tatsache, dass die Summe aller vier Winkel um das Nickelatom 363.7° beträgt. Im Vergleich dazu, ist dieser Wert bei dem S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex 360.3°, was für eine fast perfekte planare Geometrie spricht.

Der Triphenylphosphanligand kann auch die Bindungslängen zwischen S- und C-Atomen beeinflussen. Diese sind im S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplex kürzer als im S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex.

Die Verbindung S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃ ist zwar literaturbekannt, aber für die in der Literatur beschriebene Synthese wurde kein S[^]S[^]S-Nickel-Dimer, sondern andere Edukte genommen.^[102] Laut der Literaturquelle kann der S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplex unproblematisch in Gegenwart von Luft synthetisiert werden und es blieb in der Lösung stabil.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht den S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplex aus dem S[^]S[^]S-Nickel-Dimer und Triphenylphosphan nach der auf der Abbildung 37 dargestellten Schema zu synthetisieren. Die beiden Edukte wurden zu Ethanol gegeben und es wurde vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach der Entfernung des Lösemittels wurde rotfarbige Substanz erhalten.

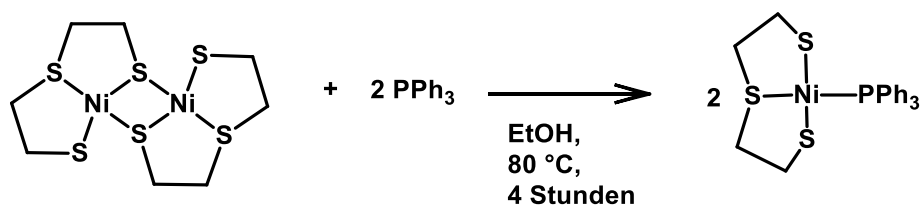


Abbildung 37: Synthese des S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃-Komplexes aus S[^]S[^]S-Nickel-Dimer und Triphenylphosphan

Die NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen. Auf dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 38) sind drei Signale zu beobachten. Das Produktsignal befindet sich bei 31.4 ppm. Das Signal daneben, bei 28.9 ppm gehört zum oxidierten Triphenylphosphan. Außerdem sieht man noch ein breites Signal bei -5.1 ppm, welches zum freien Triphenylphosphan gehört. Das Verhältnis S[^]S[^]S-Nickel-PPh₃ : O=PPh₃ : PPh₃ beträgt 1 : 0.44 : 1.88. Auf dem ¹H-NMR-Spektrum sind auch die Signale vom S[^]S[^]S-Nickel-Dimer zu beobachten.

Zuerst wurde vermutet, dass die Reaktionszeit zu kurz war. Deswegen wurde die Reaktion wiederholt durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde bis acht Stunden verlängert. Diese hat kein gewünschtes Ergebnis gebracht: der Anteil von PPh₃ hat sich nicht vermindert und der Anteil von O=PPh₃ ist sogar gestiegen. Die Durchführung der Reaktion in der Mikrowelle in Ethanol bei 130 °C innerhalb 60 Minuten hat auch keinen vollständigen Umsatz geliefert.

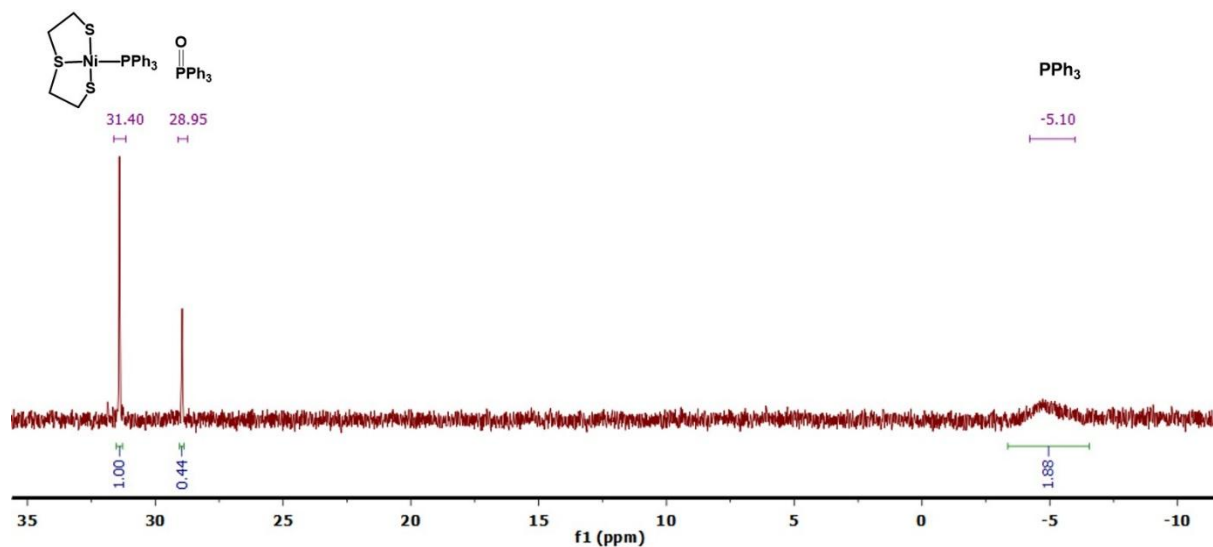


Abbildung 38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von dem in Gegenwart von Luft synthetisierten S^2S -Nickel- PPh_3 -Komplex in CDCl_3

Eine mögliche Ursache für den unvollständigen Umsatz der Edukte könnte sein, dass nach der Bildung des S^2S -Nickel- PPh_3 -Komplexes in Gegenwart von Luft die Ni-P Bindung durch den Luftsauerstoff oxidiert werden kann und das freie Triphenylphosphan wird abgespalten. Gleichzeitig könnte eine katalytische Oxidierung des Triphenylphosphans, wie im Fall mit dem S^2S -Nickel-PTA-Komplex (s. Abbildung 29) stattfinden. Das Edukt, das S^2S -Nickel-Dimer, wird zurückgebildet und ein Gleichgewicht entsteht.

Die Synthese des S^2S -Nickel- PPh_3 -Komplexes unter Schutzgasatmosphäre hat den Umsatz etwas verbessert, aber laut den NMR-Spektren wurden die Edukte nicht vollständig umgesetzt. Dem ist zu entnehmen, dass die Verbindung S^2S -Nickel- PPh_3 im gelösten Zustand instabil ist und sich sehr einfach zu Edukte (S^2S -Nickel-Dimer und PPh_3) zurückreagiert.

Der S^2S -Nickel-DAPTA-Komplex wurde nach dem Schema, das in der Abbildung 30 dargestellt ist, mit der Ausbeute 99 % synthetisiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der wasserlösliche grüne Feststoff erhalten. Die Löslichkeit im Wasser betrug 3 mg/mL.

Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 direkt nach dem Lösen aufgenommen. Auf dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 39) ist ein Signal, das zum S^2S -Nickel-DAPTA-Komplex gehört, zu sehen. Es befindet sich bei -28.5 ppm, was im Vergleich zu dem Signal von DAPTA, welches sich in CDCl_3 bei -79 ppm befinden soll, wesentlich tieffeldverschoben ist. Die Lage des Produktsignales ist mit dem literaturbekannten Nickel(DAPTA) $_4$ -Komplex vergleichbar. Das

Phosphor-Signal von dem Komplex Ni(DAPTA)₄ liegt bei -28.3 ppm.^[104] Dem ist zu entnehmen, dass das Produkt erfolgreich hergestellt wurde und DAPTA wurde vollständig umgesetzt.

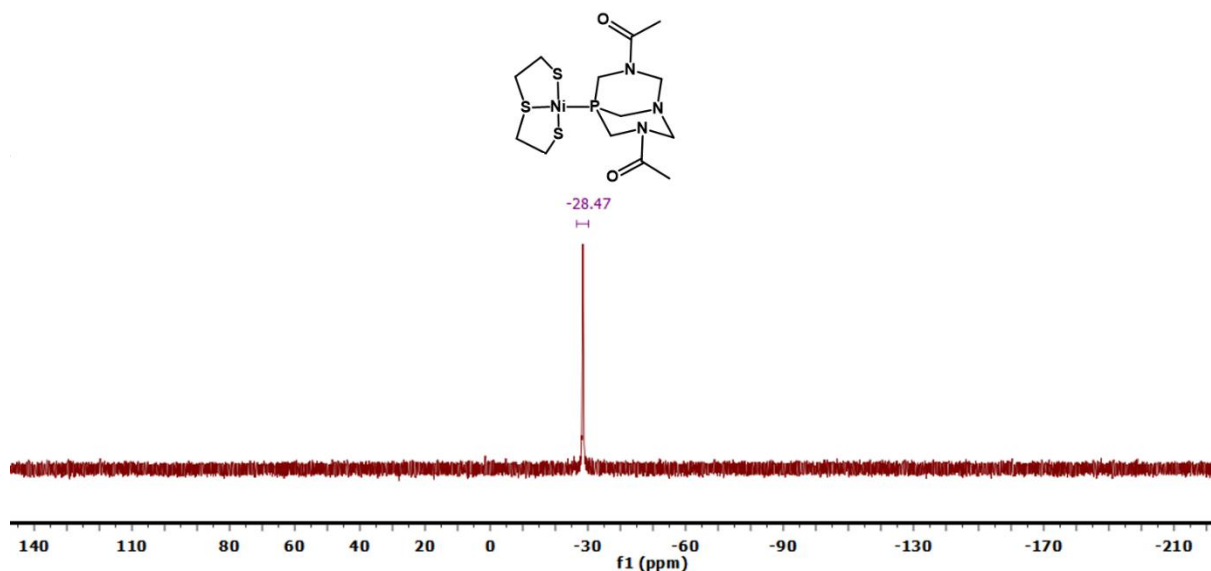


Abbildung 39: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl₃

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 40) zeigt die typischen Signale von DAPTA. Da NCH₂N sowie NCH₂P Protonen diastereotop sind, entsteht eine geminale Kopplung zwischen den einzelnen Protonen in CH₂-Gruppen. Dadurch sind die einzelnen Wasserstoffsignale für jedes Wasserstoffatom zu beobachten. Die Signale von dem S[^]S[^]S-Ligand sind breit und sehen wie ein breites Singulett bei 3.36 ppm und ein breites Multipllett bei 2.96 ppm aus. Bei der Auswertung von ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 41), ist deutlich gewesen, dass die Protonen in CH₂-Gruppen im S[^]S[^]S-Liganden nicht äquivalent sind, wodurch eine geminale Kopplung entsteht.

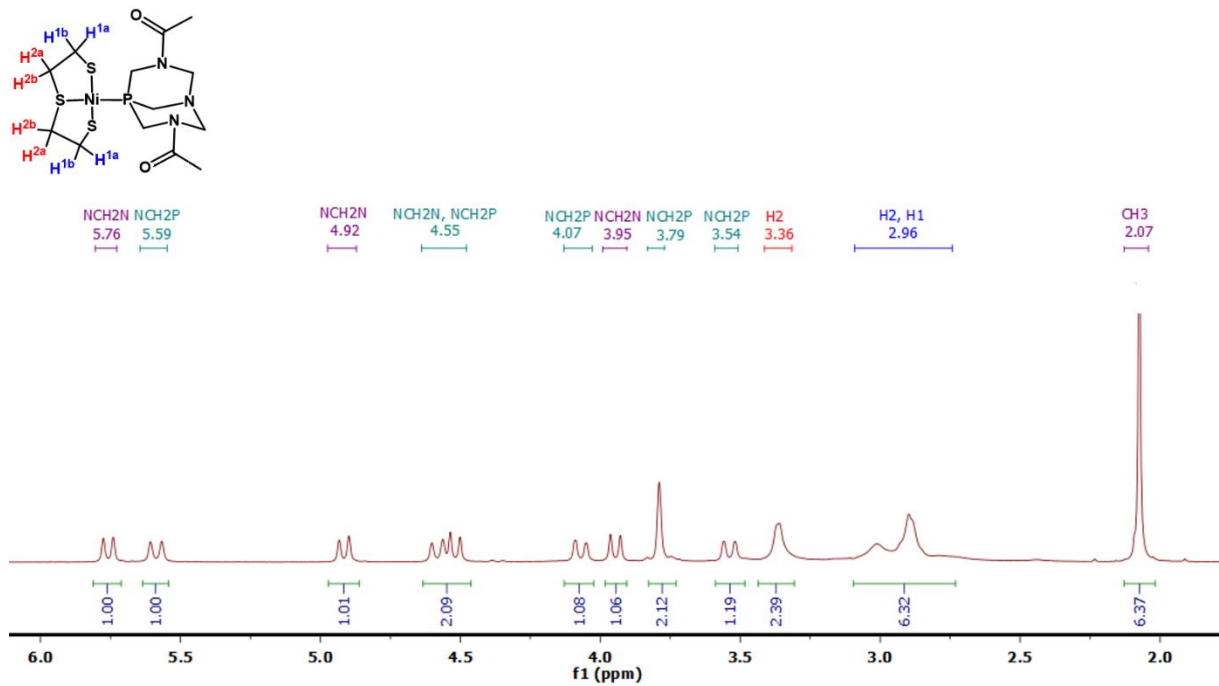


Abbildung 40: ¹H-NMR-Spektrum von S^S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl₃

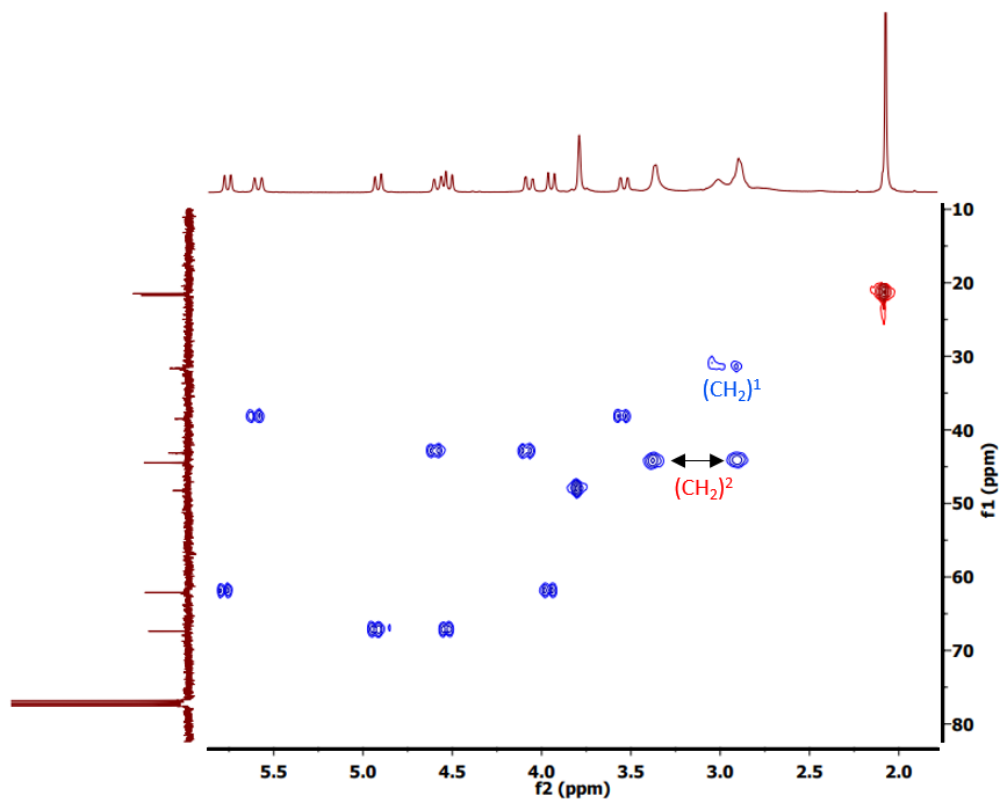
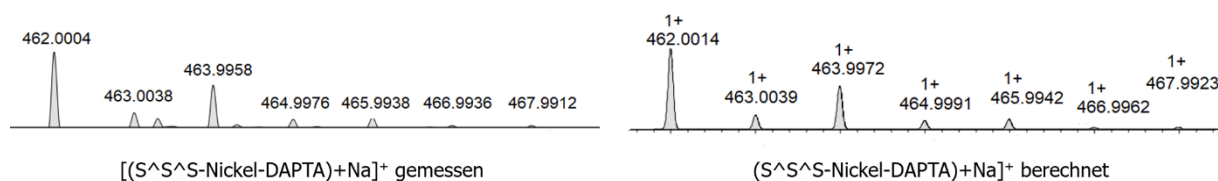
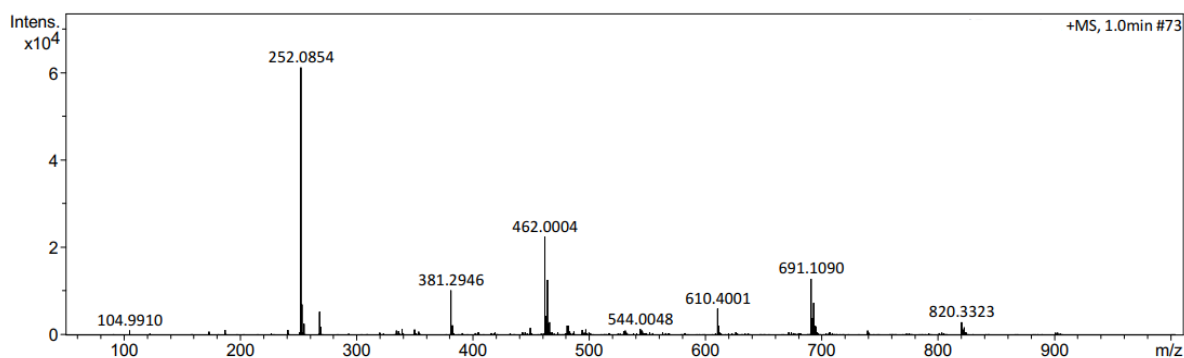


Abbildung 41: ¹H-¹³C-HSQC-Korrelationspektrum von S^S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl₃

Die erfolgreiche Synthese des $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel-DAPTA-Komplexes wurde zusätzlich durch Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) bestätigt. Das ESI-Massenspektrum im positiven Modus ist in Abbildung 42 dargestellt. Das Signal bei $m/z \approx 462$ mit einem definierten Isotopenmuster passt zu dem Produktkation $[M+Na]^+$. Außer dem Produktsignal ist das Signal von freien DAPTA bei $m/z \approx 252$ $[M+Na]^+$ festzustellen. Da das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum vom Produkt kein Signal von dem freien DAPTA zeigt, wird deutlich, dass es in Zuge der Elektrosprayionisation vom $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel-DAPTA-Komplex abgespalten wurde. Das Signal bei $m/z \approx 381$ sollte zu einem Molekülfragment gehören. Die schwachintensiven Signale im Bereich von $m/z > 500$ könnten zu den einigen Produkten der Polymerisation gehören, die angeblich während der Elektrosprayionisation stattfinden könnte.



(a)



(b)

Abbildung 42: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum (a) vom $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel-DAPTA-Komplex (links: gemessenes Spektrum, rechts: berechnetes Spektrum für $[M+Na]^+$ und ESI-MS-Spektrum im positiven Modus (b)

Das Syntheschema des $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel- $PASO_2$ -Komplexes ist auf der Abbildung 30 dargestellt. Nach dem vier Stunden rühren in siedendem Ethanol änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelrot zu grün. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung bis $0\text{ }^{\circ}C$ hat sich das Produkt in Form von sehr kleinen grünen Nadeln auskristallisiert. Diese wurden

mit der Glasfritte abfiltriert und an der Luft zum Trocknen gelassen. Die Mutterlauge bestand aus dem restlichen Produkt, welches mit dem S[^]S[^]S-Nickel-Dimer und oxidierten PASO₂ vermischt wurde. Die Ausbeute des sauberen Produktes betrug 70 %. Die Kristalle waren nicht zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignet, da sie zu klein waren.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 43) zeigt das Produktsignal bei -63.0 ppm. Das Phosphorsignal des S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplexes ist im Vergleich zu PASO₂ (115.9 ppm) tieffeldverschoben. Diese Verschiebung ist mit den literaturbekannten Platin- und Palladium-PASO₂-Komplexen vergleichbar.^[67] Auf den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind auch nur die Signale vom Produkt zu beobachten.

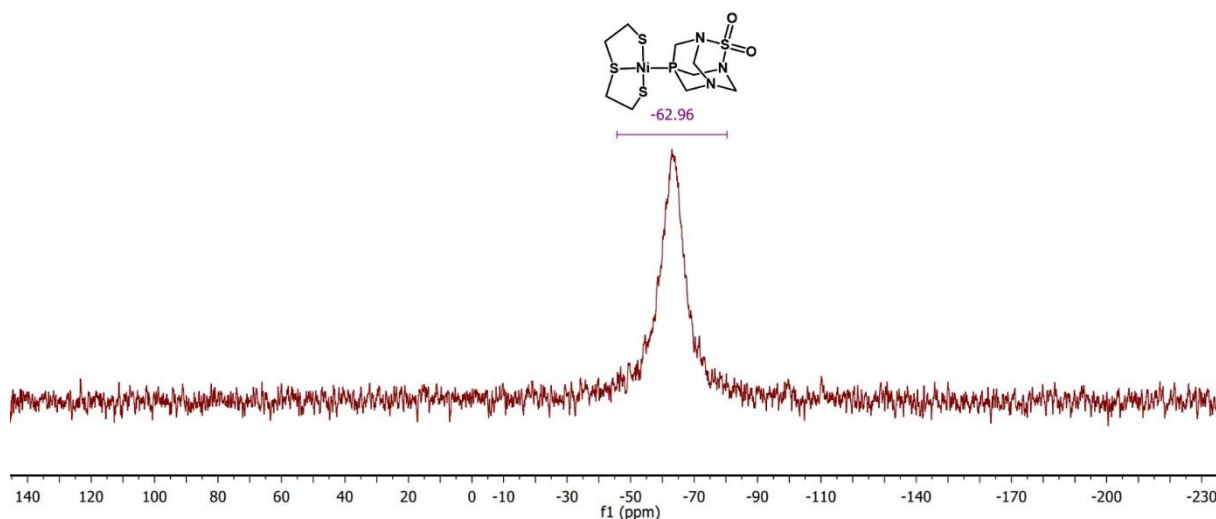


Abbildung 43: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex in CDCl₃

Die Einkristalle von S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex wurden in Form von grünen Nadeln durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die Lösung von S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex in Ethanol bei 0 °C erhalten. Der Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ wurde auch in kristalliner Form erhalten. Dafür wurden 4 mg von S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex in 2 mL Dichlormethan gelöst und *n*-Hexan wurde innerhalb 24 Stunden reindiffundiert. Die Einkristalle wurden in Form von grünen Nadeln erhalten. Die erhaltenen Einkristalle von den Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ waren zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignet. Die Verbindung S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex kristallisierte monoklin in der Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In Abbildung 44 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ gezeigt. Nickelatom ist in beiden Komplexen vierfach koordiniert, durch drei Schwefelatome des S[^]S[^]S-Liganden S1, S2 und S3, die zusammen mit den Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C4 zwei fünfgliedrige starre Chelatringe bilden, sowie durch Phosphoratom des Phosphan-Liganden. Im Komplex S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA weisen die C(O)CH₃-Gruppen von DAPTA eine *anti* Konfiguration auf.

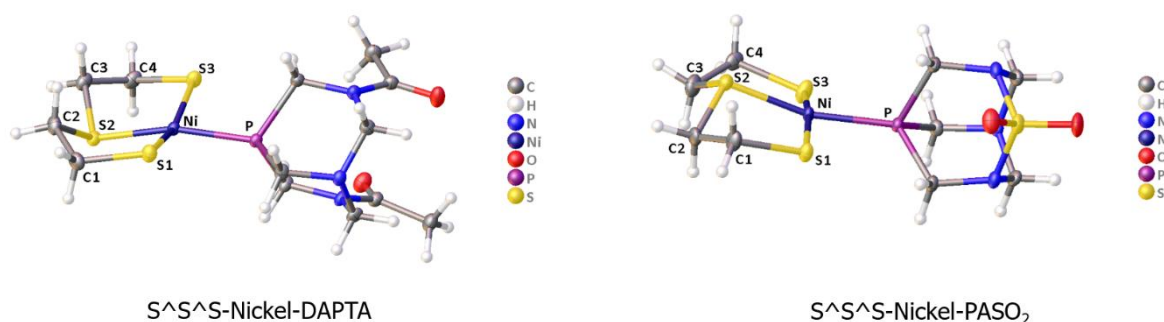


Abbildung 44: Molekülstruktur von S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex (links) und Molekülstruktur von S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Der nach Gleichung 2 berechnete τ_4 -Parameter beträgt 0.24 für den S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex und 0.19 für den S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex, was für eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie der beiden Komplexen spricht. Im Vergleich zu dem S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex (τ_4 -Parameter = 0.08) ist die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie um das Nickelatom wesentlich größer. Die ausgewählten interatomaren Abstände sowie Bindungswinkel der Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S[^]S[^]S Nickel-DAPTA und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂

S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA				S [^] S [^] S-Nickel-PASO ₂			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
Ni-S1	2.17(5)	S2-C2	1.82(17)	Ni-S1	2.18(7)	S2-C2	1.81(3)
Ni-S2	2.15(6)	S2-C3	1.82(18)	Ni-S2	2.15(7)	S2-C3	1.81(3)
Ni-S3	2.18(6)	S3-C4	1.84(18)	Ni-S3	2.17(8)	S3-C4	1.84(3)
Ni-P	2.13(5)	C1-C2	1.52(3)	Ni-P	2.14(7)	C1-C2	1.51(4)
S1-C1	1.84(18)	C3-C4	1.51(2)	S1-C1	1.84(3)	C3-C4	1.52(4)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
P-Ni-S1	93.42(2)	S2-Ni-S1	90.73(2)	P-Ni-S1	90.54(3)	S2-Ni-S1	89.05(3)
P-Ni-S3	89.97(2)	S2-Ni-S3	91.14(2)	P-Ni-S3	92.59(3)	S2-Ni-S3	90.82(3)
<u>Summe</u>		<u>365.25(2)</u>		<u>Summe</u>		<u>363.0(3)</u>	
S2-Ni-P	163.18(19)	S1-Ni-S3	161.86(2)	S2-Ni-P	164.03(3)	S1-Ni-S3	168.95(3)

Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, ist der S2-Ni-P Bindungswinkel in den Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA (163.18(19)°) und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ (164.03(3)°) kleiner als im S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex (177.46(4)°, Tabelle 3). Der Bindungswinkel S1-Ni-S3 in S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA (161.86(2)°) und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ (168.95(3)°) ist auch kleiner als im S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex (170.65(4)°). Daraus resultiert sich die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie. Die Summe aller vier Winkel um das Nickelatom beträgt im S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex 365.25(2)° und im Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ 363.0(3)°, was auf die Verzerrung der Geometrie hindeutet. Allerdings ist die Abweichung der Winkeln S2-Ni-P und S1-Ni-S3 in den Verbindungen S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA und S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂ von 180° nicht so groß und dafür wird also nur wenig Energie gebraucht. Die Bindungswinkel in den beiden Verbindungen könnten durch die Packungseffekte gestaucht werden, da die Phosphane DAPTA und PASO₂ insgesamt sperriger als PTA sind.

Obwohl die Phosphane DAPTA und PASO₂ sich wegen der elektronenziehenden Acetyl- und Silylgruppen elektronisch von PTA unterscheiden, wird die Bindungslänge Ni-P dadurch nicht beeinflusst. Die beträgt 2.13(5) Å im S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex, 2.14(7) Å im S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex und 2.15(11) Å im S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex.

Das S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer wurde mit PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂ zur Reaktion gebracht. Da das S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer extrem schlechte Löslichkeit in organischen Lösemitteln und in Wasser aufweist, wurden die S[^]O[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe in wesentlich geringeren Ausbeuten als S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe erhalten.

Die Reaktion zwischen dem S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer und dem Triphenylphosphan (Abbildung 45) wurde in entgastem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre bei 80 °C durchgeführt. Nach sechs Stunden Rühren war keine optische Veränderung des Reaktionsgemisches feststellbar. Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigten nur die Signale von Triphenylphosphan. Der Grund dafür könnte in elektronischen Eigenschaften des Triphenylphosphans liegen. Die Phenylringe ziehen Elektronen vom Phosphoratom an und dadurch wird Triphenylphosphan weniger nukleophil als PTA. Aus diesem Grund ist es nicht stark genug Oligomerbrücken zu brechen und die Reaktion findet nicht statt.

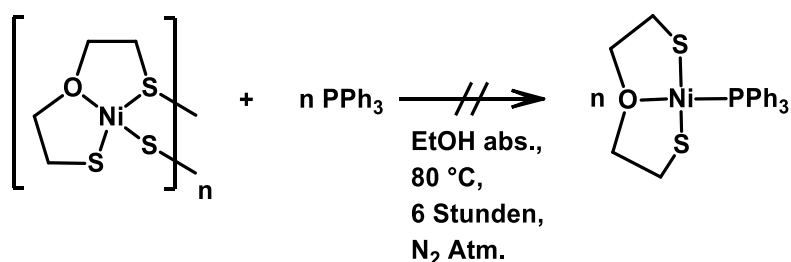


Abbildung 45: Versuch der Synthese des S[^]O[^]S-Nickel-PPh₃-Komplexes

Die Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-PTA wurde nach in der Abbildung 46 Schema synthetisiert. Die Synthese erfolgte in entgastem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre. Da die Ausgangsverbindung, S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer in allen Lösemitteln nahezu unlöslich ist, wurde entschieden die Reaktionszeit bis auf sechs Stunden zu verlängern. Nach sechs Stunden Rühren bei 80 °C änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von braun zu grün, aber der braune Feststoff (das unlösliche Edukt) blieb teilweise immer noch im Reaktionskolben. Das Reaktionsgemisch wurde heiß abfiltriert um das nicht abreagierende S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer zu entfernen. Nach dem Abkühlen des Filtrates bis 0 °C mit dem Eisbad fiel das Produkt als grüner Feststoff aus. Es wurde mit der Glasfritte abfiltriert. Die Ausbeute betrug 52 %.

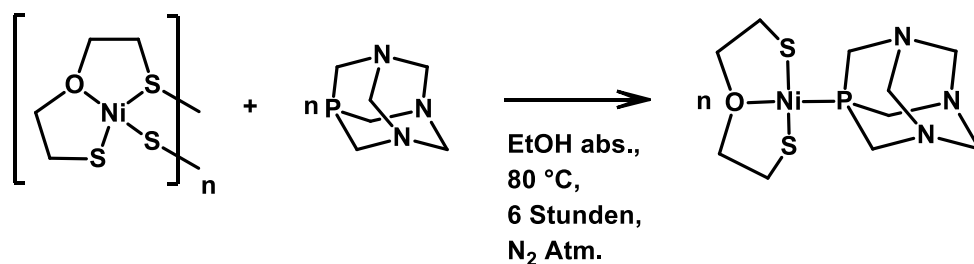


Abbildung 46: Synthese des S^OS-Nickel-PTA-Komplexes

Die Verlängerung der Reaktionszeit bis auf acht Stunden führte zu keiner Erhöhung der Produktausbeute. Die Synthese des S^OS-Nickel-PTA-Komplexes wurde auch im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Dafür wurden die beiden Edukte ins Mikrowellenreagenzglas gegeben und es wurde unter Druck eine Stunde im Ethanol bei 120 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren des nicht abreagierenden S^OS-Oligomeres und dem Entfernen des Lösemittels erhielt man einen grünen Feststoff. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte, dass das Produkt mit dem PTA-Oxid verunreinigt war, der Anteil von O=PTA betrug 64 %. Es wurde deutlich, dass das Produkt S^OS-Nickel-PTA im gelösten Zustand sehr instabil ist und in Gegenwart von Luft zur Bildung von O=PTA und S^OS-Oligomer weiterreagiert.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von der erhaltenen Verbindung S^OS-Nickel-PTA (Abbildung 47) zeigt zwei Signale. Das Signal bei -12.8 ppm gehört zum PTA-Oxid. Das Produktsignal befindet sich bei -37.8 ppm. Der Anteil von O=PTA beträgt ca. 15 %.

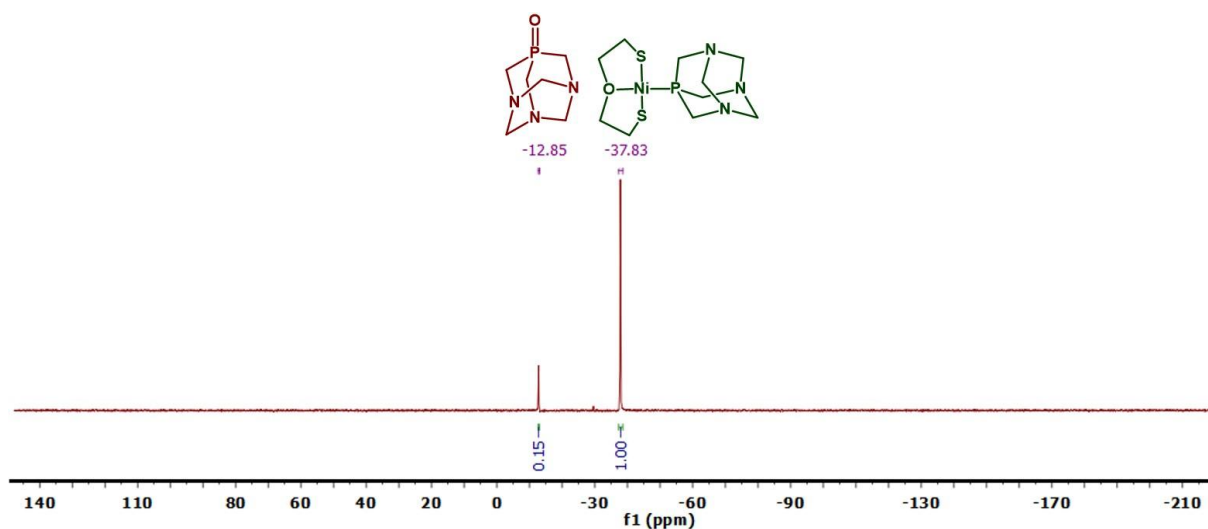


Abbildung 47: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von S^OS-Nickel-PTA-Komplex in CDCl₃

Auf dem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 48) sind vier Signale zu sehen. Die Signale von PTA sind zwei Singulets bei 4.40 und 4.17 ppm. Die CH_2 -Gruppen des $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Liganden geben zwei Triplets bei 3.77 und 2.50 ppm. Im Vergleich zu dem $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex entsteht keine geminale Kopplung zwischen den einzelnen Protonen in den CH_2 -Gruppen des $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Liganden. Es könnte dadurch verursacht werden, dass die beide fünfgliedrigen Chelatringen um das Nickelatom ($\text{NiS}^1\text{C}^1\text{C}^2\text{O}$ und $\text{NiOC}^3\text{C}^4\text{S}^2$) im $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Ni-PTA-Komplex nicht so starr als die Chelatringe $\text{NiS}^1\text{C}^1\text{C}^2\text{S}^2$ und $\text{NiS}^2\text{C}^3\text{C}^4\text{S}^3$ im $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex sind. Da die Verschiebung eines Protonensignals von der Elektronegativität des Nachbaratoms abhängt, ist dem zu entnehmen, dass das Triplet bei 2.50 ppm zur SCH_2 -Gruppe gehört und das Triplet bei 3.77 ppm von den Protonen in $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ stammt. Die Kopplungskonstante beträgt 5.0 Hz, was typisch für eine $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung ist.

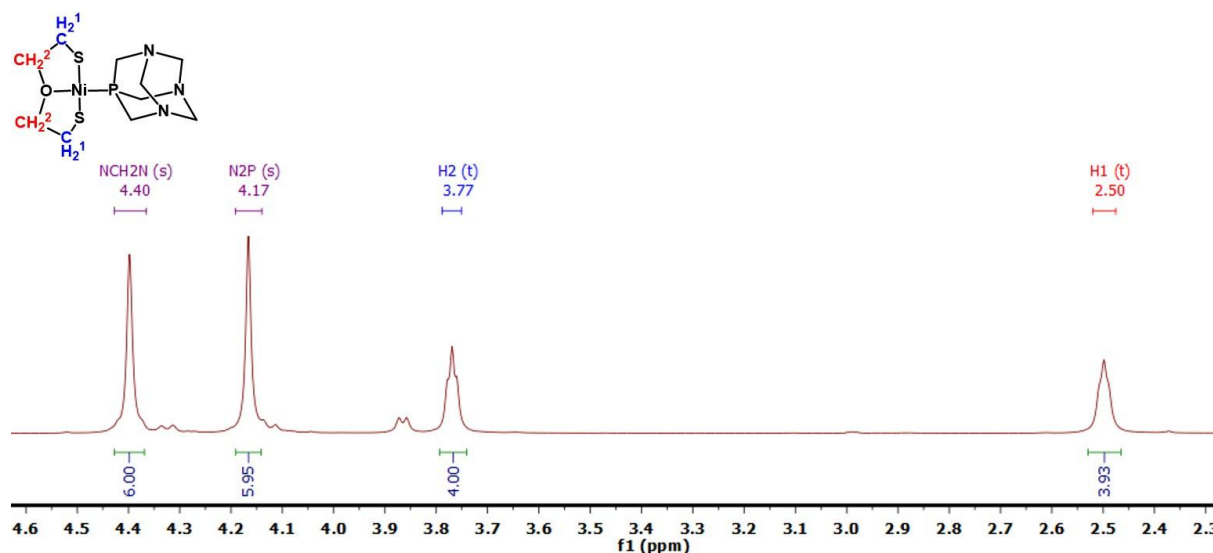


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex in CDCl_3

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 49) zeigt vier Signale. Zwei Dubletts bei 52.9 und 73.2 ppm gehören zum PTA-Ligand. Das Signal bei 28.2 ppm gehört zu dem Kohlenstoffatom, welches neben dem Schwefelatom liegt. Da das Sauerstoffatom eine höhere Elektronegativität als das Schwefelatom aufweist, wird das Signal von dem C^2 -Atom dadurch tieffeldverschoben und es befindet sich bei 80.0 ppm.

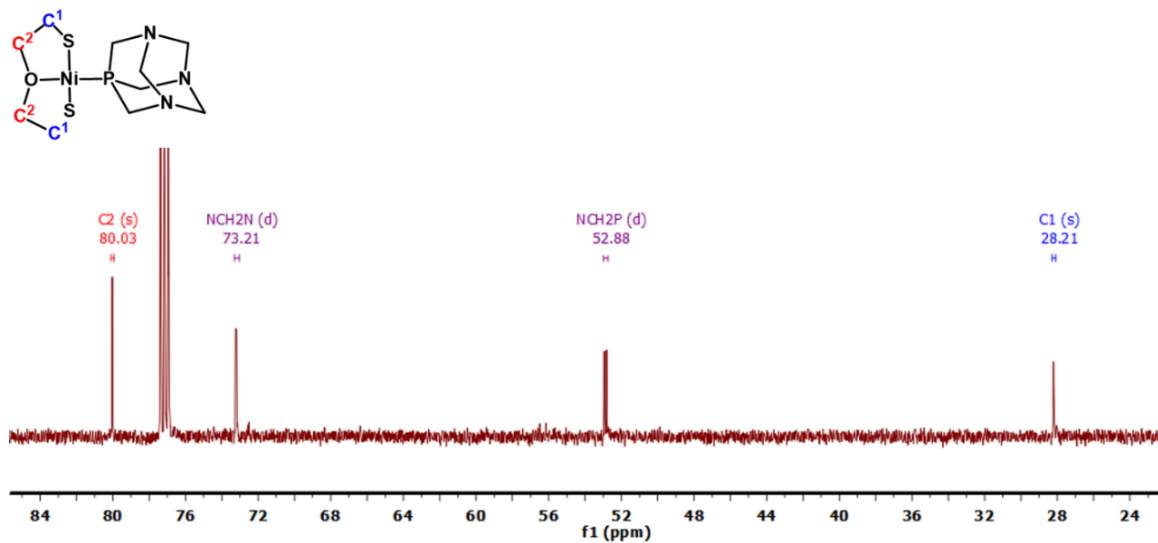


Abbildung 49: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von S^OS-Nickel-PTA-Komplex in CDCl₃

In der Abbildung 50 oben ist das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum von der Verbindung S^OS-Nickel-PTA im positiven Modus dargestellt. Das Signal bei $m/z \approx 352$ mit einem definierten Isotopenmuster passt genau zu dem Produktkation $[M+H]^+$. Außer dem Signal des Produktes ist das Signal von freien PTA, welches in Zuge der Elektrosprayionisation vom S^OS-Nickel-PTA-Komplex abgespalten wurde, bei $m/z \approx 158$ $[M+H]^+$, zu erkennen (Abbildung 50 unten). Die Signale bei $m/z \approx 254$ und $m/z \approx 196$ gehören zu den Fragmenten des S^OS-Nickel-PTA-Moleküls, die nach der Abspaltung von PTA entstanden sind. Die Signale im Bereich von $m/z > 360$ könnten von den während der Elektrosprayionisation entstehenden Molekülen stammen.

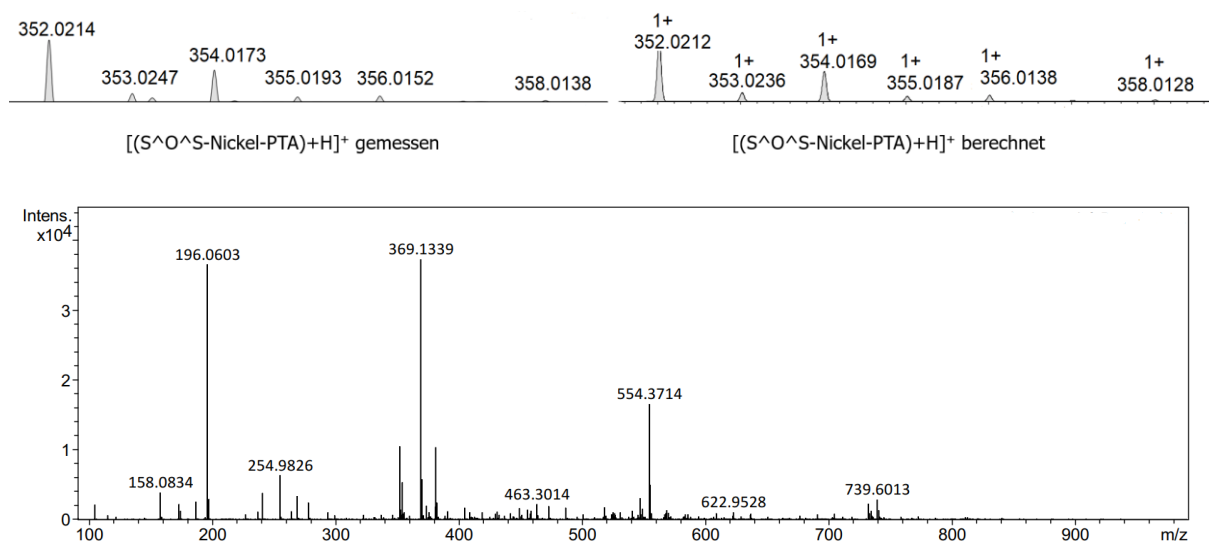


Abbildung 50: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum (oben) vom S^O^S -Nickel-PTA-Komplex (links: gemessenes Spektrum, rechts: berechnetes Spektrum für $[M+H]^+$ und ESI-MS-Spektrum im positiven Modus (unten)

Von der Verbindung S^O^S -Nickel-PTA konnten für die Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle erhalten werden. Diese wurden in Form grüner Plättchen aus Wasser kristallisiert. In der Kristallstruktur vom S^O^S -Nickel-PTA-Komplex co-kristallisieren zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit. Tabelle 5 fasst die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel im S^O^S -Nickel-PTA-Molekül zusammen.

Die Verbindung S^O^S -Nickel-PTA kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 51 (links) ist die Molekülstruktur mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Rechts ist der Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit relevanten Wasserstoffbindungen entlang der kristallographischen b -Achse abgebildet.

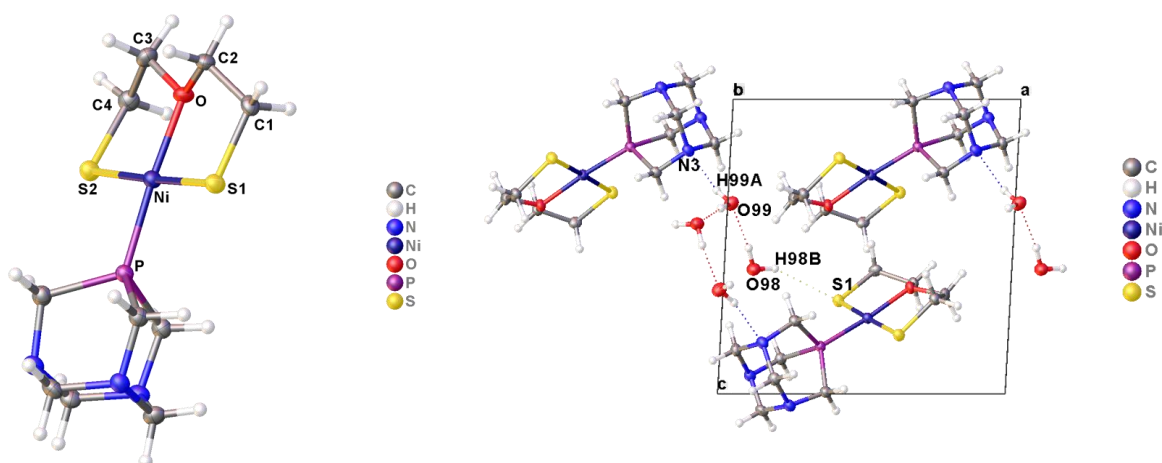


Abbildung 51: Molekülstruktur von S^OS-Nickel-PTA-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit (links) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *b*-Achse (rechts)

Das Nickelatom ist vierfach koordiniert, durch zwei Schwefelatome S1 und S2 und ein O-Atom des S^OS-Liganden, die zusammen mit den Kohlenstoffatomen C1, C2, C3 und C4 zwei fünfgliedrige Chelatringer bilden, sowie durch das Phosphoratom von PTA. Wie der Abbildung 51 (rechts) zu entnehmen ist, werden Wasserstoffbindungen zwischen den H-Atomen des Wassermoleküls (H99A) und N-Atomen des PTA-Anteils des S^OS-Nickel-Komplexes (N3) sowie zwischen den Atomen H98B des Wassermoleküls und S1 des S^OS-Liganden des S^OS-Nickel-Komplexes beobachtet. Die Länge der H99A-N3 Wasserstoffbindung beträgt 2.04(5) Å mit einem Winkel O99-H99A-N3 168.64(6)°, was einer mäßig starken Wasserstoffbrückenbindung entspricht.^[105] Der Abstand zwischen den Atomen H98 und S1 ergibt 2.63(14) Å und der Winkel O98-H98-S1 beträgt 150.83(11)°, hier handelt es um eine mäßig schwache Wasserstoffbrückenbindung.^[106] Diese könnte die Konformation des Komplexes beeinflussen. Der τ_4 -Parameter beträgt 0.06, was über eine fast perfekt quadratisch-planare Geometrie des Komplexes spricht. Die Summe aller vier Winkel um das Nickelatom beträgt fast genau 360°, was seinerseits einer planaren Geometrie entspricht.

Da das Sauerstoffatom größere Elektronegativität als das Schwefelatom aufweist, ist die Bindungslänge Ni-O (1.94(4) Å) erwartungsgemäß kürzer als Ni-S1 (2.17(16) Å) und Ni-S2 (2.18(16) Å). Die Bindungslängen O-C2 (1.45(8) Å) und O-C3 (1.44(7) Å) sind auch deutlich kürzer als S1-C1 (1.83(6) Å) und S2-C4 (1.84(7) Å). Da das Sauerstoffatom des S^OS-Liganden stärker elektronenziehend ist als das ungeladene Schwefelatom des S^SS-Liganden, wird die Bindungslänge Ni-P (2.09(16) Å) im S^OS-Nickel-PTA-Komplex

kürzer als Ni-P im Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PTA (2.15(11) Å). Dadurch könnte auch die niedrigere Stabilität des S[^]O[^]S-Nickel-PTA-Komplexes in Gegenwart von Luft erklärt werden: die Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-PTA ist elektrophiler als S[^]S[^]S-Nickel-PTA und reagiert folglich schneller mit dem Luftsauerstoff (s. Abbildung 29).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-PTA

Bindungslänge [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ni-S1	2.17(16)	S2-C4	1.84(7)	P-Ni-S1	92.48(6)	O-Ni-P	174.23(15)
Ni-S2	2.18(16)	O-C2	1.45(8)	P-Ni-S2	89.81(6)	S1-Ni-S2	177.63(6)
Ni-O	1.94(4)	O-C3	1.44(7)	O-Ni-S1	88.63(14)		
Ni-P	2.09(16)	C1-C2	1.50(8)	O-Ni-S2	89.15(14)		
S1-C1	1.83(6)	C3-C4	1.50(9)	Summe	360.07(10)		

Die Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂ wurde nach dem in der Abbildung 52 dargestellten Schema aus dem S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer und PASO₂ synthetisiert. Die Reaktion wurde im trocknen Ethanol unter Stickstoffatmosphäre bei 80 °C durchgeführt. Nach sechs Stunden Reaktionszeit wurde das nicht abreagierende S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer abfiltriert und das Filtrat wurde bis auf 0 °C abgekühlt. Das Produkt kristallisierte sich als sehr kleine grüne Nadelchen aus. Diese wurden mit der Glasfritte abfiltriert. Die Ausbeute betrug 45 %.

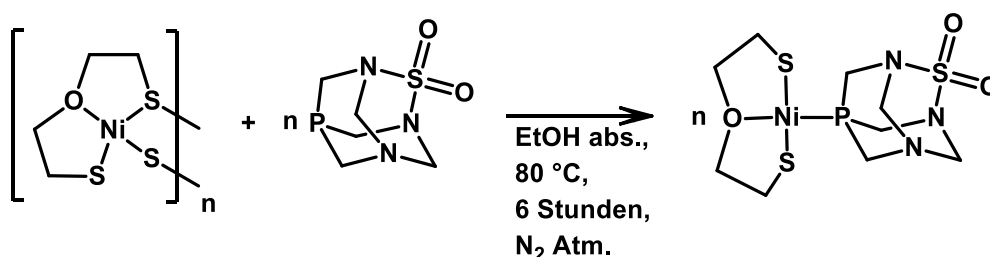


Abbildung 52: Synthese des S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂-Komplexes

Das in CDCl₃ aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 53) bestätigte die erfolgreiche Synthese des S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂-Komplexes. Es zeigte das Produktsignal bei -57.7 ppm.

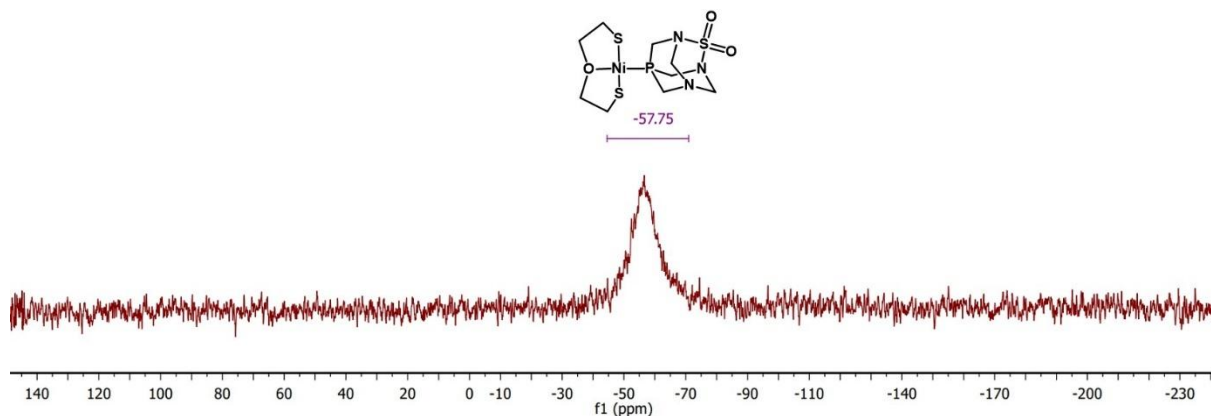


Abbildung 53: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex in CDCl_3

Das im positiven Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum (Abbildung 54) bestätigte auch, dass das Produkt erfolgreich hergestellt wurde. So konnte für die Verbindung $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 das Signal bei $m/z \approx 424$ im ESI-Massenspektrum den Fragmenten $[(\text{S}^{\text{O}}\text{S}\text{-Nickel-}\text{PASO}_2)+\text{Na}]^+$ zugeordnet werden, welches mit dem berechneten Massenspektrum übereinstimmt.

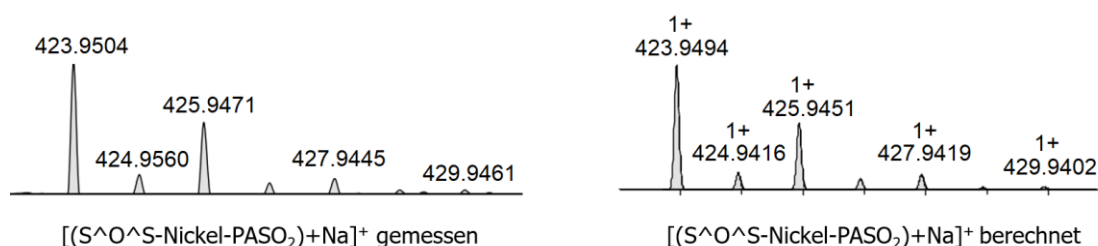


Abbildung 54: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (rechts)

Die Einkristalle von der Verbindung $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 wurden in Form von grünen Nadeln durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösung von $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex in Dichlormethan bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Diese waren für Röntgenstrukturuntersuchung geeignet.

Der Komplex $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 55 (links) ist die Molekülstruktur von $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex dargestellt. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse mit relevanten Wasserstoffbrückenbindungen ist rechts abgebildet. Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

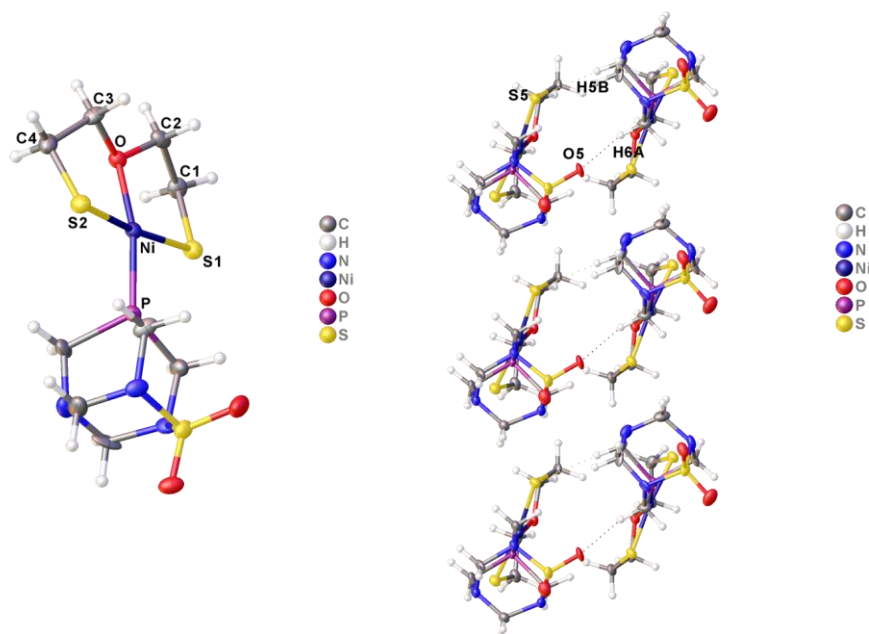


Abbildung 55: Molekülstruktur von S^OS-Nickel-PASO₂-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit (links) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse (rechts)

Das Nickelatom ist vierfach durch die Atome S1, S2, O des S^OS-Liganden und durch das P-Atom von PTA koordiniert. Die quadratisch-planare Geometrie des S^OS-Nickel-PASO₂-Komplexes ist leicht verzerrt: der τ_4 -Parameter beträgt 0.14. Die Summe aller vier Winkel um das Nickelatom beträgt ca. 361°, was auch auf eine kleine Verzerrung der planaren Geometrie hinweist. Wie der Abbildung 55 (rechts) zu entnehmen ist, entstehen zwischen den einzelnen Formeleinheiten Wasserstoffbrückenbindungen: zwischen den Atomen O5 und H6A (der interatomare Abstand O5-H6A beträgt 2.46(7) Å mit dem Winkel C6-H6A-O5 138.74°) und zwischen S5 und H5B (die Länge der Wasserstoffbrückenbindung ist 2.82(3) Å und der Winkel C5-H5B-S5 beträgt dementsprechend 160.77°. In den beiden Fällen geht es um schwache Wasserstoffbrückenbindungen, wobei O5-H6A mäßig schwach ist und S5-H5B ergibt laut Definition von *T. Steiner*^[105] eine schwache Wasserstoffbrückenbindung. Dieses könnte zusammen mit der größeren Sperrigkeit von PASO₂ verglichen mit PTA die Konformation des S^OS-Nickel-PASO₂-Komplexes verursachen.

Die Bindungslängen Ni-S1, Ni-S2, Ni-O und Ni-P im Molekül S^OS-Nickel-PASO₂ (Tabelle 6) sind mit den Bindungslängen im S^OS-Nickel-PTA-Komplex vergleichbar.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂

Bindungslänge [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ni-S1	2.16(4)	S2-C4	1.83(11)	P-Ni-S1	92.16(12)	O-Ni-P	166.30(2)
Ni-S2	2.18(14)	O-C2	1.45(12)	P-Ni-S2	91.17(12)	S1-Ni-S2	173.43(12)
Ni-O	1.92(7)	O-C3	1.45(12)	O-Ni-S1	89.20(2)		
Ni-P	2.09(3)	C1-C2	1.50(14)	O-Ni-S2	88.90(2)		
S1-C1	1.84(10)	C3-C4	1.53(15)	<u>Summe</u>	<u>361.43(10)</u>		

Es wurde auch versucht die Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-DAPTA herzustellen (Abbildung 56). Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen (trockenes Ethanol, 80 °C, Stickstoffatmosphäre, sechs Stunden Reaktionszeit) durchgeführt. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurde der grüne Feststoff erhalten.

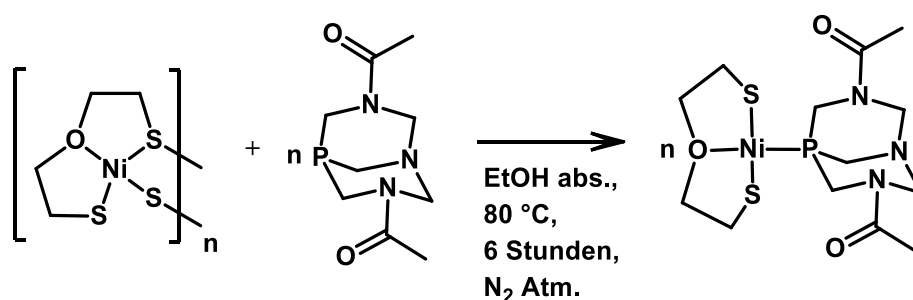


Abbildung 56: Synthese des S[^]O[^]S-Nickel-DAPTA-Komplexes

Allerdings konnte das Produkt nicht sauber gewonnen werden. Es ist sowohl in Ethanol als auch in Wasser löslich, deswegen bestand keine Möglichkeit oxidierten DAPTA abzutrennen. Auf den aufgenommenen ³¹P{¹H}-, ¹³C{¹H}- und ¹H-NMR-Spektren lassen sich die Signale von der Verbindung S[^]O[^]S-Nickel-DAPTA erkennen, aber das Produkt ist sehr stark mit dem DAPTA-Oxid verunreinigt. Auf dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 57) ist das Produktsignal bei -19.6 ppm zu erkennen. Das große Signal bei 1.6 ppm gehört zum DAPTA-Oxid. Das Verhältnis S[^]O[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex zum DAPTA-Oxid beträgt ca. 1:3. Das während der Reaktion entstehende Produkt zersetzt sich auch schnell zum S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer und O=DAPTA.

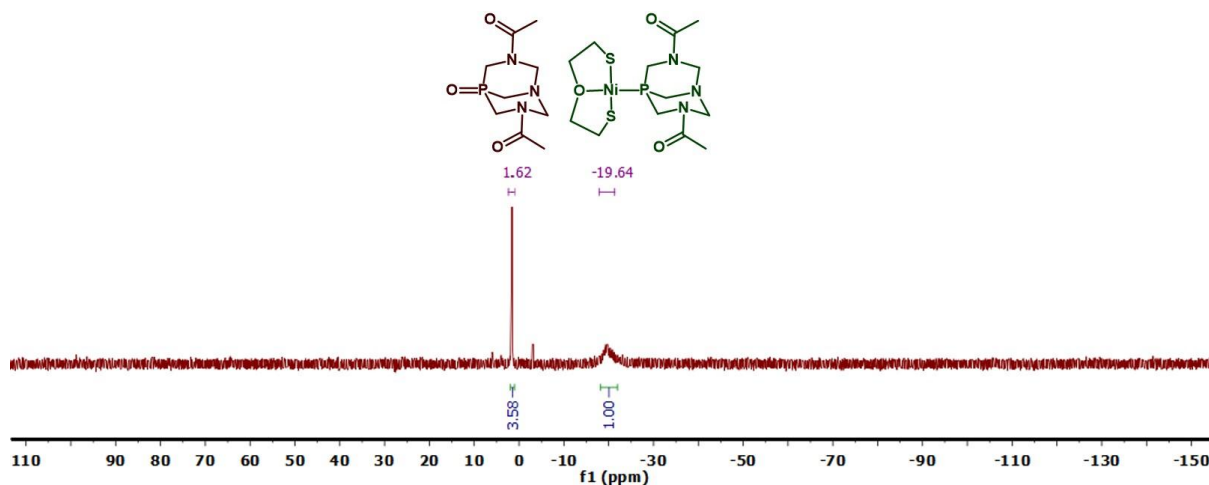


Abbildung 57: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl_3

Auf dem ^1H -NMR-Spektrum sind außer den Signalen von $\text{O}=\text{DAPTA}$ und koordinierten DAPTA sind zwei miteinander koppelnde Triplets bei 2.56 und 3.87 ppm, die zu den CH_2 -Gruppen des $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Liganden gehören, zu beobachten. Die Kopplungskonstante beträgt 5.7 Hz. Das deutet darauf hin, dass das Produkt während der Reaktion entsteht. Als die Messung in drei Stunden wiederholt wurde, waren die beide Triplets nicht mehr zu sehen, was für eine Zersetzung des $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-DAPTA-Komplexes spricht.

Das aufgenommene ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 58) lässt die zum $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Liganden gehörende Kohlenstoffsignale zuordnen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Kohlenstoffatom, dessen Signal bei 28.5 ppm liegt, mit den Protonen, deren Tripletsignal bei 2.56 ppm ist, eine Kopplung bildet. Das Kohlenstoffatom, welches ein Signal bei 79.9 ppm ergibt, koppelt mit den Protonen, die ein Tripletsignal bei 3.87 ppm zeigen.

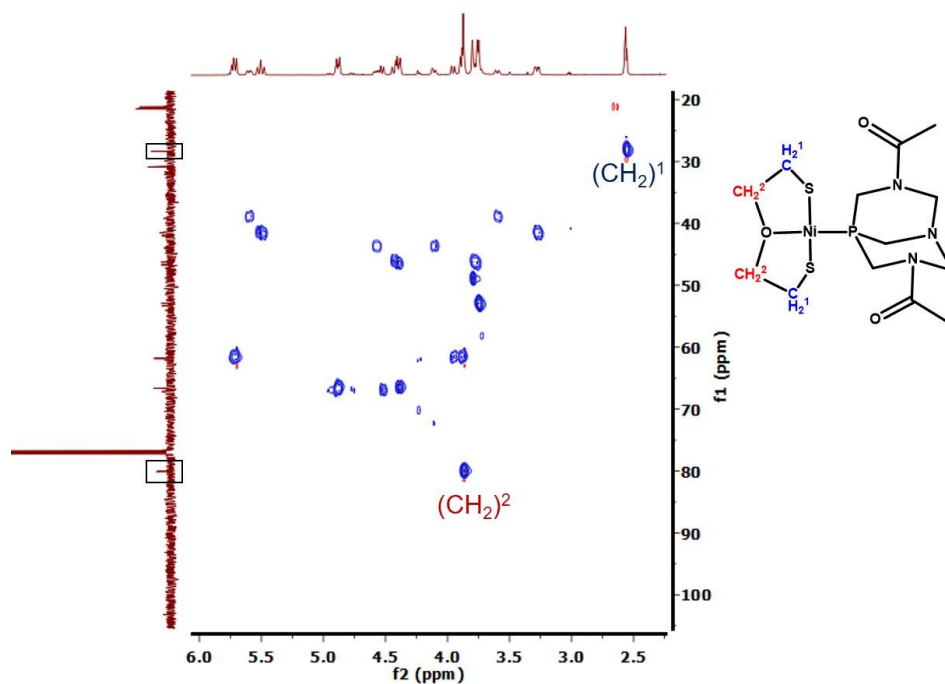


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationspektrum vom $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl_3

Das im positiven Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum (Abbildung 59) bestätigte auch, dass die Verbindung $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-DAPTA entstand. Das Signal bei $m/z \approx 446$ im ESI-Massenspektrum entspricht dem Fragment $[(\text{S}^{\text{O}}\text{S}\text{-Nickel-DAPTA})+\text{Na}]^+$, was folglich mit dem berechneten Massenspektrum übereinstimmt.

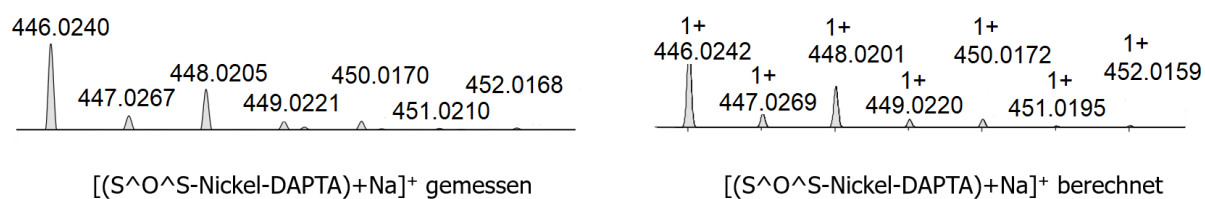


Abbildung 59: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-DAPTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (rechts)

Das $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-Dimer wurde mit PPh_3 , PTA, PASO_2 und DAPTA zur Reaktion gebracht. Es ist deutlich gewesen, dass für die Synthese von den $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-Phosphan-Komplexen kürzere Reaktionszeiten als für die Synthese von den $\text{S}^{\text{S}}\text{S}$ - und $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ -Nickel-Phosphan-Komplexen gebraucht wird. Es könnte dadurch erklärt werden, dass das $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-Dimer

eine größere Bindungslänge der Ni-S-Dimerbrücke (2.23(2) Å)^[106] in der Kristallstruktur zeigt als das S[^]S[^]S-Nickel-Dimer (2.18(5) Å)^[101] und eine gute Löslichkeit in den organischen Lösemitteln im Vergleich zu dem S[^]O[^]S-Nickel-Dimer aufweist.

Die Verbindung S[^]N[^]O-Nickel-PPh₃ ist literaturbekannt^[106] aber der Syntheseweg aus dem Dimer (Abbildung 60) wurde nicht bisher beschrieben. Der Komplex S[^]N[^]O-Nickel-PPh₃ wurde aus S[^]N[^]O-Nickel-Dimer und zwei Äquivalenten Triphenylphosphan synthetisiert. Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vier Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 95 %.

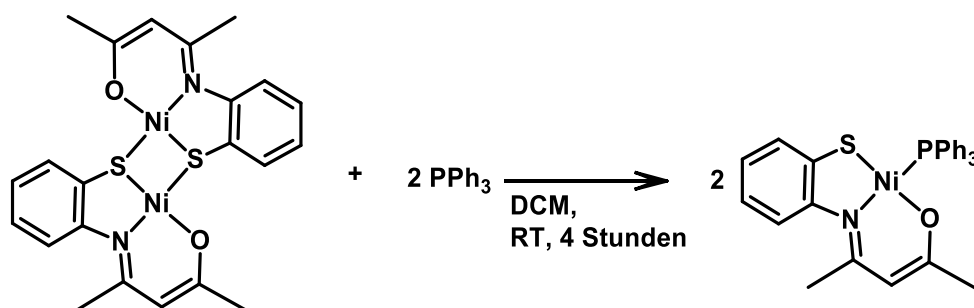


Abbildung 60: Synthese des S[^]N[^]O-Nickel-PPh₃-Komplexes

Verbindung S[^]N[^]O-Nickel-PPh₃ wurde NMR-Spektroskopisch untersucht. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 61) zeigt das Produktsignal bei 23.3 ppm. Der Anteil des Triphenylphosphanoxides (kleines Signal bei 28.9 ppm) liegt unter 10 %. Es ist deutlich zu sehen, dass Triphenylphosphan vollständig umgesetzt wurde, da kein Signal von Triphenylphosphan bei -5.3 ppm beobachtet wird.

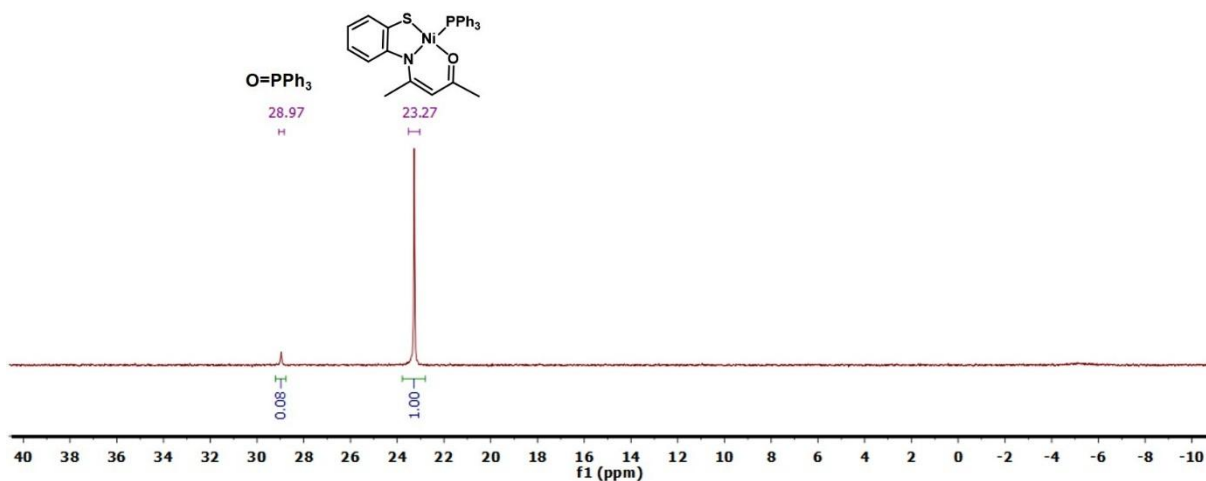


Abbildung 61: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel- PPh_3 -Komplex in CDCl_3

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt typische Signale von Triphenylphosphanliganden und die Verschiebung der Signale des koordinierten $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Liganden ist mit der Verschiebung der Signale im $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-Dimer vergleichbar,^[96] allerdings sind die Signale von dem koordinierten $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Liganden ein wenig tieffeldverschoben.

Das im positiven Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum (Abbildung 62) bestätigte auch die erfolgreiche Synthese des $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-Komplexes. Das Signal entspricht bei $m/z \approx 526$ im ESI-Massenspektrum genau den Fragmenten $[(\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}\text{-Nickel-PPH}_3)+\text{H}]^+$, was wiederum mit dem berechneten Massenspektrum übereinstimmt.

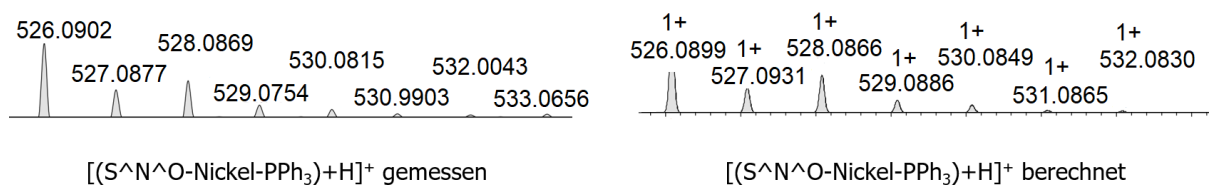


Abbildung 62: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel- PPh_3 -Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{H}]^+$ (rechts)

Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PTA wurde nach dem in der Abbildung 63 dargestellten Schema synthetisiert. Nach dem Aufarbeiten der Reaktion wurde das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 97 %.

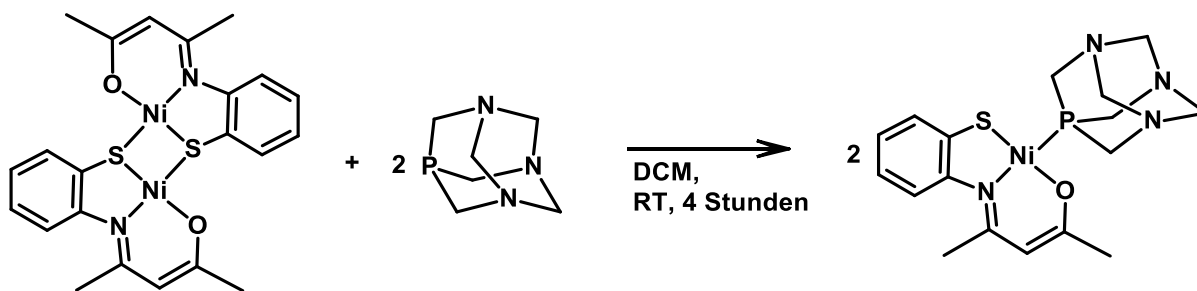


Abbildung 63: Synthese des S^NO-Nickel-PTA-Komplexes

Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 64) zeigt das Produktsignal bei -52.4 ppm. Der Anteil von oxidierten PTA liegt unter 10 %. Dies lässt darauf schließen, dass der Umsatz von PTA vollständig war, da kein Signal von PTA bei -100 ppm zu beobachten ist.

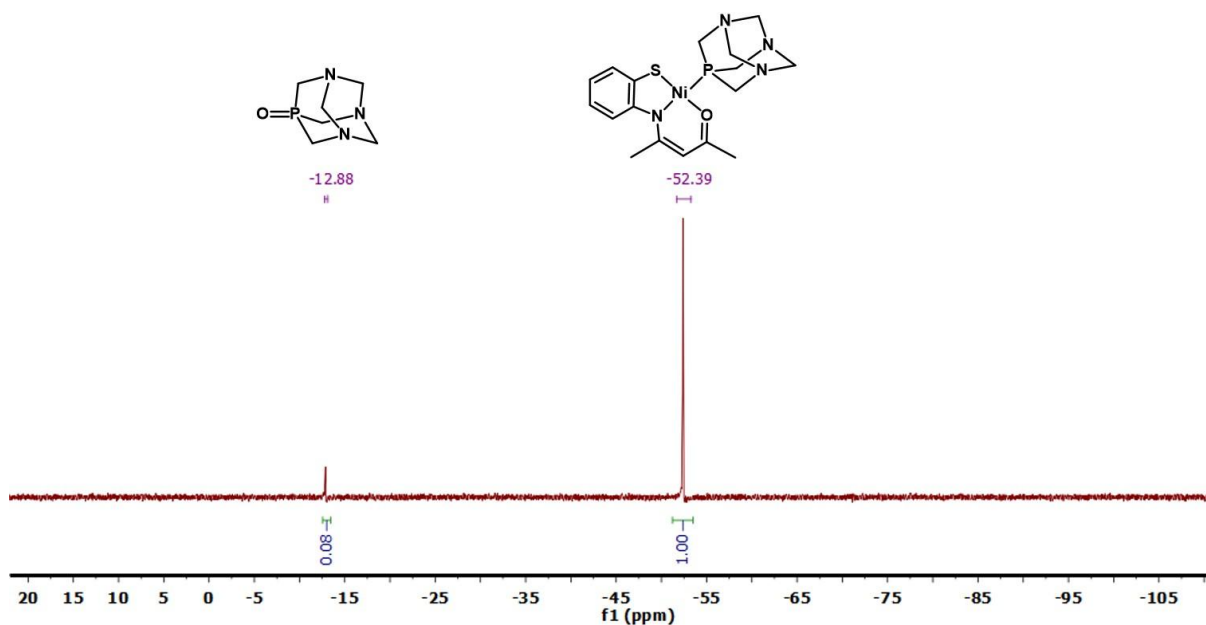


Abbildung 64: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von S^NO-Nickel-PTA-Komplex in CDCl_3

Das im positiven Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum von der Verbindung S^NO-Nickel-PTA (Abbildung 65) zeigt das Signal bei $m/z \approx 421$ mit einem definierten Isotopenmuster, was zu dem Produktkation $[\text{M}+\text{H}]^+$ passt. Damit wird die erfolgreiche Synthese vom S^NO-Nickel-PTA-Komplex bestätigt.

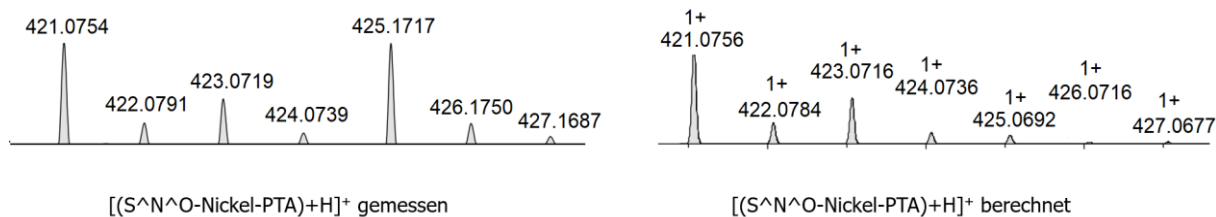


Abbildung 65: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S^NO-Nickel-PTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+H]⁺ (rechts)

Verbindung *S^NO-Nickel-PASO₂* wurde aus S^NO-Nickel-Dimer und zwei Äquivalente PASO₂ synthetisiert (Abbildung 66). Als Reaktionslösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 99 %.

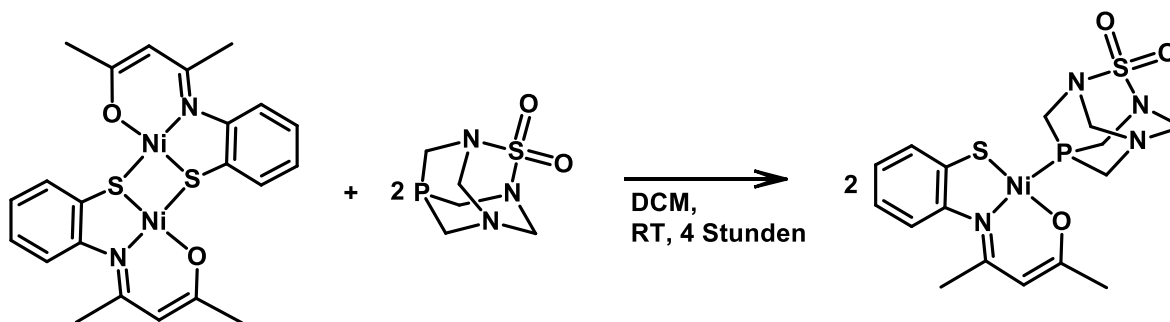


Abbildung 66: Synthese des S^NO-Nickel-PASO₂-Komplexes

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von S^NO-Ni-PASO₂-Komplex (Abbildung 67) zeigt, dass PASO₂ vollständig umgesetzt wurde. Das Produktsignal befindet sich bei -64.5 ppm. Im Vergleich zu dem freien PASO₂ ist das Signal von koordinierten PASO₂ ca. 54 ppm tieffeldverschoben. Diese Verschiebung ist durch die Entfernung von elektronischer Dichte am Phosphoratom verursacht, aufgrund der Koordination am Nickel.

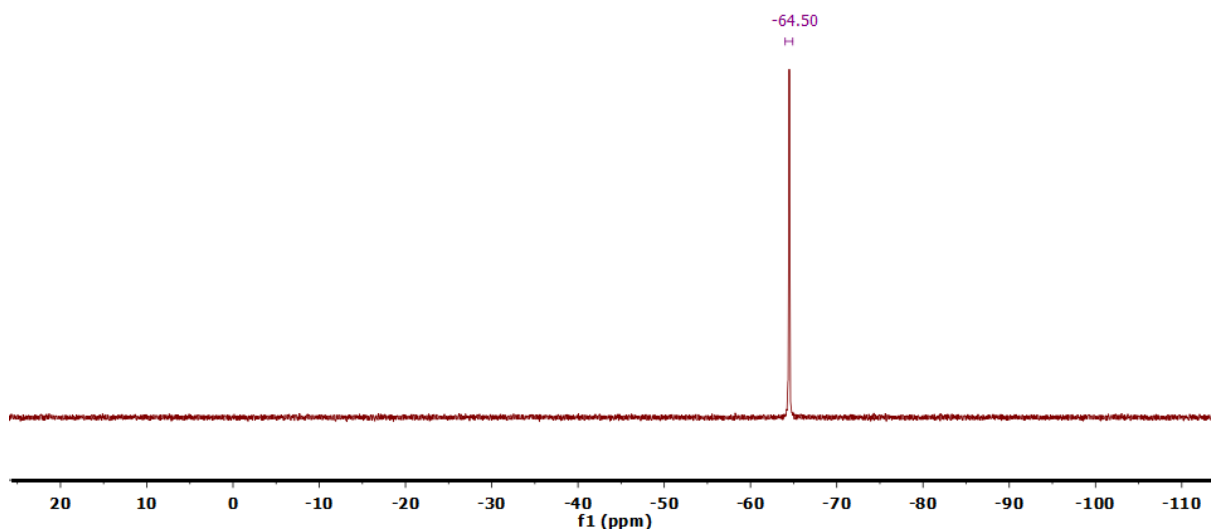


Abbildung 67: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex in CDCl_3

Die aufgenommene zweidimensionale HSQC- und HMBC- ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren sowie COSY ^1H - ^1H -Korrelationsspektren halfen alle Proton- und Kohlenstoffsignale des $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel- PASO_2 -Komplexes zu zuordnen (Abbildung 68). Die Verschiebung der Signale von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Liganden im $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel- PASO_2 -Komplex ist vergleichbar mit der Verschiebung der Signale von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Liganden im $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-Dimer. Die Protonen von dem PASO_2 -Liganden zeigen keine Kopplung mit dem Phosphoratom, was für viele Metall-PTA- und Metall- PASO_2 -Komplexe typisch ist.^[66] Die Signale wurden mit Hilfe ^1H - ^{13}C -2D-NMR-Spektroskopie zugeordnet.

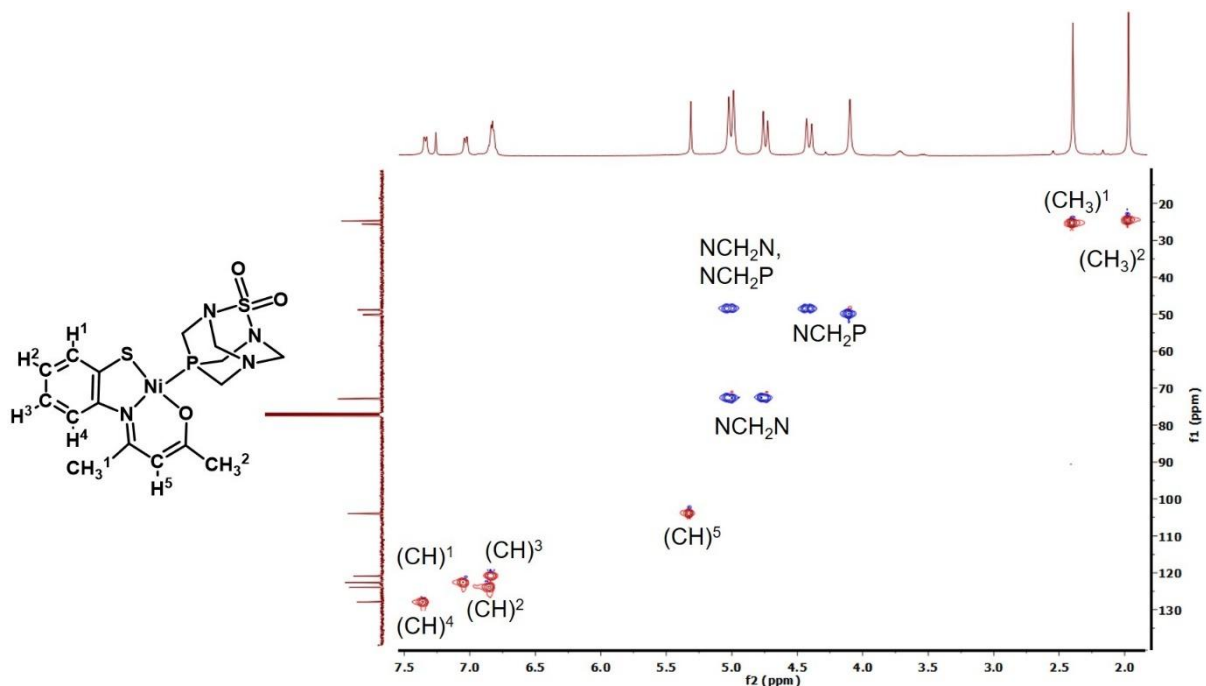


Abbildung 68: ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektrum von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂-Komplex in CDCl_3

Neben der Identifikation der Komplexe $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PTA und $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂ mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnten diese Verbindungen mittels röntgendiffraktometrischer Messungen am Einkristall strukturell charakterisiert werden. Messbare Einkristalle von den Verbindungen $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PTA und $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂ wurden durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösungen von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PTA- und $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂-Komplex in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PTA kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂-Komplex kristallisiert also monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Elementarzelle besteht aus vier Formeleinheiten.

In Abbildung 69 sind die Molekülstrukturen von den Komplexen $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PTA und $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-PASO₂ dargestellt.

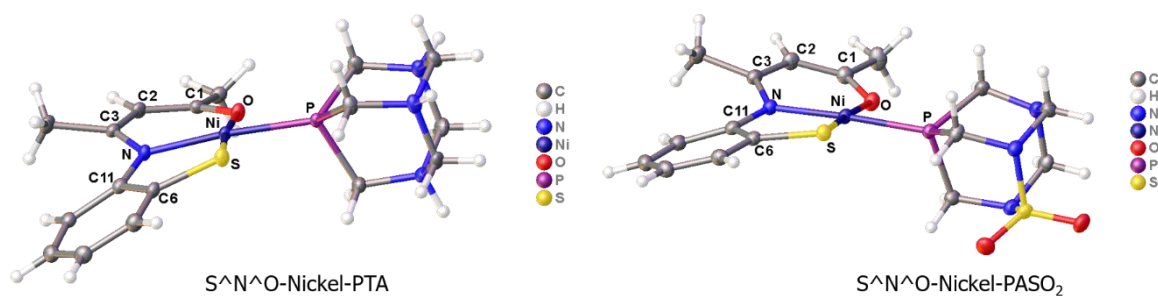


Abbildung 69: Molekülstruktur von dem S^NO-Nickel-PTA-Komplex (links) und S^NO-Nickel-PASO₂-Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Nickelatom ist in beiden Verbindungen durch die S-, N- und O-Atome des S^NO-Liganden und das P-Atom von PTA bzw. PASO₂ vierfach koordiniert. Die Koordination des S^NO-Liganden führt zur Bildung von zwei Chelatringen um das Nickelatom: einem fünfgliedrigen Chelatring NiSC⁶C¹¹N und einem sechsgliedrigen Chelatring NiOC¹C²C³N. Der τ_4 -Parameter beträgt für die Verbindung S^NO-Nickel-PTA 0.09 und 0.07 für die Verbindung S^NO-Nickel-PASO₂, worauf eine quadratisch-planare Geometrie der beider Komplexe hindeutet. Im Vergleich dazu ist die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie des bereits literaturbekannten S^NO-Nickel-PPh₃-Komplexes größer: der τ_4 -Parameter vom S^NO-Nickel-PPh₃-Komplex beträgt 0.14.^[107] Das kann durch die sterisch-elektronische Eigenschaften von Triphenylphosphan erklärt werden.

Die Summe aller vier Winkel um das Nickelatom in der Verbindung S^NO-Nickel-PTA beträgt 359.93° und in der Verbindung S^NO-Nickel-PASO₂ erreicht sie 360.07°, was auch für eine fast perfekte planare Geometrie zeigt. Zudem deutet das darauf hin, dass das Nickelatom klein genug ist, um gut in die S^NO-Liganden-Bindungstasche zu passen und effektiv zu binden. Der Ligand ist zweifach negativ, da er deprotoniert vorliegt. Er wird durch die positive Ladung des Nickelions ausgeglichen.

Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von den Verbindungen S^NO-Nickel-PTA und S^NO-Nickel-PASO₂ sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S^{AN}O-Nickel-PTA und S^{AN}O-Nickel-PASO₂

S ^{AN} O-Nickel-PTA				S ^{AN} O-Nickel-PASO ₂			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
Ni-S	2.12(12)	N-C3	1.34(5)	Ni-S	2.14(4)	N-C3	1.33(16)
Ni-N	1.91(3)	O-C1	1.29(5)	Ni-N	1.91(11)	O-C1	1.29(16)
Ni-O	1.85(3)	C1-C2	1.37(5)	Ni-O	1.86(10)	C1-C2	1.38(19)
Ni-P	2.15(15)	C2-C3	1.40(6)	Ni-P	2.15(4)	C2-C3	1.41(19)
S-C6	1.75(4)	C6-C11	1.40(5)	S-C6	1.75(13)	C6-C11	1.40(17)
N-C11	1.42(5)			N-C11	1.42(17)		
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
P-Ni-S	86.61(5)	N-Ni-O	97.23(14)	P-Ni-S	90.60(15)	N-Ni-O	96.57(5)
P-Ni-O	86.20(10)	N-Ni-S	89.89(11)	P-Ni-O	83.06(3)	N-Ni-S	89.84(3)
<u>Summe</u>		<u>359.93(10)</u>		<u>Summe</u>		<u>360.07(6)</u>	
N-Ni-P	174.62(11)	O-Ni-S	172.77(9)	N-Ni-P	176.78(4)	O-Ni-S	173.48(3)

Der Tabelle 7 ist zu entnehmen, dass die Bindungslängen Ni-S, Ni-O, Ni-N und Ni-P sowie die Bindungswinkel um das Nickelatom in den Komplexe S^{AN}O-Nickel-PTA und S^{AN}O-Nickel-PASO₂ sich kaum unterscheiden. Die Bindungslänge Ni-O im S^{AN}O-Liganden ist erwartungsgemäß die kürzeste (1.85(3) Å im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und beträgt 1.86(10) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂). Da Sauerstoffatom elektronegativer als Stickstoff- und Schwefelatom ist, zieht es stärker die Elektronen von den Nachbaratomen an. Dadurch ist die Bindungslänge O-C1 (1.29(5) Å im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.29(16) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂) länger als die Bindungslängen N-C3 (1.34(5) Å im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.33(16) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂). Solche N-C und O-C Bindungslängen liegen im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungscharakter.^[108] Die Bindungslängen C1-C2 (1.37(5) Å im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.38(19) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂) und C2-C3 (1.40(6) im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.41(19) im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂) zeigen π -Elektronendelokalisierung.^[107] Sowohl die Bindungslängen S-C6 (1.75(4) Å im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.38(19) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂) als auch C2-C3 (1.40(6) im S^{AN}O-Nickel-PTA-Komplex und 1.75(13) Å im Komplex S^{AN}O-Nickel-PASO₂) liegen innerhalb des üblichen Bereichs von C-S Einfachbindungen.

Diese Bindungslängen und Bindungswinkel sind vergleichbar mit denen der bereits literaturbekannten Nickel-Komplexen mit dem S^NO-Nickel-Ligandensystem sowie im S^NO-Nickel-Dimer.^[106,107]

Verbindung S^NO-Nickel-DAPTA wurde aus S^NO-Nickel-Dimer und zwei Äquivalenten DAPTA synthetisiert (Abbildung 70). Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurde das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 95 %.

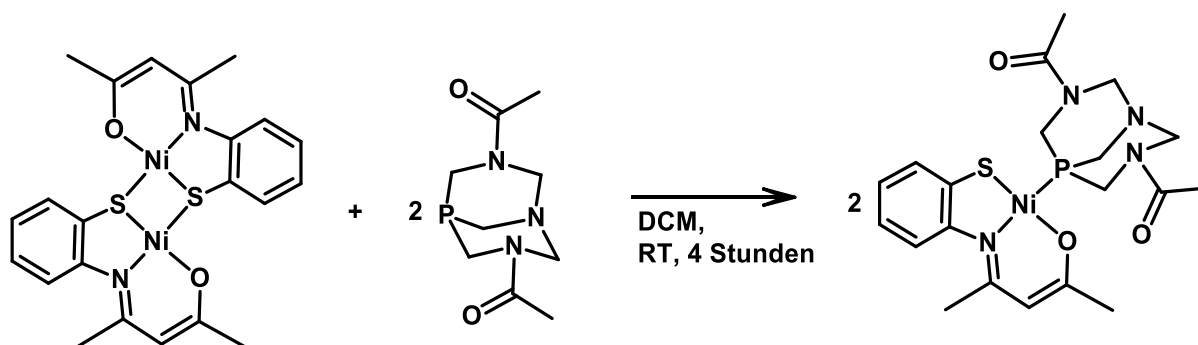


Abbildung 70: Synthese des S^NO-Nickel-DAPTA-Komplexes

Die in CDCl₃ aufgenommene NMR-Spektren bestätigten die erfolgreiche Synthese des S^NO-Nickel-DAPTA-Komplexes. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 71) zeigt das Produktsignal bei -37.7 ppm, was mit dem literaturbekannten Nickel-DAPTA-Komplex vergleichbar ist.^[104] Es ist deutlich erkennbar, dass DAPTA vollständig umgesetzt wurde.

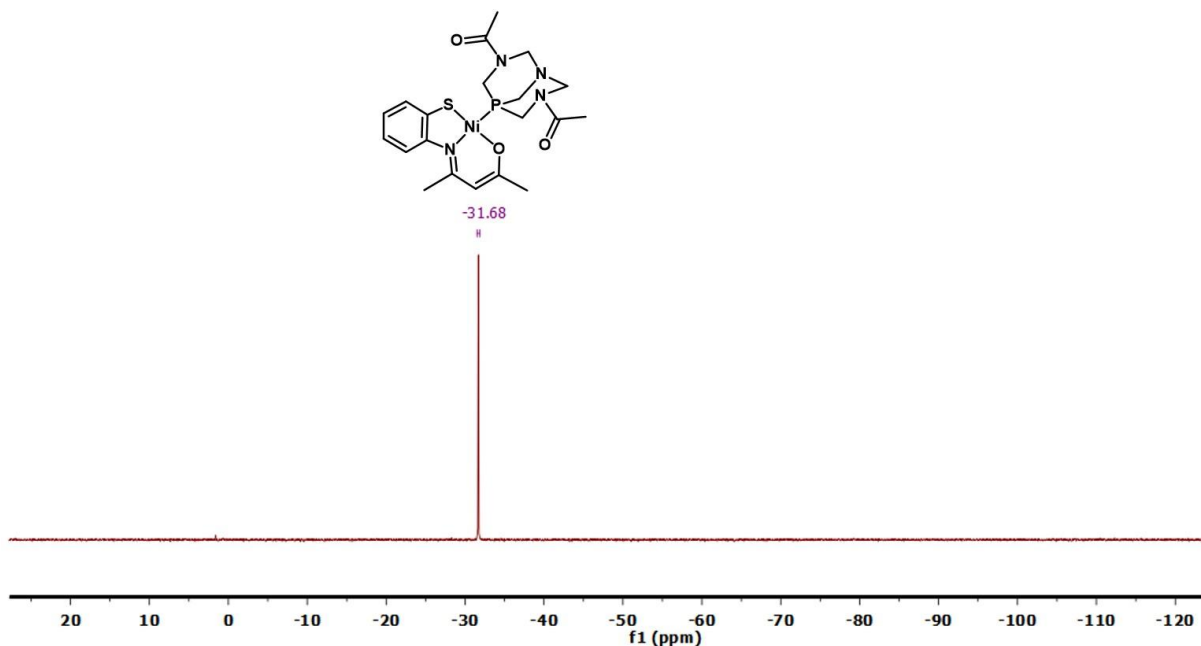


Abbildung 71: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl_3

Die Verbindung $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-DAPTA wurde auch massenspektrometrisch untersucht. Das Signal bei $m/z \approx 515$ im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum entspricht den Fragmenten $[(\text{S}^{\text{N}}\text{O-Nickel-DAPTA})+\text{Na}]^+$, was mit dem berechneten Massenspektrum übereinstimmt (Abbildung 72).

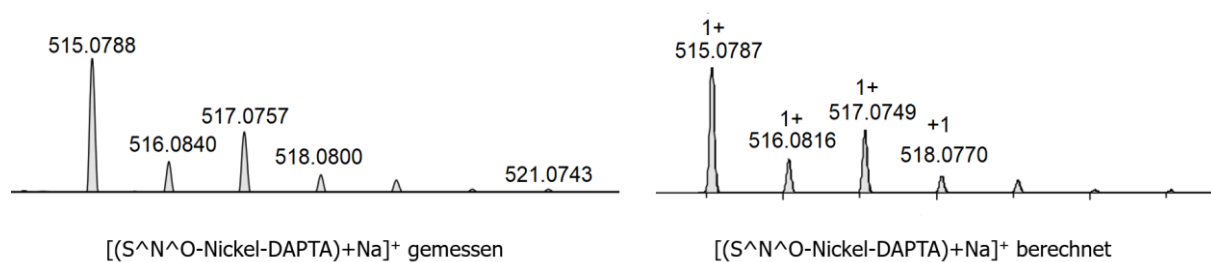


Abbildung 72: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-DAPTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (rechts)

Die erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalyse (Tabelle 8) zeigten abgesehen von dem synthetisierten $\text{S}^{\text{N}}\text{O}$ -Nickel-DAPTA-Komplex die Spuren von Dichlormethan, welches als Reaktionslösemittel verwendet wurde und das Wasser, das zwecks Reaktionsaufarbeitung genutzt wurde.

Tabelle 8: Ergebnisse der Elementaranalyse des S^NO-Nickel-DAPTA-Komplexes berechnet für C₂₀H₂₇N₄NiO₃PS · 1.3 H₂O · 0.25 CH₂Cl₂

Atom	berechnet	gefunden
C %	45.22	44.96
H %	5.64	5.38
N %	10.42	10.66

1.3.3 Quantenchemische Dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Rechnungen

Die als Katalysatoren für die C-C-Kreuzkupplungsreaktionen verwendeten Übergangsmetallkomplexe sollen in der Lage sein, unterschiedliche Oxidationsstufen des Metalls zu ermöglichen und zu stabilisieren. Diese Eigenschaften können gut mittels elektrochemischer Messungen untersucht werden. Damit die Redox-Prozesse zugeordnet werden konnten, wurden zunächst quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Die theoretisch berechnete HOMO- (*eng: highest occupied molecular orbital*) und LUMO- (*eng: lowest unoccupied molecular orbital*) Energien von Molekülen sind eng mit den entsprechenden Oxidations- und Reduktionspotentialen von Molekülen verbunden.^[109] Laut dem Koopmans Theorem ist die Ionisierungsenergie mit der HOMO-Energie eines Moleküls gleich, hat aber das entgegengesetzte Vorzeichen. Aus diesem Grund können die Oxidationspotentiale mit HOMO-Energien zusammenhängen. Ebenso hängt LUMO-Energie mit Reduktionspotentialen zusammen.^[110] Sowohl HOMO- als auch LUMO-Energien können theoretisch berechnet werden. Allerdings werden die im Vakuum berechnet. Da die Cyclovoltammogramme in einem Lösemittel gemessen werden, können die HOMO- bzw. LUMO-Energien mit den Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen nicht verglichen werden, sondern es wird die Lokalisierung den HOMOs und LUMOs mit der ersten Oxidation und ersten Reduktion verglichen.

Die Berechnungen wurden mit Hilfe der TUBROMOLE Programmpaket^[111] und TMoleX 4.2^[112] durchgeführt. Die Strukturen wurden zunächst auf def-SV(P)/B3LYP-Ebene geometrieoptimiert^[113–116] und weiter mit dem def2-TZVP-Basissatz^[117] für alle Atome optimiert.

Abbildung 73 zeigt die berechnete Verteilung der HOMOs von den Verbindungen S^SS-Nickel-PTA, S^OS-Nickel-PTA, S^NO-Nickel-PTA und S^NO-Nickel-PASO₂. In der Abbildung 74 ist die berechnete Verteilung der LUMOs von diesen Komplexen dargestellt.

Die HOMOs von $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Nickel-PTA und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Nickel-PASO₂ (Abbildung 73 (oben)) zeigen, dass der Hauptanteil des HOMOs auf dem Schwefel und auf dem Phenylring mit einem Nickelanteil liegt. Es ist anzunehmen, dass die erste Oxidation Liganden zentriert verläuft. Das HOMO vom $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel-PTA-Komplex (Abbildung 73 (unten links)) liegt auf den Bindungen S1-Ni-S2. Die erste Oxidationswelle kann in diesem Fall zu einer gemischten S/Ni-Oxidation gehören. Das vergleichbare wird im Komplex $S^{\wedge}O^{\wedge}S$ -Nickel-PTA beobachtet (Abbildung 73 (unten rechts)).

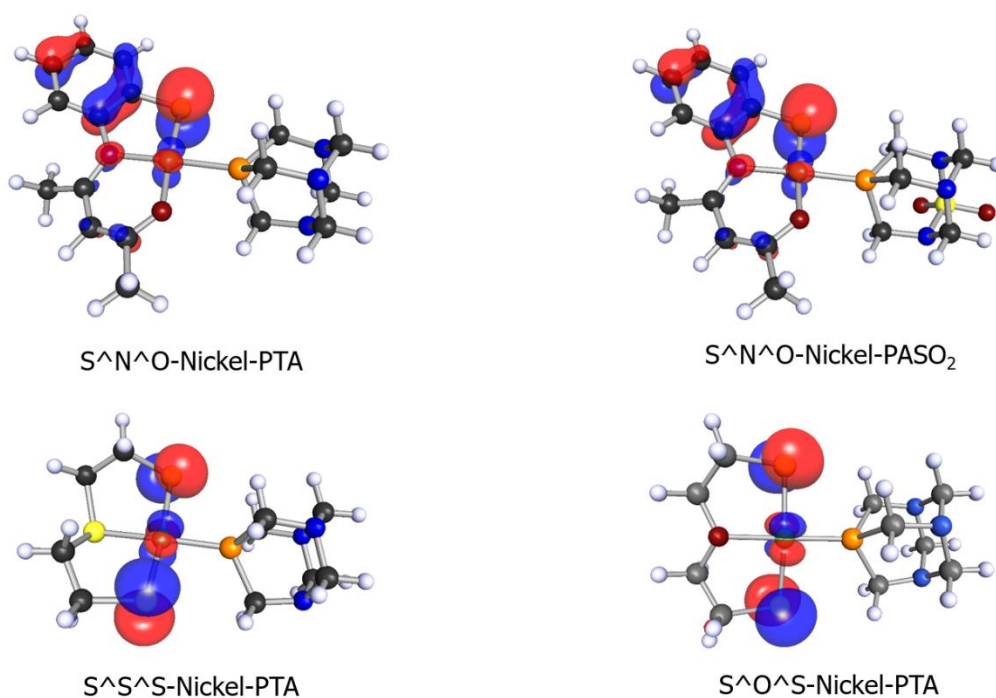


Abbildung 73: DFT berechnetes HOMO von den Verbindungen $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Nickel-PTA (oben links) und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Nickel-PASO₂ (oben rechts), $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Nickel-PTA (unten links) und $S^{\wedge}O^{\wedge}S$ -Nickel-PTA (unten rechts)

Das LUMO von allen Komplexen (Abbildung 74) weist andererseits einen Beitrag des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals von Nickel auf, was demzufolge einer nickelzentrierten ersten Reduktion entspricht.

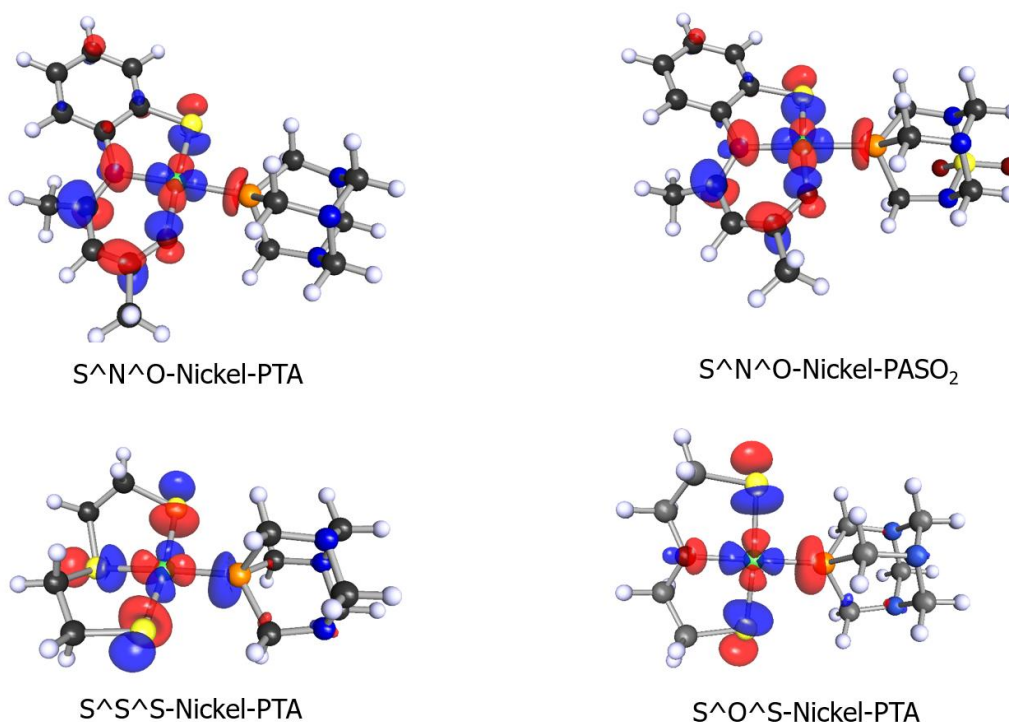


Abbildung 74: DFT berechnetes LUMO von den Verbindungen S^N^O -Nickel-PTA (oben links) und S^N^O -Nickel-PASO₂ (oben rechts), S^S^S -Nickel-PTA (unten links) und S^O^S -Nickel-PTA (unten rechts)

1.3.4 Elektrochemische Untersuchungen

Die Cyclovoltammogramme wurden von den mehreren Produkten aufgenommen. Die Abbildungen 75 und 76 zeigen die Cyclovoltammogramme für die Verbindungen S^S^S -Nickel-PTA, S^O^S -Nickel-PTA, S^N^O -Nickel-PTA und S^N^O -Nickel-PASO₂. Die zugehörigen Potentiale sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Die Komplexe S^S^S -Nickel-PTA und S^O^S -Nickel-PTA (Abbildung 75) zeigen eine irreversible Reduktion. Das Reduktionspotential für den Komplex S^S^S -Nickel-PTA beträgt -1.98 V und für den Komplex S^O^S -Nickel-PTA entsprechend -2.05 V. Laut den DFT-Rechnungen für den LUMO-Zustand (Kapitel 1.3.3) handelt es sich in beiden Fällen um die $Ni^{II} \rightarrow Ni^I$ -Reduktion. Im Vergleich dazu zeigt das S^S^S -Nickel-Dimer ein irreversibles Reduktionspotential bei ca. -1.8 V.^[89]

Im Oxidationsbereich der Verbindungen S^S^S -Nickel-PTA und S^O^S -Nickel-PTA sind zwei irreversible Oxidationswellen zu sehen. Das Oxidationspotential der ersten Oxidation beträgt 0.11 V für den S^S^S -Nickel-PTA-Komplex und liegt bei 0.14 V für den S^O^S -Nickel-PTA-

Komplex. Laut den DFT-Rechnungen für den HOMO-Zustand (Kapitel 1.3.3) kann die erste Oxidation einer schwefelzentrierten Oxidation mit einem Nickelanteil zugeordnet werden. Da die ersten Oxidationen irreversibel verliefen, können die zweiten Oxidationswellen nicht zugeordnet werden.

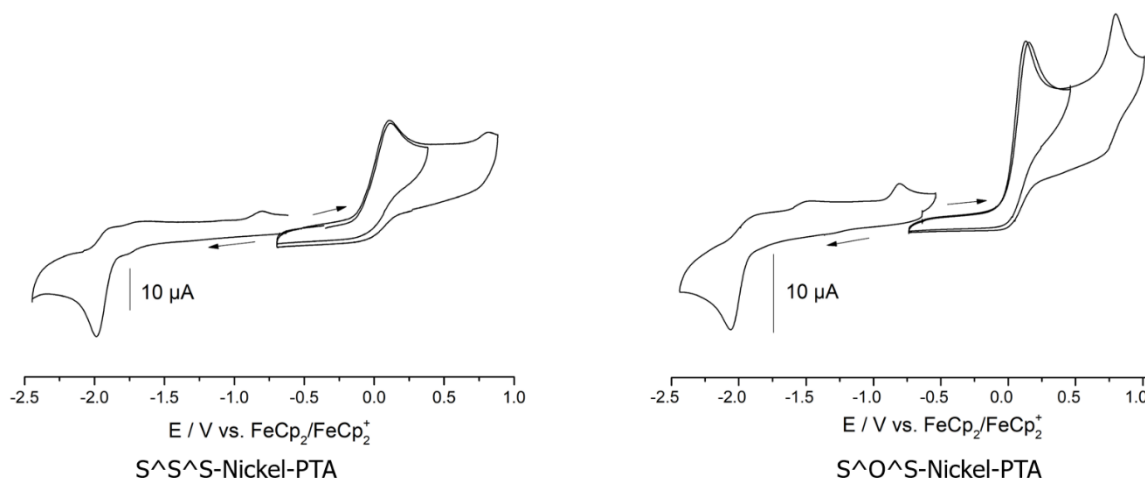


Abbildung 75: Cyclovoltammogramme von den Verbindungen S^SS-Nickel-PTA (links) und S^OS-Nickel-PTA (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/*n*-Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium

Die Verbindung S^NO-Nickel-PTA weist eine Reduktionswelle um -2.00 V auf (Abbildung 76 links). Diese ist reversibel und entspricht laut den DFT-Rechnungen für den LUMO-Zustand der Ni^{II} → Ni^I Reduktion. Das Reduktionspotential der Verbindung S^NO-Nickel-PASO₂ (Abbildung 76 rechts) beträgt -1.88 V und die Reduktionswelle verläuft quasi-reversibel. Diese Reduktion sollte der Ni^{II} → Ni^I Reduktion entsprechen. Diese beobachtete Verschiebung des Reduktionspotentials zum positiven Bereich könnte mit dem ausgeprägten Ligandenfeldeffekt des Phosphan-Coliganden beschrieben und könnte durch die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von PTA und PASO₂ erklärt werden (s. Kapitel 1.1.3).

Im Oxidationsbereich zeigen die beide Komplexe eine irreversible Oxidationswelle. Das erste Oxidationspotential beträgt 0.36 V für den S^NO-Nickel-PTA-Komplex und 0.41 V für den Komplex S^NO-Nickel-PASO₂. Diese Oxidation wurde laut den DFT-Rechnungen für LUMO-Zustand einer thiolatzentrierten Oxidation zugeordnet.

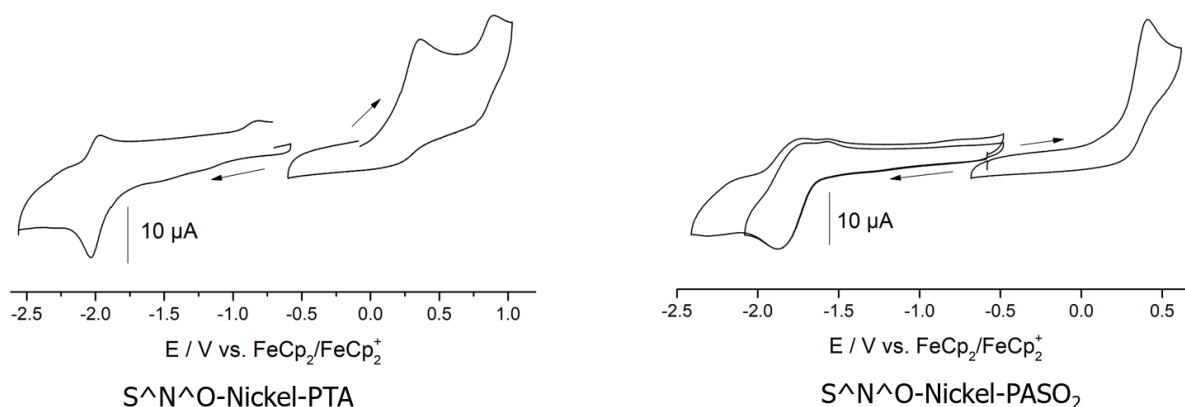


Abbildung 76: Cyclovoltammogramme der Verbindungen S^NO-Nickel-PTA (links) und S^NO-Nickel-PASO₂ (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/*n*-Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium

Tabelle 9: Elektrochemische Potentiale der Komplexe S^SS-Nickel-PTA, S^OS-Nickel-PTA, S^NO-Nickel-PTA und S^NO-Nickel-PASO₂. E_{1/2} = Halbstufenpotentiale, E_{pa} = anodisches Peak Potential, E_{pc} = kathodisches Peak Potential

Verbindung	Potentiale vs. FeCp ₂ /FeCp ₂ ⁺	
	1. Red. / V	1. Ox. / V
S ^S S-Nickel-PTA	E _{pc} = -1.98	E _{pa} = 0.11
S ^O S-Nickel-PTA	E _{pc} = -2.05	E _{pa} = 0.14
S ^N O-Nickel-PTA	E _{1/2} = -2.00	E _{pa} = 0.36
S ^N O-Nickel-PASO ₂	E _{pc} = -1.88	E _{pa} = 0.41

1.3.5 Synthese der Palladiumkomplexe mit dem dreizähligen S^SS-Ligandensystem.

Das S^SS-Palladium-Trimer ist seit 1960s literaturbekannt.^[74] Diese Verbindung wurde nach in der Abbildung 77 dargestellten Schema synthetisiert. Zunächst wurde die wässrige Lösung von Lithiumtetrachloropaladat(II) aus Palladium(II)-Chlorid und Lithiumchlorid hergestellt. Nach der Zugabe des Liganden fiel das Produkt als oranger Feststoff sofort aus. Das Produkt wurde mit der Glasfritte abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft betrug die Ausbeute 94 %. Die erfolgreiche Synthese des S^SS-Palladium-Trimers wurde röntgenkristallographisch bestätigt (Abbildung 78).

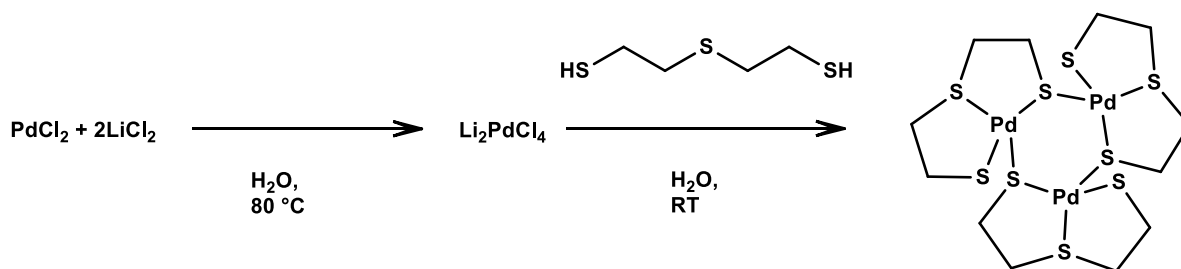


Abbildung 77: Synthese des S[^]S[^]S-Palladium-Trimers

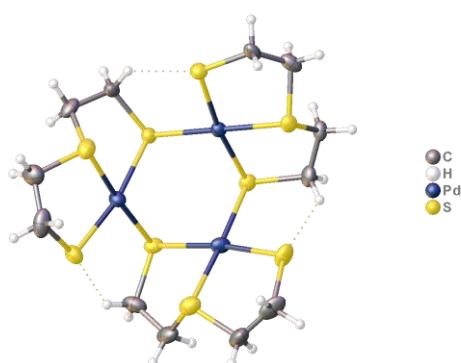


Abbildung 78: Ermittelte Molekülstruktur des S[^]S[^]S-Palladium-Trimers, die Daten zur Kristallstruktur sind in der Publikation *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 1659 angegeben

Das S[^]S[^]S-Palladium-Trimer wurde mit PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂ zur Reaktion gebracht. Alle Reaktionen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 79). Nach dem Aufarbeiten der Reaktionen wurden alle Produkte in hohen Ausbeuten (95 – 100 %) erhalten.

Alle vier Verbindungen sind als Feststoff sowie in gelöstem Zustand in Gegenwart von Luft stabil. Die synthetisierten Komplexe S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂, S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA weisen keine Wasserlöslichkeit auf, die Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PTA ist schlecht wasserlöslich (1 mg/mL).

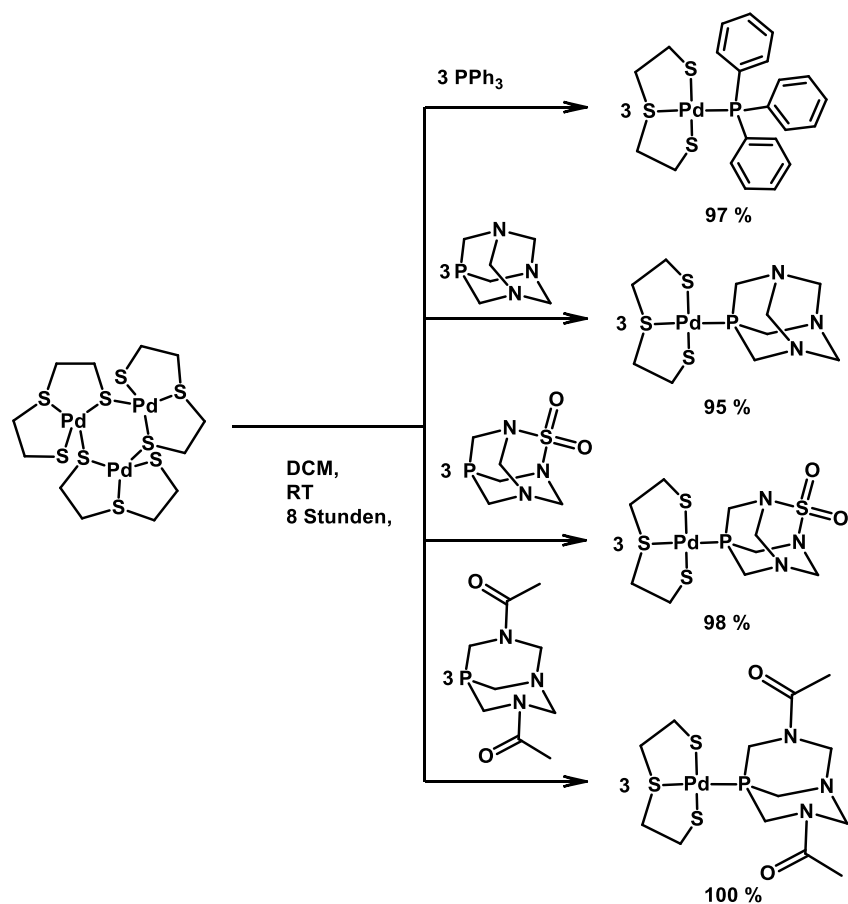


Abbildung 79: Synthese der Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA

Die aufgenommenen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von den Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA bestätigten, dass die Edukte PPh₃, PTA, PASO₂ und DAPTA vollständig umgesetzt wurden (Abbildung 80). Die chemischen Verschiebungen der erhaltenen Palladiumkomplexe sind im Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Eduktssignale der Phosphane in der Tabelle 10 dargestellt. Die ³¹P-NMR-Signale aller vier Produkte sind mit den Phosphorsignalen der literaturbekannten Palladium-PPh₃-, Palladium-PTA-, Palladium-PASO₂- und Palladium-DAPTA-Komplexe vergleichbar.^[62,67,104,118]

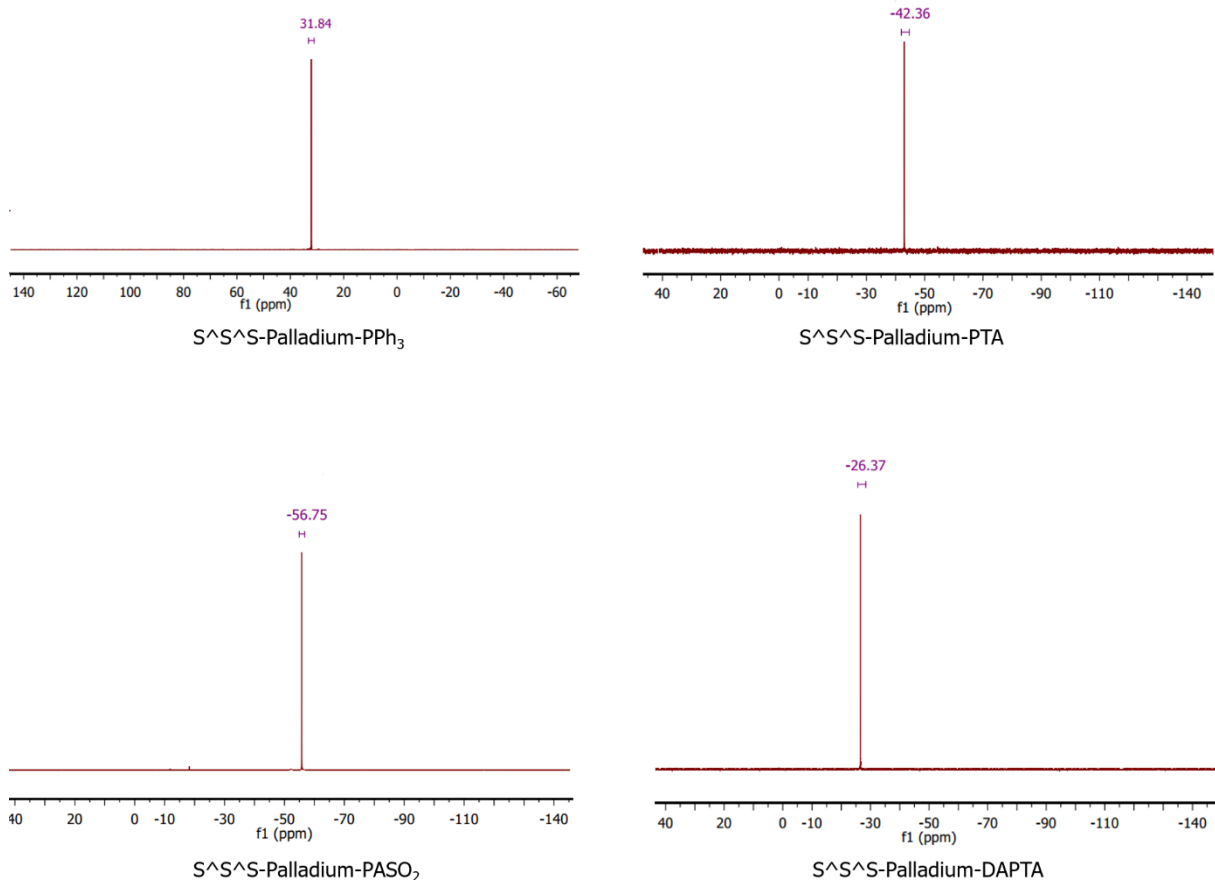


Abbildung 80: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von den Komplexe $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PPh_3 (oben links), $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA (oben rechts), $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PASO_2 (unten links) und $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA (unten rechts) in CDCl_3

Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PPh_3 , $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA, $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PASO_2) und $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA im Vergleich zu den Eduktphosphane

Verbindung	$\delta(\text{Palladium-Komplex})$ [ppm]	$\delta(\text{freies Phosphan})$ [ppm]
$\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PPh_3	31.8	-5.3
$\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA	-42.3	-104.1
$\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PASO_2	-56.7	-116.9
$\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA	-26.4	-78.5

Der Tabelle 10 ist zu entnehmen, dass die Phosphorsignale von den durch Palladium koordinierten Phosphanliganden im Vergleich zu den freien Phosphanen tieffeldverschoben

sind. Die Verschiebung der S[^]S[^]S-Palladium-Phosphankomplexe ist mit der chemischen Verschiebung der S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe vergleichbar.

Die ¹H-NMR-Spektren von allen vier Produkten zeigen außer den typischen Signalen der Phosphane vier Multipletts des S[^]S[^]S-Liganden. In der Abbildung 81 sind die Korrelationsspektren ¹H-¹³C-HSQC und ¹H-¹H-COSY vom S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA-Komplex dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass zwischen den Protonen in CH₂-Gruppen des S[^]S[^]S-Liganden geminale Kopplung entsteht, genau wie in den S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexen. Diese geminale Kopplung ist in allen vier S[^]S[^]S-Palladium-Phosphan-Komplexen zu beobachten.

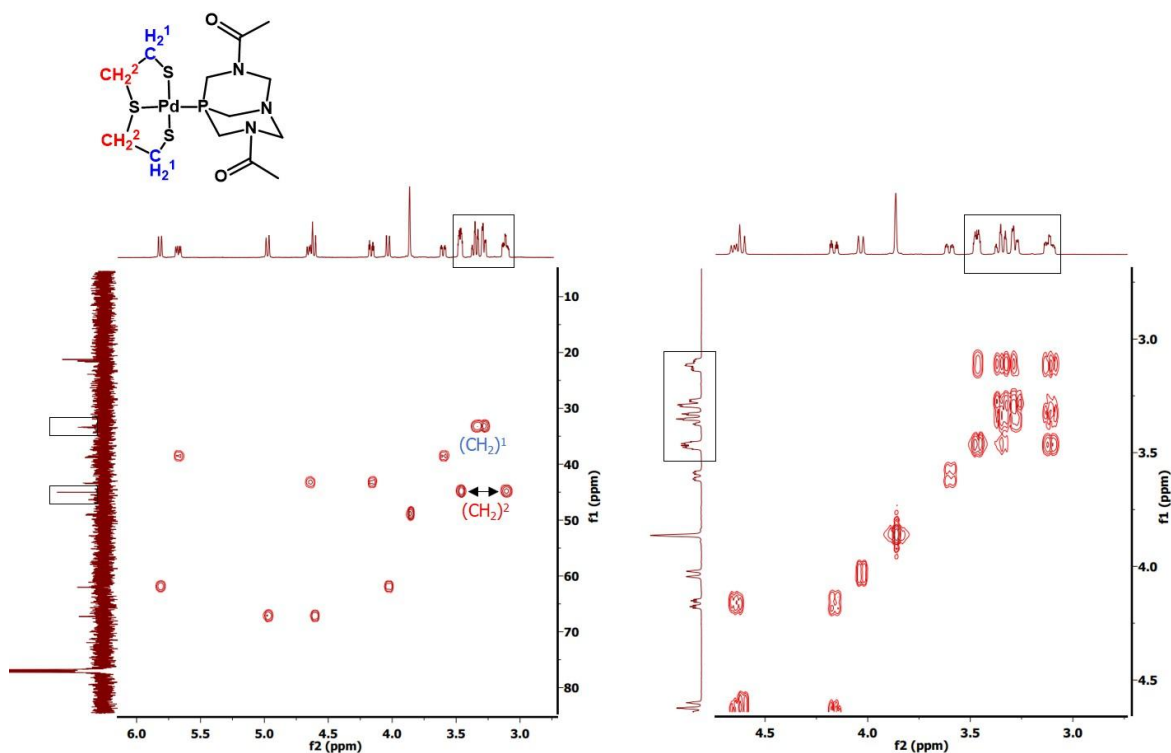


Abbildung 81: Ausschnitt aus den ¹H-¹³C-HSQC - (links) und ¹H-¹H-COSY-Korrelationsspektren (rechts) von S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA-Komplex in CDCl₃

Die im positiven Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren von den Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA (Abbildung 82) bestätigten auch die erfolgreiche Synthese dieser Produkte.

Das ESI-Massenspektrum der Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃ (Abbildung 82 oben) zeigt das Signal bei m/z ≈ 521 mit einem definierten Isotopenmuster, was zu dem Produktkation [M+H]⁺ passt. Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PTA gibt im hochaufgelösten

ESI-Massenspektrum das Signal bei $m/z \approx 416$ (Abbildung 82 mittig), was den Fragmenten $[(S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PTA})+H]^+$ entspricht. Zu der berechneten Produktkation $[M+Na]^+$ passt das Signal bei $m/z \approx 510$ auf dem hochaufgelösten ESI-Massenspektrum des $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-DAPTA-Komplexes}$ (Abbildung 82 unten).

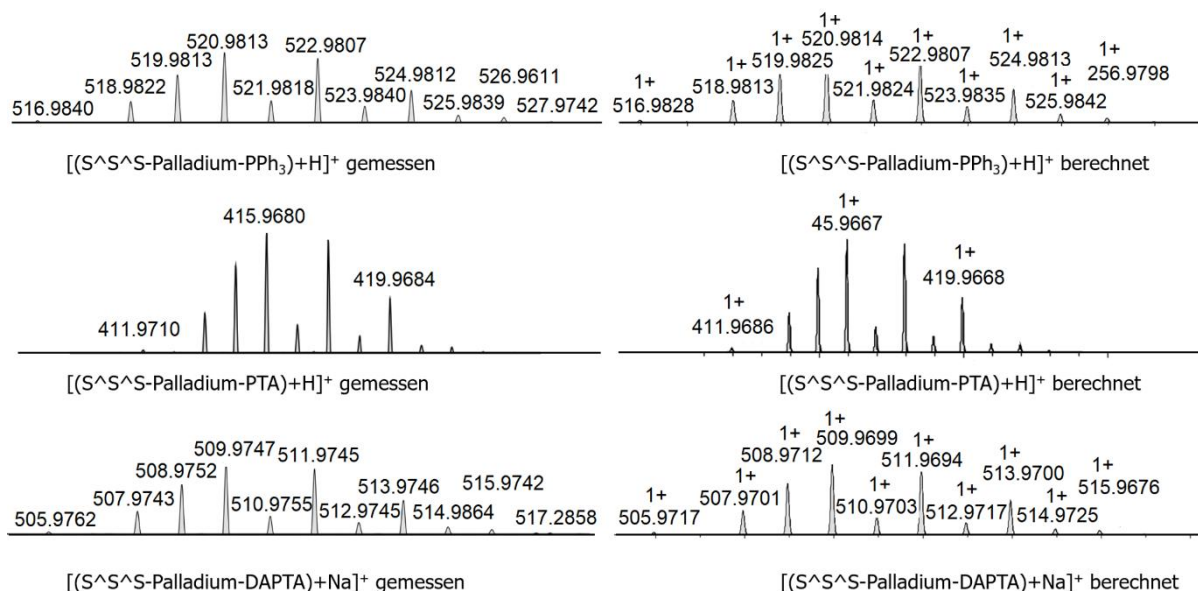


Abbildung 82: Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PPh}_3$, $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PTA}$ und $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-DAPTA}$: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[M+H]^+$ bzw. $[M+Na]^+$ (rechts)

Messbare Einkristalle der neuen Verbindungen wurden durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösungen von $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PPh}_3$ -, $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PTA}$ -, $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PASO}_2$ - und $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-DAPTA}$ -Komplexe in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindungen $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PTA}$ und $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-DAPTA}$ kristallisieren als orangene Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle im Fall des $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PTA}$ und mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle im Fall des $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-DAPTA-Komplexes}$. Verbindung $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PPh}_3$ kristallisierte in Form von rosafarbenen Nadelchen monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Komplex $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PASO}_2$ kristallisierte in Form von orangenen Nadelchen. Die Lösung der Datensätze der Verbindung $S^{\wedge}S^{\wedge}S\text{-Palladium-PASO}_2$ erfolgte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 83 stellt die entsprechenden Molekülstrukturen dar. Tabelle 12 fasst die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von den Verbindungen

S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA zusammen.

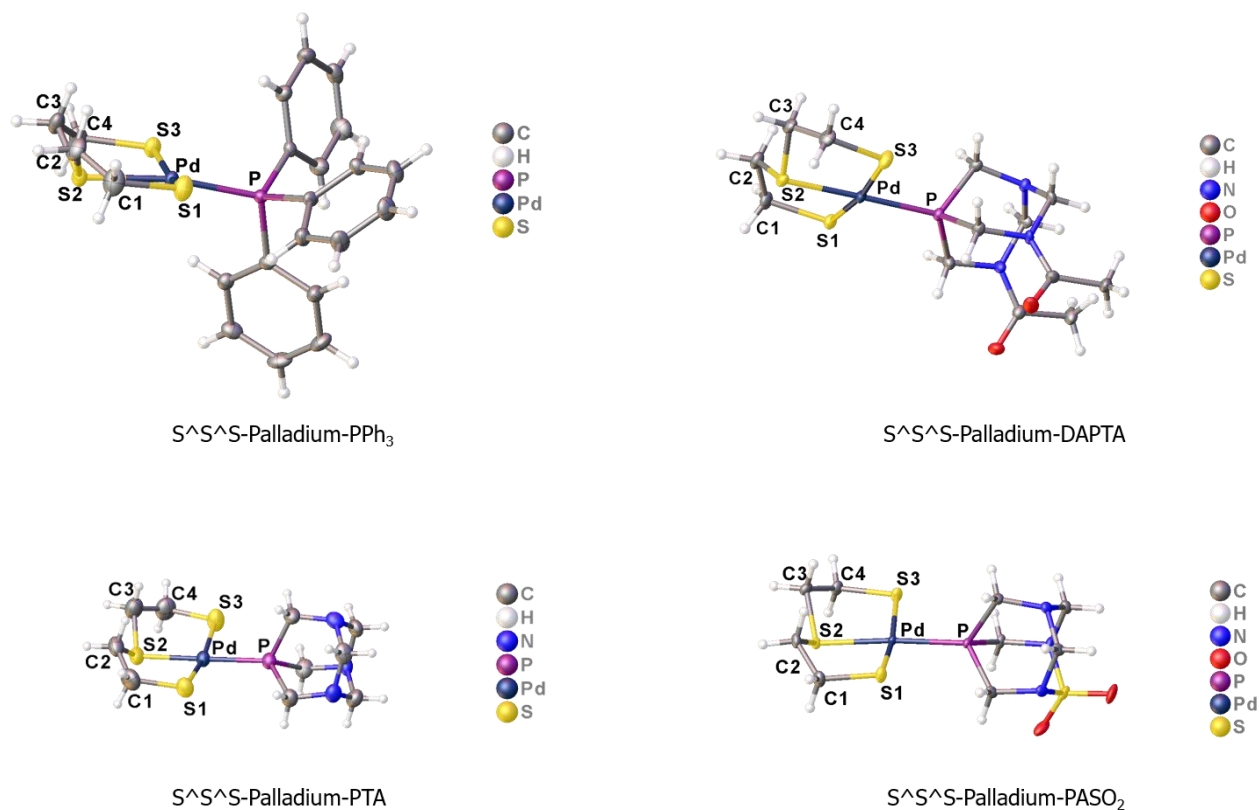


Abbildung 83: Molekülstrukturen von der Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃ (oben links), S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA (oben rechts), S[^]S[^]S-Palladium-PTA (unten links) und S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ (unten rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

In allen vier Verbindungen ist das Palladiumatom durch die Schwefelatome des S[^]S[^]S-Liganden und das P-Atom von dem entsprechenden Phosphancoligand vierfach koordiniert. Die Koordination des S[^]S[^]S-Liganden führt zur Bildung von zwei starren fünfgliedrigen Chelatringen um das Palladiumatom (PdS¹C¹C²S² und PdS²C³C⁴S³). von allen vier Verbindungen sind die τ_4 -Parameter sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: τ_4 -Parameter für die Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA

Verbindung	τ_4 -Parameter
S [^] S [^] S-Palladium-PPh ₃	0.17
S [^] S [^] S-Palladium-PTA	0.09
S [^] S [^] S-Palladium-PASO ₂	0.11
S [^] S [^] S-Palladium-DAPTA	0.07

Tabelle 11 ist zu entnehmen, dass alle vier synthetisierte S[^]S[^]S-Palladium-Komplexe quadratisch-planare Geometrie mit einer kleinen Verzerrung aufweisen. Der Komplex S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃ zeigt im Vergleich zu den anderen drei Verbindungen eine größere Verzerrung der planaren Geometrie. Da diese Differenz nicht besonders groß ist, könnte die durch die Packungseffekte verursacht werden. Außerdem weist das Triphenylphosphan andere stereoelektronische Eigenschaften als PTA-Derivate auf, was auch die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie des Komplexes beeinflussen könnte.

Tabelle 12(1): Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃ und S[^]S[^]S-Palladium-PTA

S [^] S [^] S-Palladium-PPh ₃				S [^] S [^] S-Palladium-PTA			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
Pd-S1	2.31(8)	S2-C2	1.82(3)	Pd-S1	2.32(1)	S2-C2	1.80(5)
Pd-S2	2.28(8)	S2-C3	1.81(3)	Pd-S2	2.28(3)	S2-C3	1.82(6)
Pd-S3	2.32(8)	S3-C4	1.83(3)	Pd-S3	2.30(1)	S3-C4	1.82(7)
Pd-P	2.28(8)	C1-C2	1.51(5)	Pd-P	2.24(1)	C1-C2	1.51(9)
S1-C1	1.82(4)	C3-C4	1.52(5)	S1-C1	1.83(7)	C3-C4	1.51(8)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
P-Pd-S1	95.30(3)	S2-Pd-S1	87.41(3)	P-Pd-S1	94.85(5)	S2-Pd-S1	87.59(5)
P-Pd-S3	92.34(3)	S2-Pd-S3	87.31(3)	P-Pd-S3	89.22(5)	S2-Pd-S3	88.43(5)
<u>Summe</u>		<u>362.36(3)</u>		<u>Summe</u>		<u>360.09(5)</u>	
S2-Pd-P	169.76(3)	S1-Pd-S3	165.14(3)	S2-Pd-P	177.53(5)	S1-Pd-S3	169.41(6)

Tabelle 12(2): Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA

S [^] S [^] S-Palladium-PASO ₂				S [^] S [^] S-Palladium-DAPTA			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
Pd-S1	2.31(9)	S2-C2	1.82(3)	Pd-S1	2.32(1)	S2-C2	1.82(4)
Pd-S2	2.28(8)	S2-C3	1.82(3)	Pd-S2	2.27(1)	S2-C3	1.82(4)
Pd-S3	2.32(9)	S3-C4	1.84(4)	Pd-S3	2.32(1)	S3-C4	1.83(4)
Pd-P	2.24(8)	C1-C2	1.52(5)	Pd-P	2.25(1)	C1-C2	1.51(6)
S1-C1	1.83(3)	C3-C4	1.52(5)	S1-C1	1.84(4)	C3-C4	1.50(6)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
P-Pd-S1	92.25(3)	S2-Pd-S1	87.85(3)	P-Pd-S1	93.30(4)	S2-Pd-S1	87.08(4)
P-Pd-S3	92.62(3)	S2-Pd-S3	88.13(3)	P-Pd-S3	91.63(4)	S2-Pd-S3	88.15(4)
Summe		360.58(3)		Summe		360.16(4)	
S2-Pd-P	175.07(3)	S1-Pd-S3	169.05(3)	S2-Pd-P	178.87(4)	S1-Pd-S3	360.16(4)

Aus der Tabelle 12 geht vor, dass die Bindungslänge Pd-S2 (Pd-S_{trans}) in allen vier Verbindungen kürzer ist als Pd-S1 und Pd-S3 (Pd-S_{cis}). Diese Differenz kann dadurch erklärt werden, dass der S[^]S[^]S-Ligand zweifach deprotoniert vorliegt und die beiden Atome S_{cis} negative Ladung tragen. Dadurch sind die S_{cis}-Atome schwächere Elektronenakzeptoren als das S_{trans}-Atom und es entsteht eine längere Bindung. Die Bindungslänge Pd-P in der Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃ (2.28(8) Å) ist wegen den stereoelektronischen Eigenschaften von Triphenylphosphan größer als in den Verbindungen S[^]S[^]S-Palladium-PTA (2.24(1) Å), S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ (2.24(8) Å) und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA (2.25(1) Å). Der kleine Unterschied zwischen den Bindungslängen Pd-S1, Pd-S2, Pd-S3 und Pd-P in allen vier Verbindungen könnte auch eine kleine Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie der Komplexen verursachen.

Im Vergleich zu den entsprechenden S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexen sind alle o. g. Bindungslängen wesentlich größer als die Bindungslängen Ni-S1, Ni-S2, Ni-S3 und Ni-P (s. Tabelle 3 und Tabelle 4). Das wird dadurch erklärt, dass der kovalente Radius des Palladiumatoms (1.39 Å) größer als der kovalente Radius des Nickelatoms (1.24 Å) ist.^[119] Die Bindungslängen Pd-S2 und Pd-S3 in den Komplexen S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃, S[^]S[^]S-Palladium-PTA, S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂ und S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA sind mit den entsprechenden Bindungslängen im S[^]S[^]S-Palladium-Trimer vergleichbar (2.26(3) Å für

Pd-S2 und 2.31(3) Å für Pd-S3). Die Bindungslänge Pd-S1 im S²S²S-Palladium-Trimer ist größer (2.34(3) Å), da in dieser Verbindung das S1-Atom mit dem weiteren Pd-Atom gebunden ist. Die Bindungslänge Pd-P in allen vier synthetisierten Verbindungen ist mit der Bindungslänge Pd-P von den literaturbekannten Palladium-PPh₃, -PTA, -PASO₂ und -DAPTA-Komplexen vergleichbar.^[67,104,120,121]

1.3.6 Elektrochemische Untersuchungen und DFT-Rechnungen.

Um das Oxidation/Reduktion-Verhalten des Palladiumatoms im Komplex S²S²S-Palladium-PTA zu ermitteln, wurden elektrochemische Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen von dieser Verbindung in Acetonitril mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme von der Verbindung S²S²S-Palladium-PTA im Reduktions- und Oxidationsbereichen und den entsprechend berechneten Verteilungen der LUMOs und HOMOs sind in der Abbildung 84 dargestellt. Die dazugehörigen Potentiale sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Dem ist zu entnehmen, dass die Verbindung S²S²S-Palladium-PTA zwei Reduktionswellen zeigt. Die erste Reduktion ist quasireversibel, das Reduktionspotential beträgt -2.26 V. Entsprechend den DFT-Rechnungen für den LUMO-Zustand, liegt der Hauptanteil des Orbitals auf dem Palladiumatom. Somit wird deutlich erkennbar, dass die erste Reduktion Pd^{II} zu Pd^I hervorgeht.

Im Oxidationsbereich zeigt der S²S²S-Palladium-PTA-Komplex die erste Oxidationswelle irreversibel. Das erste Oxidationspotential beträgt 0.26 V. Diese wurde der Schwefeloxidation zugeordnet, da der größte Anteil des HOMOs laut den DFT-Rechnungen für den HOMO-Zustand schwefelzentriert liegt.

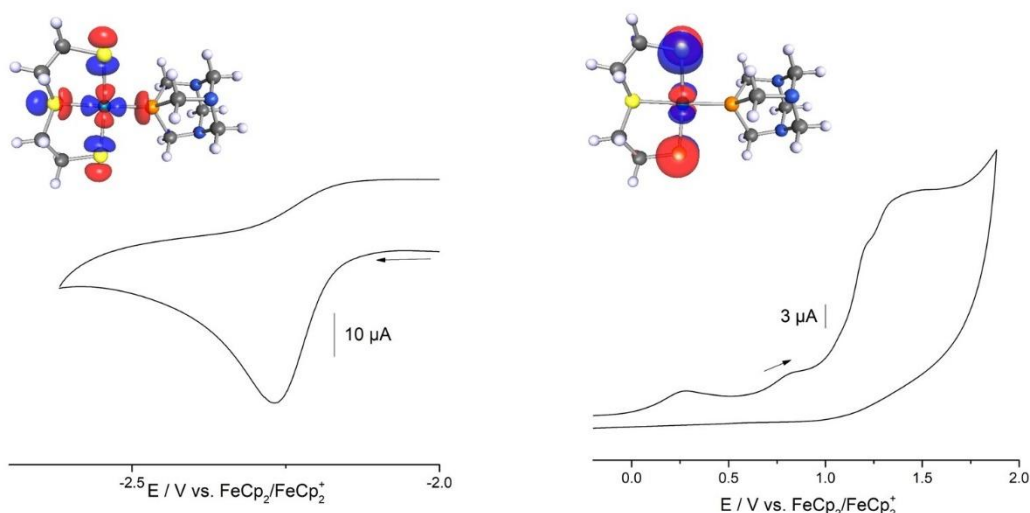


Abbildung 84: Cyclovoltammogramme der Verbindung S^SS-Palladium-PTA im Reduktionsbereich mit dem entsprechenden DFT berechnetes LUMO (links) und im Oxidationsbereich mit dem entsprechenden DFT berechnetes HOMO (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/*n*-Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium

Tabelle 13: Elektrochemische Potentiale des Komplexes S^SS-Palladium-PTA vs. FeCp₂/FeCp₂⁺
E_{pa} = anodisches Peak Potential, E_{pc} = kathodisches Peak Potential

1. Red. [V]	2. Red. [V]	1. Ox. [V]
E _{pc} = -2.26	E _{pc} = -2.64	E _{pa} = 0.26

1.3.7 Katalytische Vorstudien

Verbindungen S^SS-Nickel-PTA und S^SS-Palladium-PTA wurden auf katalytische Aktivität für die Knüpfung von C-C-Bindungen untersucht. Dafür wurden Katalyseexperimente unter vergleichbaren Bedingungen angestellt, wie sie in der Suzuki-Kupplung ihre Anwendung fanden^[122] Hierfür wurde eine Testreaktion ausgewählt. Als Edukte wurden Iodobenzol und Phenylboronsäure genommen. Als Katalysator wurden 10 mol-% S^SS-Nickel-PTA- bzw. S^SS-Palladium-PTA-Komplex verwendet. Als Base wurde Kaliumphosphat benutzt. Die Reaktion wurde in beiden Fällen in 2-MeTHF bei 80 °C innerhalb 48 Stunden durchgeführt. In der Abbildung 85 ist das Reaktionsschema dargestellt.

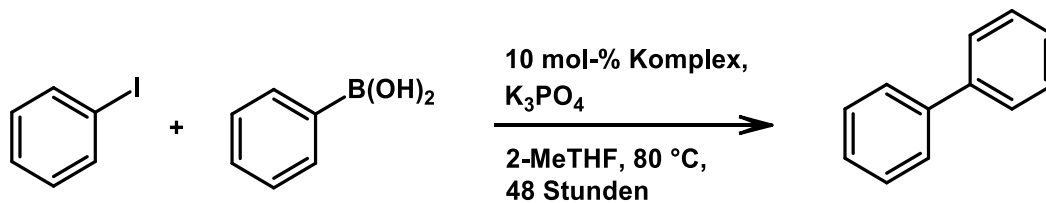


Abbildung 85: Testreaktion für die Katalyseexperimente unter Suzuki-Bedingungen;
Komplex = S[^]S[^]S-Nickel-PTA bzw. S[^]S[^]S-Palladium-PTA

Die Reaktionsmischungen wurden nach Ablauf der Reaktionszeit mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) untersucht. Abbildung 86 zeigt das GC-Massenspektrum von dem Reaktionsgemisch, das durch S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex katalysierte Reaktion erhalten wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass als Zielprodukt Biphenyl entstanden ist. Das Signal bei $m/z \approx 154$ stimmt mit dem Signal von Biphenyl (Abbildung 87) überein. Damit das Produkt quantifiziert werden konnte, soll die Reaktion mit der Verwendung von internem Standard wiederholt werden.

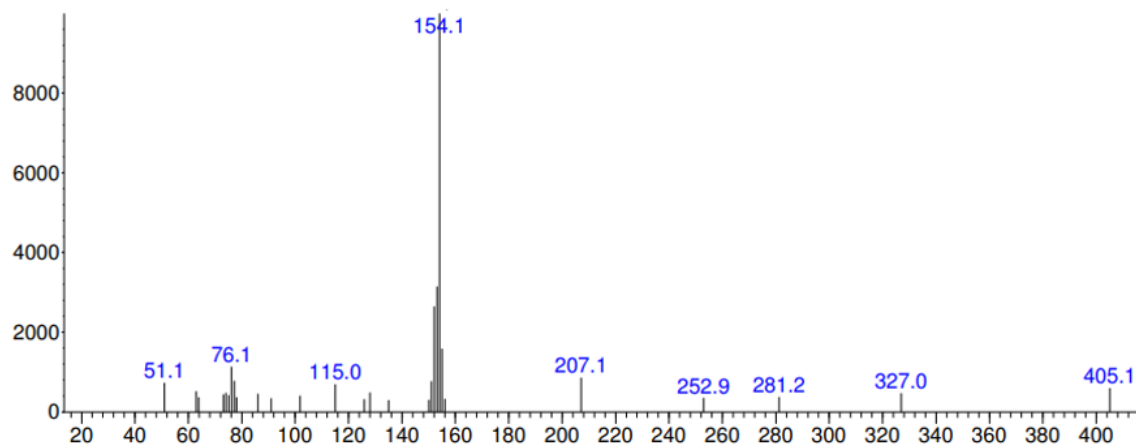


Abbildung 86: GC-MS-Spektrum vom Rohprodukt nach der durch S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex katalysierten Reaktion (links) und das GC-MS-Spektrum von Biphenyl (rechts)

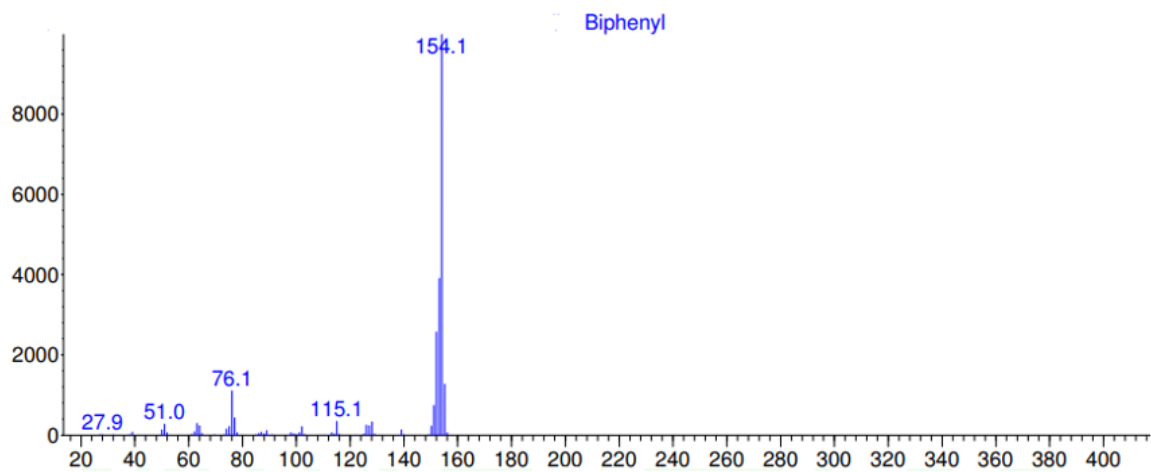


Abbildung 87: GC-MS-Spektrum von Biphenyl

In der Abbildung 88 ist das GC-Massenspektrum von der durch $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Palladium-PTA-Komplex katalysierte Reaktion erhaltenen Reaktionsmischung dargestellt. Das GC-MS-Spektrum zeigt kein Signal von Biphenyl. Daraus folgt, dass das gewünschte Produkt während dieser Reaktion nicht erhalten werden konnte. Die Verbindung $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Palladium-PTA zeigte bei diesen Reaktionsbedingungen keine katalytischen Eigenschaften.

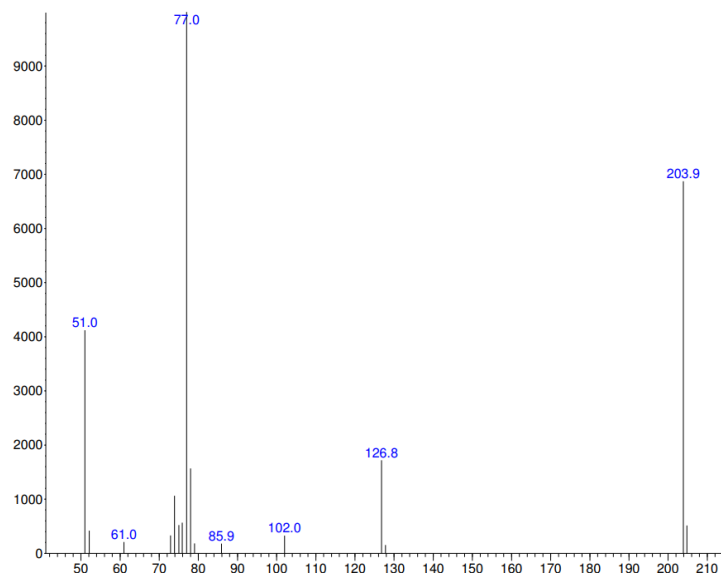


Abbildung 88: GC-MS-Spektrum vom Rohprodukt nach der durch $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -Palladium-PTA-Komplex katalysierten Reaktion

1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit ist es gelungen, neun neue Nickel-Komplexe (Abbildung 89) und vier Palladium-Komplexe (Abbildung 90) mit dreizähligen $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -, $S^{\wedge}O^{\wedge}S$ - und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Ligandensystemen und Phosphan-Coliganden zu synthetisieren.

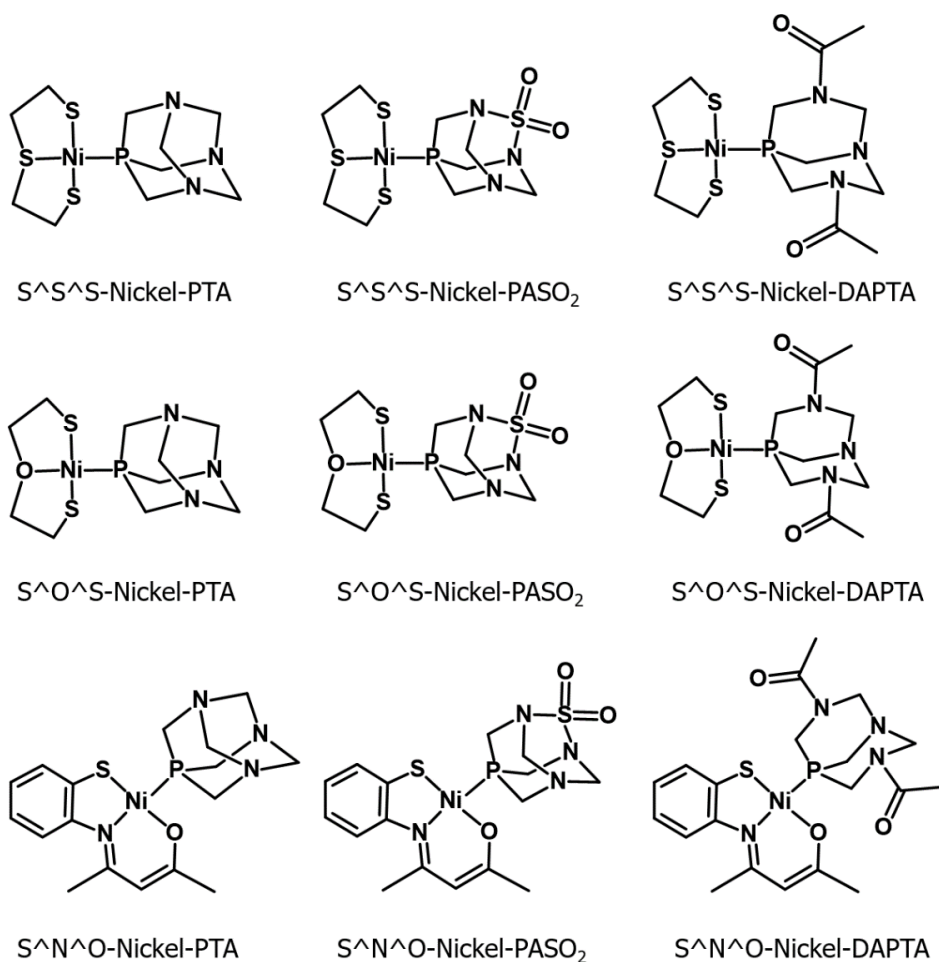


Abbildung 89: Synthetisierte Nickel-Phosphan-Komplexe mit dreizähligen $S^{\wedge}S^{\wedge}S$ -, $S^{\wedge}O^{\wedge}S$ - und $S^{\wedge}N^{\wedge}O$ -Ligandensystemen

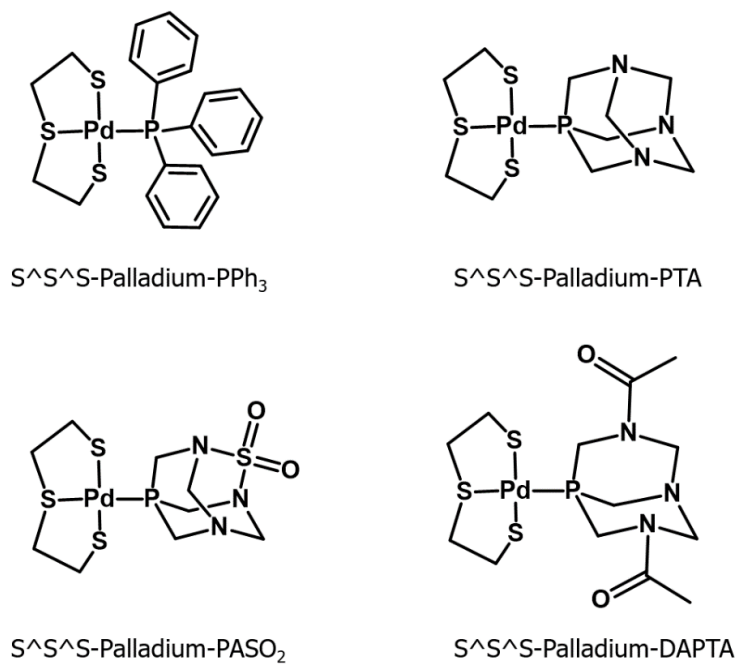


Abbildung 90: Synthetisierte Palladium-Phosphan-Komplexe mit dreizähligen S^2S -Ligandensystem

Als Edukte für die Synthesen wurden Dimere bzw. Trimere durch Schwefel verbrückte Nickel- und Palladium-Komplexe sowie Phosphane wie PPh_3 , PTA, $PASO_2$ oder DAPTA verwendet. Bei diesen Reaktionen wird die Dimer- bzw. Trimerbrücke (Abbildung 91) durch ein Phosphan gespalten und ein monomerer Nickel- bzw. Palladium-Phosphan-Komplex hergestellt. Die literaturbekannten Verbindungen S^2S -Nickel- PPh_3 (siehe S. 34) und S^2N^2O -Nickel- PPh_3 (siehe S. 54) konnten durch den obengenannten Syntheseweg erfolgreich hergestellt werden.

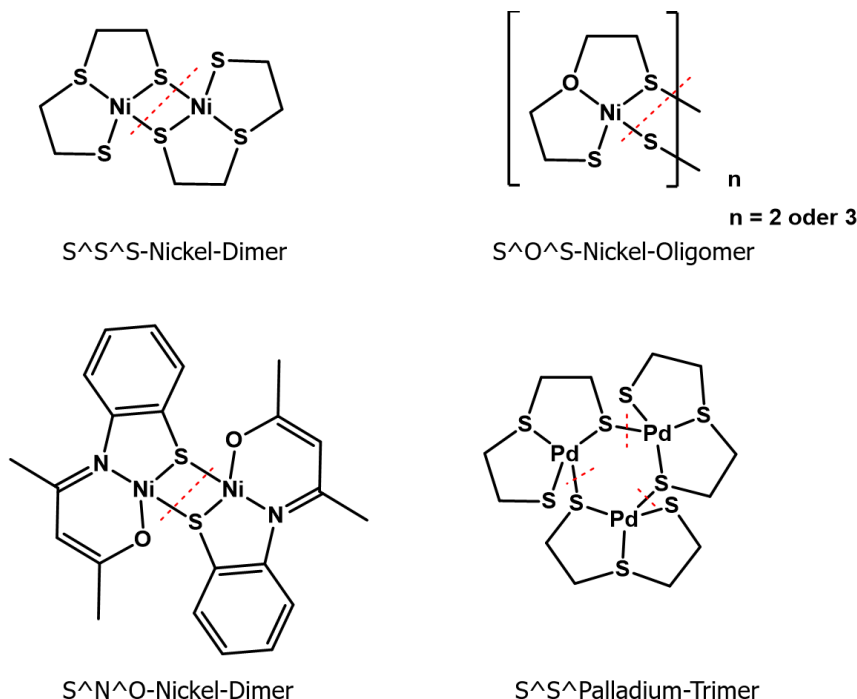


Abbildung 91: Dimere bzw. Trimere Nickel- und Palladium-Komplexe mit dreizähligen S^SS-, S^OS- und S^NO-Ligandensystemen; die rote Linie zeigt die Dimer- bzw. Trimerspaltung durch das Phosphan

Alle synthetisierte Nickel- und Palladiumkomplexe sind als Feststoff luftstabil. Beim Lösen in organischen nichtkoordinierenden Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform sind die Nickelkomplexe mit den S^SS- und S^OS-Ligandensystemen in Gegenwart von Luft instabil und zerfallen somit unter Bildung von entsprechenden Phosphanoxiden und der Nickel-Dimer- bzw. Trimer-Verbindungen. Diese wurde also NMR-spektroskopisch bestätigt: die in Gegenwart von Luft aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in CDCl₃ zeigen mit der Zeit nach dem Lösen der Probe einen zunehmenden Anteil von Phosphanoxiden in der Probe. Bereits nach 48 Stunden wird eine vollständige Zersetzung der Komplexe beobachtet, was für die durch den Nickelkomplexe katalytische Oxidierung der Phosphane durch Luftsauerstoff sprechen könnte (siehe S. 26). In Wasser zeigen die wasserlöslichen S^SS- und S^OS-Nickelkomplexe allerdings höhere Stabilität und die in D₂O aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen nach längerer Zeit keine Zunahme am Phosphanoxidanteil in der Probe. Im Vergleich dazu zeigen die Nickel-Phosphan-Verbindungen mit dem S^NO-Ligandensystem eine gewisse Stabilität an der Luft im gelösten Zustand in solchen Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform über mehrere Tage hinweg. Dieser Unterschied liegt vermutlich an den elektronischen

Eigenschaften von S^NO-Liganden: Metallelektronen werden im π -konjugierten-System des Phenylringes des S^NO-Liganden delokalisiert und der Komplex wird dadurch stabilisiert.

Alle synthetisierten Palladiumkomplexe sind in der organischen Lösung stabil.

In der Tabelle 14 sind die Daten bezüglich der Wasserlöslichkeit der synthetisierten Produkte gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier wasserlösliche Nickelkomplexe synthetisiert: S^SS-Nickel-PTA, S^SS-Nickel-DAPTA, S^OS-Nickel-PTA und S^OS-Nickel-DAPTA. Diese Verbindungen weisen gute Stabilität in Wasser auf.

Die hergestellte Palladium-Phosphan-Komplexe zeigen dagegen keine Wasserlöslichkeit.

Tabelle 14: Wasserlöslichkeit in g/L der synthetisierten Nickel- und Palladiumkomplexen

Verbindung	Löslichkeit in Wasser	Verbindung	Löslichkeit in Wasser
S ^S S-Nickel-PTA	4 g/L	S ^N O-Nickel-PTA	unlöslich
S ^S S-Nickel-DAPTA	3 g/L	S ^N O-Nickel-DAPTA	unlöslich
S ^S S-Nickel-PASO ₂	unlöslich	S ^N O-Nickel-PASO ₂	unlöslich
S ^O S-Nickel-PTA	5 g/L	S ^S S-Palladium-PTA	unlöslich
S ^O S-Nickel-DAPTA	4 g/L	S ^S S-Palladium-DAPTA	unlöslich
S ^O S-Nickel-PASO ₂	unlöslich	S ^S S-Palladium-PASO ₂	unlöslich

Es wurden von den von sieben Nickel-Phosphan-Komplexen und von den vier Palladium-Phosphan-Komplexen messbare Einkristalle erhalten werden, deren Strukturlösung die vermuteten Strukturen eindeutig bestätigten. Die synthetisierten Nickel- und Palladiumkomplexe besitzen eine quadratisch-planare Geometrie, die abhängig von Phosphancoligand verzerrt ist.

Damit die Fähigkeit der synthetisierten Verbindungen verschiedener Oxidationsstufen des Metalls zu ermöglichen überprüft werden konnte, wurden die Komplexe elektrochemisch untersucht. Die Cyclovoltammogramme wurden von den Verbindungen S^SS-Nickel-PTA, S^OS-Nickel-PTA, S^NO-Nickel-PTA, S^NO-Nickel-PASO₂ und S^SS-Palladium-PTA aufgenommen. Abbildung 92 zeigt die Cyclovoltammogramme von den Nickelkomplexen im Reduktionsbereich. Es ist deutlich zu beobachten, dass bei jeder gemessenen Nickelverbindung die erste Reduktionswelle im Bereich zwischen -1.88 V und -2.05 V liegt. Entsprechend den DFT-Rechnungen für den LUMO-Zustand handelt es bei allen Nickelverbindungen um eine

$\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ -Reduktion. Diese ist bei den Komplexen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA und $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA irreversibel. Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PASO₂ (Abbildung 92, unten links) zeigt eine quasi reversible $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ -Reduktion und die erste Reduktion der Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ Nickel-PTA (Abbildung 92, unten rechts) ist damit reversibel. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PTA nicht nur die Oxidationsstufe Ni^{I} ermöglicht, sondern diese auch stabilisiert.

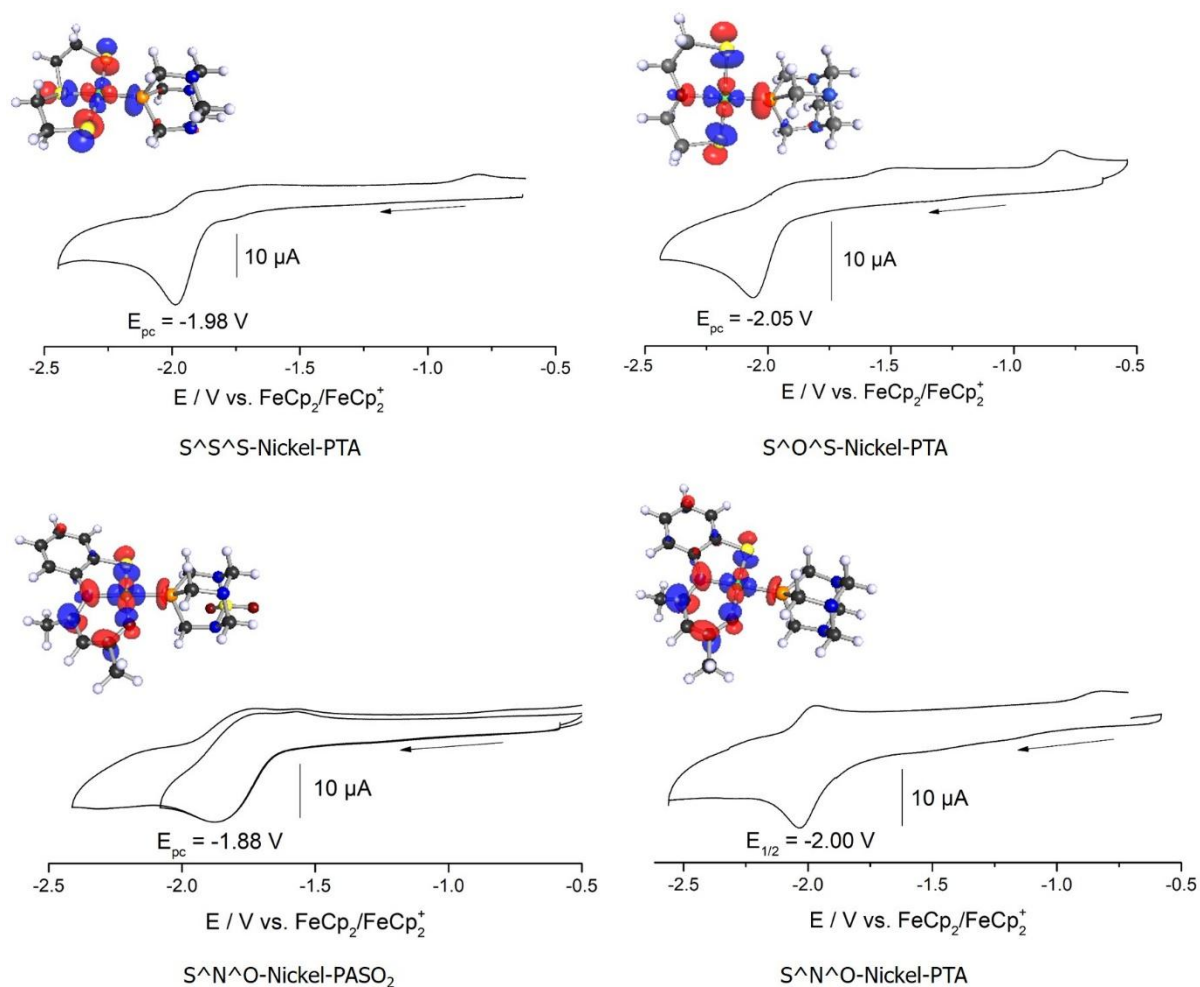


Abbildung 92: Cyclovoltammogramme der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA (oben links), $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ Nickel-PTA (oben rechts), $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PTA (unten links) und $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PASO₂ (unten rechts) im Reduktionsbereich mit dem entsprechenden, mittels DFT berechnete LUMO gemessen in 0.1 M MeCN/*n*-Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium

Das Cyclovoltammogramm von dem $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladiumkomplex im Reduktionsbereich (Abbildung 93 links) zeigt die erste irreversible Reduktionswelle mit dem Reduktionspotential

-2.26 V und entsprechend den DFT-Rechnungen für das LUMO (Abbildung 93 rechts) kann diese der $\text{Pd}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pd}^{\text{I}}$ Reduktion zugeordnet werden.

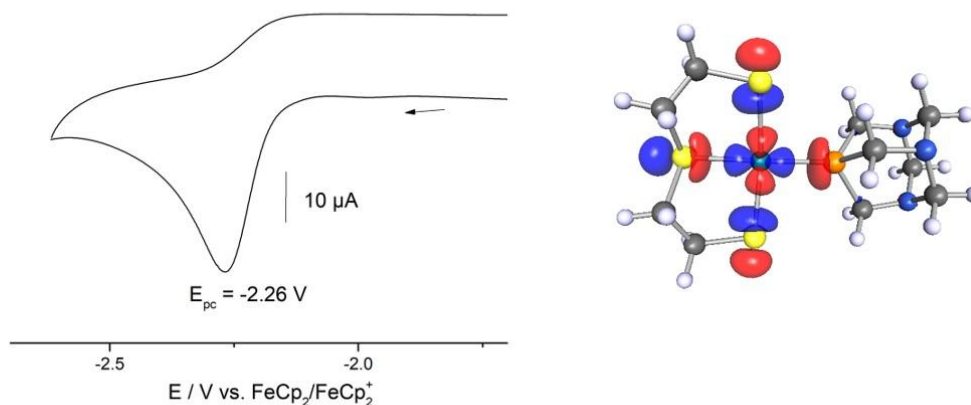


Abbildung 93: Cyclovoltammogramm der Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PTA im Reduktionsbereich gemessen in 0.1 M MeCN/*n*-Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (links) und das entsprechende DFT berechnete LUMO (rechts)

Um zu überprüfen, ob die synthetisierten Verbindungen katalytische Aktivität aufweisen, wurden katalytische Vorstudien durchgeführt. Dafür wurde eine Testreaktion zwischen Iodobenzol und Phenylboronsäure unter Suzuki-Bedingungen durchgeführt. Die Reaktion wurde folglich mit 10 mol-% S[^]S[^]S-Nickel-PTA- bzw. S[^]S[^]S-Palladium-PTA-Komplex katalysiert. Die nach den Reaktionszeiten aufgenommenen GC-Massenspektren bestätigten, dass das Zielprodukt Biphenyl ausschließlich, während der durch den S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex katalysierten Suzuki-Miyara-Kreuzkupplungsreaktion erhalten wurde. Verbindung S[^]S[^]S-Palladium-PTA wies keine katalytische Aktivität bei den angewendeten Reaktionsbedingungen auf.

Im weiteren Verlauf sollen die hergestellten Verbindungen weiter katalytisch untersucht werden. Die durch den S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex Suzuki-Miyara-Kreuzkupplungsreaktion soll unter Verwendung eines internen Standards wiederholt werden, damit das erhaltene Produkt quantifiziert werden kann. Außerdem sollen die katalytischen Testreaktionen mit Brom- und Chloraromaten als Edukte durchgeführt werden. Es soll auch geprüft werden, ob die als Katalysatoren verwendeten Verbindungen zurückgewonnen werden können.

1.5 Experimenteller Teil

1.5.1 Allgemeine Angaben

Soweit nichts anders angegeben wurde, erfolgten die Synthesen unter atmosphärischen Bedingungen. Alle verwendeten Lösemittel hatten mindestens HPLC-Qualität und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle Chemikalien wurden entweder käuflich erworben oder stammten aus Beständen des Arbeitskreises.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen erfolgten an einem Bruker Avance 400 (^1H 400.13 MHz, ^{13}C 100.61 MHz, ^{31}P 161.98 MHz) oder an einem Bruker Avance III 600 (^1H 600.13 MHz, ^{13}C 150.90 MHz, ^{31}P 242.94 MHz). Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in ppm auf das jeweilige Lösungsmittel als Standard, relativ zu $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bzw. H_3PO_4 , angegeben. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Messungen bei 300 K durchgeführt.

Die Multiplizität der Signale wird durch die Symbole s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), sept (Septett) und m (Multipllett) gekennzeichnet. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt mit Hilfe von 2D-Experimente (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC). Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Nummerierung in den Abbildungen der Moleküle dient der übersichtlichen Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome und stimmt nicht in allen Fällen mit der IUPAC-Nomenklatur überein.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden entweder an der Bergischen Universität Wuppertal mit einem Mikroelementar Analysator Vario El II (CHNS) gemessen.

Massenspektrometrie

Die ESI-MS-Untersuchungen erfolgten an einem Bruker Daltonics microTOF mit Flüssigkeitschromatograph Agilent 1100 Series (LC) im positiven oder negativen Modus mit

hochaufgelöster Elektronensprayionisation Massenspektrometrie aufgenommen. Die Verbindungen wurden dazu in Acetonitril oder in Wasser gelöst.

Die GC-Massenspektren wurden an einem Agilent Technologies 7890A mit einer unpolare 30 m x 250 μm x 0,25 μm Säule, Trägergas Helium, Flow 1.0 mL/min gekoppelt mit einem Quadropol Agilent Technologies 5975C mit Triple-Axis Detector aufgenommen.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde bei tiefen Temperaturen mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), ausgestattet mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer durchgeführt. Datenintegration, Skalierung und empirisch Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm CrysAlis Pro^[123] vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson oder direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und bei jedem Verfeinerungszyklus neu angepasst. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2^[124] ausgeführt.

Einige Verbindungen wurden von Prof. Dr. Christian W. Lehmann bzw. Jörg Rust am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr gemessen. Röntgenbeugungsdaten wurden bei 100 K auf einem Bruker-AXS Kappa Mach3 APEX-II Diffraktometer ausgestattet mit einer ImS Anode zur Erzeugung der Röntgenstrahlung und einem Incoatec Helios Spiegel als Monochromator gesammelt. Die Datensammlung wurde mit APEX2 (Bruker AXS, 2005-2013) durchgeführt, die Datenreduktion mit SAINT Software (Bruker AXS, 2004). Die Absorptionskorrektur wurden mit SADABS (Bruker AXS, 2012) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierte Positionen platziert und verfeinert.

Cyclovoltammetrie

Elektrochemischen Messungen wurden in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆-Lösung mit einer Dreielektroden-Anordnung (Glaskohlenstoff Arbeitselektrode, Ag Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode) mit einem GAMRY Instruments Interface 1010 T Potentiostat durchgeführt. Das

Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar diente hierbei als interne Referenz. Die Auswertung erfolgte mit Gamry Echem Analyst 7.07.

Einige Cyclovoltammogramme wurden von *Dr. Natalia Arefyeva* in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mathias Wickleder an der Universität zu Köln gemessen. Hierbei wurde Dreielektroden-Anordnung (Glaskohlenstoff Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode) mit einem Potentiostat Biologic VMP3-basierten Instrumenten SP-150-France mit EC-Lab-Software verwendet. Das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar diente hierbei als interne Referenz.

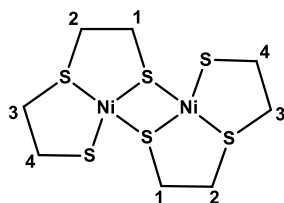
DFT-Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE^[111] und TMoleX 4.2^[112] durchgeführt. Die Strukturen wurden zunächst auf der def-SV(P)/B3LYP-Ebene geometrieoptimiert^[113-116] und mit dem def2-TZVP-Basissatz^[117] für alle Atome erneut optimiert. Nach einer Frequenzrechnung mit gleichem Funktional und Basissatz wurden die erhaltenen Strukturen, durch das Fehlen imaginärer Frequenzen, als lokale Minima charakterisiert.

1.5.2 Synthese der Dimere bzw. Trimere S[^]S[^]S⁻, S[^]O[^]S⁻ und S[^]N[^]O-Nickel-Komplexen und des S[^]S[^]S-Palladium-Komplex

Dimercaptodiethylsulphid-Nickel(II) (S[^]S[^]S-Nickel-Dimer)

NiSO₄ · 6H₂O (850 mg, 3.23 mmol) und 2.5 mL 25 % Ammoniaklösung wurden in 15 mL Wasser gelöst. Dann wurde Bis(2-Mercaptoethyl)-Sulfid (0.423 mL, 3.24 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein dunkelroter Feststoff fiel aus, dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wurde in DCM gelöst und durch Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. Als Produkt ergaben sich 678 mg (1.60 mmol, 99 %) schwarzes Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.27$ (bs, 2 H, H1), 2.62 (bs, 2 H, H1), 2.88 (bs, 4 H, H4), 3.17 – 3.31 (m, 4 H, H2, H3), 3.39 – 3.47 (m, 2 H, H3), 4.31 (bs, 2 H, H2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.7$ (C1), 32.1 (C4), 45.3 (C2), 46.6 (C3).

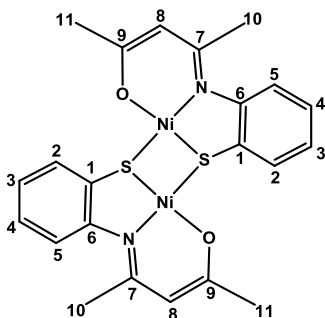
Dimercaptodiethyloxid-Nickel(II) ($\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-Trimer)

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (850 mg, 3.23 mmol) und 2.5 mL 25 % Ammoniaklösung wurden in 15 mL Wasser gelöst. Dann wurden 0.402 mL (3.24 mmol) Bis(2-Mercaptoethyl)-Ether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein brauner Feststoff fiel aus, dieser wurde abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Als Produkt ergaben sich 629 mg (1.60 mmol, 99 %) braunes Feststoffs.

Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{S}_4$ [%]: berechnet: C, 24,65; H, 4.14; gefunden: C, 24.68; H, 4.43.

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)]-Nickel(II) ($\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-Dimer)

Das Produkt wurde nach Vorschrift *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2608 synthetisiert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser/DCM extrahiert. Die Ausbeute betrug 85 %.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.87$ (s, 6 H, CH_3 -10), 2.25 (s, 6 H, CH_3 -11), 5.27 (s, 2 H, H8), 6.71 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, H2), 6.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, H3), 7.01 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, H4), 7.22 (d, $J = 7.7$, 2 H, H5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.1$ (C10), 24.6 (C11), 105.3 (C8), 122.6 (C2), 122.9 (C3), 125.1 (C4), 128.4 (C1), 133.2 (C5), 156.3 (C6), 164.3 (C7), 179.1 (C9).

Dimercaptodiethylsulphid-Palladium(II) (S[^]S[^]S-Palladium-Trimer)

PdCl₂ (300 mg, 1.77 mmol) und LiCl (2 Äq., 150 mg, 3.54 mmol) wurden ins Wasser gegeben und bis zum vollständigen Lösen bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 2-Mercaptoethylsulfid (0.25 mL, 1.77 mmol) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ein oranger Feststoff fiel aus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ergaben sich 414 mg (0.53 mmol, 94 %) von orangenen Feststoff. Die Struktur wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt.

1.5.3 Synthese der S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe

Allgemeine Synthese der S[^]S[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe

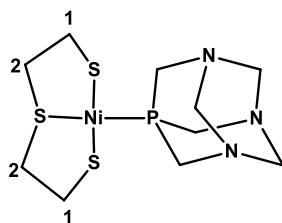
Alle Synthesen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Lösemittel wurde entgastes Ethanol verwendet. Das Entgasen von Ethanol wurde durch Stickstoffleitung innerhalb 40 Minuten erreicht.

S[^]S[^]S-Nickel-Dimer (100 mg, 0.24 mmol, 1 Äq.) und das entsprechende Phosphan (2 Äq.) wurden in ein 50 mL Schlenkgefäß mit einem Magnetrührstab gegeben, es wurde evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Das Lösemittel (20 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb vier Stunden bei 80 °C gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich von dunkelrot zu grün. Nach Entfernen des Lösemittels am Hochvakuum bzw. durch Filtration (falls das Produkt ausfiel) konnte das gewünschte Produkt als grüner Feststoff erhalten werden.

(Dimercaptodiethylsulfid)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Nickel(II)

(S[^]S[^]S-Nickel-PTA-Komplex)

100 mg (0.24 mmol, 1 Äq.) und 75 mg (0.48 mmol, 2 Äq.) PTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels am Hochvakuum 171 mg (0.46 mmol, 98 %) eines grünen Feststoffes.

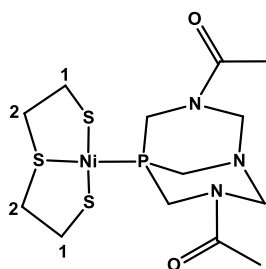


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ = 2.80 – 2.89 (m, 2 H, H_2), 2.91 – 2.99 (m, 2 H, H_1), 3.04 – 3.10 (m, 2 H, H_1), 3.48 – 3.52 (m, 2 H, H_2), 4.22 (s, 6 H, NCH_2P), 4.56 (s, 6 H, NCH_2N);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O): δ = 32.7 (C1), 45.1 (C2), 50.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 15.7 Hz, PCH_2N), 72.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 6.5 Hz, NCH_2N); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, D_2O): -50.6; ESI-MS: m/z berechnet 367.9983 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 367.9982; Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{PNiS}_3$ [%]: berechnet: C, 32.62; H, 5.48; N, 11.41; gefunden: C, 32.42; H, 5.46; N, 11.15.

(Dimercaptodiethylsulfid)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Nickel(II) ($\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-DAPTA-Komplex)

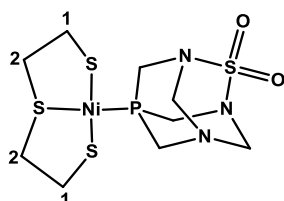
100 mg (0.24 mmol, 1 Äq.) $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-Dimer und 109 mg (0.48 mmol, 2 Äq.) DAPTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels am Hochvakuum 206 mg (0.46 mmol, 99 %) eines grünen Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.07 (s, 6 H, CH_3), 2.82 – 3.08 (m, 6 H, H_1 , H_2), 3.31 – 3.41 (m, 2 H, H_2), 3.54 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, NCH_2P), 3.79 (s, 2 H, NCH_2P), 3.95 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, NCH_2N), 4.07 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, NCH_2P), 4.52 (d, J = 13.9 Hz, 1 H, NCH_2N), 4.58 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, NCH_2P), 4.92 (d, J = 13.9 Hz, 1 H, NCH_2N), 5.59 (d, J = 15.9 Hz, 1 H, NCH_2P), 5.76 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, NCH_2N); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 21.5 (CH_3), 21.7 (CH_3), 31.6 (C1), 38.5 (NCH_2P), 43.1 (NCH_2P), 44.5 (C2), 48.2 (NCH_2P), 62.1 (NCH_2N), 67.4 (NCH_2N), 169.4 ($\text{C}=\text{O}$), 170.3 ($\text{C}=\text{O}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = -28.5; ESI-MS: m/z berechnet 462.0014 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden 462.0004.

(Dimercaptodiethylsulfid)(2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Nickel(II) (S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex)

100 mg (0.24 mmol, 1 Äq.) S[^]S[^]S-Nickel-Dimer und 99 mg (0.48 mmol, 2 Äq.) PASO₂ lieferten nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bis auf 0 °C und der anschließenden Filtration mit einer Glasfritte 140 mg (0.48 mmol, 70 %) von einem grünen Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.72 – 3.41 (m, 8 H, C1, C2), 4.05 (s, 2 H, NCH₂P), 4.38 (dd, *J* = 14.3, 2.0 Hz, 2 H, NCH₂P), 4.76 (d, *J* = 13.7 Hz, 2 H, NCH₂N), 4.89 – 5.05 (m, 4 H, NCH₂N, NCH₂P); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 44.6 (C2), 50.5 (NCH₂P), 51.3 (NCH₂P), 72.9 (NCH₂N); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -63.2.

1.5.4 Synthese der S[^]O[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe

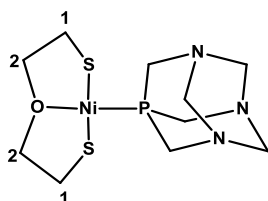
Allgemeine Synthese der S[^]O[^]S-Nickel-Phosphan-Komplexe

Alle Synthesen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Lösemittel wurde entgastetes Ethanol verwendet. Das Entgasen des Ethanols wurde durch Stickstoffleitung innerhalb 40 Minuten erreicht.

S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer (100 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) und das entsprechende Phosphan (2 Äq.) wurden in ein 50 mL Schlenkgefäß mit einem Magnetrührstab gegeben, es wurde evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Das Lösemittel (20 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb sechs Stunden bei 80 °C gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich von braun zu grün. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch heiß abfiltriert, um das nicht abreagierende S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer zu entfernen. Nach dem Abkühlen des Filtrates bis auf 0 °C wurde das Lösemittel am Hochvakuum bzw. durch Filtration (falls das Produkt ausfiel) entfernt.

(Dimercaptodiethyloxid)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Nickel(II) (S[^]O[^]S-Nickel-PTA-Komplex)

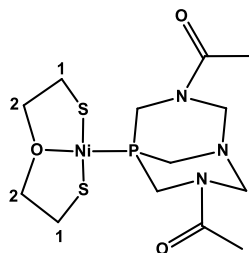
100 mg (0.26 mmol, 1 Äq.) S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer und 82 mg (0.52 mmol, 2 Äq.) PTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels am Hochvakuum 95 mg (0.27 mmol, 52 %) eines grünen Feststoffes.



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (t, *J* = 5.0 Hz, 4 H, H1), 3.77 (t, *J* = 5.0 Hz, 4 H, H2), 4.17 (s, 6 H, NCH₂P), 4.40 (s, 6 H, NCH₂N); ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 28.2 (C1), 52.9 (d, *J*_{C-P} = 18.3 Hz, NCH₂P), 73.2 (d, *J*_{C-P} = 7.3 Hz, NCH₂N), 80.0 (C2); ³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = -37.8; ESI-MS: *m/z* berechnet 352.0212 [M+H]⁺, gefunden 352.0214.

(Dimercaptodiethyloxid)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Nickel(II) (S[^]O[^]S-Nickel-DAPTA-Komplex)

100 mg (0.26 mmol, 1 Äq.) S[^]O[^]S-Nickel-Dimer und 119 mg (0.52 mmol, 2 Äq.) DAPTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels am Hochvakuum 127 mg eines grünen Feststoffes. Es ist nicht gelungen das entstandene Nebenprodukt O=DAPTA abzutrennen.

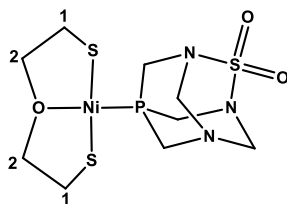


¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.16 (s, 6 H, CH₃), 2.53 (t, *J* = 5.7 Hz, 4 H, H1), 3.57 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, NCH₂P), 3.77 (s, 2H, NCH₂P), 3.84 (t, *J* = 5.7 Hz, 4 H, H2), 3.93 (d, *J* = 14.0 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.06 – 4.11 (m, 1 H, NCH₂P), 4.50 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.54 (dd, *J* = 15.5 Hz, *J*_{H-P} = 8.2 Hz, 1 H, NCH₂P), 4.82 – 4.89 (m, 1 H, NCH₂N), 5.57 (dd, *J* = 15.9 Hz, *J*_{H-P} = 6.2 Hz, 1 H, NCH₂P), 5.66 – 5.72 (m, 1 H, NCH₂N); ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 28.5 (C1), 31.0 (CH₃), 39.4 (NCH₂P), 44.1 (NCH₂P),

46.9 (NCH₂P), 61.9 (NCH₂N), 67.3 (NCH₂N), 80.2 (C₂), 169.4 (C=O); ³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = -19.6; ESI-MS: m/z berechnet 446.0242 [M+Na]⁺, gefunden 446.0240.

(Dimercaptodiethoxyd)(2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Nickel(II) (S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂-Komplex)

100 mg (0.26 mmol, 1 Äq.) S[^]O[^]S-Nickel-Oligomer und 75 mg 108 mg (0.52 mmol, 2 Äq.) PASO₂ lieferten nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bis auf 0 °C und der anschließenden Filtration mit einer Glasfritte 94 mg (0.23 mmol, 45 %) eines grünen Feststoffes.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.52 (bs, 4 H, H1), 3.82 (bs, 4 H, H2), 4.05 (s, 2 H, NCH₂P), 4.34 (d, *J* = 15.6 Hz, 2 H, NCH₂P), 4.73 (d, *J* = 13.2 Hz, 2 H, NCH₂N), 4.88 – 5.03 (m, 4H, NCH₂N, NCH₂P); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -57.6; ESI-MS: m/z berechnet 423.9494 [M+Na]⁺, gefunden 423.9504

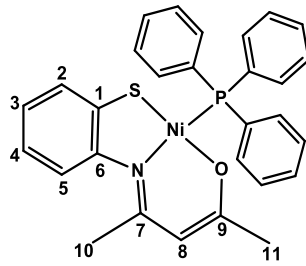
1.5.5 Synthese der S[^]N[^]O-Nickel-Phosphan-Komplexe

Allgemeine Synthese der S[^]N[^]O-Nickel-Phosphan-Komplexe

S[^]N[^]O-Nickel-Dimer (100 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) und das entsprechende Phosphan (2 Äq.) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das gewünschte Produkt als Feststoff erhalten.

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](Triphenylphosphan)-Nickel(II) (S[^]N[^]O-Nickel-PPh₃-Komplex)

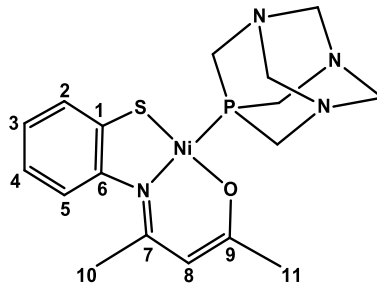
100 mg (0.19 mmol, 1 Äq.) S[^]N[^]O-Nickel-Dimer und 99 mg (0.38 mmol, 2 Äq.) PPh₃ lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 199 mg (0.38 mmol, 100 %) eines braunen Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.49$ (s, 3 H, CH_3 -10), 2.38 (s, 3 H, CH_3 -11), 5.25 (s, 1 H, H8), 6.72 – 6.75 (m, 2 H, H3, H4), 6.94 – 6.97 (m, 1 H, H2), 7.27 – 7.29 (m, 1 H, H5), 7.38 – 7.43 (m, 6 H, *m*-Ar), 7.45 – 7.79 (m, 3 H, *p*-Ar), 7.81 – 7.86 (m, 6 H, *o*-Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.3$ (C10), 25.4 (C11), 103.9 (C8), 119.8 (C4), 122.3 (C2), 123.2 (C3), 127.6 (C5), 128.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.1$ Hz, *m*-Ar), 129.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 44.5$ Hz, *ipso*-Ar), 130.6 (*p*-Ar), 134.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.4$ Hz, *o*-Ar), 142.3 (C1), 151.8 (C6), 164.5 (C9), 175.9 (C7); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.3$; ESI-MS: m/z berechnet 526.0899 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 526.0902.

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Nickel(II) ($\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-PTA-Komplex)

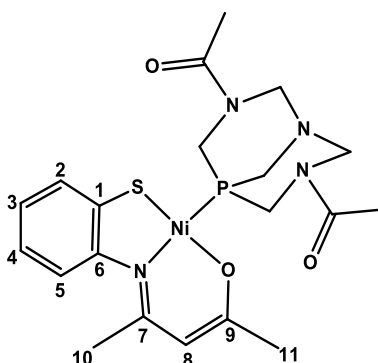
100 mg (0.19 mmol, 1 Äq.) $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Nickel-Dimer und 59 mg (0.38 mmol, 2 Äq.) PTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 159 mg (0.38 mmol, 100 %) eines dunkelroten Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.96$ (s, 3 H, CH_3 -10), 2.37 (s, 3 H, CH_3 -11), 4.23 (s, 6 H, NCH_2P), 4.47 (s, 6 H, NCH_2N), 5.28 (s, 1 H, H8), 6.77 – 6.83 (m, 2 H, H3, H4), 7.01 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, H2), 7.36 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.9$ (C10), 25.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.9$ Hz, C11), 50.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.3$ Hz, NCH_2P), 73.3 (NCH_2N), 103.7 (C8), 120.5 (C4), 122.5 (C2), 123.5 (C3), 127.9 (5), 140.6 (C1), 150.9 (C6), 164.5 (C7), 175.9 (C9); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -52.4$; ESI-MS: m/z berechnet 421.0756 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 421.0754.

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Nickel(II) (S[^]N[^]O-Nickel-DAPTA-Komplex)

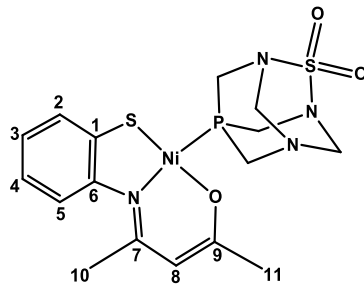
100 mg (0.19 mmol, 1 Äq.) S[^]N[^]O-Nickel-Dimer und 87 mg (0.38 mmol, 2 Äq.) DAPTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 185 mg (0.37 mmol, 99 %) eines dunkelroten Feststoffs.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3 H, CH₃-11), 2.08 (s, 6 H, CH₃C=O), 2.39 (s, 3 H, CH₃-10), 3.50 – 3.60 (m, 1 H, NCH₂P), 3.79 (s, 2 H, NCH₂P), 3.95 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.10 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, NCH₂P), 4.51 (d, J = 13.9 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.56 – 4.66 (m, 1 H, NCH₂P), 4.92 (d, J = 13.8 Hz, 1 H, NCH₂N), 5.32 (s, 1 H, H8), 5.60 (d, J = 11.7 Hz, 1 H, NCH₂P), 5.76 (d, J = 14.1 Hz, 1 H, NCH₂N), 6.78 – 6.86 (m, 2 H, H3, H4), 7.00 – 7.05 (m, 1 H, H2), 7.31 – 7.37 (m, 1 H, H5); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (CH₃C=O), 21.6 (CH₃C=O), 24.8 (C11), 25.6 (C10), 36.5 (NCH₂P), 41.6 (NCH₂P), 47.1 (d, J_{C-P} = 20.7 Hz, NCH₂P), 62.1 (NCH₂N), 67.4 (NCH₂N), 101.9 (C8), 120.7 (C4), 122.6 (C2), 123.8 (C3), 127.8 (C5), 140.0 (C1), 150.9 (C6), 164.8 (C7), 169.6 (C=O), 170.2 (C=O), 175.6 (C9); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -31.6; ESI-MS: m/z berechnet 515.0787 [M+Na]⁺, gefunden 515.0788.

[2-Iminoisopropyl-thiophenolato(2-)](2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Nickel(II) (S[^]N[^]O-Nickel-PASO₂-Komplex)

100 mg (0.19 mmol, 1 Äq.) S[^]N[^]O-Nickel-Dimer und 76 mg (2 Äq., 0.38 mmol) PASO₂ lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 177 mg (0.38 mmol, 99 %) eines dunkelroten Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (s, 3 H, CH_3 -11), 2.40 (s, 3 H, CH_3 -10), 4.10 (s, 2 H, NCH_2P), 4.41 (d, $J = 16.0$ Hz, 2 H, NCH_2P), 4.74 (d, $J = 13.4$ Hz, 2 H, NCH_2N), 4.94 – 5.09 (m, 4 H, NCH_2N , NCH_2P), 5.31 (s, 1 H, H8), 6.79 – 6.88 (m, 2 H, H3, H4), 7.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, H2), 7.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, H5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.8$ (C11), 25.6 (10), 48.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz, NCH_2P), 50.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.5$ Hz, NCH_2P), 72.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.2$ Hz, NCH_2N), 103.9 (C8), 120.8 (C4), 122.6 (C2), 123.9 (C3), 127.9 (C5), 139.7 (C1), 151.0 (C6), 164.8 (C7), 175.8 (C9); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.5$.

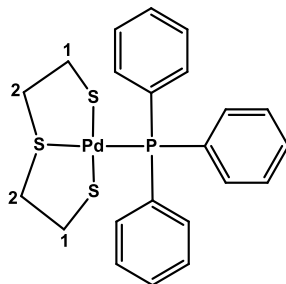
1.5.6 Synthese der S[^]S[^]S-Palladium-Phosphan-Komplexe

Allgemeine Synthese der S[^]S[^]S-Palladium-Phosphan-Komplexe

S[^]S[^]S-Palladium-Trimer (30 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) und das entsprechende Phosphan (3 Äq.) wurden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und das Reaktionsgemisch wurde acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer klaren Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das gewünschte Produkt als Feststoff erhalten.

(Dimercaptodiethylsulfid)(Triphenylphosphan)-Palladium(II) (S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃-Komplex)

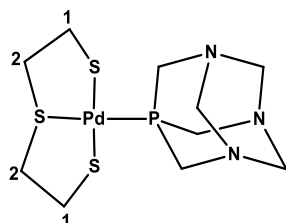
30 mg (0.04 mmol, 1 Äq.) S[^]S[^]S-Palladium-Trimer und 30 mg (0.12 mmol, 3 Äq.) PPh₃ lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 58 mg (0.11 mmol, 97 %) von einem rosafarbenen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.09$ (m, 2 H, H1), 3.19 (m, 2 H, H1, H2), 3.26 (m, 2 H, H1, H2), 3.44 (m, 2 H, H2), 7.43 (m, 9 H, *m*-Ar, *p*-Ar), 7.65 (m, 6 H, *o*-Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.7$ (d, $J_{\text{C-P}} = 7.0$ Hz, C1), 45.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, C2), 128.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.9$ Hz, *m*-Ar), 130.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 48.9$ Hz, *ipso*-Ar), 131.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.5$ Hz, *p*-Ar), 134.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.8$ Hz, *o*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$; ESI-MS: m/z berechnet 520.9807 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 520.9813.

(Dimercaptodiethylsulfid)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Palladium(II)
(S[^]S[^]S-Palladium-PTA-Komplex)

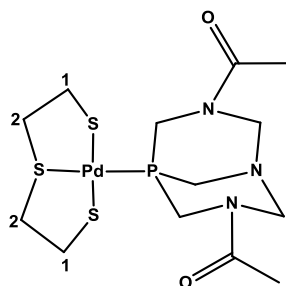
30 mg (0.04 mmol, 1 Äq.) S[^]S[^]S-Palladium-Trimer und 19 mg (0.12 mmol, 3 Äq.) PTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 46 mg (0.11 mmol, 95 %) eines orangenen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2.91 - 3.08$ (m, 6 H, H1, H2), 3.37 - 3.44 (m, 2 H, H2), 4.11 (s, 6 H, NCH_2P), 4.44 (AB quart., $J = 12.8$ Hz, 6 H, NCH_2N); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 32.6$ (d, $J_{\text{C-P}} = 8.0$ Hz, C1), 43.9 (C2), 50.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.6$ Hz, NCH_2P), 71.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.4$ Hz, NCH_2N); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -42.4$; ESI-MS: m/z berechnet 415.9665 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 415.9680.

(Dimercaptodiethylsulfid)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Palladium(II) (S[^]S[^]S-Palladium-DAPTA-Komplex)

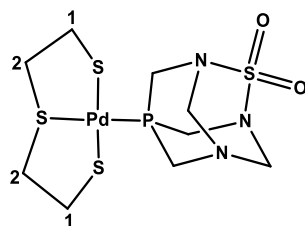
30 mg (0.04 mmol, 1 Äq.) S[^]S[^]S-Palladium-Trimer und 27 mg (0.12 mmol, 3 Äq.) DAPTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 58 mg (0.12 mmol, 100 %) eines orangenen Feststoffs.



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.08 (d, *J* = 1.5 Hz, 6 H, CH₃), 3.05 – 3.11 (m, 2 H, H₂), 3.23 – 3.28 (m, 2 H, H₁), 3.29 – 3.35 (m, 2 H, H₁), 3.42 – 3.46 (m, 2 H, H₂), 3.57 (ddd, *J* = 16.1, 4.7, 3.0 Hz, 1 H, NCH₂P), 3.83 (s, 2 H, NCH₂P), 4.00 (d, *J* = 14.1 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.11 – 4.16 (m, 1 H, NCH₂P), 4.58 (d, *J* = 14.1 Hz, 1 H, NCH₂N), 4.60 – 4.64 (m, 1 H, NCH₂P), 4.94 (d, *J* = 14.1 Hz, 1 H, NCH₂N), 5.64 (dd, *J* = 16.1, 7.2 Hz, 1 H, NCH₂P), 5.79 (d, *J* = 14.2 Hz, 1 H, NCH₂N); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (CH₃), 21.7 (CH₃), 33.5 (C₁), 38.8 (NCH₂P), 43.6 (NCH₂P), 45.1 (C₂), 49.1 (NCH₂P), 62.2 (NCH₂N), 67.4 (NCH₂N), 169.5 (C=O), 170.2 (C=O); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -26.4; ESI-MS: *m/z* berechnet 509.9695 [M+Na]⁺, gefunden 509.9747.

(Dimercaptodiethylsulfid)(2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Palladium(II) (S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂-Komplex)

30 mg (0.04 mmol, 1 Äq.) S[^]S[^]S-Palladium-Trimer und 24 mg (0.12 mmol, 3 Äq.) PASO₂ lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 54 mg (0.11 mmol, 98 %) eines orangenen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.01 - 3.11$ (m, 2 H, H2), 3.19 – 3.35 (m, 4 H, H1), 3.39 – 3.45 (m, 2 H, H2), 4.11 (s, 2 H, NCH_2P), 4.44 (d, $J = 16.1$ Hz, 2 H, NCH_2P), 4.81 (d, $J = 13.7$ Hz, 2 H, NCH_2N), 5.01 (dd, $J = 22.0, 7.4$ Hz, 4 H, NCH_2N , NCH_2P); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.5$ (d, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz, C1), 45.2 (C2), 50.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 50.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 17.4$ Hz, NCH_2P), 72.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 6$ Hz, NCH_2N); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -56.7$.

2. Kapitel

Reaktivität von Palladium(II)azido-Komplexen mit zweizähnigen N,S-Liganden

2.1 Einleitung

2.1.1 Tetrazole als Substanzklasse

Tetrazole sind fünfgliedrige, doppelt ungesättigte Heterocyclen mit einem Kohlenstoff- und vier Stickstoffatomen. Aus dieser Zusammensetzung ergeben sich drei ringförmige tautomere Strukturen. Je nach Position der Doppelbindungen im Fünfring, unterscheidet man *1H*-, *2H*- und *5H*-Tetrazol (Abbildung 94). Für das Grundsystem lassen sich alle drei Tautomere durch eine [1,5]H-Verschiebung ineinander überführen.^[125]

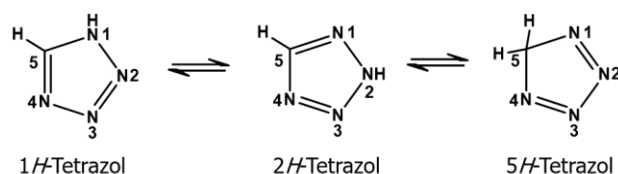


Abbildung 94: Tautomere des 5H-Tetrazols^[125]

Wenn ein H-Atom durch einen Substituenten R ersetzt wird, können drei verschiedene monosubstituierte Tetrazole entstehen (Abbildung 95 (a)). Für das rechts abgebildeten 5-substituierten Tetrazol ist eine andere tautomere Form möglich (Abbildung 95 (b)).^[125]

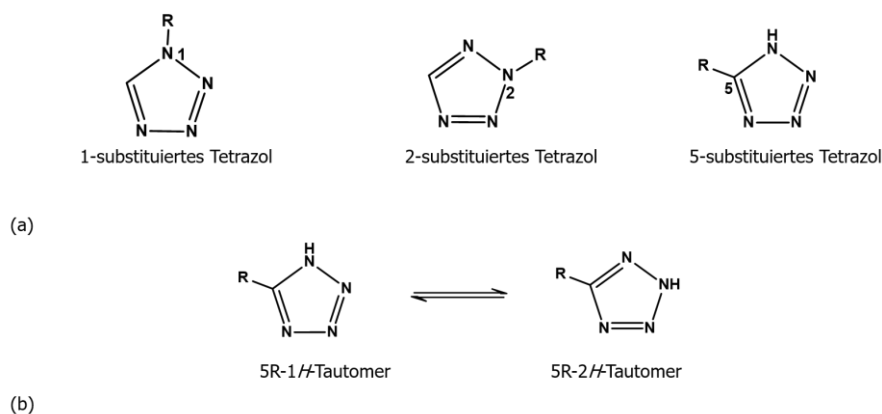


Abbildung 95: 1-, 2- und 5-substituierte Tetrazole (a) und annuläre Tautomerie des 5-substituierten Tetrazols (b)^[125]

Durch die Messung von Dipolmomenten in der Lösung wurde festgestellt, dass für die monosubstituierten Tetrazole *1H*-Tautomer bevorzugt ist.^[126]

Bei exocyclischen Sauerstoff- und Schwefeltetrazolen wird eine Tetrazol-Tetrazolin-Tautomerie beobachtet (Abbildung 96).^[125]

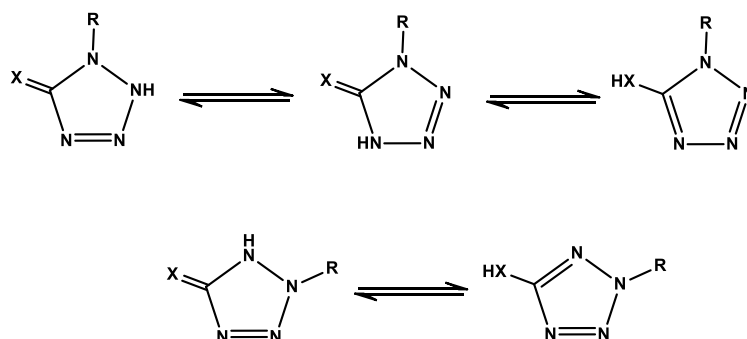


Abbildung 96: Tetrazol-Tetrazolin-Tautomerie, X = O, S

Bei 5-Aminotetrazolen kann Amino-Imino-Tautomerie beobachtet werden (Abbildung 97). Das passiert, wenn zwischen einem Substituenten an der Aminogruppe und dem Ringproton eine stabilisierende Wechselwirkung, wie z. B. eine Wasserstoffbrückenbindung, entsteht. Dies wird z. B. bei 5-*N*-Acylaminotetrazolen beobachtet.

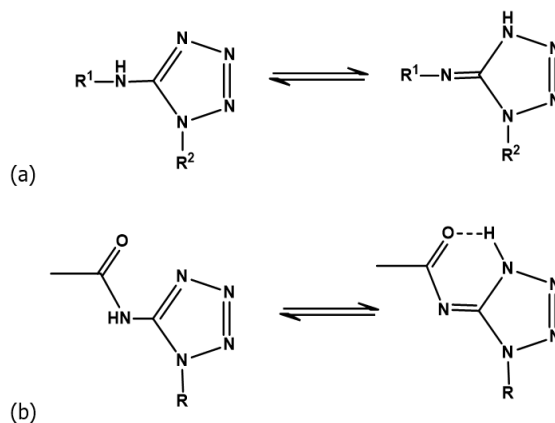


Abbildung 97: Amino-Imino-Tautomerie der Tetrazole (a) und Amino-Imino-Tautomerie von 5-*N*-Acylaminotetrazol (b)

2.1.2 Funktionale Anwendungen der Tetrazole

Tetrazolmoleküle werden als Präkursoren für die Synthese von vielen stickstoffhaltigen Heterozyklen verwendet. Z. B. Aziridinimine können durch die Belichtung von den entgasten Lösungen der Alkyldihydrotetrazole in $[D_6]$ Benzol bzw. $[D_8]$ Tetrahydrofuran hergestellt werden (Abbildung 98).^[127]

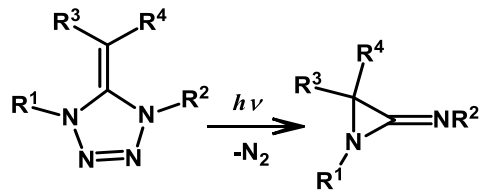


Abbildung 98: Synthese von Aziridinimine aus Alkylidendihydrotetrazole

Die Photolyse von 4-azido-5-phenylpyrimidin führt zur Bildung von *o* 9*H*-pyrimido[4,5-*b*]indol (Abbildung 99).^[128]

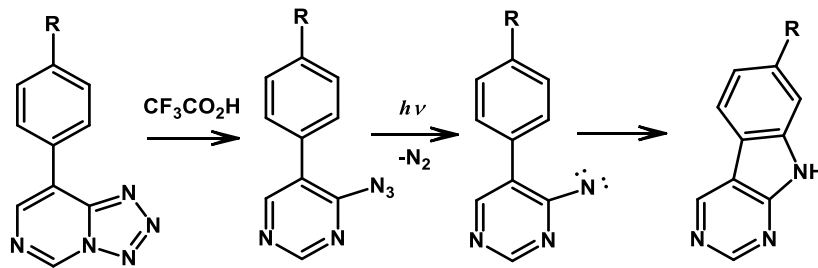


Abbildung 99: Synthese von 9*H*-pyrimido[4,5-*b*]indol aus 4-Azido-5-Phenylpyrimidin

Schnelle Thermolyse von 2,5-Diaryltetrazole bei 400-500 °C (Abbildung 100) liefert 3-Arylindazole in den Ausbeuten 96-100 %.^[129]

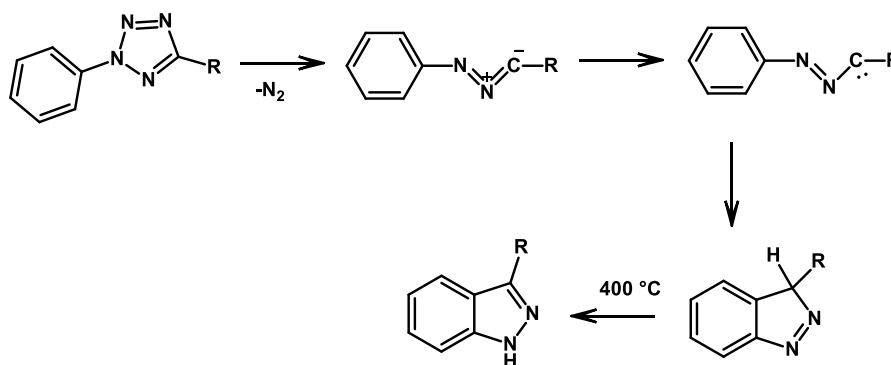


Abbildung 100: Herstellung von 3-Arylindazole aus 2,5-Diaryltetrazole

Tetrazole finden eine breite Anwendung in Medizin. Z. B. Tetrazolderivate wie Pentamethylenetetrazol (Abbildung 101 links) und 1-Isobornyl-5-methyltetrazol (Abbildung 101 mittig) wirken auf das zentrale Nervensystem und einige 1-substituierte 3-(Tetrazol-5-ylmethyl)indole (Abbildung 101 rechts) zeigen eine entzündungshemmende Wirkung.^[130,131]

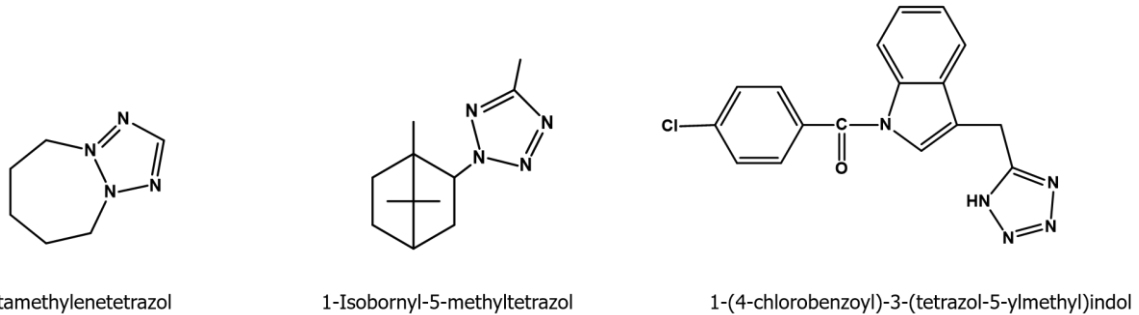


Abbildung 101: Beispiele der Tetrazole, die pharmazeutische Wirkung aufweisen

Die physikalischen und pharmakologischen Eigenschaften, wie z. B. pK_S -Werte, der 5-substituierten Tetrazole und der biologisch aktiven Carbonsäuren sind vergleichbar, deswegen zeigen ähnliche Wirkungen in Organismen.^[132,133] Es wurde festgestellt, dass die Ersetzung einer Carboxylgruppe durch die Tetrazoleinheit die Lipophilie des kompletten Moleküls wesentlich erhöht. Dadurch wird die pharmazeutische Wirkung einigen Verbindungen deutlich verbessert. Z. B. bei der Einführung einer Tetrazolgruppe in 3-(Phenylureido)-1,4-benzodiazepin wird die Rezeptorbindungsaffinität des Wirkstoffes sechsfach erhöht (Abbildung 102).^[134]

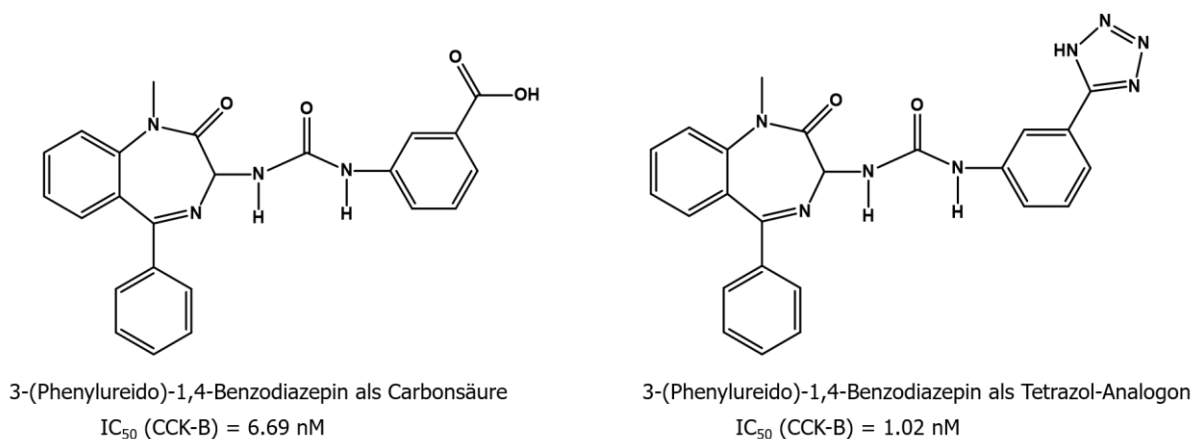


Abbildung 102: 3-(Phenylureido)-1,4-Benzodiazepin als Carbonsäure (rechts) und 3-(Phenylureido)-1,4-Benzodiazepin als Tetrazol-Analogon; IC_{50} (CCK-B) = Konzentration der Verbindung, die für die halbmaximale Hemmung der Bindung von $[^{125}I]BH$ CCK-8s an Rezeptoren in kortikalen Membranen von Meerschweinchen erforderlich ist^[134]

Da in 5-substituierten Tetrazolen die Tetrazoleinheit bioisosterisch zu der Carboxylgruppe gehört, wurden viele Aminosäuren und natürlich vorkommenden Carbonsäuren in einem Tetrazolring an der Stelle der Carboxylgruppe synthetisiert und untersucht. Tetrazolanaloga von Fettsäureestern sind als Substrate für die N-Myristoyltransferase und ihr entsprechendes Coenzym bekannt und zeigen fungizide und antivirale Aktivität. Solche Verbindungen sind besonders nützlich als Inhibitoren von Retroviren wie z. B. HIV.^[135]

Tertazole werden auch bei der Behandlung von essenzieller Hypertonie und chronischer Herzinsuffizienz verwendet, z. B. Sartane Losartan und Valsartan (Abbildung 103) sind Angiotensin-II-Rezeptor-Blocker.^[136]

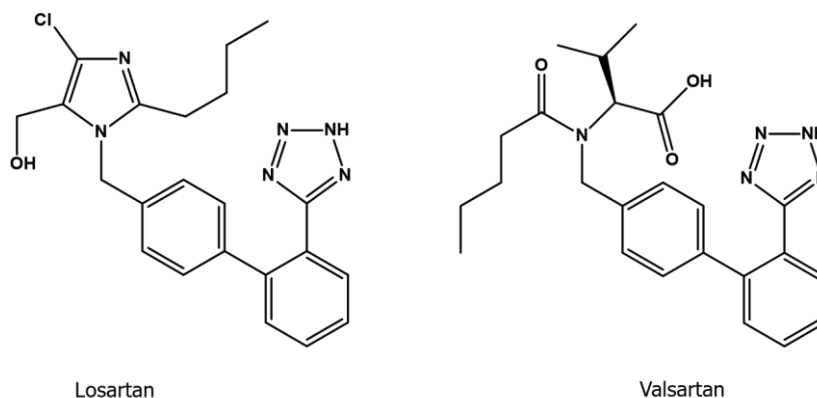


Abbildung 103: Sartane Losartan (links) und Valsartan (rechts)

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Tetrazole ist deren Anwendung als Sprengstoffe und Treibmittel. Tetrazole zeigen jene gewünschten Eigenschaften wie hohe thermische Stabilität und positive Bildungswärme.^[137,138] Außerdem zersetzen sich die 5-monosubstituierten Tetrazole explosionsartig ab einer Temperatur von ca. 160 °C. Dabei entsteht u. a. umweltneutraler molekularer Stickstoff, was den Anforderungen entspricht, Umweltbelastungen und Gesundheitsgefährdungen zu mindern. Deswegen werden die Tetrazolderivate als „grüne energetische Materialien“ bezeichnet und werden zusammen mit solchen Verbindungen wie Triazole, Urotropine, Tetrazine, Azetidine, Pikrate und Imidazole als Alternative zu den Standardsprengstoffen wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (HMX) und 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan (RDX) verwendet.^[139–141] Durch die Hitzeeinwirkung werden die weiteren Reaktionen induziert. Aus diesem Grund werden die Tetrazolderivate mit solchen

energetischen Substituenten wie z. B. Nitrogruppen (R-NO₂), Nitroestern (R-O-NO₂), Azidogruppen (R-N₃) oder Nitraminfunktionalitäten (R₂N-NO₂) hergestellt.^[138] Abbildung 104 zeigt folgende explosive Tetrazole wie 5-Nitraminotetrazol, 1-(Aminopropan-2-ylidene)-5-azidotetrazol und 5-amino-1-nitroso-1,2,3,4-tetrazolium.^[142-144]

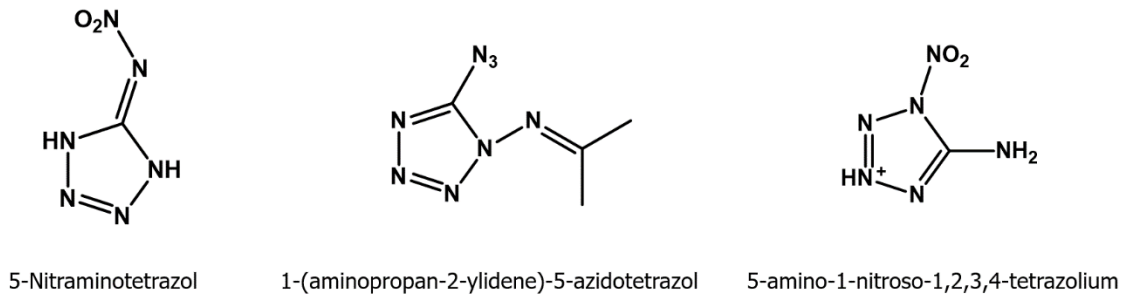


Abbildung 104: Explosive Tetrazole 5-Nitraminotetrazol, 1-(Aminopropan-2-ylidene)-5-azidotetrazol und 5-amino-1-nitroso-1,2,3,4-tetrazolium

Tetrazole als Treibmittel für Gasgeneratoren werden oft im Zusammenhang mit den Lebensrettungssystemen wie z. B. bei Airbags oder Gurtstrammer verwendet. Abbildung 105 zeigt 4-(1H-Tetrazol-5-yl)-3-tetrazen-2-carboximidamid Monohydrat (Tetrazen Monohydrat), welche ein Initialsprengstoff ist und als elektrischer Brückenzünder bei Airbags verwendet wird.^[145]

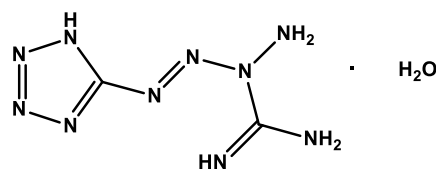


Abbildung 105: 4-(1H-Tetrazol-5-yl)-3-tetrazen-2-carboximidamid Monohydrat

Auch breite Anwendung finden u. a. Tetrazolderivate 5-Aminotetrazol, 1-(4-Nitrophenyl)-tetrazol, 5-Dimethylamino-tetrazol, 5-n-Heptyl-amino-tetrazol, Bis-(amino-guanidin)azo-tetrazol.^[146]

2.1.3 Synthese der Tetrazole

Die erste Tetrazolsynthese wurde von *J. A. Bladin* im Jahr 1885 beschrieben. Dafür wurde Dicyanphenylhydrazin mit Kaliumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure behandelt

(Abbildung 106). Das erhaltene Produkt hatte die Summenformel $C_8H_5N_5$ und wurde als 2-Phenyl-5-cyanotetrazol definiert.^[147] Die Struktur des Produktes wurde von *O. Wiedmann* sieben Jahre später aufgeklärt.^[148]

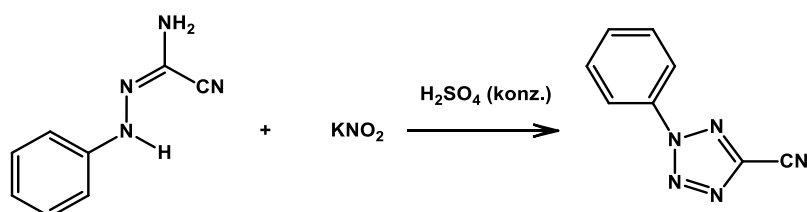


Abbildung 106: Erste Tetrazolsynthese nach *J. A. Bladin*^[147]

J. A. Bladin setzte die Forschung der Tetrazolverbindungen fort und im Jahr 1892 ist ihm gelungen, 1*H*-Tetrazol ohne weitere Substituenten zu synthetisieren. Die mehrstufige Synthese basierte auf der bereits bekannten Darstellung von 1,3,5-Triazol (Abbildung 107).^[149]

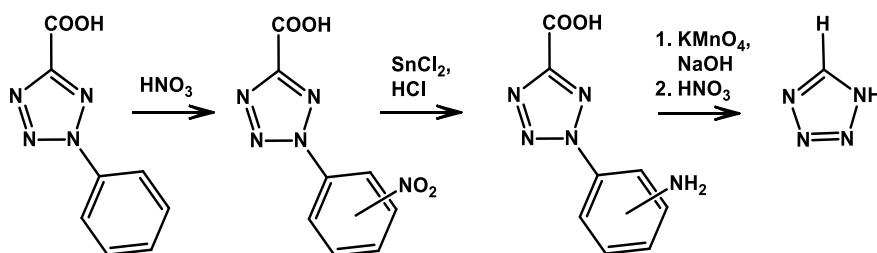


Abbildung 107: Erste Darstellung von 1*H*-Tetrazol nach *J. A. Bladin*^[149]

In den folgenden Jahren wurden die Tetrazole zahlreich synthetisiert und untersucht. Im Jahr 1947 gab es bereits etwa 300 bekannte Tetrazole.^[150] Die Synthesen von solchen Tetrazolderivate wie 5-Aminotetrazol, 5-Aryltetrazole, Thiotetrazole wurden in der Literatur beschrieben.^[151–155] Im Jahr 1910 haben *O. Dimroth* und *G. Fester* über die einfachste Synthese von Tetrazol aus Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure berichtet.^[156] In der 60er Jahren wurde die biochemische und pharmakologische Bedeutung einiger Tetrazolderivate beschrieben. Seit dieser Zeit erlebte Tetrazolchemie einen bedeutenden Aufschwung.^[157]

Es gibt viele Synthesewege zur Darstellung von Tetrazolen. Die direkteste Synthesemethode von Tetrazolen ist die formale [2+3] Cycloaddition.^[158] Dabei passiert eine Addition einer Azidofunktion an einen Nitril-, Isonitril- oder Iminokohlenstoff und anschließende Zyklisierung zum Tetrazol (Abbildung 108).^[159–161]

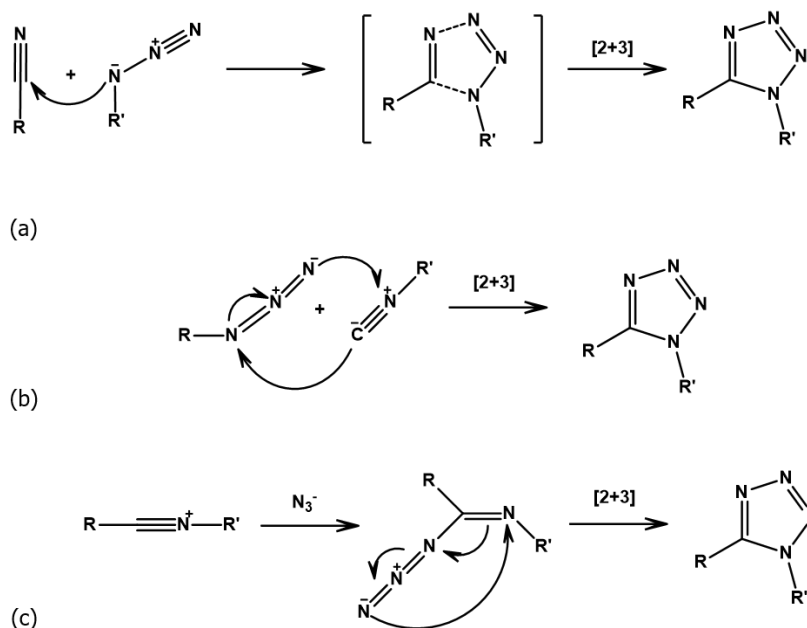


Abbildung 108: Darstellung der 1,5-disubstituierter Tetrazole aus einem organischen Nitril und einem organischen Azid (a), aus einem Isonitril und einem organischen Azid (b) sowie aus einer Nitrilium-Komponente und einem Azid (c)

Abbildung 108 zeigt die Synthese von 1,5-disubstituierten Tertazolen, wobei ein organisches Azid beteiligt ist. Die Azidofunktion kann auch als Stickstoffwasserstoffsäure oder als Organoelementazid wie z. B. als Trimethylazidosilan oder Trimethylazidostannan, eingeführt werden (Abbildung 109 a).^[162] Ein anorganisches Azid wie NaN_3 kann auch verwendet werden, dabei wird zusätzlich ein Lewis-Säure (z. B. AlCl_3) in katalytischen Mengen eingesetzt (Abbildung 109 b).^[163]

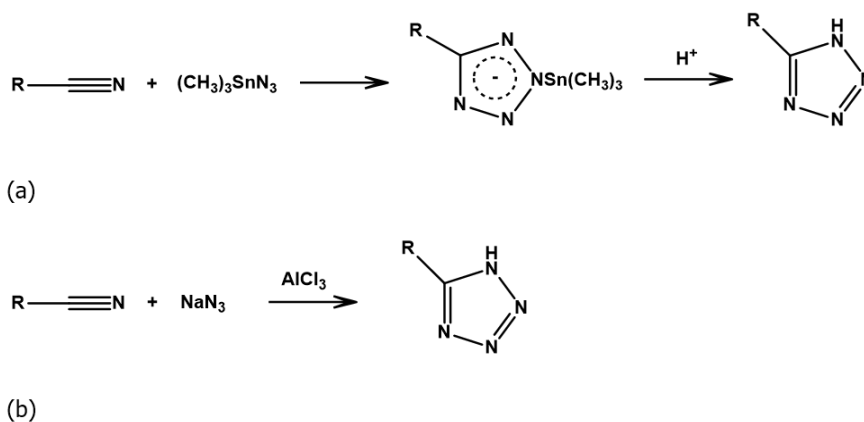


Abbildung 109: Synthese der 1,5-disubstituierter Tetrazole aus einem Organoelementazid (a) und aus einem anorganischen Azid (b)^[162,163]

Für die Synthese von Tetrazolderivate werden unter anderem Isothiocyanate als –CN-Gruppe-haltige Edukte verwendet. Dabei entstehen die 1-substituierte-Tetrazol-5-Thione oder -Thiole (Abbildung 110).^[164,165] 5-thio-substituierte Tetrazolderivate zeigen unterschiedliche biologische Aktivitäten wie z. B. antimikrobielle Wirkung, deshalb werden die bei der Herstellung der pharmakologisch aktiven Substanzen wie Antibiotika verwendet.^[166,167]

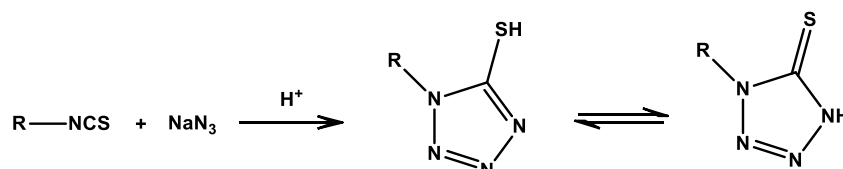


Abbildung 110: Synthese von 1-substituierte-Tetrazol-5-Thiole/1-substituierte-Tetrazol-5-Thione.^[164,165]

2.1.4 Übergangsmetalltetrazolate

Tetrazole spielen auch in der metallorganischen Chemie eine wichtige Rolle. Die Übergangsmetallkomplexe der Tetrazolderivate sind seit 1892, als *J. A. Bladin* die erste Synthese eines Silbertetrazolats $\text{Ag}(\text{N}_4\text{CH})$ beschrieben hat, bekannt.^[149] In den folgenden Jahren wurden Tetrazolate mit Silber- und Quecksilber-Ionen hergestellt, diese wurden als hochexplosive Substanzen bezeichnet.^[168,169] In den 50er Jahren wurden mehrere Silbertetrazolate synthetisiert, allerdings war es bei den meisten Verbindungen unklar, ob es um Salze oder Metallkomplexe handelte.^[170,171] Die Bindungsverhältnisse Metall-Tetrazol in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{N}_4\text{CH})]$ wurden im Jahr 1999 geklärt, als diese von *L. Carlicci et al.* röntgendiffraktometrisch untersucht und als ein polymerer Komplex $[\text{Ag}_2(\text{N}_4\text{CH})_2]_n$ charakterisiert wurden.^[172]

In den 60er Jahren haben *G. L. Gilbert*, *N. A. Daugherty* und *C. H. Brubaker* die Synthesen von Zink-, Nickel-, Platin-, Kupfer- und Kobalt-Komplexen mit 1- und 5-monosubstituierten Tetrazolliganden beschrieben. Hierbei wurden 1- bzw. 5-monosubstituierte Tetrazole und Metallsulfate oder -Chloride als Edukte verwendet.^[173,174]

1965 und 1966 haben *W. Beck et al.* durch Phosphanliganden stabilisierte Platin-, Gold-, Cadmium- und Palladiumazidokomplexe dargestellt.^[175,176] In den folgenden Jahren wurden die Cycloadditionsreaktionen zwischen den Metallazidokomplexen und Nitrile, Alkine und Isothiocyanate mit der Bildung von Metalltetrazol- bzw. Metalltriazolkomplexen beschrieben (Abbildung 111).^[177–180]

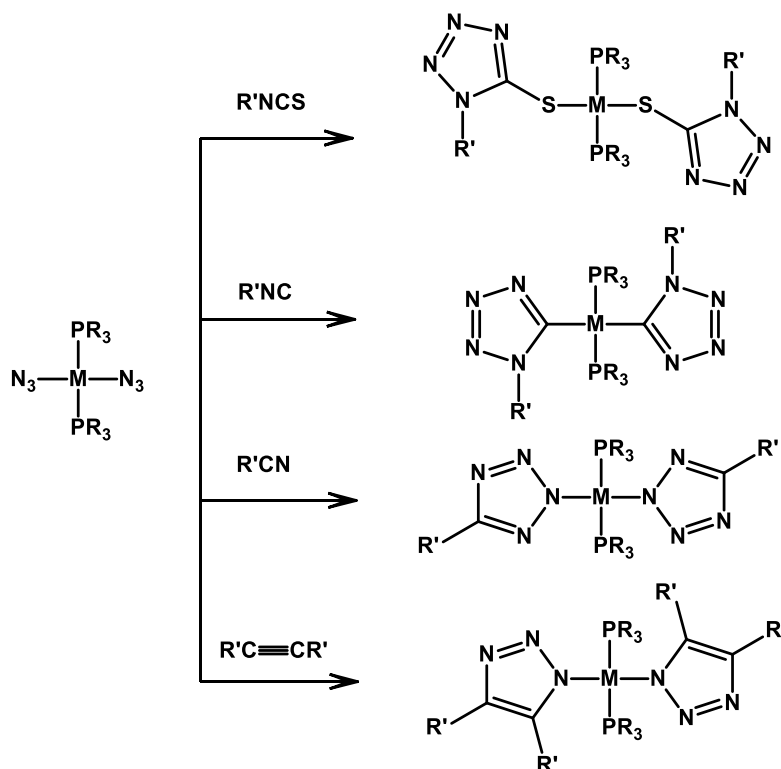


Abbildung 111: Cycloadditionsreaktionen von Metallazidokomplexen mit Isothiocyanaten, Isonitrilen, Nitrilen und Alkinen mit der Bildung von Metalltetrazol- bzw. Metalltriazolkomplexen, M = Pt, Pd; PR_3 = Phosphan^[177-180]

Im Jahr 1972 haben *W. Beck et al.* die Struktur von *trans*-Bis(5-phenyltetrazolato)-bis(triphenylphosphan)palladium mit Hilfe von der Röntgendiffraktometrie ermittelt.^[179] Ein Jahr später wurde die Kristallstruktur von *cis*-Bis(5-methyltetrazolato)-bis(dimethyl(phenyl)phosphan)-Palladium veröffentlicht.^[181] Abbildung 112 zeigt die Struktur von den beiden Verbindungen. Hierbei fällt auf, dass beim *trans*-Komplex das Palladiumatom durch N2-Atom koordiniert wird und beim *cis*-Komplex die Koordination von Palladium durch N1-Atom erfolgt. Dieser Unterschied liegt wahrscheinlich an der unterschiedlichen Raumfüllung der Methyl- bzw. Phenylgruppen.

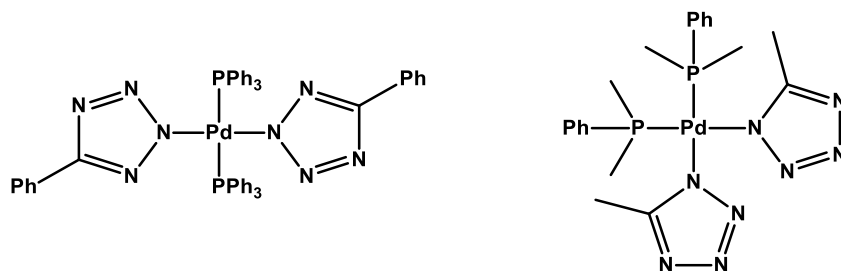


Abbildung 112: *Trans*-Bis(5-phenyltetrazolato)-bis(triphenylphosphan)palladium (links) und *cis*-Bis(5-methyltetrazolato)-bis(dimethyl(phenyl)phosphan)palladium (rechts)

Die Reaktionen von Palladiumazidokomplexen mit den Nitrilen und Isocyaniden sowie die Eigenschaften von den als Produkt entstehenden Palladiumtetrazolokomplexen wurden seit dieser Zeit von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.^[182–187] Im Gegensatz dazu wurden die Cycloadditionsreaktionen von Metallazidokomplexen mit Isothiocyanaten wesentlich später detailliert erforscht.^[188–190] Thiotetrazolligand ist ein heterocyclisches Thioamid auf Tetrazolbasis. Es hat ein weiches Donor-Schwefel- und drei harte Donorstickstoffatome und stellt mehrere Koordinationsstellen für Metallionen zur Bildung von Metallkoordinationskomplexen bereit. Als Ergebnis können entweder die durch S- bzw. N-Atom koordinierte Metallkomplexe mit einzähnigen Liganden entstehen, oder das Metallatom wird durch das S- und N-Atome gleichzeitig mit der Bildung vom Chelatkomplex mit zweizähnigen Ligandensystemen koordiniert.^[191–193] Eine Bildung von den dimeren Metallthiotetrazolokomplexen, die durch zwei S-Atome oder S- und N-Atome verbrückt sind, ist auch möglich.^[189,194]

Die Struktur eines Palladium-Mercaptotetrazolokomplexes wurde erst im Jahr 1998 von *H. Nörth et al.* röntgenkristallographisch ermittelt.^[195] Die Untersuchungen zeigten, dass in einem Palladium-Mercaptotetrazolokomplex das Palladiumatom nicht durch ein Stickstoffatom, sondern durch das Schwefelatom koordiniert wird (Abbildung 113). Die von *K. Lee et al.* durchgeführte quantenchemischen Untersuchungen vom Reaktionsmechanismus bestätigten, dass die Bildung des durch das Schwefelatom koordinierten Palladium-Mercaptotetrazolokomplexes energetisch günstiger ist.^[196]

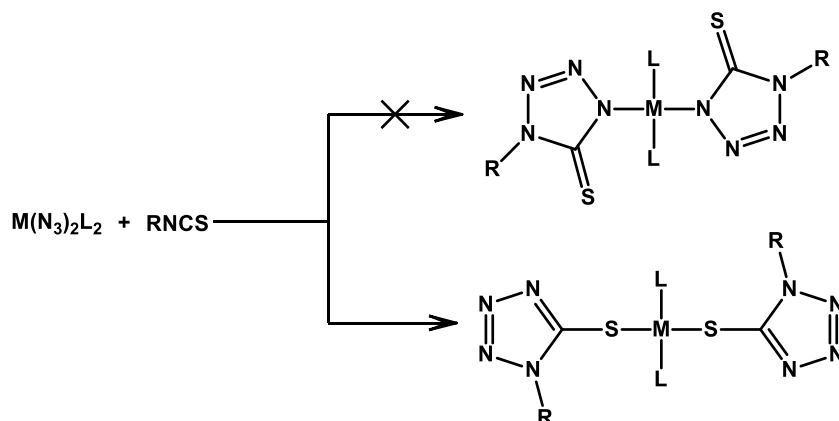


Abbildung 113: Nachgewiesene Struktur der Palladium- und Platin-Mercaptotetrazolkomplexe, M = Pd, Pt; L = Phosphan^[195]

Die Koordinationschemie von Tetrazolen stellt das große Interesse dar, da diese Substanzklasse für die Darstellung von metallbasierten Wirkstoffen implementiert werden kann. Zurzeit sind viele Metalltetrazolkomplexe, die vielseitigen biologischen Aktivitäten aufweisen, literaturbekannt, z. B. einige Tetrazolkomplexe von den Metallen der Platingruppe zeigen vielentsprechende Antitumorwirkung. *S. Komeda et al.* berichteten über zwei Tetrazolato-verbrückte zweikernige Platin(II)-Komplexe, die sich bei den Untersuchungen in Krebszellen aktiver zeigten, als die Triazolato- und Pyrazolato-Analoga. Eine Verbindung davon zeigt keine Kreuzresistenz mit *cis*-Platin *in vitro* und eine niedrigere Toxizität *in vivo*.^[197] Die Einführung einer Tetrazoleinheit bei den Arzneimitteln kann deren Toxizität verringern. Deswegen werden die Tetrazole als Bioisostere verschiedener biologisch aktiver Gruppen bei der Darstellung der unterschiedlichen Wirkstoffe breit verwendet.^[197–199] Abbildung 114 zeigt einige Beispiele der literaturbekannten Platintetrazolkomplexe, die *in vitro* Antitumorwirkung aufweisen.

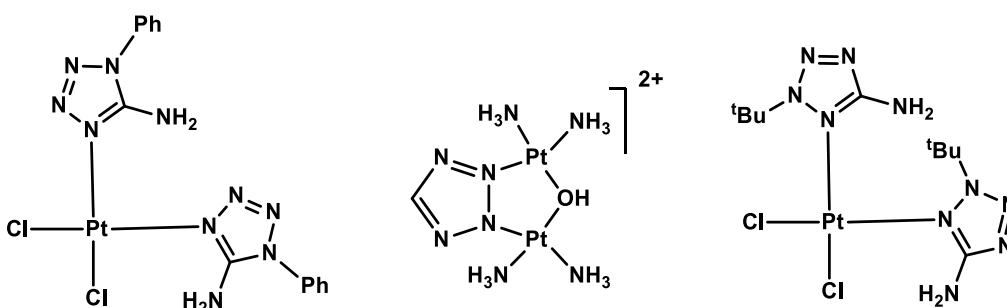


Abbildung 114: Literaturbekannte Platintetrazolkomplexe, die *in vitro* eine mit *cis*-Platin vergleichbare Antitumorwirkung aufweisen

Aufgrund der strukturellen und thermodynamischen Analogie zwischen den Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen besteht auch großes Interesse an der Untersuchung von den palladiumenthaltenden Verbindungen als potentielle biologisch aktiven Wirkstoffen, z. B. als Krebsmedikamente.^[200–202] Palladiumkomplexe zeigen u. a. solche Vorteile wie Fähigkeit mit DNA zu integrieren und Kreuzbindungen zu ermöglichen, sodass die DNA-Synthese gehemmt wird, was zur Apoptose führt.^[203–205] Im Vergleich zu den Platinkomplexen sind einige Palladiumkomplexe laut Ames-Test keine Mutagene, dadurch entsteht eine Möglichkeit, die potentiellen Gesundheitsrisiken durch die Anwendung von Medikamenten auf Palladiumbasis zu verringern.^[206]

Palladiumthiotetrazolkomplexe werden von mehreren Arbeitsgruppen synthetisiert und auf die biologischen Aktivitäten untersucht.^[198,207,208] Z. B. *Al-Janabi et al.* haben mehrere Palladiumthiotetrazolkomplexe mit Phosphanliganden dargestellt, die gute antibakterielle Aktivität aufweisen (Abbildung 115). Alle synthetisierten Verbindungen zeigen höhere Wirkung gegen pathogene Organismen wie *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus pyogenes* und *E. coli* als der freie Ligand. Die antibakterielle Wirkung von den einigen beschriebenen Komplexen ist *in vitro* mit der Wirkung von dem Antibiotikum Cyprofloxacin vergleichbar.^[208]

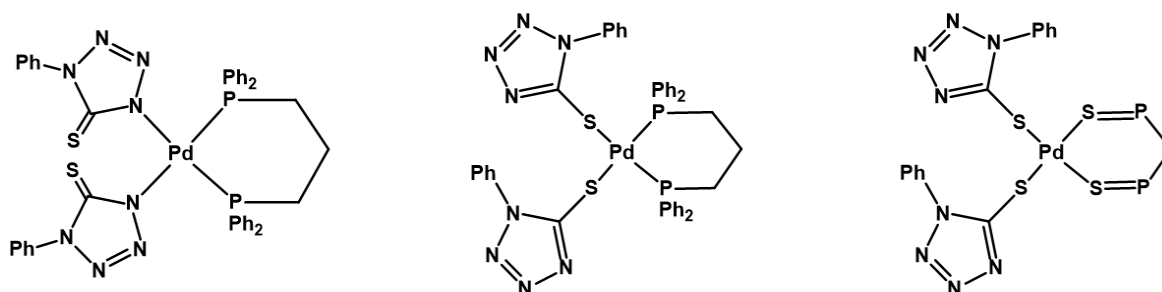


Abbildung 115: Palladiumthiotetrazolkomplexe, die *in vitro* antibakterielle Wirkung aufweisen^[208]

Abbildung 116 zeigt einige Beispiele von den Palladiumthiotetrazolkomplexen, die *in vitro* gegen Eierstockkrebszellen (OV2008) und Brustkrebszellen (MZF7) Zytotoxizität aufweisen. Einige Palladiumthiotetrazolkomplexe, die von *A. S. M. Al-Janabi et al.* dargestellt wurden, zeigen auch eine antimykotische Wirkung, die auf *Candida albicans* und *Aspergillus niger* getestet wurde.^[209]

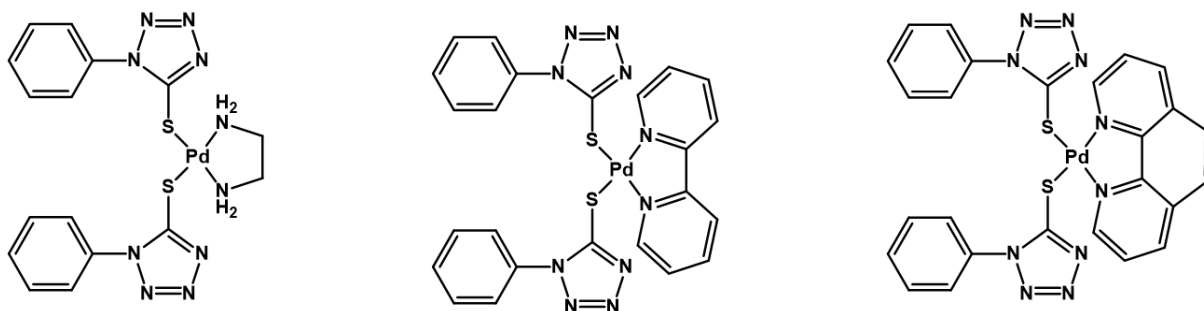


Abbildung 116: Palladiumthiotetrazolkomplexe, die *in vitro* eine Antitumorwirkung und eine antimykotische Wirkung zeigen

2.1.5 Palladiumkomplexe mit den S- und N-haltigen Liganden

Das Hauptmerkmal für das Design der auf die Übergangsmetallkomplexen basierten biologisch aktiven Wirkstoffe besteht darin, dass eine optimale Kombination aus thermodynamischer und kinetischer Stabilität *in vivo* gefunden werden soll. Diese ist stark von der Art des Liganden und der Abgangsgruppe abhängig.^[210]

Die zahlreichen Studien zeigten, dass die stickstoffhaltigen Liganden fähig sind als DNA-Interkalatoren mitzuwirken. Das Palladium(II)-substituierte Bakteriochlorophyll-Derivat *Padeliporfin* (TOOKAD®) war der erste Wirkstoff, welcher im Jahr 2017 für den klinischen Einsatz zugelassen wurde. Dieser Arzneimittel wird in der photodynamischen Therapie bei Patienten mit Prostatakrebs eingesetzt und zeigt das hohe Potenzial von Palladiumwirkstoffen für klinische Anwendungen, insbesondere gegen chemotherapieresistente Krebsarten.^[211]

Abbildung 117 zeigt die Struktur des Wirkstoffes *Padeliporfin*.^[212]

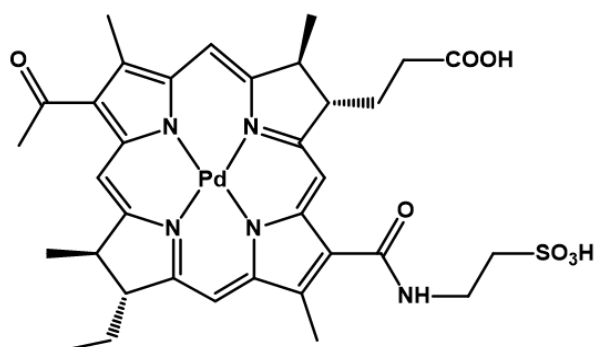
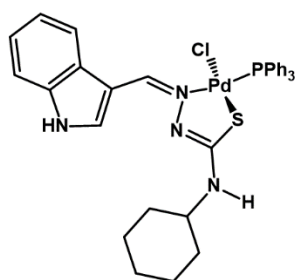


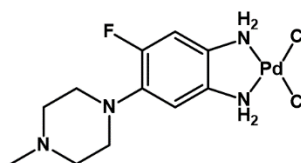
Abbildung 117: Struktur von *Padeliporfin* (TOOKAD®)^[212]

Die stickstoffhaltigen Liganden wie Pyridin, Quinolin, Phenanthrolin und deren Derivate werden häufig für die Darstellung von den biologisch aktiven Palladiumkomplexen verwendet. Die N,N-Koordination kann durch die Einführung von den zweizähligen Ligandensystemen, die oft aus einem 2,2'-Bipyridil, substituierten Ethylendiamin oder anderen stickstoffhaltigen heterocyclischen Komponenten besteht, erreicht werden. Die zahlreichen Untersuchungen von den Antitumoreigenschaften der Palladiumkomplexe mit den stickstoffhaltigen Ligandensystemen lassen eine Annahme über den möglichen Ligandeneinfluss auf die Zytotoxizität bei verschiedenen Krebszellen machen.^[213–216]

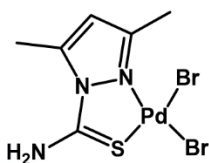
Auch schwefelhaltige Liganden wie Thiosemicarbazone finden eine breite Anwendung bei der Synthese von biologisch aktiven Metallkomplexen. Thiosemicarbazone zeigen ein breites therapeutisches Wirkungsspektrum. Die werden u. a. für die Herstellung von antiviralen, antibakteriellen, antidiabetischen, Antimalaria-, immunmodulierenden und Antitumorarzneimitteln verwendet.^[217–221] Abbildung 118 zeigt Palladium(II)-Komplexe mit S- und N-haltigen Liganden, die *in vitro* Antitumorwirkung aufweisen.^[222–224]



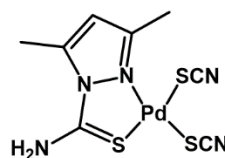
[PdCl(L)(PPh₃)]
Krebszellen HepG-2
IC₅₀ = 22.8 μM (IC₅₀ (DDP) = 21.5 μM)



[Pd(DFMPB)Cl₂]
Krebszellen MDA-231
IC₅₀ = 63.83 μM (IC₅₀ (DDP) = 143.31 μM)



[PdBr₂(tdmPz)]
Krebszellen LMM3
IC₅₀ = 20.73 μM (IC₅₀ (DDP) = >140 μM)



[Pd(SCN)₂(tdmPz)]
Krebszellen LMM3
IC₅₀ = 83.34 μM (IC₅₀ (DDP) = >140 μM)

Abbildung 118: Palladium(II)-Komplexe mit den S- und N-haltigen Liganden, die *in vitro* eine Antitumorwirkung zeigen. IC₅₀ = mittlere inhibitorische Konzentration (Zytotoxizität), wird mit der Zytotoxizität der *cis*-Platin (DDP) verglichen

2.1.6 Dimere Palladium(II)-Komplexe und Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit S- und N-haltigen Liganden

Dimere Palladium(II)-Komplexe sind seit den 1980er Jahren bekannt. Im Jahr 1988 haben *Manassero et al.* die Reaktionen zwischen Palladium(II)-Chlorid und Benzodiazepinen Diazepam und Prazepam durchgeführt. Typischerweise zeigen diese Wirkstoffe als Liganden eine einzählige Koordination, allerdings wurde bei dieser Reaktion eine Koordination von Palladium durch das 4-N- und das *ortho*-C-Atom mit der Bildung von einem zweizähligen Ligandensystem beobachtet. Als Produkte wurden durch die Chloratome verbrückte Palladium(II)-Dimerkomplexe erhalten (Abbildung 119).^[225]

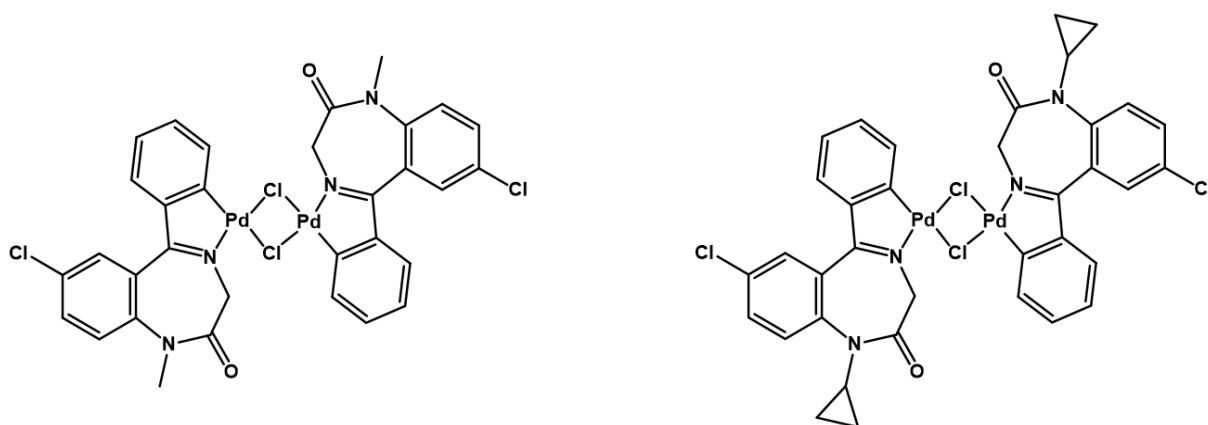


Abbildung 119: Dimere Palladium(II)-Komplexe, die aus PdCl₂ und Diazepam (links) bzw. Prazepam (rechts) synthetisiert wurden^[225]

Die synthetisierten Palladiumdimere wurden für die weiteren Reaktionen mit dem Triphenylphosphan eingesetzt und die monomeren Palladium-Triphenylphosphankomplexe mit dem zweizähligen N[^]C-Ligandensystem wurden hergestellt und charakterisiert (Abbildung 120).^[225]

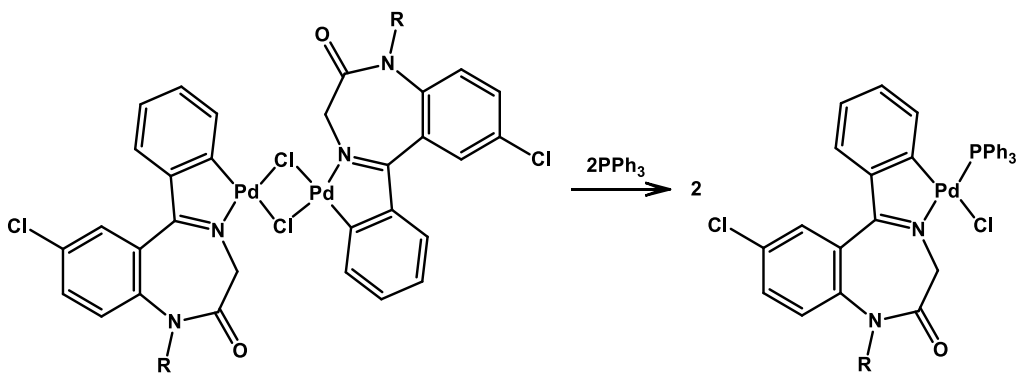


Abbildung 120: Synthese eines monomeren Palladium-Triphenylphosphankomplexes mit dem zweizähligen N[^]C-Ligandensystem durch die Spaltung von der Dimerbrücke durch das Triphenylphosphan; R = Me oder *n*Pr^[225]

Seit dieser Zeit findet die Idee der Koordination der kommerziellen medizinischen Wirkstoffe durch die Übergangsmetallkomplexe wie Palladium einen wichtigen Ansatzpunkt für die Entwicklung der hocheffizienten metallbasierten Arzneimittel. Im Jahr 1993 haben *C. Navarro-Ranninger et al.* über die Synthese der isostrukturellen dimeren cyclopalladierten Komplexe aus N-(4-methoxyphenyl)- α -benzoylbenzylidenamin und einem Palladium(II)-Salz berichtet (Abbildung 121 links). Die beschriebenen Verbindungen hemmten *in vitro* ein Wachstum der Brustkrebs- und Leukämiekrebszellen bei relativ niedrigen Konzentrationen, allerdings zeigten sie eine niedrigere Wirksamkeit als *cis*-Platin.^[226] Im Jahr 1997 wurden von *C. Navarro-Ranninger et al.* die Imidazolin-basierte Halogenid- und Pseudohalogenid-verbrückte dimere cyclopalladierte Komplexe beschrieben, die *in vitro* eine mit *cis*-Platin vergleichbare Zytotoxizität gegen menschliche leukämische Krebszelle zeigen (Abbildung 121 mittig).^[227] Weitere Beispiele für die durch Halogenide verbrückte dimere Palladiumkomplexe, die zytotoxisch wirken, sind die von *L. Tusek-Bozic et al.* synthetisierte Verbindungen (Abbildung 121 rechts). Diese dimere Palladiumkomplexe sind *in vitro* gegen menschliche epidermoid KB-Zellen wirksam.^[228]

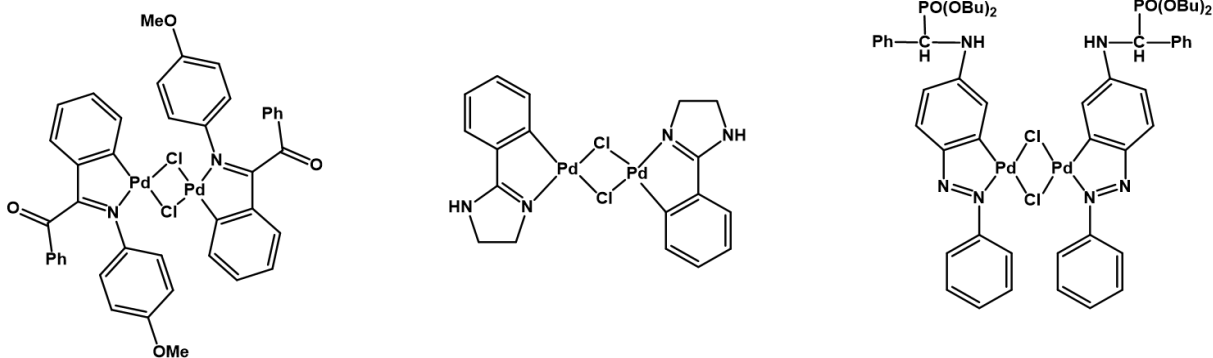


Abbildung 121: Durch Chloratome verbrückte dimere cyclopalladierte Komplexe, die eine zytotoxische Wirkung aufweisen

Die Chelatbildung spielt eine wichtige Rolle bei der biologischen Aktivität der Liganden. Es wurde festgestellt, dass einige Metallchelate von Liganden, die Antitumoraktivität aufweisen, karzinostatischer als die freien Liganden sind.^[229] Deswegen sind die Synthese und Untersuchung der unterschiedlichen Metallkomplexen mit den potentiell biologisch aktiven Chelatliganden von großem wissenschaftlichen Interesse.

Die schwefelhaltigen Aminosäuren wie z. B. Methionin und Zystein sind in der Lage zweizählige Chelatkomplexe mit den Metallen zu bilden. Deshalb werden die dimeren Palladiumkomplexe sowie Bischelatpalladiumkomplexe mit zweizähligen S[^]N Ligandensystemen aus den entsprechenden schwefelhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten und einem anorganischen Palladiumsalz synthetisiert. Abbildung 122 zeigt einige Beispiele von den literaturbekannten dimeren Palladiumkomplexen mit den schwefelhaltigen Aminosäuren als zweizählige Chelatliganden.^[230–232]

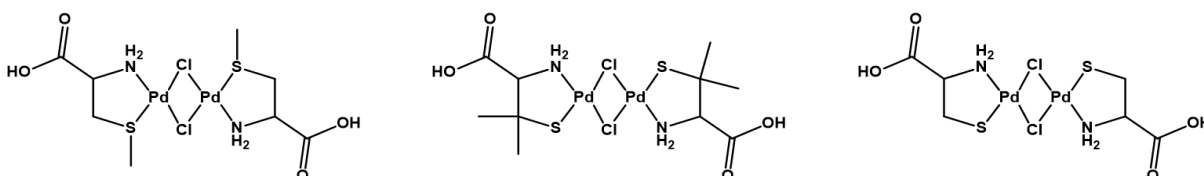


Abbildung 122: Durch Chloratome verbrückte dimere Palladiumkomplexe mit den S[^]N-Methylzystein- (links), -Pincillamin- (mittig) und -Zysteinliganden (rechts)^[230–232]

Für die Synthese der dimeren Palladiumkomplexe werden die Edukte (das Palladiumsalz und der Ligand) im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Wenn dieses Verhältnis 1:2 beträgt, wird kein Palladiumdimer-, sondern ein Palladiumbischelatkomplex synthetisiert.^[231] In der Abbildung 123 sind einige literaturbekannte Palladiumbischelatkomplexe dargestellt, die aus einem

Äquivalent des Palladiumsalzes und zwei Äquivalenten einer schwefelhaltigen Aminosäure oder deren Derivaten synthetisiert wurden. Der rechts abgebildete Bis(S-allyl-L-zysteinato)-Palladium(II)-Komplex zeigt *in vitro* eine mit dem Antibiotikum Ceftriaxon vergleichbare antibakterielle Wirkung gegen *E. coli*, *P. aeruginosa* und *S. aureus*.^[233]

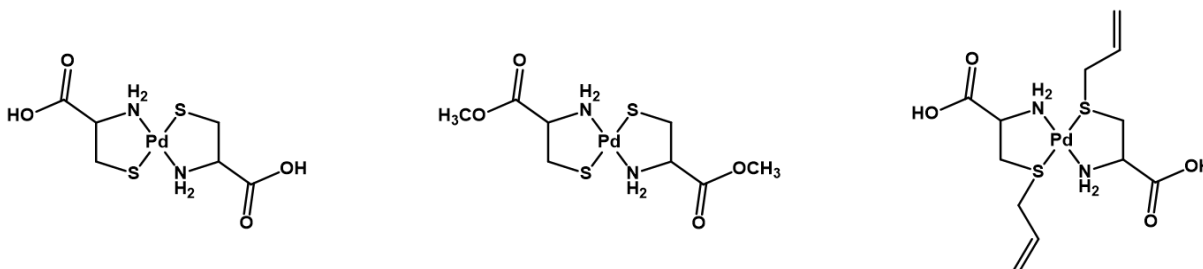


Abbildung 123: Literaturbekannte Palladiumbischelatkomplexe: Bis(zysteinato)-Palladium(II) (links), Bis(zysteinatomethylester)-Palladium(II) (mittig) und Bis(S-allyl-L-zysteinato)-Palladium(II) (rechts)^[231,233]

Andere organische S- und N-haltige Verbindungen wie z. B. Peptide, 6-Mercaptopurine, 2-Aminobenzothiol werden für die Synthese der dimeren Palladiumkomplexe und Palladiumbischelatkomplexe verwendet. Einige von den literaturbekannten dimeren Palladiumkomplexen bzw. Palladiumbischelatkomplexen sind *in vitro* zytotoxisch (Abbildung 124 links und mittig).^[234,235] Allerdings sind viele dimere Palladiumverbindungen schwerlöslich in Wasser und in vielen organischen Lösemitteln, was die weiteren Untersuchungen der Wirkung auf die biologischen Aktivitäten erschwert. Z. B. der dimere Palladiumglutathionkomplex $[\text{Pd}(\text{GluH}_2)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$ (Abbildung 124 rechts) ist unlöslich in einer breiten Reihe von Lösemitteln, dadurch wird die Charakterisierung der Verbindung im gelösten Zustand nahezu unmöglich.^[236]

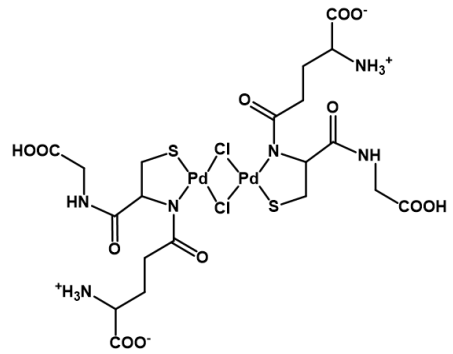
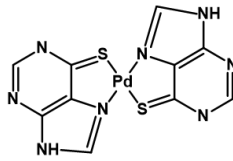
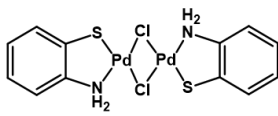


Abbildung 124: Literaturbekannte dimere Palladiumkomplexe und Palladiumbischelatkomplexe mit dem S[^]N-Ligandensystem: 2-Aminobenzothiolato-Palladium(II)- μ -Dichloro-2-Aminobenzothiolato-Palladium(II) (links), Bis-(6-Mercaptopurin)-Palladium(II) (mittig) und Glutathionato-Palladium(II)- μ -dichloro-Glutathionato-Palladium(II) (rechts)

Die Einführung eines Phosphatliganden wie Triphenylphosphan, PTA oder DAPTA durch die Spaltung der Dimerbrücke kann die Löslichkeit der Palladiumkomplexe in den unterschiedlichen Lösemitteln deutlich verbessern, wodurch die Untersuchungen auf die biologischen Aktivitäten ermöglicht werden können. Da einige wasserlösliche Palladium(II)-PTA- und -DAPTA-Komplexe, die *in vitro* eine zytotoxische Aktivität aufweisen literaturbekannt sind, steht es vor großem Interesse, die neuen Palladium(II)-Phosphan-Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[237,238]

2.2 Zielsetzung

Ziel dieser Dissertation ist die Durchführung der Reaktionen zwischen dem literaturbekannten durch die Chloratome verbrückten S[^]N-Palladiumdimer, das *in vitro* eine geringe Zytotoxizität gegen die Tumorzellen zeigt,^[234] und den Phosphanen PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂. Die Dimerbrücke wird durch Phosphan gespalten und als Produkte werden die Palladiumphosphankomplexe mit den zweizähligen S[^]N-Ligandensystem synthetisiert. Die erhaltenen S[^]N-Palladiumkomplexe sollen für die weiteren Reaktionen mit dem Natriumazid verwendet werden. Durch die Chlorid-Azid-Austauschreaktionen werden die S[^]N-Palladiumazidkomplexe mit den Phosphanliganden synthetisiert. Anschließend werden die [2+3] Cycloadditionsreaktionen zwischen den S[^]N-Palladiumazidkomplexen und den Isothiozyanaten EtSCN und PhSCN durchgeführt. Als Zielprodukte sollen die 1-substituierte Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit dem zweizähligen S[^]N-Ligandensystem und verschiedenen Phosphanliganden erhalten werden. Abbildung 125 zeigt das allgemeine Syntheschema der erwünschten Produkte.

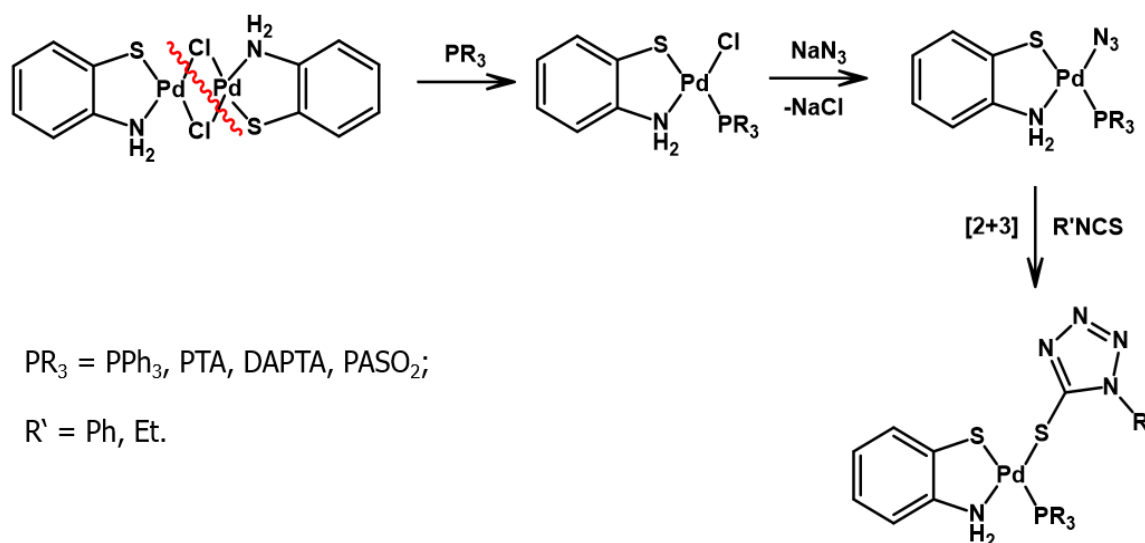


Abbildung 125: Allgemeines Syntheschema der neuen 1-substituierten Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit dem zweizähligen S[^]N-Ligandensystem und verschiedenen Phosphanliganden

Der literaturbekannte S[^]N-Palladiumbischelatkomplex^[239] soll auch mit den unterschiedlichen Phosphanen zur Reaktion gebracht werden. Da ein Phosphan ein starker Elektronendonorigand ist, soll es fähig sein die Pd-N koordinative Bindung zu spalten. Als Ergebnis soll das Phosphan durch das Palladiumatom koordiniert werden und es soll folglich

ein S^N-Palladiumkomplex mit einem Phosphanligand und einem 2-Aminothiophenolatligand wird entstehen (Abbildung 126).

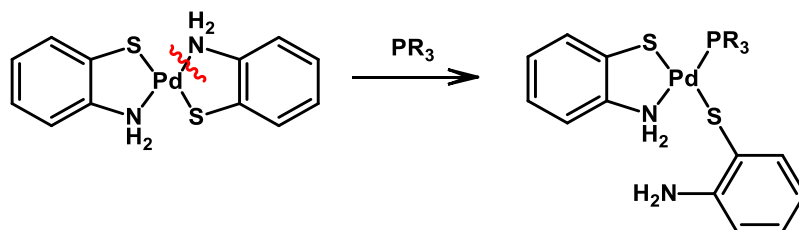


Abbildung 126: Reaktion zwischen dem S^N-Palladiumbischelatkomplex Bis-(2-Aminobenzothiol)-Palladium(II) und den Phosphane; PR₃ = PPh₃, PTA

Alle synthetisierten Produkte sollen vollständig analysiert und strukturell charakterisiert werden. Dazu sollen solche Methoden wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (ESI-MS) und nach Möglichkeit Einkristalldiffraktometrie verwendet werden. Die erfolgreiche Synthese der neuen Palladiumazidkomplexen und Palladiumtetrazolkomplexen soll u. a. mit Hilfe von der Infrarotspektroskopie bestätigt werden.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Synthese des dimeren S^N-Palladiumkomplexes und des S^N-Palladium-Bischelatkomplexes.

Die Verbindungen 2-Aminothiophenolato-Palladium(II)- μ -Dichloro-2-Aminothiophenolato-Palladium(II) (S^N-Palladium-Dimer) und Bis-(2-Aminothiophenolato)-Palladium(II) (S^N-Palladium-Bischelatkomplex) sind seit den 1950er (S^N-Palladium-Bischelatkomplex) und 1970er Jahren (S^N-Palladium-Dimer) literaturbekannt.^[240,241]

Die Synthese des S^N-Palladium-Dimers erfolgte in zwei Schritte in einer Eintopfreaktion (Abbildung 127 obere Reaktion). Zunächst wurde das Lithiumtetrachloropalladat aus dem Palladium(II)-Chlorid und zwei Äquivalente Lithiumchlorid in heißem Methanol hergestellt. Dabei ist eine klare braune Lösung entstanden. Diese wurde auf die Raumtemperatur abgekühlt und ein Äquivalent von 2-Aminothiophenol wurde zugegeben. Das Produkt fiel als orangener Feststoff aus. Nach dem Abfiltrieren des Produktes wurde es mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft betrug die Ausbeute 98 %.

Des Weiteren wurden zu der methanolischen Lösung von Lithiumtetrachloropalladat zwei Äquivalente von 2-Aminothiophenol zugegeben, sodass der S^N-Palladium-Bischelatkomplex entstand (Abbildung 127 untere Reaktion). Dieser fiel als orangener Feststoff aus. Nach der Reaktionsaufarbeitung wurde das Produkt als orangener Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 100 %.

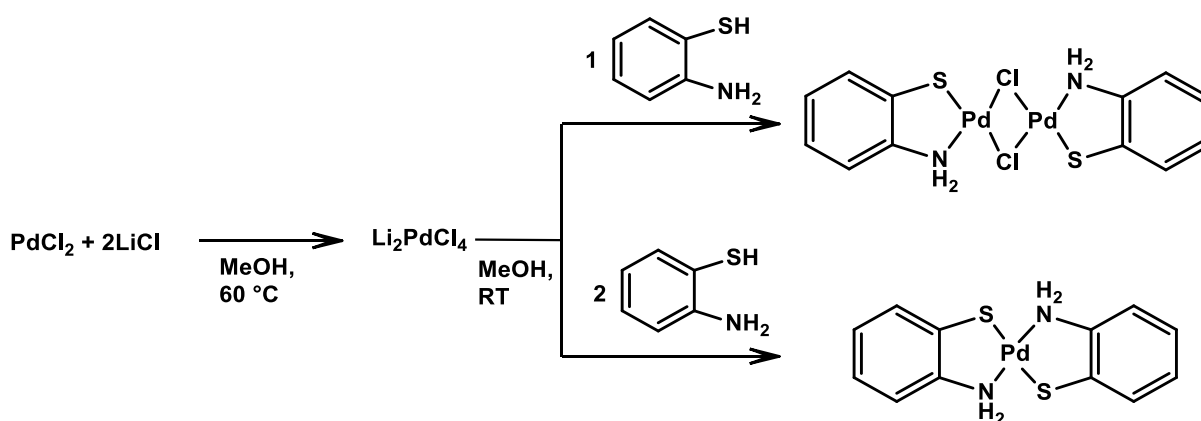


Abbildung 127: Synthese des S^N-Palladium-Dimers und des S^N-Palladium-Bischelatkomplexes

Die erfolgreiche Synthese des S[^]N-Palladiumdimers wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Da es keine Literaturangaben über die NMR-spektroskopischen Untersuchungen vom S[^]N-Palladiumdimer vorliegen, werden die NMR-Spektren von dieser Verbindung im Rahmen dieser Dissertation untersucht. Alle Signale der Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen konnten mit Hilfe von ¹H-¹H-COSY- und ¹H-¹³C-HSQC-, und ¹H-¹³C-HMBC-Korrelationsspektroskopie zugeordnet werden. Abbildung 128 zeigt die ¹H-¹H-COSY- und ¹H-¹³C-HSQC-Korrelationsspektren vom S[^]N-Palladiumdimer. Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums sind u. a. zwei Dubletts zu sehen. Da dazugehörige Protonen mit keinem Kohlenstoffatom ¹J_{CH}-Kopplung bilden (Abbildung 128 rechts), kann schlussgefolgert werden, dass sie zu den NH₂-Gruppen gehören. Da die beiden Protonen miteinander koppeln (Abbildung 128 links), gehören die zu einer NH₂-Gruppe. Die Protonen der NH₂-Gruppe sind diastereotrop und dadurch entsteht eine geminale Kopplung, wobei die Kopplungskonstante 11.7 Hz beträgt. Mit Hilfe von ¹H-¹³C-HMBC-Korrelationsspektroskopie konnten die C¹- und C²- sowie die (CH)³ und (CH)⁶-Signale zugeordnet werden. Da die Signale von (CH)⁴ und (CH)⁵ zu nah nebeneinander liegen, konnten die nicht genau zugeordnet werden.

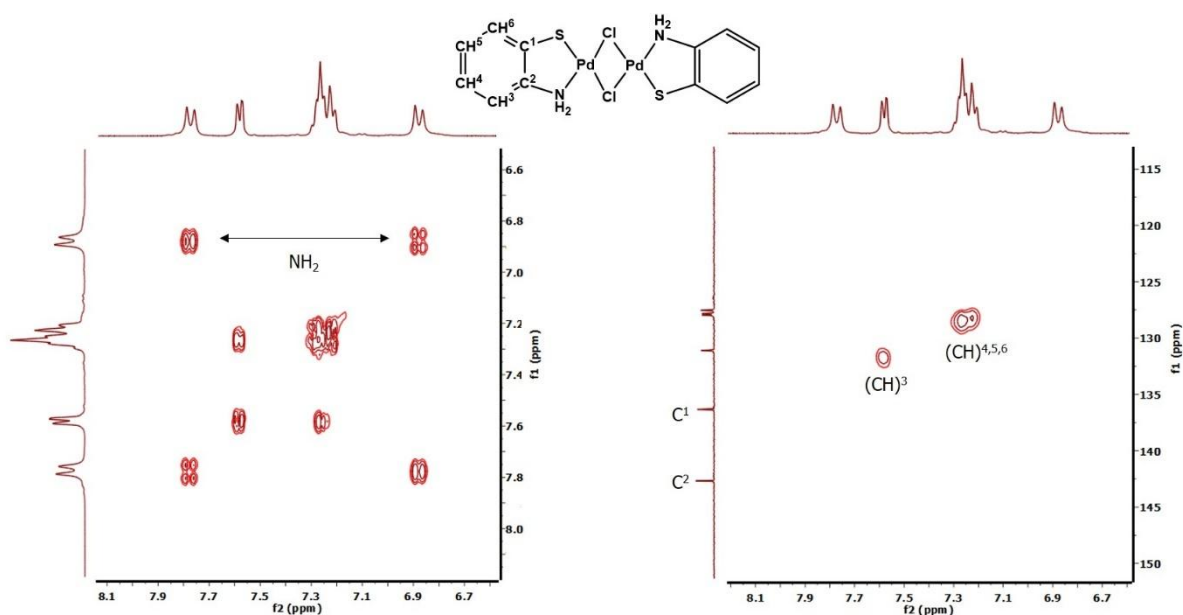


Abbildung 128: ¹H-¹H-COSY- (links) und ¹H-¹³C-HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von S[^]N-Palladium-Dimer in DMSO-d₆

Die erfolgreiche Synthese des S[^]N-Palladium-Bischelatkomplexes wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt. In der Abbildung 129 sind die ¹H-¹H-COSY- und ¹H-¹³C-HSQC-Korrelationsspektren vom S[^]N-Palladium-Bischelatkomplex

dargestellt. Die Signale von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen konnten mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -HSQC-, und ^1H - ^{13}C -HMBC-Korrelationspektroskopie zugeordnet werden. Der Abbildung 129 ist zu entnehmen, dass das S[^]N-Palladium-Bischelatkomplex-Molekül in der Lösung nicht symmetrisch ist. Dafür spricht die Tatsache, dass auf dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht sechs, sondern zehn Signale von den Kohlenstoffatomen zu beobachten sind. Auf dem ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektrum (Abbildung 129 rechts) sind u. a. zwei Signale von Protonen, die mit keinem Kohlenstoffatom $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung bilden, zu sehen. Die beiden Signale gehören zu den NH_2 -Gruppen. Das ^1H - ^1H -COSY-Korrelationsspektrum (Abbildung 129 links) zeigt auch keine Kopplung zwischen den beiden Wasserstoffatomen. Es wird deutlich, dass die beiden Signale zu den zwei verschiedenen NH_2 -Gruppen gehören. Es gelang auch die Signale von den Kohlenstoffatomen C^1 , C^{1a} , C^2 und C^{2a} , sowie die Signale von den $(\text{CH})^3$ - und $(\text{CH})^{3a}$ -Gruppen genau zuzuordnen.

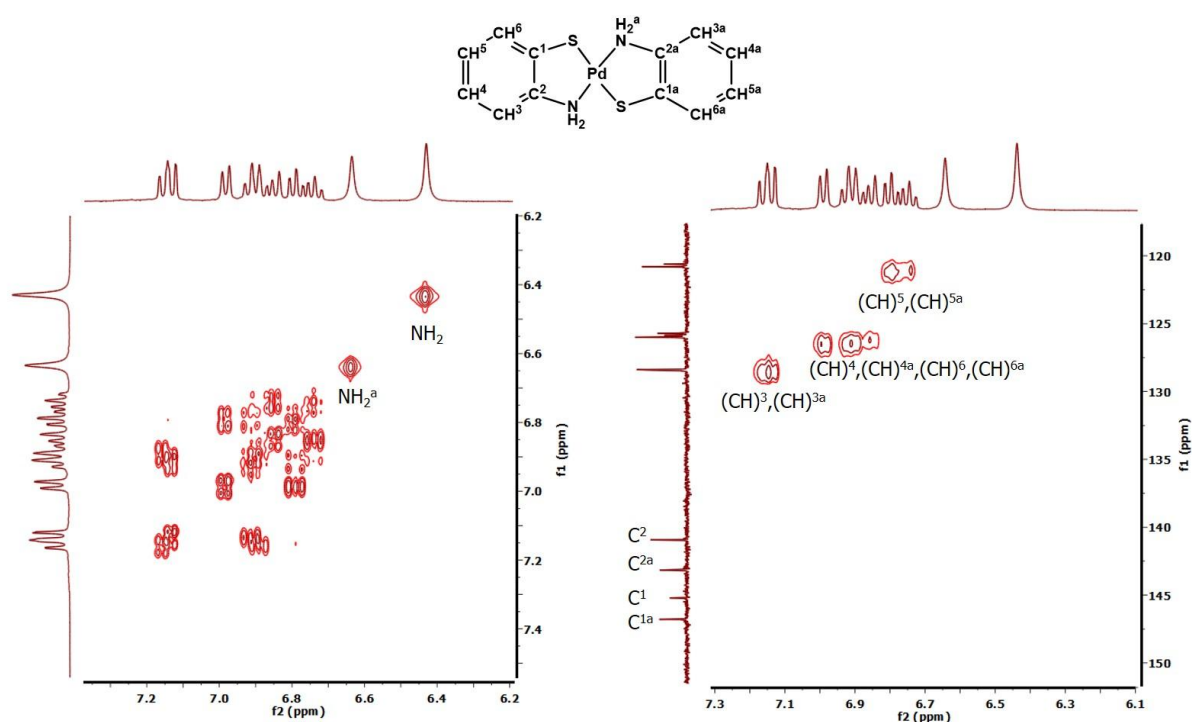


Abbildung 129: ^1H - ^1H -COSY- (links) und ^1H - ^{13}C -HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von S[^]N-Palladium-Bischelatkomplex in DMSO-d_6

2.3.2 Synthese der S^N-Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit Phosphanliganden

Das S^N-Palladium-Dimer wurde mit PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂ zur Reaktion gebracht (Abbildung 130). Alle Reaktionen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionen wurden alle Produkte in hohen Ausbeuten (92 – 98 %) erhalten.

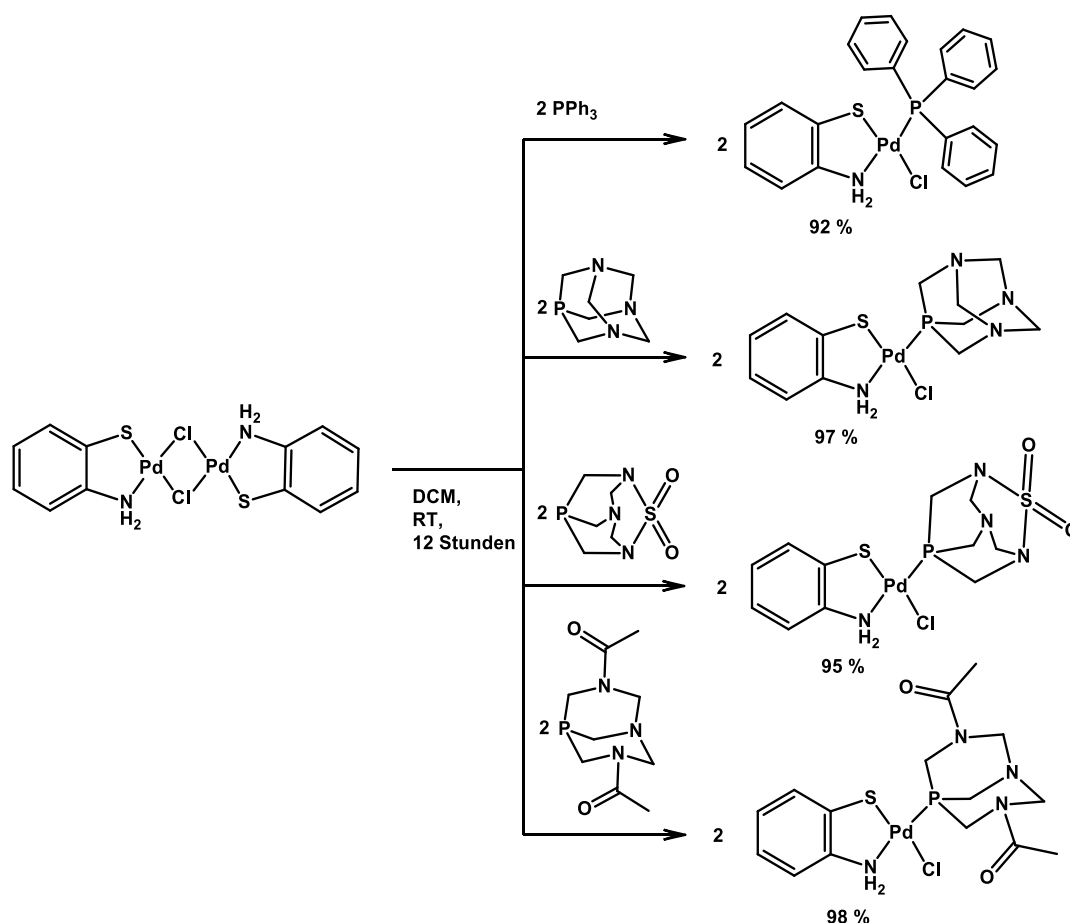


Abbildung 130: Synthese von S^N-Palladium-Chloridkomplexen mit den Phosphanliganden

Alle synthetisierte S^N-Palladium-Chloridkomplexe wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 131 zeigt die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von den S^N-Palladium-PPh₃-, S^N-Palladium-PTA, S^N-Palladium-DAPTA und S^N-Palladium-PASO₂-Komplexen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Edukte PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂ vollständig umgesetzt wurden. Die Phosphorsignale von den durch Palladium koordinierten Phosphanliganden sind im Vergleich mit den freien Phosphanen tieffeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome von S^N-Palladium-Chloridkomplexen mit PPh₃- und PTA-Liganden sind

vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen der Phosphoratome der literaturbekannten Palladium-Chloridkomplexen mit dem zweizähligen S^N-haltigen Ligandensystem und den Phosphanliganden PPh₃ und PTA.^[118,242]

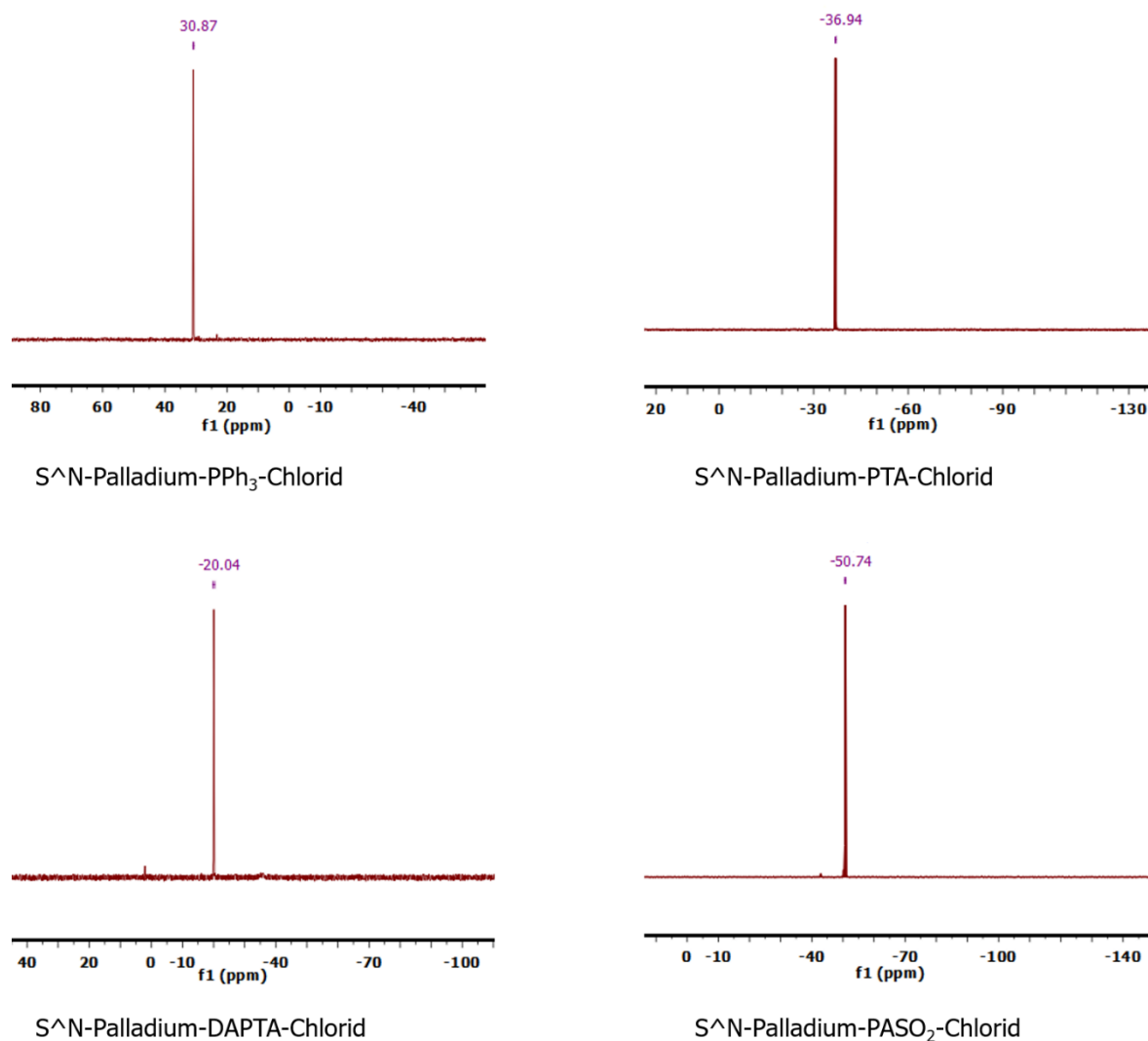


Abbildung 131: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von den Chloridkomplexen S^N-Palladium-PPh₃ in CDCl₃ (oben links), S^N-Palladium-PTA in DMSO-d₆, (oben rechts), S^N-Palladium-DAPTA in CDCl₃ (unten links) und S^N-Palladium-PASO₂ in DMSO-d₆ (unten rechts)

Die im negativen Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren der Chloridkomplexen S^N-Palladium-PTA, S^N-Palladium-DAPTA und S^N-Palladium-PASO₂ (Abbildung 132) bestätigten ebenso die erfolgreiche Synthese von diesen Produkten.

Das ESI-Massenspektrum des Chloridkomplexes S^N-Palladium-PTA (Abbildung 132 oben) zeigt das Signal bei m/z ≈ 423 mit einem definierten Isotopenmuster, was zu dem

Produktanion $[M-H]^-$ passt. Der Komplex mit DAPTA gibt im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum das Signal bei $m/z \approx 495$ (Abbildung 132 mittig), was dem Fragment $[(S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-DAPTA})-H]^-$ entspricht. Das Signal bei $m/z \approx 473$ auf dem hochaufgelösten ESI-Massenspektrum des $S^{\wedge}N\text{-Palladium-PASO}_2\text{-Chloridkomplexes}$ (Abbildung 132 unten) passt zu dem berechneten Produktanion $[M-H]^-$.

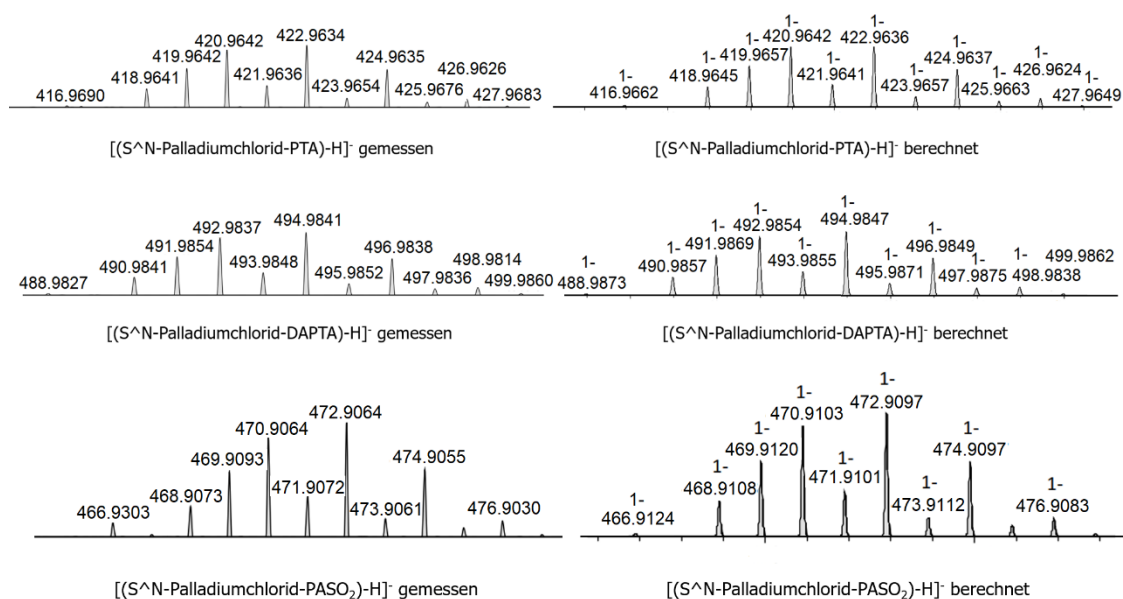


Abbildung 132: Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen $S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-PTA}$ (oben), $S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-DAPTA}$ (mittig) und $S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-PASO}_2$ (unten): gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[M-H]^-$ (rechts)

Messbare Einkristalle des Chloridkomplexes $S^{\wedge}N\text{-Palladium-PPh}_3$ wurden durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösung von $S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-PPh}_3$ -Komplex in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Verbindung $S^{\wedge}N\text{-Palladiumchlorid-PPh}_3$ kristallisiert in Form von rosafarbenen Nadelchen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in der Abbildung 133 dargestellt. Das Palladiumatom wird durch die S- und N-Donoratome des $S^{\wedge}N$ -Liganden, durch das P-Atom vom Triphenylphosphan und durch das Cl-Atom vierfach koordiniert. Die Koordination des $S^{\wedge}N$ -Liganden führt zur Bildung von einem fünfgliedrigen Chelatring um das Palladiumatom ($PdSC^1C^2N$). Der τ_4 -Parameter (siehe 1.3.2) beträgt 0.03, was für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Komplexes spricht.

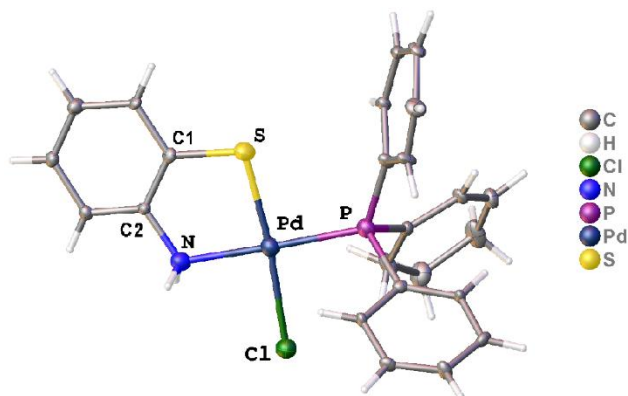


Abbildung 133: Molekülstruktur vom S^N-Palladiumchlorid-PPh₃-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Tabelle 15 fasst die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel vom S^N-Palladiumchlorid-PPh₃-Komplex zusammen. Dem ist zu entnehmen, dass die Summe aller vier Winkel um das Palladiumatom fast genau 360° beträgt, was die planare Geometrie des Komplexes bestätigt. Die relevante Bindungslänge und Bindungswinkel vom synthetisierten S^N-Palladiumchlorid-PPh₃-Komplex sind mit denen von dem literaturbekannten Palladiumchlorid-PPh₃-Komplex mit dem zweizähligen S^N-Ligandensystem vergleichbar.^[243]

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von der Verbindung S^N-Palladiumchlorid-PPh₃

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd-S	2.25(4)	S-Pd-N	86.10(3)
Pd-N	2.09(9)	S-Pd-P	93.53(13)
Pd-Cl	2.36(3)	N-Pd-Cl	90.20(3)
Pd-P	2.24(3)	P-Pd-Cl	90.13(12)
S-C1	2.25(4)	<u>Summe</u>	<u>359.90(8)</u>
N-C2	1.39(15)	S-Pd-Cl	176.33(14)
C1-C2	1.40(16)	N-Pd-P	178.70(3)

Die Reinheit des Produktes S^N-Palladiumchlorid-PPh₃ konnte durch die Elementaranalyse bestätigt werden (Tabelle 16).

Tabelle 16: Ergebnisse der Elementaranalyse des Komplexes S^N-Palladiumchlorid-PPh₃ berechnet für C₁₀H₂₁ClNPPdS · 0.45CH₂Cl₂

Atom	berechnet	gefunden
C %	51.84	51.76
H %	3.90	3.94
N %	2.47	2.48

Der weitere Schritt war die Synthese der S^N-Palladiumazid-Komplexe, wobei die S^N-Palladiumchloridkomplexe mit Natriumazid in einer Chlorid-Azid-Austauschreaktion umgesetzt wurden (Abbildung 134). Die Synthesen erfolgten in Methanol. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurden die Rohprodukte in Dichlormethan gelöst und bei den Reaktionen entstehendes Natriumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt.

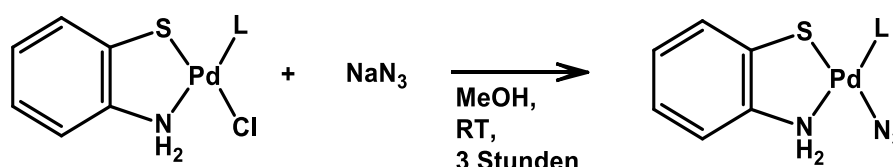


Abbildung 134: Synthese der S^N-Palladium-Azidkomplexe; L = PPh₃, PTA, DAPTA, PASO₂

Die S^N-Palladiumazid-Komplexe konnten in guten Ausbeuten (76 – 92 %) erhalten werden. Die erfolgreichen Synthesen der S^N-Palladiumazid-Komplexe wurden zunächst mittels IR-Spektroskopie bestätigt. Bei allen vier Verbindungen ist eine intensive Bande im IR-Spektrum bei etwa 2000 Wellenzahlen für die Azid-Valenzschwingung erkennbar (Tabelle 17).

Tabelle 17: Ausbeuten der S^N-Palladiumazid-Komplexe

Verbindung	Ausbeute	ν (N ₃ -Valenzschwingung) [cm ⁻¹]
S ^N -Palladiumazid-PPh ₃	89 %	2029
S ^N -Palladiumazid-PTA	92 %	2029
S ^N -Palladiumazid-DAPTA	90 %	2029
S ^N -Palladiumazid-PASO ₂	76 %	2024

Die synthetisierte S^N-Palladiumazid-Komplexe wurden NMR-spektroskopisch untersucht. In der Tabelle 18 sind die chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms der S^N-Palladiumchlorid- und S^N-Palladiumazid-Komplexen verglichen. Dem ist zu entnehmen, dass die Signale der Phosphoratome der S^N-Palladiumazid-Komplexe im Vergleich zu den Signalen der Phosphoratome der S^N-Palladiumchlorid-Komplexe etwas hochfeldverschoben sind. Dieses kann durch den Einfluss der Chlorid- bzw. Azid-Coliganden erklärt werden. Die Chlor- und Stickstoffatome besitzen leicht unterschiedliche Elektronegativität, was die chemische Verschiebung des Phosphoratoms beeinflussen kann.

Tabelle 18: ³¹P-NMR-Signale der S^N-Palladiumazid-Komplexe im Vergleich zu den Edukten

Phosphan	δ (Phosphan-Pd-Cl) [ppm]	δ (Phosphan-Pd-N₃) [ppm]
PPh ₃	30.9	30.8
PTA	-36.9	-39.7
DAPTA	-20.0	-21.3
PASO ₂	-50.7	-51.8

Die in negativen Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren von den S^N-Palladiumazid-Komplexen mit den PPh₃-, PTA-, DAPTA- und PASO₂-Liganden sind wie folgt auf der Abbildung 135 dargestellt. Die ESI-Massenspektren bestätigten die erfolgreiche Synthese der S^N-Palladiumazid-Komplexe. Allerdings sind auf jedem gemessenen Massenspektrum die Signale Spuren von den Edukten zu sehen. Da die Chloridkomplexe in den Click-Reaktionen nicht reagieren können, werden die synthetisierten S^N-Palladiumazid-Komplexe ohne weitere Reinigung für die nächsten Syntheseschritte verwendet.

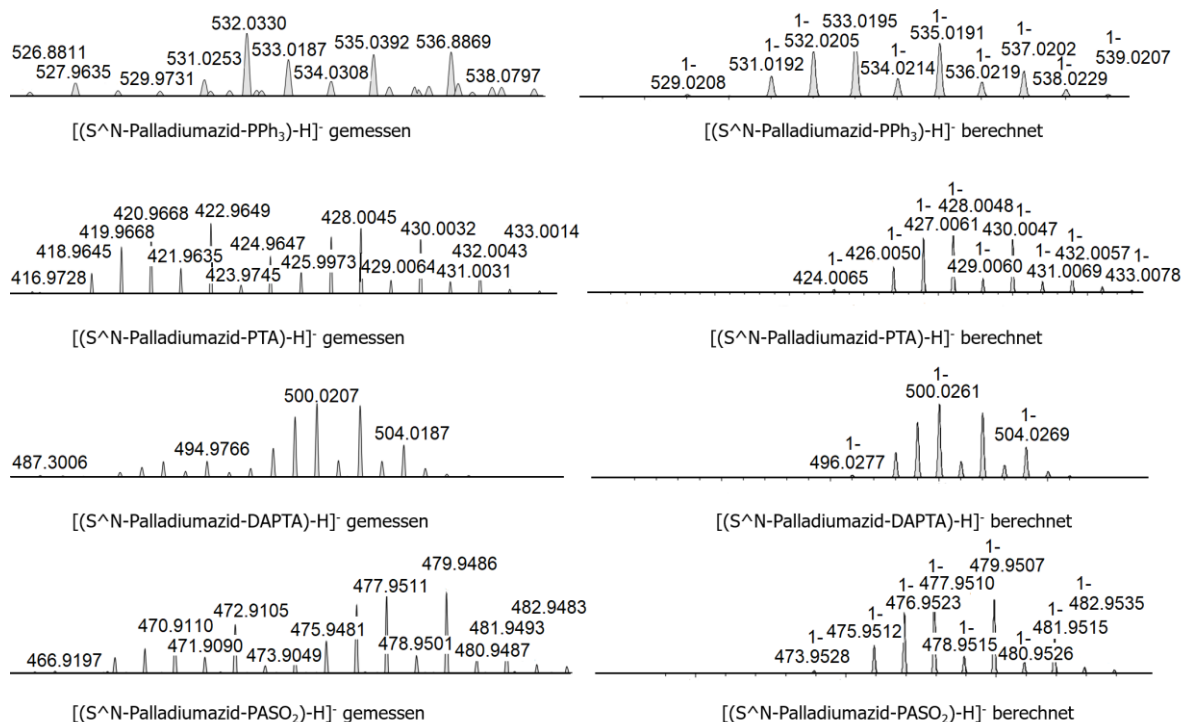


Abbildung 135: Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen S^N -Palladiumazid- PPH_3 , S^N -Palladiumazid-PTA, S^N -Palladiumazid-DAPTA und S^N -Palladiumazid- $PASO_2$: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[M-H]^-$ (rechts)

Es ist gelungen die Komplexe S^N -Palladiumazid- PPH_3 und S^N -Palladiumazid- $PASO_2$ in kristalliner Form zu erhalten. Die Einkristalle von S^N -Palladiumazid- PPH_3 wurden durch langsame Diffusion n -Hexans in die Lösung von S^N -Palladiumazid- PPH_3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur gewonnen. Die Verbindung S^N -Palladiumazid- $PASO_2$ kristallisierte aus der gesättigten Lösung von S^N -Palladiumazid- $PASO_2$ im Chloroform.

Verbindungen S^N -Palladiumazid- PPH_3 und S^N -Palladiumazid- $PASO_2$ kristallisieren in der Form orangenen Nadelchen in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle im Fall von S^N -Palladiumazid- PPH_3 und mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle im Fall von S^N -Palladiumazid- $PASO_2$. Die Molekülstrukturen der beiden Komplexe sind in der Abbildung 136 dargestellt. In den beiden Fällen ist das Palladiumatom durch die S- und N-Atome des S^N -Chelatliganden, P-Atom des Phosphanliganden und N-Atom der Azidgruppe quadratisch-planar koordiniert. Der τ_4 -Parameter beträgt 0.04 für die Verbindung S^N -Palladiumazid- PPH_3 und 0.08 für die Verbindung S^N -Palladiumazid- $PASO_2$.

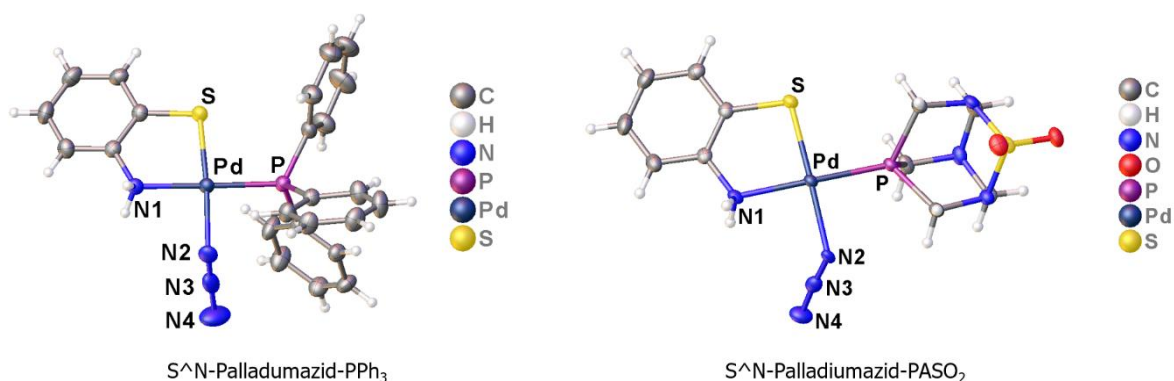


Abbildung 136: Molekülstruktur vom S^N-Palladiumazid-PPh₃-Komplex (links) und S^N-Palladiumazid-PASO₂-Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von den Azidkomplexen S^N-Palladium-PPh₃ und S^N-Palladium-PASO₂ sind in der Tabelle 19 zusammengefasst. Der Einfluss des Phosphanliganden auf die Bindungslängen Pd-P, Pd-N2, N2-N3 und N3-N4 kann verfolgt werden. Da Triphenylphosphanligand die elektronenziehenden Phelylgruppen besitzt, wird die Bindungslänge Pd-P im Azidkomplex S^N-Palladium-PPh₃ (2.24(7) Å) größer als im Azidkomplex S^N-Palladium-PASO₂ (2.22(6) Å). Im Azidkomplex S^N-Palladium-PASO₂ sind die Elektronen des Phosphoratoms nicht delokalisiert und werden stärker zum Palladiumatom gezogen. Dadurch wird das Palladiumatom weniger positiv als das Palladiumatom im Azidkomplex S^N-Palladium-PPh₃ und die Elektronen vom Stickstoffatom werden an das Palladiumatom schwächer herangezogen. Dadurch wird die Bindungslänge Pd-N2 im Azidkomplex S^N-Palladium-PASO₂ (2.13(2) Å) länger als im Azidkomplex S^N-Palladium-PPh₃ (2.11(3) Å). Die unterschiedlichen N2-N3 Bindungslängen in den Azidkomplexen S^N-Palladium-PPh₃ (1.11(4) Å) und S^N-Palladium-PASO₂ (1.15(3) Å) können dadurch erklärt werden, dass das N2-Atom im S^N-Palladiumazid-PPh₃-Molekül elektronegativer als im S^N-Palladiumazid-PASO₂-Molekül ist. Deswegen wird die Elektronendichte vom Nachbaratom N3 stärker an das N2-Atom gezogen. So entsteht auch die Differenz zwischen den N2-N3 (1.11(4) Å) und N3-N4 (1.21(4) Å) Bindungslängen im S^N-Palladiumazid-PPh₃-Molekül. Die Bindungslängen Pd-P, Pd-N2, N2-N3 und N3-N4 in der Verbindung S^N-Palladiumazid-PPh₃ sind mit denen in einem literaturbekannten Azidkomplex Palladium-PPh₃ vergleichbar.^[244] Im Vergleich dazu ist diese Differenz im S^N-Palladiumazid-PASO₂-Molekül viel kleiner (1.15(3) Å und 1.17(3) Å).

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S[^]N-Palladiumazid-PPh₃ und S[^]N-Palladiumazid-PASO₂

Bindungslänge [Å]	S[^]N-Palladiumazid-PPh₃	S[^]N-Palladiumazid-PASO₂
Pd-S	2.26(7)	2.27(7)
Pd-N1	2.10(2)	2.09(2)
Pd-P	2.24(7)	2.22(6)
Pd-N2	2.11(3)	2.13(2)
N2-N3	1.11(4)	1.15(3)
N3-N4	1.21(4)	1.17(3)
Differenz (N3-N4 - N2-N3)	0.10(4)	0.02(3)
Bindungswinkel [°]		
N1-Pd-S	86.58(7)	87.32(6)
N1-Pd-N2	89.59(9)	91.21(7)
S-Pd-P	92.28(3)	91.15(2)
P-Pd-N2	91.54(7)	89.88(5)
<u>Summe</u>	<u>359.99(7)</u>	<u>359.56(7)</u>
N1-Pd-P	178.86(7)	171.69(6)
S-Pd-N2	175.25(8)	176.66(5)

E. Evangelio et al. haben im Jahr 2012 festgestellt, dass je länger die Metall-Azid-Bindung ist und je kleiner die Differenz zwischen den beiden N-N-Bindungen im Azid ist, desto einfacher können die Metall-Azid-Click-Reaktionen ablaufen.^[245] Laut dieser Entdeckung sollte die Verbindung S[^]N-Palladiumazid-PASO₂ besser als S[^]N-Palladiumazid-PPh₃ für die Click-Reaktionen geeignet sein. Phosphane PTA und DAPTA besitzen keine starken Elektronenakzeptorgruppen wie z. B. Phenylgruppen, die die Bindungslängen zwischen dem Palladiumatom und dem Stickstoffatom des Azids sowie die beiden Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen im Azid beeinflussen. Deswegen konnte angenommen werden, dass die Verbindungen S[^]N-Palladiumazid-PTA und S[^]N-Palladiumazid-DAPTA sich ähnlich wie S[^]N-Palladiumazid-PASO₂ in den Click-Reaktionen verhalten.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden zunächst die Click-Reaktionen zwischen den S[^]N-Palladiumazid-Komplexen mit PTA, DAPTA und PASO₂ und Phenylisothiocyanat durchgeführt (Abbildung 137). Alle drei Reaktionen erfolgten in Dichlormethan unter der Luftatmosphäre bei Raumtemperatur.

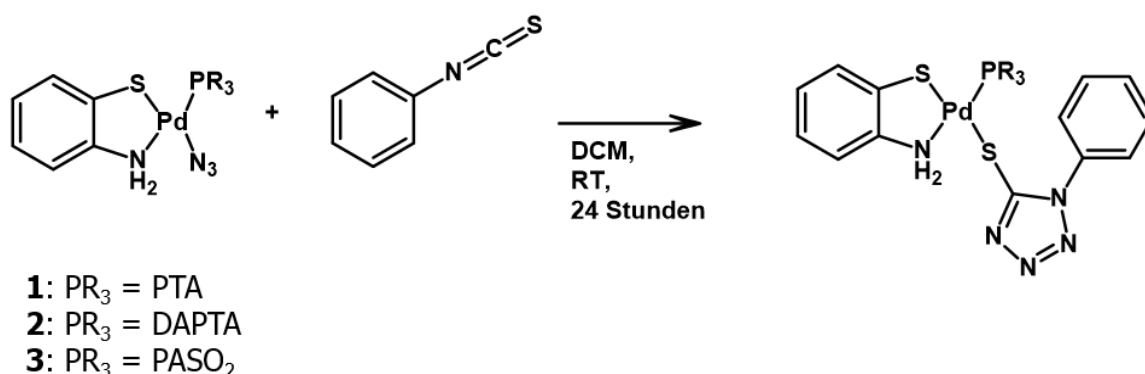


Abbildung 137: Synthese von Palladiumthiotetrazolkomplexen

Nach 24 Stunden Reaktionszeit und der anschließenden Reaktionsaufarbeitung wurde Thiotetrazol **1** in Ausbeute von 98 % erhalten. Das IR-Spektrum zeigte kein Azid-Signal. Das aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von dem Thiotetrazol **1** zeigt das Produktsignal bei -38.5 ppm (Abbildung 138 links). Im Vergleich zu den in der Fachliteratur bekannten Palladiumthiotetrazolkomplexen mit den PTA-Liganden ist das Phosphorsignal des synthetisierten Thiotetrazols **1** tieffeldverschoben.^[246] Es könnte durch den Einfluss des $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Chelatliganden auf die Elektropositivität des Palladiumatoms und der entsprechenden chemischen Verschiebung des Phosphoratoms erklärt werden.

Die Ausbeute des Thiotetrazols **2** betrug nach der Reaktionsaufarbeitung 90 %. Das IR-Spektrum bestätigte, dass das Edukt $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid-DAPTA vollständig abreagiert hat. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von der synthetisierten Verbindung zeigt das Produktsignal bei -21.2 ppm (Abbildung 138 rechts). Im Vergleich zu dem in der Fachliteratur bekannten Palladium-DAPTA-Komplex mit den Thiolatliganden ist das Phosphorsignal des synthetisierten Thiotetrazols **2** tieffeldverschoben.^[247]

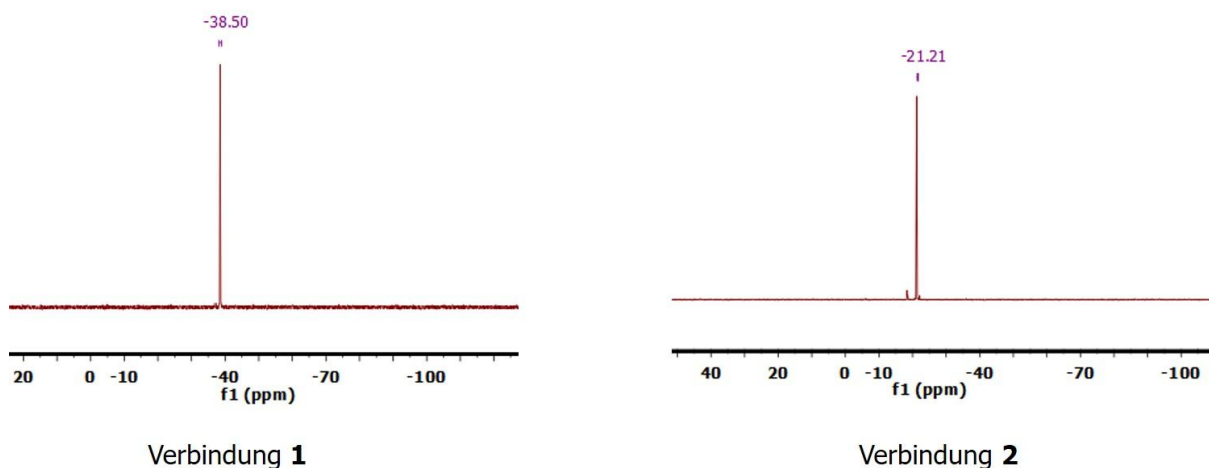


Abbildung 138: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von dem $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazolkomplex mit PTA (links) und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazolkomplex mit DAPTA (rechts) in DMSO-d_6

Die aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigten die erfolgreichen Synthesen der beiden Palladiumthiotetrazolkomplexe. Auf den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von den beiden Produkten ist u. a. das Kohlenstoffsignal bei 159.8 ppm zu erkennen. Dieses gehört zum Thiotetrazolkohlenstoff und ist mit den Thiotetrazolkohlenstoffsignalen der in der Fachliteratur bekannten Palladiumthiotetrazolkomplexe vergleichbar.^[209] Auf der Abbildung 139 ist der aromatische Bereich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von den Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid-PTA und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazol-PTA (Thiotetrazol **1**) dargestellt. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Thiotetrazol **1** zeigt u. a. die Signale von der Phenylgruppe des Thiotetrazols. Alle Signale konnten mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^{13}C -HSQC-, und ^1H - ^{13}C -HMBC-Korrelationsspektroskopie zugeordnet werden.

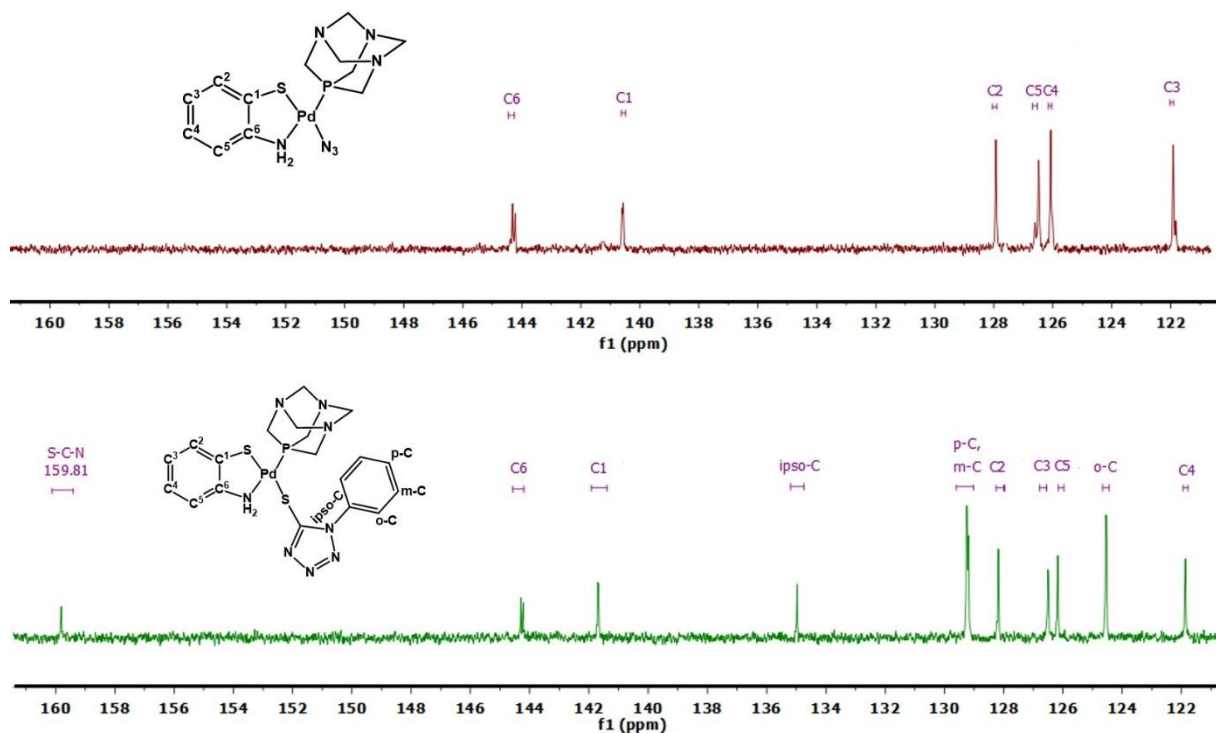


Abbildung 139: Ausschnitt aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von den Verbindungen S^N-Palladiumazid-PTA (oben) und S^N-Palladiumthiotetrazol-PTA (unten) in DMSO- d_6

Die im positiven Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren von den Thiotetrazolen **1** und **2** sind in der Abbildung 140 dargestellt. Diese bestätigen, dass die beiden Click-Produkte erfolgreich hergestellt wurden. Das ESI-Massenspektrum des Thiotetrazols **1** (Abbildung 140 oben) zeigt das Signal bei $m/z \approx 587$ mit einem definierten Isotopenmuster, was zu dem Produktkation $[\text{M}+\text{Na}]^+$ passt. Thiotetrazol **2** gibt im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum das Signal bei $m/z \approx 569$ (Abbildung 140 unten), was dem berechneten Produktkation $[\text{M}+\text{Na}]^+$ entspricht.

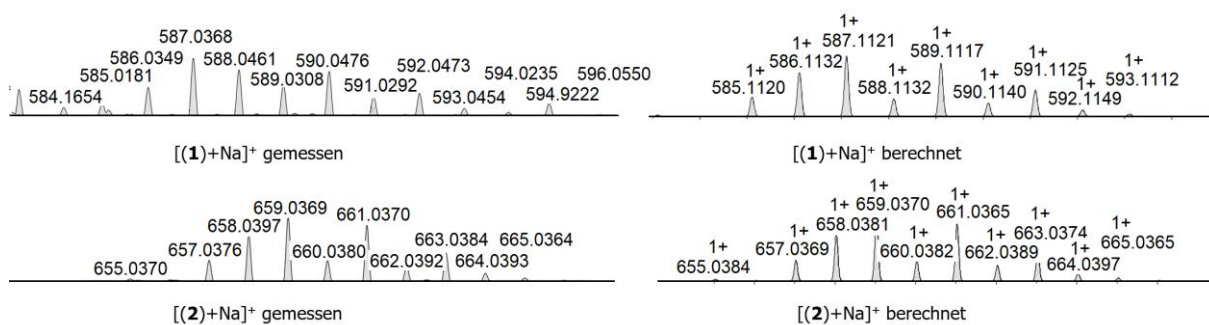


Abbildung 140: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektren der Thiotetrazolen **1** und **2**: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (rechts)

Die messbaren Einkristalle von dem Thiotetrazol **1** wurden durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösung von Thiotetrazol **1** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Thiotetrazol **1** kristallisiert in der Form von gelben Plättchen triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in der Abbildung 141 dargestellt. Das Palladiumatom wird durch die S- und N-Donoratome des S[^]N-Liganden, durch das P-Atom vom PTA und durch das S-Atom des Thiotetrazols vierfach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie des Komplexes ist quadratisch-planar mit einer kleinen Verzerrung, was der τ_4 -Parameter bestätigt. Dieser beträgt 0.09. Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von dem Thiotetrazol **1** sind in der Tabelle 20 zusammengefasst.

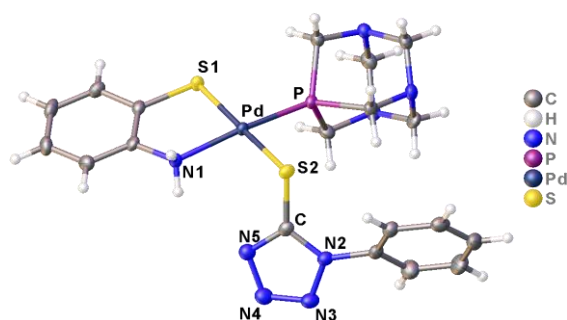


Abbildung 141: Molekülstruktur von dem Thiotetrazol **1** in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Thiotetrazol **1**.

Bindungslänge [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pd-S1	2.29(6)	C-N5	1.34(3)	S1-Pd-N1	86.66(5)	S1-Pd-S2	175.62(2)
Pd-S2	2.36(6)	C-N2	1.36(3)	S1-Pd-P	90.80(2)	N1-Pd-P	171.15(6)
Pd-P	2.22(6)	N4-N5	1.37(3)	N1-Pd-S2	92.44(6)	S2-C-Pd	102.06(8)
Pd-N1	2.10(18)	N2-N3	1.36(3)	S2-Pd-P	90.72(2)		
S2-C	1.73(2)	N3-N4	1.28(3)	<u>Summe</u>	<u>360.62(2)</u>		

Der Tabelle 20 ist zu entnehmen, dass die Bindungslänge Pd-S1 (2.29(6) Å) kürzer als Pd-S2 (2.36(6) Å) ist. Der Grund dafür ist die elektronenziehende Tetrazoleinheit, die am S2-Atom liegt. Dadurch entsteht eine längere Bindung zwischen den S2- und Pd-Atomen. Die Bindungslänge Pd-S2 in dem Thiotetrazol **1** ist mit deren in der Fachliteratur bekannten

Palladiumthiotetrazolkomplexen vergleichbar.^[246] Die Bindungslänge Pd-P in dem Thiotetrazol **1** (2.22(6) Å) ist mit denen in den in der Fachliteratur bekannten Palladium-PTA-Komplexen vergleichbar.^[248,249] Die Bindungslänge Pd-N1 (2.10(18) Å) ist erwartungsgemäß kürzer als Pd-S1 aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der S- und N-Atomen. Die Bindungslänge S2-C (1.73(2) Å) sowie die anderen Bindungslängen in der Thiotetrazoleinheit sind mit denen in der Fachliteratur bekannten Palladiumthiotetrazolkomplexen vergleichbar.^[246] Die Summe aller vier Winkel um das Palladiumatom in dem Thiotetrazol **1** beträgt 360.6°, was bestätigt, dass die Geometrie des Komplexes planar ist. Der Bindungswinkel S2-C-Pd 102.06(8)° stimmt mit dem Bindungswinkel S2-C-Pd in der Fachliteratur bekannten Palladiumthiotetrazolkomplexen überein.^[246]

Die Click-Reaktion zwischen den Verbindungen S[^]N-Palladiumazid-PASO₂ und Phenylisothiocyanat wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Nach der Reaktionsaufarbeitung und den durchgeführten analytischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Click-Produkt entstanden ist. Allerdings konnte es nicht sauber isoliert werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale, die sich nicht zuordnen ließen. Der Versuch das Rohprodukt säulenchromatographisch zu trennen, führte zum Zersetzen des Produktes.

Abbildung 142 zeigt im negativen Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektren von der Verbindung S[^]N-Palladiumthiotetrazol-PASO₂. Das Signal bei m/z ≈ 613 mit einem definierten Isotopenmuster passt genau zu dem Produktanion [M-H]⁻.

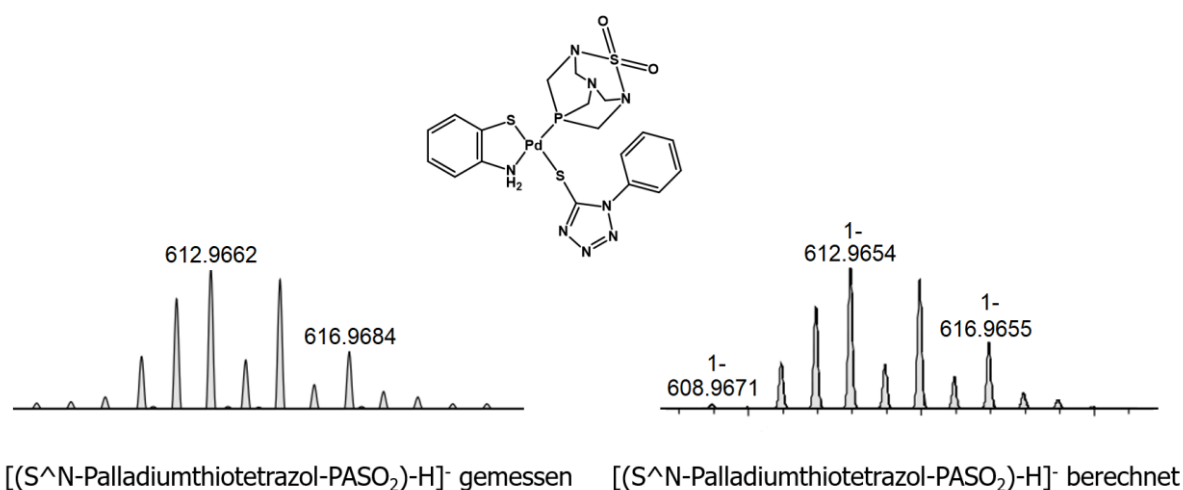


Abbildung 142: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes S[^]N-Palladiumthiotetrazol-PASO₂: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M-H]⁻ (rechts)

Es wurde versucht die Click-Reaktionen zwischen den Azidkomplexen S^N-Palladium-PTA und S^N-Palladium-DAPTA und Ethylisothiocyanat durchzuführen. Nach der Reaktionsaufarbeitung und den aufgenommenen NMR-Spektren wurde deutlich, dass die Zielprodukte nur in geringen Mengen synthetisiert werden konnten. Dabei entstanden andere nichtdefinierbare Nebenprodukte, die sich nicht abtrennen ließen. In den beiden Fällen ist ein schwaches Signal vom Tetrazolkohlenstoff auf den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zu erkennen, jedoch konnten andere Signale nicht zugeordnet werden.

Dem ist zu entnehmen, dass die Click-Reaktionen zwischen den S^N-Palladiumazidkomplexen und dem Phenylisothiocyanat besser ablaufen, als die Click-Reaktionen mit dem Ethylisothiocyanat. Der mögliche Grund dafür könnte der Einfluss der Phenyl- und Ethylsubstituenten sein. Das Kohlenstoffatom im Phenylisothiocyanatmolekül wird durch die elektronenziehende Phenylgruppe elektrophiler, was seinerseits die [2+3] Cycloaddition erleichtern konnte.

Der Azidkomplex S^N-Palladium-PPh₃ wurde zunächst mit Phenylisothiocyanat zu Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach der Reaktionsaufarbeitung wurden die NMR-Spektren vom entstandenen Produkt aufgenommen. Es wurde deutlich, dass zwei Produkte entstanden sind. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum zeigt das Signal vom Hauptprodukt bei 32.4 ppm (Abbildung 143). Das Signal bei 31.8 ppm gehört zum zweiten Reaktionsprodukt, das während der Reaktion in kleinerer Menge synthetisiert wurde. Außerdem sind mehrere Signale von Verunreinigungen zu beobachten.

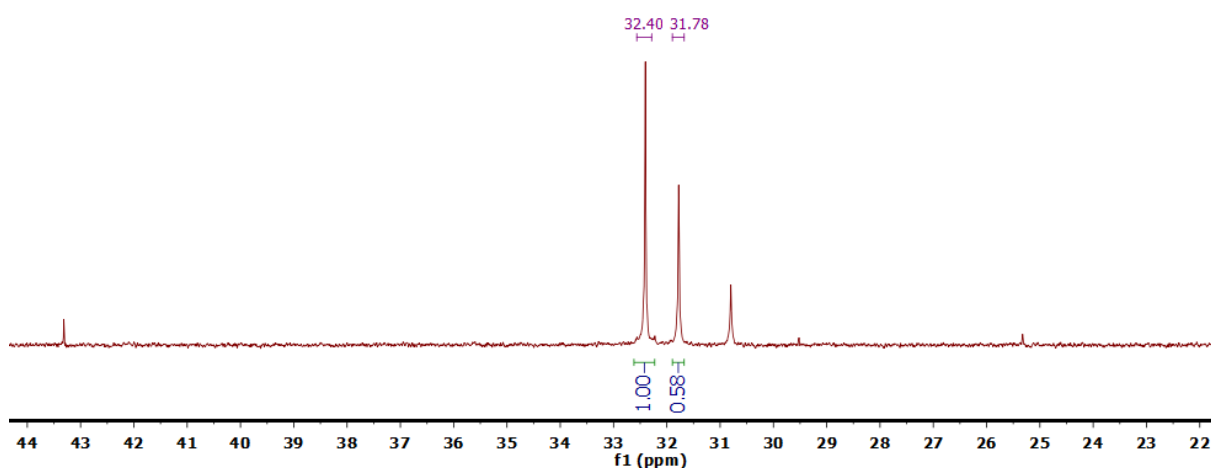


Abbildung 143: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen S^N-Palladiumazid-PPh₃ und PhNCS in CDCl₃

Um das Hauptprodukt abzutrennen wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. In 24 Stunden entstanden gelbe Kristalle, die zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung geeignet waren. Laut den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie wurde als erste Produkt ein Palladium-Triphenylphosphankomplex mit dem dreizähligen S^NS-Ligandensystem erhalten. Die gelben Kristalle wurden isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Das aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt, dass das Signal bei 32.2 ppm zum S^NS-Palladium-PPh₃-Komplex gehört (Abbildung 144).

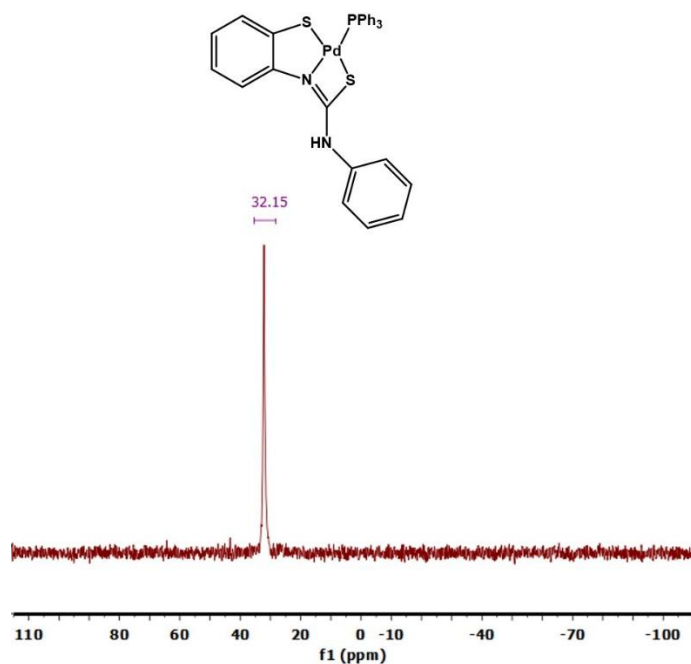


Abbildung 144: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum vom S^NS-Palladium-Ph-PPh₃-Komplex in CDCl₃

Das zweite Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Dennoch konnte angenommen werden, dass ein Palladiumthiotetrazolkomplex als das zweite Produkt entstand. Dafür spricht das ¹³C{¹H}-Spektrum vom Rohprodukt, wobei ein zum Tetrazolkohlenstoff gehöriges Signal bei 160.1 ppm erkennbar ist (Abbildung 145 oben). Außerdem ist auf dem ¹H-NMR-Spektrum ein Dublettsignal von der NH₂-Gruppe des Palladiumthiotetrazolkomplexes bei 6.46 ppm zu entdecken (Abbildung 145 unten).

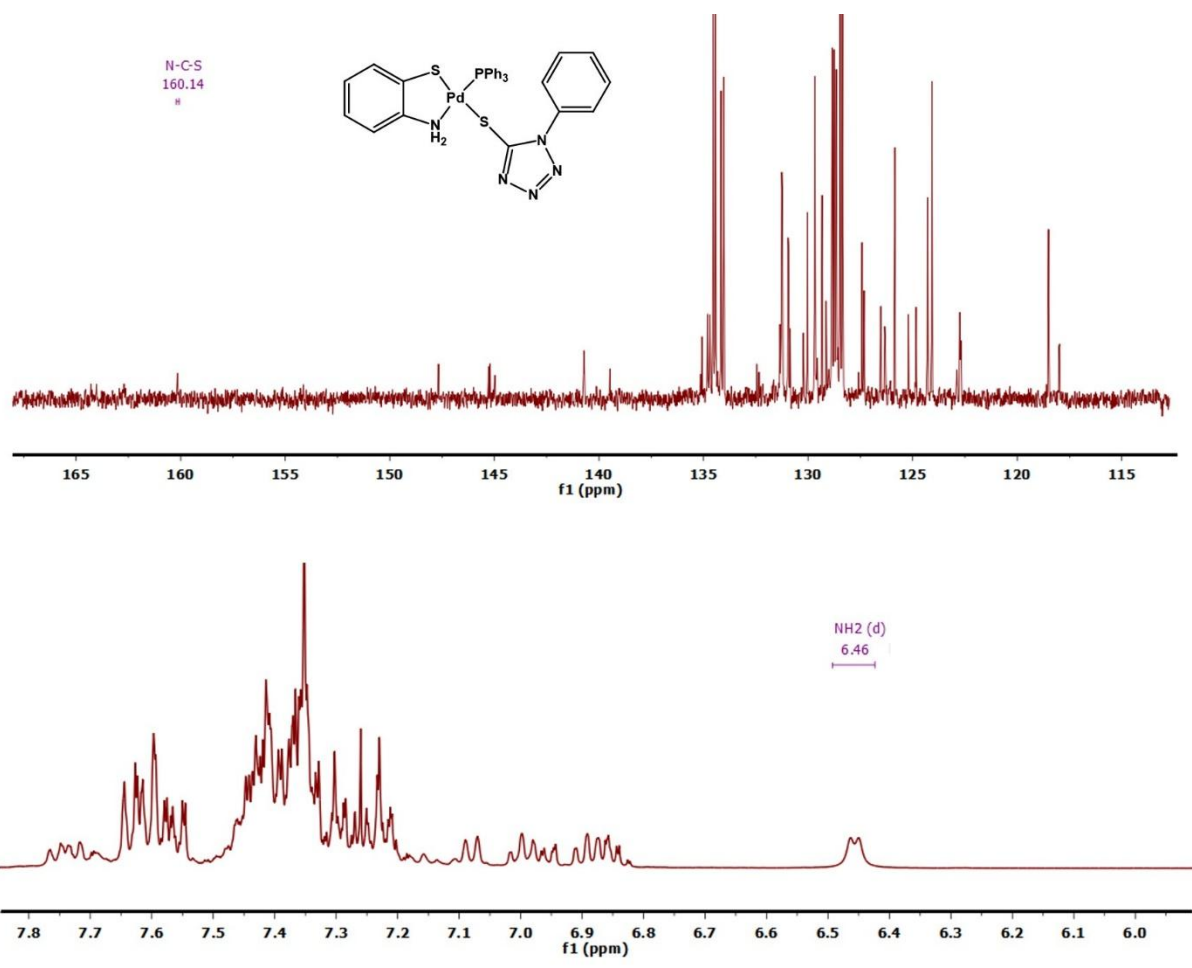


Abbildung 145: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen S^{^N}-Palladiumazid-PPh₃ und PhNCS in CDCl₃

Das verdeutlicht, dass während der Reaktion zwischen den Verbindungen S^{^N}-Palladiumazid-PPh₃ und Phenylisothiocyanat zwei Produkte entstehen. Der Azidkomplex S^{^N}-Palladium-PPh₃ besitzt außer der Azidgruppe eine nukleophile NH₂-Gruppe. Die ermittelte Kristallstruktur der Verbindung S^{^N}-Palladiumazid-PPh₃ (Abbildung 136, Tabelle 19) ließ vermuten, dass dieses Palladiumazidkomplex schlechter Click-Reaktionen eingehen kann. Im Vergleich dazu verläuft die nukleophile Addition der NH₂-Gruppe am Kohlenstoffatom des Phenylisothiocyanates einfacher. Infolgedessen wird als das Hauptprodukt der S^{^N}-S-Palladium-PPh₃-Komplex erhalten und das Palladiumthiotetrazolkomplex entsteht nur in einer geringen Menge. Abbildung 146 stellt das Syntheschema der beiden Produkte dar.

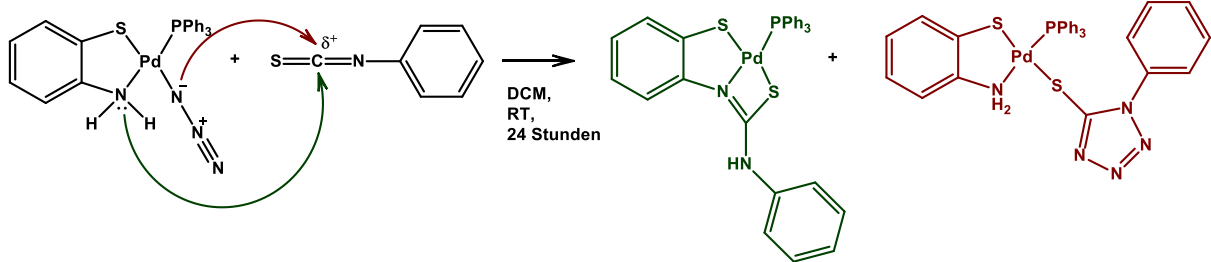


Abbildung 146: Synthese der Komplexe S[^]N[^]S-Ph-Palladium-PPh₃ und S[^]N[^]S-Palladiumthiotetrazol-Ph-PPh₃

Abbildung 147 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes S[^]N[^]S-Palladium-PPh₃. Die messbaren Einkristalle wurden in der Form von gelben Nadelchen erhalten. Die Verbindung S[^]N[^]S-Palladium-PPh₃ kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Palladiumatom wird sowohl durch die Donoratome des S[^]N[^]S-Liganden S1, N und S2 als auch durch das Phosphoratom von PPh₃ koordiniert. Die Koordination des S[^]N[^]S-Liganden führt zur Bildung von einem fünfgliedrigen (PdS²C³N²) und einem viergliedrigen (PdS¹C¹N) Chelatringen um das Palladiumatom. Diese sind, innerhalb des experimentellen Fehlers, im Kristall beide planar. Die Koordinationsgeometrie des Komplexes ist verzerrt quadratisch-planar, der berechnete τ_4 -Parameter beträgt 0.2. Die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von der Verbindung S[^]N[^]S-Palladium-Ph-PPh₃ sind wie folgt in der Tabelle 21 zusammengefasst.

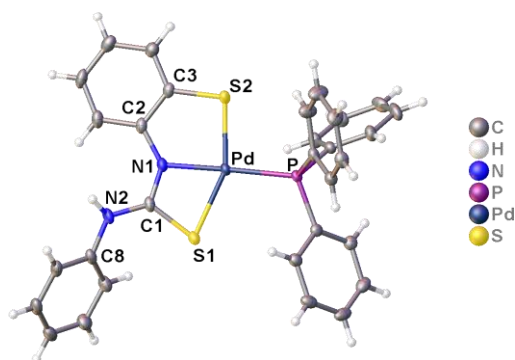


Abbildung 147: Molekülstruktur von der Verbindung S[^]N[^]S-Palladium-Ph-PPh₃ in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom Komplex S[^]N[^]S-Palladium-Ph-PPh₃

Bindungslänge [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pd-S1	2.39(2)	N-C2	1.40(3)	S1-Pd-N	69.46(5)	S1-Pd-S2	154.41(2)
Pd-S2	2.28(3)	N-C1	1.31(3)	S1-Pd-P	109.15(2)	N-Pd-P	177.13(5)
Pd-P	2.27(2)	C1-S1	1.75(2)	N-Pd-S2	85.06(1)		
Pd-N	1.99(2)	C1-N2	1.36(2)	S2-Pd-P	96.41(2)		
S2-C3	1.78(2)	N2-C8	1.46(3)	<u>Summe</u>	<u>360.08(2)</u>		

Der Tabelle 21 ist zu entnehmen, dass die Summe aller vier Winkel um das Palladiumatom fast genau 360° beträgt. Dadurch wird eine perfekt planare Geometrie des Komplexes bestätigt. Die Verzerrung der quadratischen Geometrie resultiert sich aus den unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den Donor-Atomen des Liganden und dem Palladiumatom: die Bindungslängen Pd-S1 (2.39(2) Å), Pd-S2 (2.28(3) Å) Pd-P (2.27(2) Å) und Pd-N (1.99(2) Å) unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Bindungslänge N-C1 beträgt 1.31(3) Å, was einer C=N Doppelbindung in einem Metallkomplex entspricht.^[250] Die Bindungslänge S1-C1 (1.75(2) Å) ist kürzer als S2-C3 (1.78(2) Å). Das zeigt daran, dass das C1 Atom ein stärkerer Elektronenakzeptor als C3 Atom ist. Dadurch wird die Pd-S1 Bindung länger als Pd-S2.

Die Reaktion zwischen den Verbindungen S[^]N-Palladiumazid-PPh₃ und Ethylisothiocyanat (Abbildung 148) brachte als Hauptprodukte zwei Verbindungen, den Komplex S[^]N[^]S-Palladium-PPh₃ und den S[^]N-Palladiumthiotetrazol-PPh₃-Komplex. Diese konnten mit Hilfe von der NMR-Spektroskopie und der hochaufgelösten ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden.

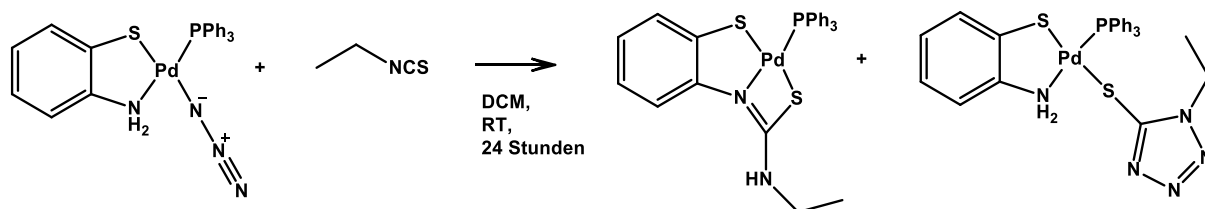


Abbildung 148: Synthese der Komplexe S[^]N[^]S-Et-Palladium-PPh₃ und S[^]N-Palladiumthiotetrazol-Et-PPh₃

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Rohprodukt (Abbildung 149) zeigt die Signale bei 32.9 ppm und bei 31.8 ppm. Diese gehören zu den Produkten, die in Verhältnis ca. 1:1 entstanden. Außerdem ist das Rohprodukt mit dem oxidierten Triphenylphosphan verunreinigt.

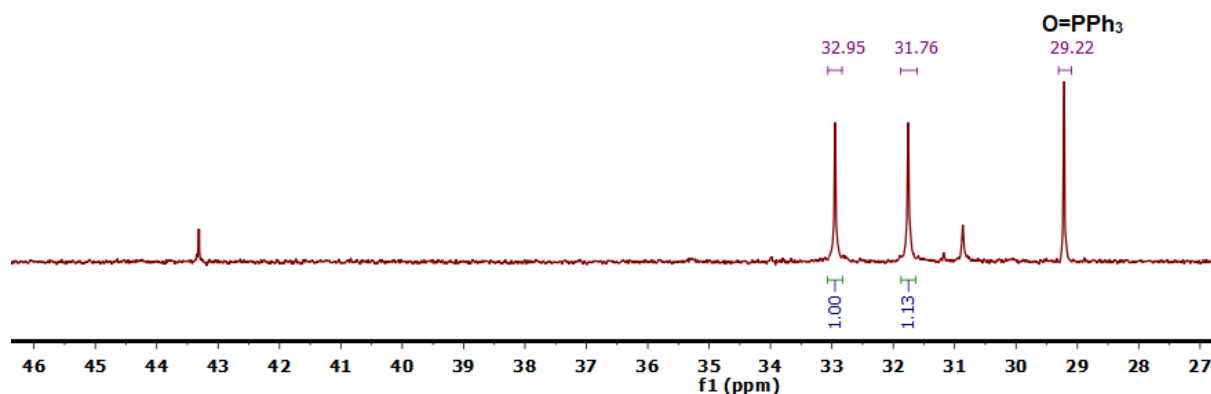


Abbildung 149: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen S[^]N-Palladiumazid-PPh₃ und EtNCS in CDCl₃

Das ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt (Abbildung 150) zeigt u. a. ein Dublettsignal bei 6.47 ppm mit der Kopplungskonstante $^3J_{\text{H-P}} = 5.2$ Hz. Dieses gehört zu der NH₂-Gruppe des S[^]N-Palladiumthiotetrazolkomplexes. Außerdem wird noch ein Triplettsignal bei 6.02 ppm beobachtet. Dieses konnte als das Signal von der NH-Gruppe des S[^]N[^]S-Palladium-Et-PPh₃-Komplexes zugeordnet werden.

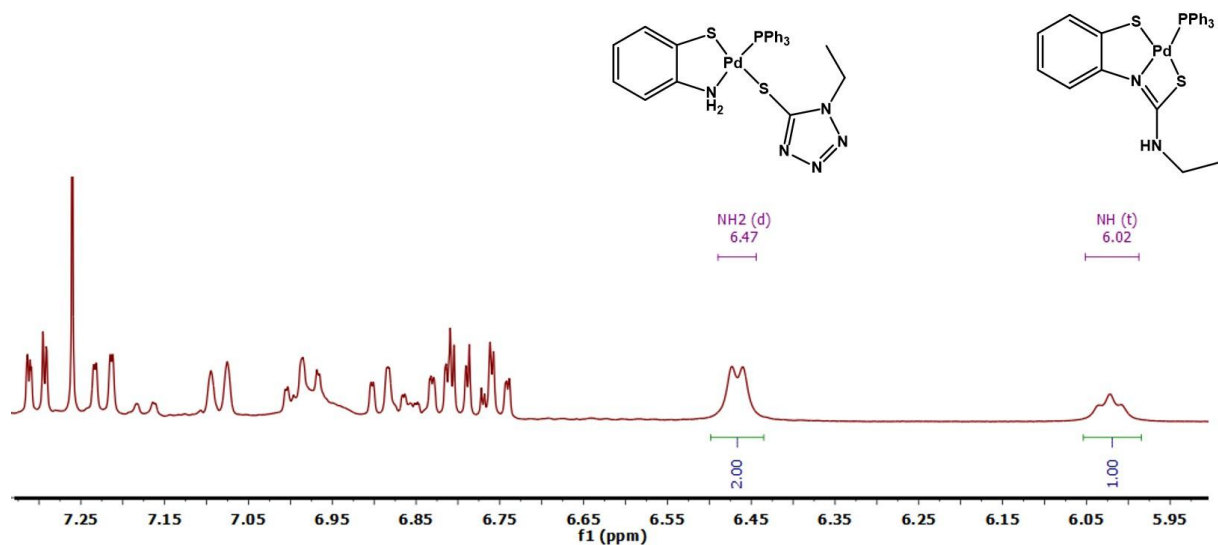


Abbildung 150: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen S^{N} -Palladiumazid- PPh_3 und EtNCS in CDCl_3

Das im positiven Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum vom Rohprodukt bestätigte, dass der Palladiumthiotetrazolkomplex entstanden ist (Abbildung 151). Das Signal bei $m/z \approx 622$ mit einem definierten Isotopenmuster passt genau zu dem Produktkation $[\text{M}+\text{H}]^+$. Allerdings konnte diese Verbindung für die weiteren Untersuchungen nicht isoliert werden.

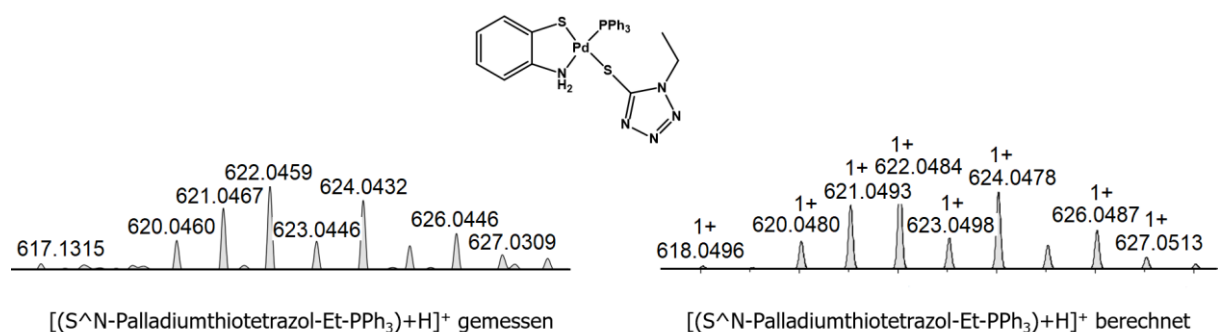


Abbildung 151: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes S^{N} -Palladiumthiotetrazol-Et- PPh_3 : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{H}]^+$ (rechts)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Dadurch konnte Verbindung S^{N} -Palladiumthiotetrazol-Et- PPh_3 sauber gewonnen werden. Es wurde deutlich, dass das Signal bei 31.8 ppm auf dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zum Komplex S^{N} -Palladiumthiotetrazol-Et- PPh_3 gehört (Abbildung 152).

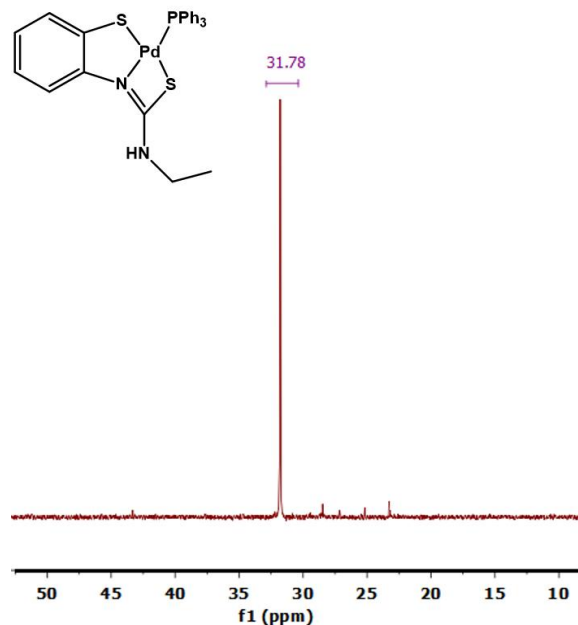


Abbildung 152: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 -Komplex in CDCl_3

Das im negativen Modus aufgenommene hochaufgelöste ESI-Massenspektrum zeigt das Produktsignal bei $m/z \approx 577$ (Abbildung 153). Dieses entspricht genau dem Fragment $[(\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}\text{-Palladium-Et-}\text{PPh}_3)\text{-H}]^-$, was mit dem berechneten Massenspektrum übereinstimmt.

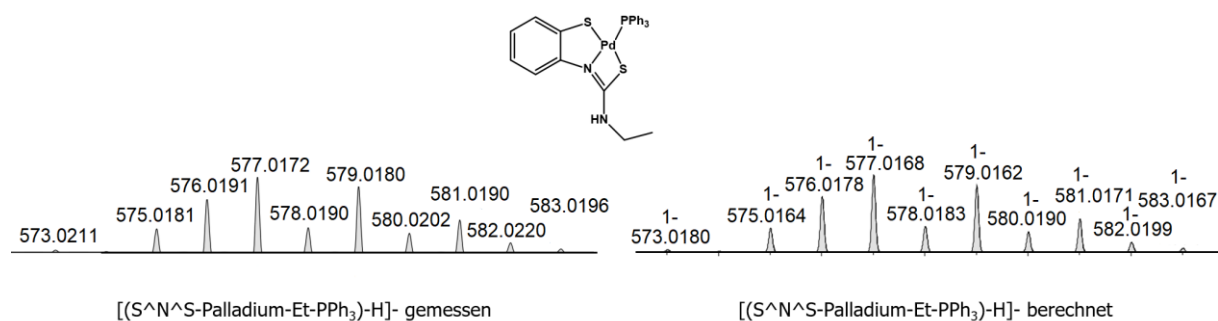


Abbildung 153: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M-H}]^-$ (rechts)

Zudem ist es gelungen, von dem Komplex $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 durch langsame Diffusion *n*-Hexans in die Lösung von $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur Einkristalle zu erhalten. Diese konnten mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 kristallisiert in Form von gelben Plättchen monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des

Komplexes ist in der Abbildung 154 dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass das Palladiumatom durch die S1-, N- und S2-Donoratome des S^NS-Liganden sowie durch das P-Atom des Triphenylphosphans koordiniert ist. Der τ_4 -Parameter beträgt 0.18, was für eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie des Komplexes spricht. Tabelle 22 fasst die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel von der Verbindung S^NS-Palladium-Et-PPh₃ zusammen.

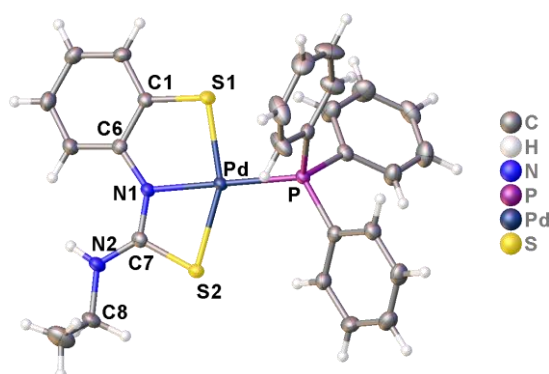


Abbildung 154: Molekülstruktur von der Verbindung S^NS-Palladium-Et-PPh₃ in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃

Bindungslänge [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pd-S1	2.28(6)	N-C7	1.32(3)	S1-Pd-N	85.50(5)	S1-Pd-S2	155.01(2)
Pd-S2	2.37(5)	N-C6	1.40(3)	S1-Pd-P	94.65(2)	N-Pd-P	179.84(6)
Pd-P	2.27(6)	C1-S1	1.77(2)	N-Pd-S2	69.55(5)		
Pd-N	2.01(2)	C7-N2	1.32(3)	S2-Pd-P	110.29(2)		
S2-C7	1.77(2)	N2-C8	1.46(3)	<u>Summe</u>	<u>359.99(2)</u>		

Wie der Tabelle 22 zu entnehmen ist, beträgt die Summe aller vier Winkel um das Palladiumatom im Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃ fast genau 360°. Das bestätigt eine planare Geometrie des Komplexes. Die Verzerrung der quadratischen Geometrie ist wie im Fall des S^NS-Palladium-Ph-PPh₃-Komplexes durch die unterschiedlichen Bindungslängen um das Palladiumatom verursacht. Wenn die Kristallstruktur der Verbindung S^NS-Palladium-Et-PPh₃ mit deren von S^NS-Palladium-Et-PPh₃ verglichen wird, kann der

Einfluss der am N2-Atom liegenden Phenyl- und Ethylgruppen auf die Bindungslängen N1-C7, S2-C7 und Pd-S2 verfolgt werden. Die Bindungslängen N1-C7 (1.32(3) Å) und S2-C7 (1.77(2) Å) in der Verbindung S^NS-Palladium-Et-PPh₃ sind länger im Vergleich zu den entsprechenden Bindungslängen N1-C1 (1.31(3) Å) und S1-C1 (1.75(2) Å) in der Verbindung S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ (Abbildung 147, Tabelle 21). Das kann dadurch erklärt werden, dass die am N2-Atom liegende Phenylgruppe ein Elektronenakzeptor ist. Deswegen fällt die Bindungslänge N2-C8 im Komplex S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ (1.41(3) Å) kürzer als im Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃ (1.46(3) Å) aus. Die Bindungslänge N2-C1 im Komplex S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ (1.36(2) Å) ist länger als die Bindungslänge N2-C7 im Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃ (1.33(3) Å), da die Elektronendichte vom N2-Atom zum Phenylring gezogen wird. Dadurch wird das C1-Atom im Komplex S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ ein stärkerer Elektronenakzeptor als das C7-Atom im Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃, was die Bindungslängen N1-C1 und C1-S1 beeinflusst. Im Komplex S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ zeigt sich die Bindungslänge Pd-S2 (2.39(6) Å) größer als die entsprechende Bindungslänge Pd-S1 im Komplex S^NS-Palladium-Et-PPh₃ (2.37(5) Å). Diese wird ebenso durch die stärkere Elektronenakzeptoreigenschaften des C7-Atoms im Komplex S^NS-Palladium-Ph-PPh₃ verursacht.

2.3.3 Synthese der S^N-Palladium-Aminothiophenolat-Komplexe mit Phosphanliganden.

Das S^N-Palladium-Bischelatkomplex wurde mit PPh₃ und PTA, zur Reaktion gebracht (Abbildung 155). Die beiden Reaktionen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionen wurden das Produkt S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Ausbeute vom Produkt S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃ betrug 94 %.

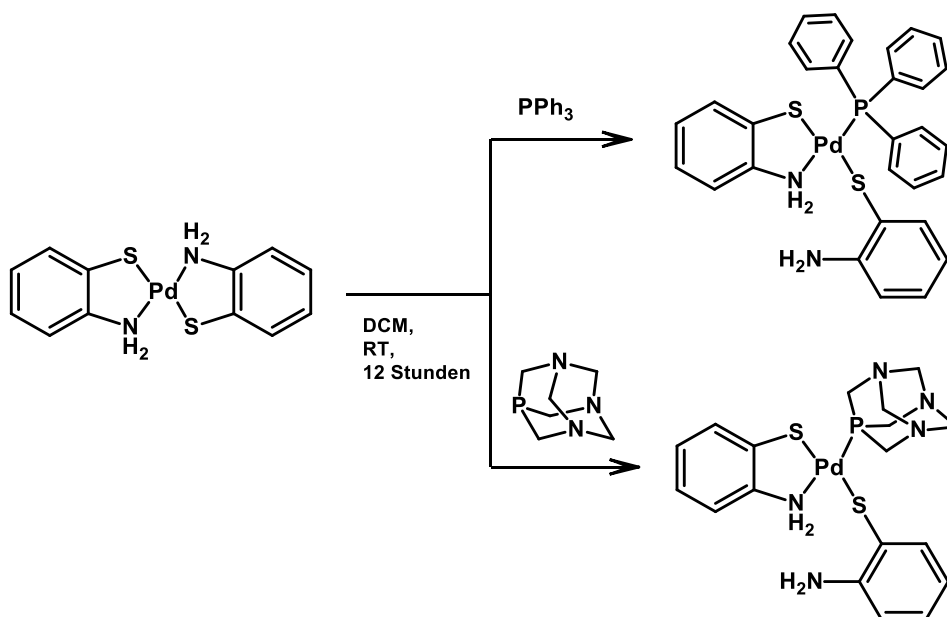


Abbildung 155: Synthese der Verbindungen S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃ und S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA

Das in DMSO- d_6 aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von dem Produkt S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃ zeigt, dass das Triphenylphosphan nahezu vollständig umgesetzt wurde (Abbildung 156 links). Der Anteil vom freien PPh₃ liegt unter 6 %. Das Produktsignal liegt bei 33.6 ppm, was im Vergleich mit dem freien Triphenylphosphan wesentlich hochfeldverschoben ist. Somit ist die chemische Verschiebung der Verbindung S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃ mit deren von den anderen hergestellten S^N-Palladium-PPh₃-Komplexen, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisiert wurden, vergleichbar (s. Abbildung 149). Abbildung 156 rechts zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA. Es ist deutlich zu erkennen, dass während der Reaktion PTA vollständig umgesetzt wurde. Das Produktsignal liegt bei -42.1 ppm, was im Vergleich mit dem synthetisierten S^N-Palladiumthiotetrazolkomplex mit PTA (Thiotetrazol **1**, s. Abbildung 138) etwas hochfeldverschoben ist (-38.5 ppm bei Thiotetrazol **1**).

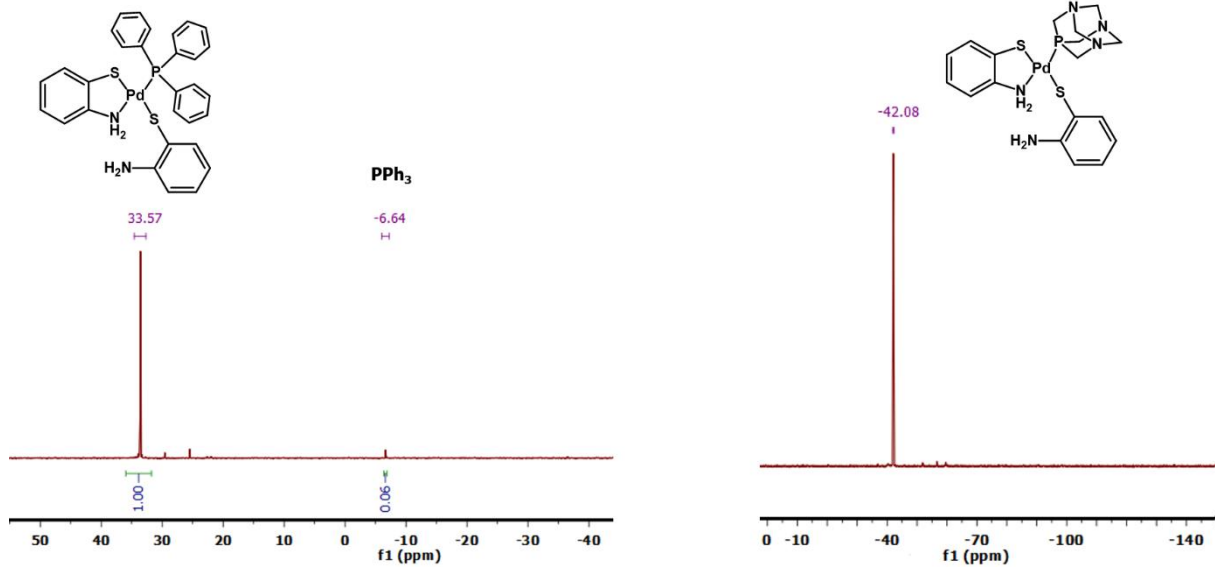


Abbildung 156: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von den Verbindungen S^{N} -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 in DMSO-d_6 (links), und S^{N} -Palladium-Aminothiophenolat-PTA in DMSO-d_6 (rechts)

Die erfolgreiche Synthese des Produktes S^{N} -Palladium-Aminothiophenolat-PTA konnte mit Hilfe ^1H -NMR-Spektroskopie gut nachverfolgt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des S^{N} -Palladium-Bischelatkomplexes zeigt, dass die Signale der beiden am Palladiumatom gebundenen NH_2 -Gruppen sich im aromatischen Bereich befinden (6.63 ppm und 6.43 ppm). Im Vergleich dazu verschiebt sich das Signal der freien NH_2 -Gruppe nach der Reaktion in den aliphatischen Bereich (5.24 ppm) und ist mit dem Signal der freien NH_2 -Gruppe der 2-Aminothiophenylhaltigen Verbindungen vergleichbar.^[251,252]

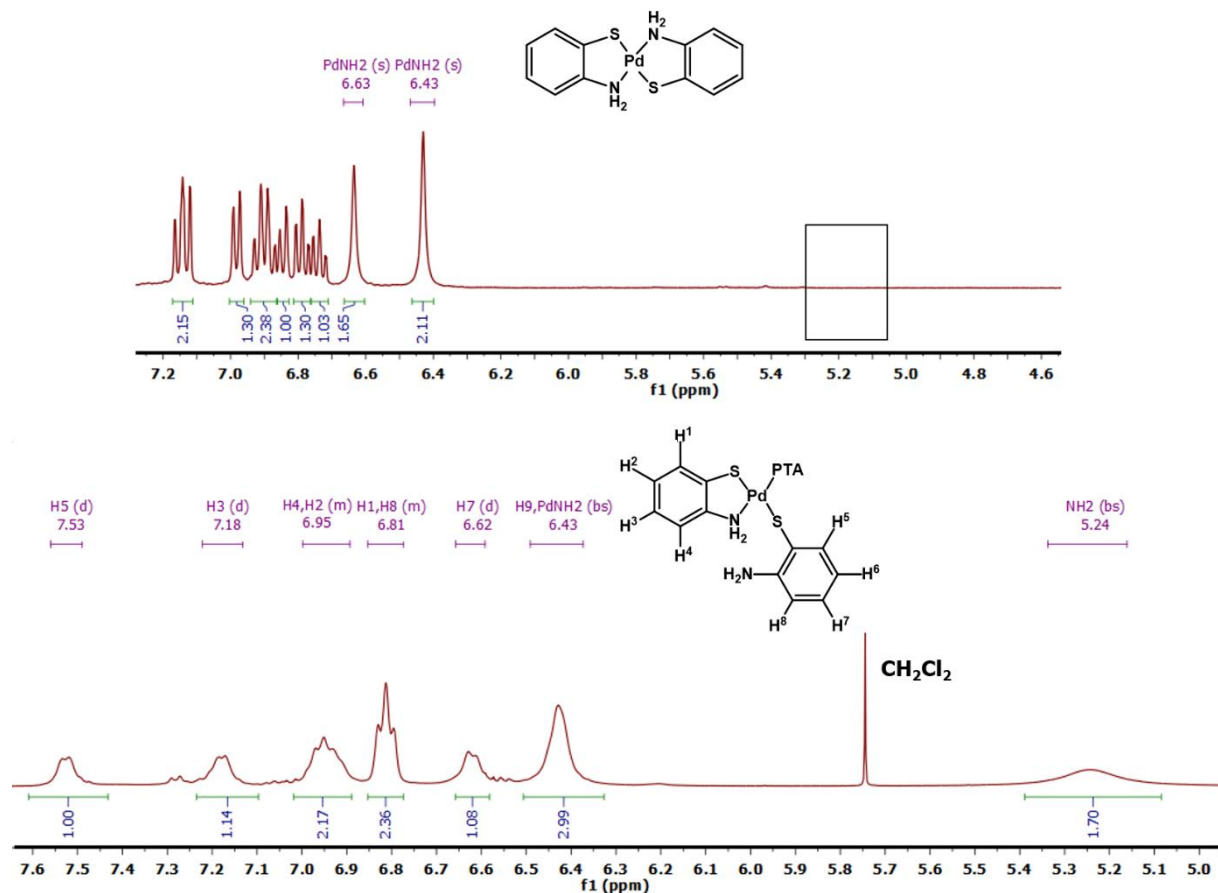


Abbildung 157: Ausschnitt aus dem relevanten Bereich von $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Bischelatkomplex (oben) und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat-PTA in DMSO-d_6 (unten)

Abbildung 158 zeigt die im negativen Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat-PTA. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 (oben links) zeigt das Signal bei $m/z \approx 615$ mit einem definierten Isotopenmuster, was zu dem Produktanion $[\text{M-H}]^-$ (ober rechts) passt. Der Komplex mit PTA gibt im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum das Signal bei $m/z \approx 510$ (unten links), was dem Fragment $[(\text{S}^{\wedge}\text{N-Aminothiophenolat-PTA})-\text{H}]^-$ (unten rechts) entspricht.

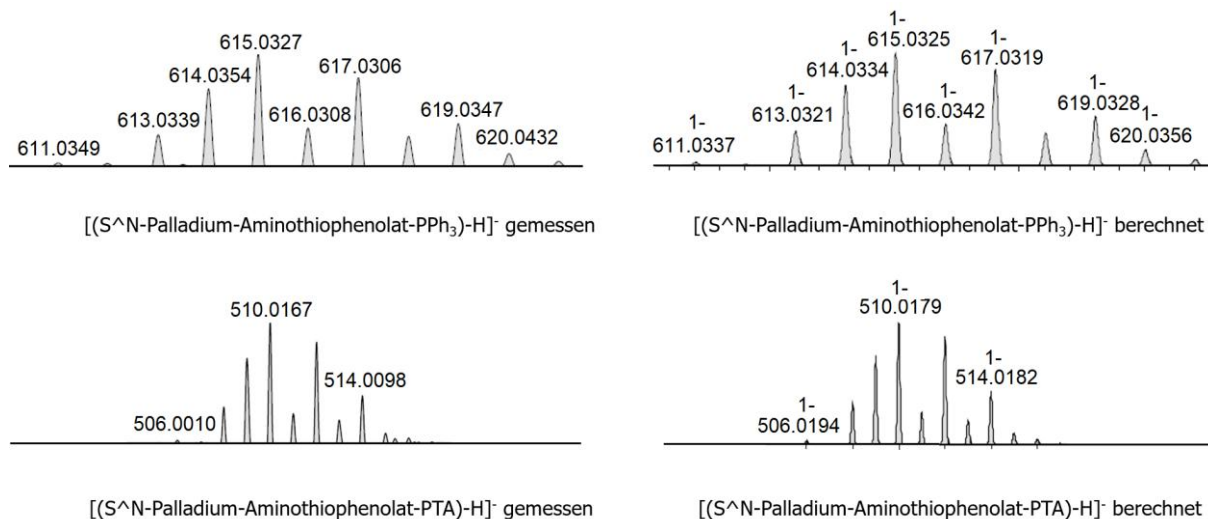


Abbildung 158: Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektren der Verbindungen S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 (oben) und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA (unten): gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[M-H]^-$ (rechts)

Messbare Einkristalle der Komplexe S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA wurden durch die langsame Diffusion n -Hexans in die Lösungen von S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten.

Verbindung S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 kristallisiert als rosafarbige Nadelchen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in der Abbildung 159 links dargestellt. Verbindung S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA kristallisiert als gelbe Nadelchen orthorombisch in der Raumgruppe $Fha2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 159 rechts zeigt die Molekülstruktur des Komplexes. Das Palladiumatom wird in beiden Komplexen durch die S- und N-Donoratome des S^N -Liganden, durch das P-Atom eines Phosphanes (PPh_3 bzw. PTA) und durch das S-Atom des Aminothiophenolates vierfach koordiniert. Der τ_4 -Parameter beträgt 0.04 bei dem Komplex S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und 0.07 bei dem Komplex S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA, was wiederum für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der beiden Komplexe spricht.

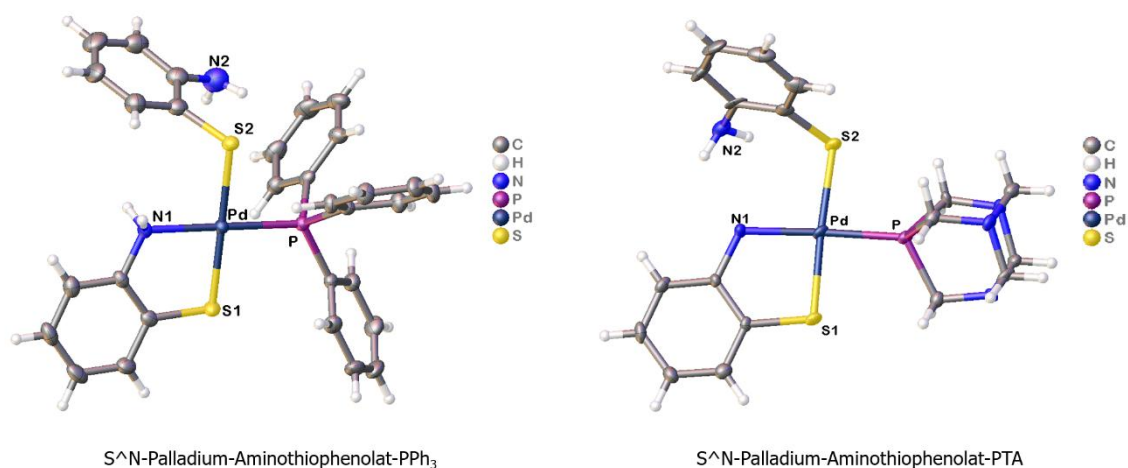


Abbildung 159: Molekülstruktur der Verbindungen S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 (links) und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Komplexen S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA

Bindungslänge [Å]	Komplex mit PPh_3	Komplex mit PTA
Pd-S1	2.28(7)	2.30(3)
Pd-S2	2.36(7)	2.34(3)
Pd-P	2.24(8)	2.22(3)
Pd-N1	2.11(2)	2.10(8)
Bindungswinkel [°]		
N1-Pd-S1	86.10(7)	86.00(2)
N1-Pd-S2	92.46(7)	97.40(2)
S1-Pd-P	92.98(3)	90.86(10)
P-Pd-S2	88.55(3)	85.95(10)
<u>Summe</u>	<u>360.07(7)</u>	<u>360.21(10)</u>
N1-Pd-P	177.93(7)	173.60(3)
S1-Pd-S2	176.63(3)	176.26(10)

Tabelle 23 fasst die ausgewählten interatomaren Abstände und Bindungswinkel der Komplexe S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA zusammen. Dem ist zu entnehmen, dass die Summe aller vier Winkel um das Palladiumatom in den beiden Komplexen fast genau 360° beträgt, was die planare Geometrie der

Verbindungen S^N -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und S^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA bestätigt. Die relevanten Bindungslänge und Bindungswinkel von den synthetisierten Verbindungen sind miteinander vergleichbar.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden insgesamt vierzehn neue Palladiumkomplexe mit den verschiedenen Phosphanliganden (PPh₃, PTA, DAPTA, PASO₂) synthetisiert, isoliert und charakterisiert.

Aus dem dimeren S[^]N-Palladiumkomplex wurden vier S[^]N-Palladiumchloridkomplexe mit PPh₃-, PTA-, DAPTA- und PASO₂-Liganden hergestellt, die für die Synthese von Palladiumazidkomplexen weiterverwendet wurden (Abbildung 160).

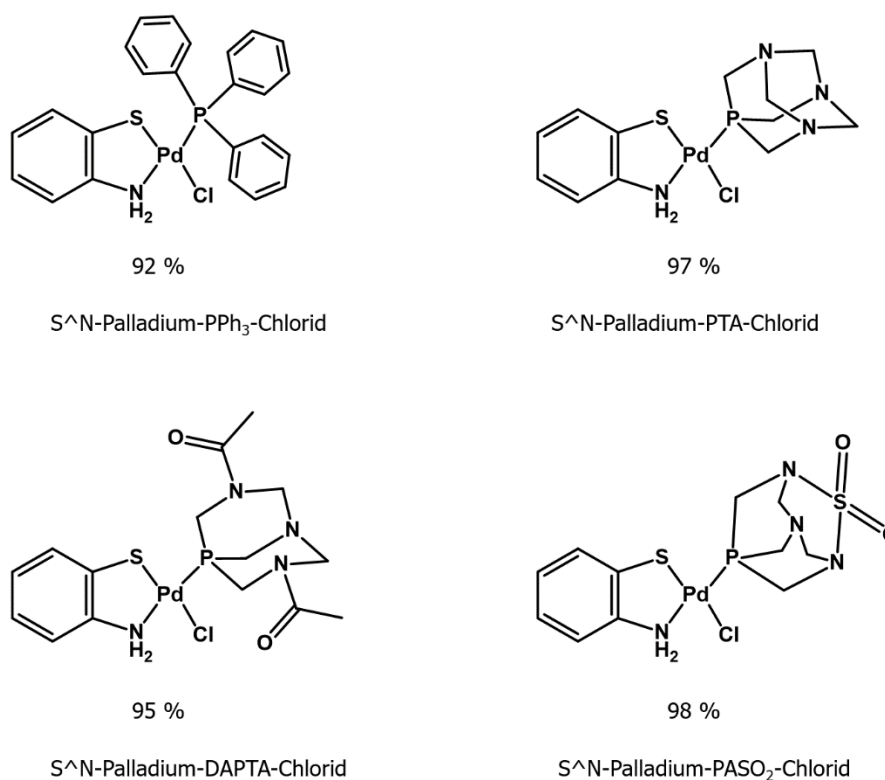
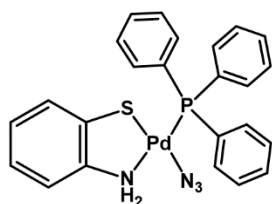


Abbildung 160: Synthetisierte S[^]N-Palladium-Chloridkomplexe mit den Phosphanliganden PPh₃, PTA, DAPTA und PASO₂

Alle vier S[^]N-Palladiumchloridkomplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Außerdem konnte die Struktur der Verbindung S[^]N-Palladiumchlorid-PPh₃ mittels Röntgenkristallographie bestätigt werden.

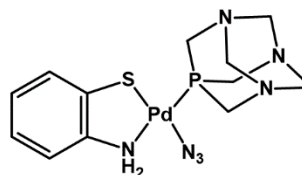
Die erfolgreiche Synthese aller vier S[^]N-Palladiumazidkomplexe (Abbildung 161) wurde zunächst mittels IR-Spektroskopie bestätigt. Bei allen vier Verbindungen war im IR-Spektrum eine intensive Bande bei etwa 2000 Wellenzahlen für die Azid-Valenzschwingung erkennbar. Die Struktur der S[^]N-Palladiumazidkomplexen wurde mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie bestätigt, außerdem konnte die

Kristallstruktur der Verbindungen $S^{\wedge}N$ -Palladiumazid- PPh_3 und $S^{\wedge}N$ -Palladiumazid- $PASO_2$ ermittelt werden.



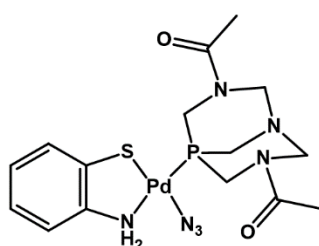
89 %

$S^{\wedge}N$ -Palladium- PPh_3 -Azid



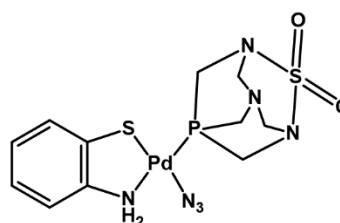
92 %

$S^{\wedge}N$ -Palladium-PTA-Azid



90 %

$S^{\wedge}N$ -Palladium-DAPTA-Azid



76 %

$S^{\wedge}N$ -Palladium- $PASO_2$ -Azid

Abbildung 161: Synthetisierte $S^{\wedge}N$ -Palladium-Azidkomplexe mit den Phosphanliganden PPh_3 , PTA, DAPTA und $PASO_2$

Die synthetisierte $S^{\wedge}N$ -Palladiumazidkomplexe wurden zusammen mit Phenylisothiocyanat als Edukte für die Synthese von $S^{\wedge}N$ -Palladium-Thiotetrazolkomplexen verwendet. Dabei konnten zwei Produkte der [2+3] Cycloadditionsreaktion isoliert erhalten werden: $S^{\wedge}N$ -Palladiumthiotetrazolkomplex mit PTA und $S^{\wedge}N$ -Palladiumthiotetrazolkomplex mit DAPTA (Abbildung 162).

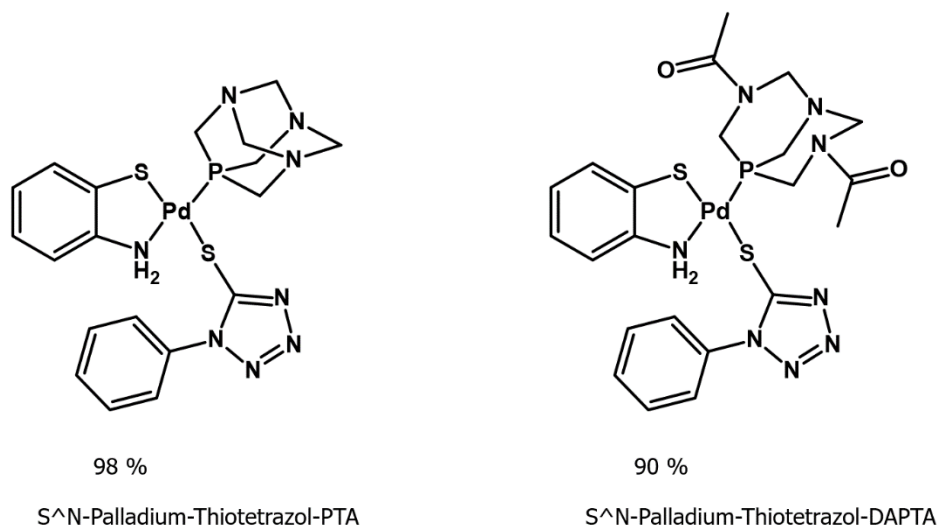
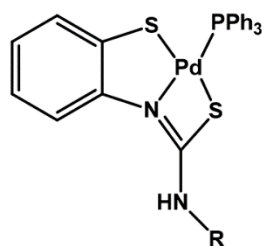


Abbildung 162: Synthetisierte Komplexe S^N-Palladiumthiotetrazol-PTA (links) und S^N-Palladiumthiotetrazol-DAPTA (rechts)

Der erfolgreiche Ablauf der Reaktionen wurde zunächst durch die abwesende N₃-Valenzschwingung bei etwa 2000 cm⁻¹ im IR-Spektrum bestätigt. Die beiden Produkte der [2+3] Cycloadditionsreaktionen wurden mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Struktur der Verbindung S^N-Palladiumthiotetrazol-PTA wurde ebenso mittels Röntgenkristallographie bestätigt.

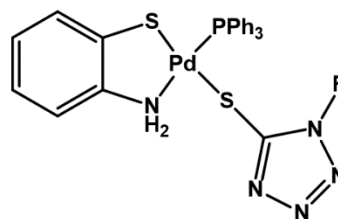
Der Ablauf der Click-Reaktion zwischen S^N-Palladiumazid-PASO₂ und Phenylisothiocyanat wurde durch das aufgenommene IR-Spektrum nachgewiesen. Allerdings konnte das Produkt S^N-Palladiumthiotetrazol-PASO₂ nicht sauber isoliert werden. Das Entstehen der Verbindung S^N-Palladiumthiotetrazol-PASO₂ konnte mittels ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden (s. Abbildung 142).

Die Reaktion zwischen S^N-Palladiumazid-PPh₃ und Phenyl- bzw. Ethylisothiocyanat fuhr zur Bildung von zwei Produkten: S^NS-Palladium-PPh₃- und S^N-Palladiumthiotetrazol-PPh₃-Komplex (Abbildung 163).



R = Et oder Ph

S^NS-Palladium-PPh₃-Komplex



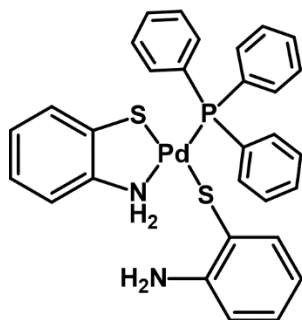
S^N-Palladiumthiotetrazol-PPh₃-Komplex

Abbildung 163: Synthetisierte Komplexe S^NS-Palladium-PPh₃ und S^N-Palladiumthiotetrazol-PPh₃

Das Entstehen von den beiden Produktarten (S^NS-Palladium-PPh₃ und S^N-Palladiumthiotetrazol-PPh₃) wurde mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie bestätigt. Verbindungen S^NS-Palladium-PPh₃-Et und S^NS-Palladium-PPh₃-Ph konnten in kristalliner Form erhalten werden und mittels Röntgenkristallographie charakterisiert werden.

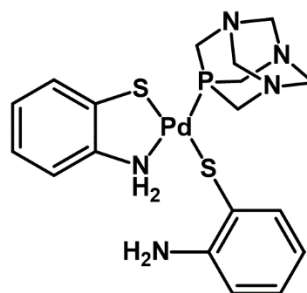
Die Bildung von zwei Produkten während der Reaktion zwischen S^N-Palladiumazid-PPh₃ und Phenyl- bzw. Ethylisothiocyanat kann durch die größere Differenz zwischen den beiden N-N-Bindungen im Molekül S^N-Palladium-Azid-PPh₃ (0.10 Å) im Vergleich zu der Verbindung S^N-Palladium-Azid-PASO₂ (0.02 Å) erklärt werden. Das Molekül S^N-Palladium-Azid-PPh₃ geht schlechter die Click-Reaktionen ein, was den Ablauf der parallelen nukleophilen Addition der NH₂-Gruppe am Kohlenstoffatom des Phenyl- bzw. Ethylisothiocyanates ermöglicht (s. Abbildung 146).

Außerdem wurden zwei neue S^N-Palladium-Aminothiophenolat-Komplexe mit PPh₃ und PTA hergestellt (Abbildung 164). Die Charakterisierung der beiden Produkte erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie sowie Röntgenkristallographie.



94 %

S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃



100 %

S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA

Abbildung 164: Synthetisierte S^N-Palladium-Aminothiophenolat-Komplexe mit PPh₃ und PTA

Alle synthetisierten Produkte können in Zukunft auf biologische Aktivität untersucht werden. Die Zytotoxizität der neuen Palladiumkomplexe mit den unterschiedlichen Phosphanliganden gegen die Tumorzellen soll mit der Zytotoxizität der Ausgangsverbindungen (dimeren S^N-Palladiumkomplexes und S^N-Palladium-Bischelatkomplexes) verglichen werden.

2.5 Experimenteller Teil

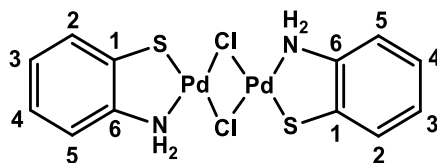
2.5.1 Allgemeine Angaben

Soweit nichts anders angegeben wurde, gelten die Angaben aus Kapitel 1.5.

2.5.2 Synthese des dimeren S[^]N-Palladiumkomplexes und S[^]N-Palladium-Bischelatkomplexes

Synthese von 2-Aminothiophenolato-Palladium(II)- μ -Dichloro-2-Aminothiophenolato-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-Dimer)

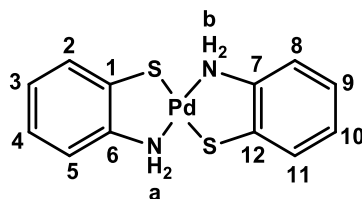
PdCl₂ (300 mg, 1.69 mmol, 1 Äq.) und LiCl (145 mg, 3.38 mmol, 2 Äq.) wurden in 30 mL THF gegeben und bis zum vollständigen Auflösen gerührt. 2-Aminothiophenol (0.183 mL, 1.69 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein oranger Feststoff fiel aus, dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Als Produkt ergaben sich 450 mg (0.85 mmol, 100 %) oranger Feststoff.



¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.87 (d, J = 11.7 Hz, 2 H, NH₂), 7.22 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H₂), 7.24 – 7.30 (m, 4 H, H₃, H₄), 7.55 – 7.60 (m, 2 H, H₅), 7.48 (d, J = 1.8 Hz, 2 H, NH₂);
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ = 127.5 (C₂), 127.8 (C₂, C₃), 127.9 (C₂, C₃), 131.1 (C₅), 136.3 (C₁), 142.7 (C₆).

Synthese von Bis-(2-Aminothiophenolato)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-Bischelatkomplex)

K₂PdCl₄ (300 mg, 0.92 mmol) wurden in 20 mL Wasser gelöst und 2-Aminothiophenol (0.192 mL, 1.84 mmol, 2 Äq.) wurden zugegeben. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Feststoff fiel aus, dieser wurde abfiltriert, mit 1 M wässrige NaOH-Lösung gewaschen und an der Luft getrocknet. Als Produkt ergaben sich 326 mg (0.92 mmol, 100 %) oranger Feststoff.



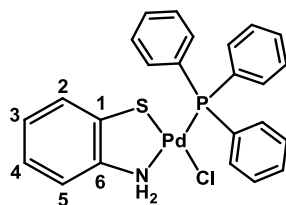
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 6.43$ (s, 2 H, NH_2 a), 6.63 (s, 2 H, NH_2 b), 6.71 – 6.76 (m, 1 H, H3), 6.76 – 6.81 (m, 1 H, H10), 6.84 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, H2), 6.86 – 6.94 (m, 2H, H4, H8), 6.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, H11), 7.11 – 7.18 (m, 2 H, H8, H5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 120.1$ (C3, C10), 125.8 (C2, C11), 126.0 (C4, C9), 128.4 (C5, C8), 140.9 (C7), 143.2 (C6), 145.2 (C1), 146.8 (C12); ESI-MS: $m/z = 352.95$ $[\text{M-H}]^-$.

2.5.3 Synthese der S[^]N-Palladium-Chloridkomplexe mit Phosphanliganden Allgemeine Synthese von S[^]N-Palladium-Chloridkomplexe

S[^]N-Palladium-Dimer (30 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.) und das entsprechende Phosphan (2 Äq.) wurden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und das Reaktionsgemisch wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer klaren Lösung (Komplexe mit PPh_3 und DAPTA) bzw. zu einer Suspension (Komplexe mit PTA und PASO_2). Nach Entfernen des Lösemittels bei reduziertem Druck (Komplexe mit PPh_3 und DAPTA) bzw. durch Filtration wurde das gewünschte Produkt als Feststoff erhalten.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Chloro)(Triphenylphosphan)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium- PPh_3 -Chlorid-Komplex)

30 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) S[^]N-Palladium-Dimer und 31 mg (0.12 mmol, 2 Äq.) PPh_3 lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 58 mg (0.11 mmol, 92 %) eines rosafarbenen Feststoffes.

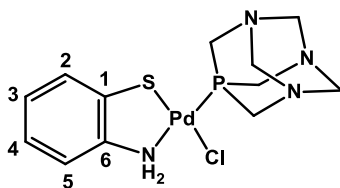


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.04$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2 H, NH_2), 6.81 – 6.87 (m, 1 H, H3), 6.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, H5), 6.95 – 7.01 (m, 1 H, H4), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H, H2), 7.39 – 7.51 (m, 9 H, *p*-Ar, *m*-Ar), 7.71 – 7.79 (m, 6 H, *o*-Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 122.9$ (C3), 126.1 (C5), 127.6 (C4), 128.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, *m*-Ar), 128.7 (C2), 129.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 54.7$ Hz, *ipso*-Ar), 131.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.7$ Hz, *p*-Ar), 134.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.1$ Hz, *o*-Ar), 139.0 (d, $J_{\text{C-P}}$

= 3.1 Hz, C1), 146.1 (d, J_{C-P} = 6.8 Hz, C6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 30.9; ESI-MS: m/z gefunden 525.9842 $[\text{M-H}]^-$; Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClNPPdS} \cdot 0.45\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [%]: berechnet: C, 51.84; H, 3.90; N, 2.47; gefunden: C, 51.76; H, 3.94; N, 2.48.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Chloro)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-PTA-Chlorid-Komplex)

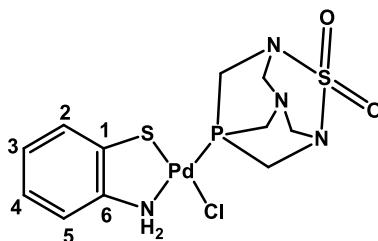
30 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) S[^]N-Palladium-Dimer und 19 mg (0.12 mmol, 2 Äq.) PTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 50 mg (0.116 mmol, 97 %) eines gelben Feststoffes.



^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ = 4.27 (s, 6 H, NCH_2P), 4.38 (AB quart., J = 12.8 Hz, 6 H, NCH_2N), 6.66 (d, J = 4.2 Hz, 2 H, NH_2), 6.83 t, J = 7.3 Hz, 1 H, H3), 6.91 – 9.99 (m, 2 H, H4, H5), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, H2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO-d_6): δ = 50.6 (d, J_{C-P} = 18.1 Hz, NCH_2P), 71.8 (d, J_{C-P} = 7.6 Hz, NCH_2N), 121.8 (C3), 126.0 (C4, C5), 126.6 (C4, C5), 127.6 (C2), 141.3 (d, J_{C-P} = 3.2 Hz, C1) 144.3 (d, J_{C-P} = 8.3 Hz, C6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, DMSO-d_6): δ = -36.9; ESI-MS: m/z berechnet 420.9640 $[\text{M-H}]^-$, gefunden 420.9642.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Chloro)(2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-PASO₂-Chlorid-Komplex)

30 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) S[^]N-Palladium-Dimer und 25 mg (0.12 mmol, 2 Äq.) PASO₂ lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 54 mg (0.114 mmol, 95 %) eines orangen Feststoffes.

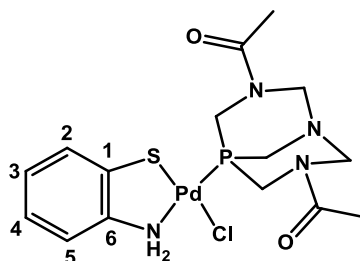


^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 4.31 (s, 2 H, NCH_2P), 4.75 – 4.83 (m, 4 H, NCH_2P , NCH_2N), 4.90 (d, J = 15.7 Hz, 2 H, NCH_2P), 5.23 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, NCH_2N), 6.84 – 6.90 (m, 1 H, H2), 6.94 (d, J = 5.2 Hz, 2 H, NH_2), 6.96 – 7.01 (m, 2 H, H4, H5), 7.14 – 7.19 (m, 1 H, H3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 48.8$ (d, $J_{\text{C-P}} = 20.2$ Hz, NCH_2P), 49.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 17.9$ Hz, NCH_2P), 71.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.4$ Hz, NCH_2N), 122.2 (C2), 126.3 (C4, C5), 126.5 (C4, C5), 127.5 (C3), 141.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.6$ Hz, C1), 143.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz, C6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -50.7$; ESI-MS: m/z berechnet 470.9103 $[\text{M-H}]^-$, gefunden 470.9124 .

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Chloro)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Palladium(II) (S^N-Palladium-DAPTA-Chlorid-Komplex)

30 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) S^N-Palladium-Dimer und 27 mg (0.12 mmol, 2 Äq.) DAPTA lieferten nach dem Entfernen des Lösemittels 58 mg (0.117 mmol, 98 %) eines roten Feststoffes.



^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.96$ (s, 6 H, CH_3), 3.73 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, NCH_2P), 4.00 (s, 2 H, NCH_2P), 4.16 (d, $J = 13.7$ Hz, 1 H, NCH_2N), 4.32 (d, $J = 10.6$ Hz, 1 H, NCH_2P), $4.58 - 4.72$ (m, 2 H, NCH_2P , NCH_2N), 4.94 (d, $J = 14.1$ Hz, 1 H, NCH_2N), 5.40 (dd, $J = 15.4$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 8.6$ Hz, 1 H, NCH_2P), 5.52 (d, $J = 13.6$ Hz, 1 H, NCH_2N), $6.84 - 6.90$ (m, 3 H, NH_2 , H2), $6.95 - 7.01$ (m, 2 H, H3, H5), 7.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, H4); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 21.1$ (CH_3), 21.3 (CH_3), 37.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 24.7$ Hz, NCH_2P), 42.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.1$ Hz, NCH_2P), 46.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 25.5$ Hz, NCH_2P), 61.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz, NCH_2N), 66.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.6$ Hz, NCH_2N), 122.1 (C2), 126.2 (C5), 122.6 (C3), 127.5 (C4), 141.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, C1), 143.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, C6), 168.7 ($\text{C}=\text{O}$), 169.0 ($\text{C}=\text{O}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -20.5$; ESI-MS: m/z berechnet 492.9852 $[\text{M-H}]^-$, gefunden 492.9837 .

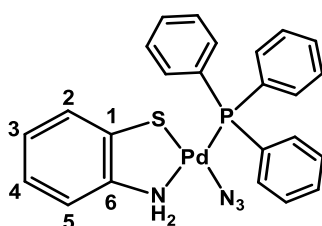
2.5.4 Synthese der S^N-Palladium-Azidkomplexe mit Phosphanliganden Allgemeine Synthese von S^N-Palladium-Azidkomplexe

S^N-Palladium-Chlorid-Komplex (50 mg, 1 Äq.) und die entsprechende Menge von Natriumazid (1 Äq.) wurden in 20 mL Methanol suspendiert und das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das

Reaktionsgemisch zu einer klaren Lösung. Nach Entfernen des Methanols bei reduziertem Druck wurde zum Rohprodukt 15 mL Dichlormethan zugegeben. Das in Dichlormethan unlösliche Natriumchlorid wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck wurde das gewünschte Produkt als Feststoff erhalten.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Azido)(Triphenylphosphan)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-PPh₃-Azid-Komplex)

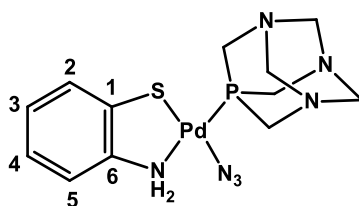
50 mg (0.09 mmol) S[^]N-Palladium-PPh₃-Chlorid-Komplex und 6 mg (0.09 mmol) NaN₃ lieferten nach der Reaktionsaufarbeitung 43 mg (0.08 mmol, 89 %) eines roten Feststoffes.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.19 (s, 2 H, NH₂), 6.81 – 6.88 (m, 1 H, H₃), 6.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, H₅), 6.95 – 7.00 (m, 1 H, H₄), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, H₂), 7.38 – 7.52 (m, 9 H, *p*-Ar, *m*-Ar), 7.64 – 7.75 (m, 6 H, *o*-Ar); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 122.8 (C₃), 126.2 (C₅), 127.5 (C₄), 128.3 (d, *J*_{C-P} = 54.1 Hz, *ipso*-Ar), 128.7 (d, *J*_{C-P} = 11.3 Hz, *m*-Ar), 129.1 (C₂), 131.5 (d, *J*_{C-P} = 2.4 Hz, *p*-Ar), 134.5 (d, *J*_{C-P} = 11.4 Hz, *o*-Ar), 138.3 (d, *J*_{C-P} = 2.9 Hz, C₁), 145.9 (d, *J*_{C-P} = 6.7 Hz, C₆); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 30.7 ppm; ESI-MS: *m/z* berechnet 533.0195 [M-H]⁻; gefunden 533.0187; IR (Diamant ATR): ν [cm⁻¹] = 2029 (s, N₃-Valenzschw.).

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Azido)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-PTA-Azid-Komplex)

50 mg (0.12 mmol) S[^]N-Palladium-PTA-Chlorid-Komplex und 8 mg (0.12 mmol) NaN₃ lieferten nach der Reaktionsaufarbeitung 47 mg (0.11 mmol, 92 %) eines gelben Feststoffes.

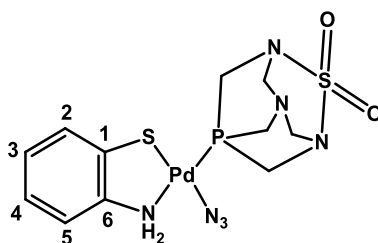


¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.30 (s, 6 H, NCH₂P), 4.48 (AB quart., *J* = 12.9 Hz, 6 H, NCH₂N), 6.74 (bs, 2 H, NH₂), 6.84 (t, *J* = 6.9 Hz, 1 H, H₃), 6.92 – 6.98 (m, 2 H, H₄, H₅), 7.14

(d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, H₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 49.5$ (d, $J_{\text{C-P}} = 16.4$ Hz, NCH₂P), 71.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.9$ Hz, NCH₂N), 121.9 (C3), 126.1 (C4, C5), 126.6 (C4, C5), 127.9 (C2), 140.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.1$ Hz, C1), 144,3 ($J_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, C6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -39.6$; ESI-MS: m/z berechnet 428.0044 [M-H]⁻, gefunden 428.0045; IR (Diamant ATR): ν [cm⁻¹] = 2029 (s, N₃-Valenzschw.).

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Azido)(2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-2,2-dioxide)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-PASO₂-Azid-Komplex)

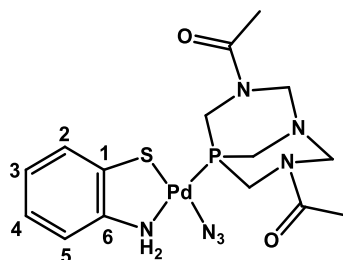
50 mg (0.10 mmol) S[^]N-Palladium-PASO₂-Chlorid-Komplex und 7 mg (0.10 mmol) NaN₃ lieferten nach der Reaktionsaufarbeitung 36 mg (0.08 mmol, 76 %) eines roten Feststoffes.



^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4.33$ (s, 2 H, NCH₂P), 4.71 – 4.86 (m, 4 H, NCH₂P, NCH₂N), 4.94 (d, $J = 15.9$ Hz, 2 H, NCH₂P), 5.26 (d, $J = 15.9$ Hz, 2 H, NCH₂N), 6.86 – 6.91 (m, 1 H, H₂), 6.96 – 7.01 (m, 2 H, H₄, H₆), 7.04 (d, $J = 4.2$ Hz, 2 H, NH₂), 7.13 – 7.18 (m, 1 H, H₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 47.9$ (d, $J_{\text{C-P}} = 18.5$ Hz, NCH₂P), 48.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.2$ Hz, NCH₂P), 71.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz, NCH₂N), 122.3 (C2), 126.3 (C4, C5), 126.4 (C4, C5), 127.8 (C3), 140.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, C1), 143.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.3$ Hz, C6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -51.8$; ESI-MS: m/z berechnet 477.9510 [M-H]⁻, gefunden 477.9485; IR (Diamant ATR): ν [cm⁻¹] = 2024 (s, N₃-Valenzschw.).

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(Azido)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Palladium(II) (S[^]N-Palladium-DAPTA-Azid-Komplex)

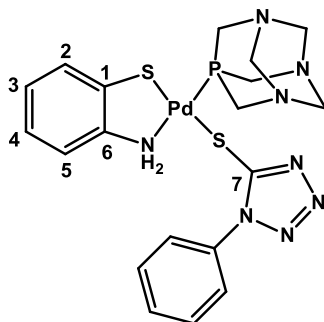
50 mg (0.10 mmol) S[^]N-Palladium-DAPTA-Chlorid-Komplex und 7 mg (0.10 mmol) NaN₃ lieferten nach der Reaktionsaufarbeitung 45 mg (0.09 mmol, 90 %) eines braunen Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.00 – 2.06 (m, 6 H, CH_3), 3.52 – 3.59 (m, 1 H, NCH_2P), 3.59 – 3.75 (m, 2 H, NCH_2P), 3.81 – 3.94 (m, 2 H, NCH_2P , NCH_2N), 4.44 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, NCH_2N), 4.49 – 4.60 (m, 1 H, NCH_2P), 4.85 (d, J = 13.9 Hz, 1 H, NCH_2N), 5.54 – 5.63 (m, 1 H, NCH_2P), 5.67 (d, J = 14.3 Hz, 1 H, NCH_2N), 5.94 (bs, 2 H, NH_2), 6.95 – 7.00 (m, 1 H, H4), 7.03 – 7.09 (m, 1 H, H3), 7.12 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, H5), 7.27 (bs, 1 H, H2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 21.4 (CH_3), 21.6 (CH_3), 38.2 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 24.4 Hz, NCH_2P), 42.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 22.5 Hz, NCH_2P), 47.2 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 23.9 Hz, NCH_2P), 61.9 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.2 Hz, NCH_2N), 124.0 (C4), 127.1 (C5), 128.0 (C3), 129.1 (C2), 138.9 (C1), 143.2 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 6.9 Hz, C6), 169.6 ($\text{C}=\text{O}$). 170.2 ($\text{C}=\text{O}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = -21.3; ESI-MS: m/z berechnet 500.0261, $[\text{M-H}]^-$, gefunden 500.0207; IR (Diamant ATR): ν [cm^{-1}] = 2029 (s, N_3 -Valenzschw.).

2.5.5 Synthese der S^N-Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit Phosphanliganden Synthese von (2-Aminothiophenolato)(1-Phenyltetrazol-5-ylthiolato)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Palladium(II) (Thiotetrazol 1)

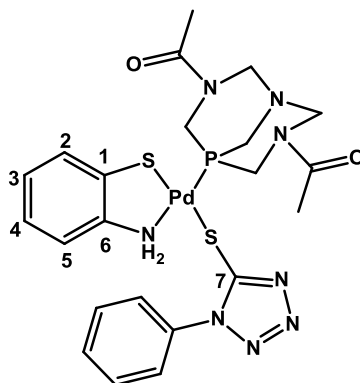
S^N-Palladium-PTA-Azid-Komplex (30 mg, 0.07 mmol) und Phenylisothiocyanat (10 mg, 0.07 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer klaren Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels bei reduziertem Druck wurde das Rohprodukt in Chloroform umkristallisiert. Nach anschließender Filtration und Trocknung im Vakuum wurde eine Ausbeute von 36 mg (0.06 mmol, 90 %) eines orangen Feststoffs bestimmt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 4.27 (s, 6 H, NCH_2P), 4.42 (AB quart., J = 12.9 Hz, 6 H, NCH_2N), 6.74 (d, J = 4.6 Hz, 2 H, NH_2), 6.82 – 6.88 (m, 1 H, H4), 6.95 – 7.02 (m, 2 H, H3, H5), 7.22 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, H2), 7.52 – 7.58 (m, 1 H, *p*-Ar), 7.59 – 7.65 (m, 2 H, *m*-Ar), 7.82 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, *o*-Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ = 51.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 17.9 Hz, NCH_2P), 71.9 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 7.8 Hz, NCH_2N), 121.9 (C4), 124.5 (*o*-Ar), 126.2 (C3, C5), 126.5 (C3, C5), 128.2 (C2), 129.2 (*p*-Ar, *m*-Ar), 135.0 (*ipso*-Ar), 141.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 3.2 Hz, C1), 144.3 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 8.2 Hz, C6), 159.8 (C7); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-d_6): δ = -38.5; ESI-MS: m/z berechnet 587.1131 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden 587.0368.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(1-Phenyltetrazol-5-ylthiolato)(3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5- phosphabicyclo[3.3.1]nonane)-Palladium(II) (Thiotetrazol 2)

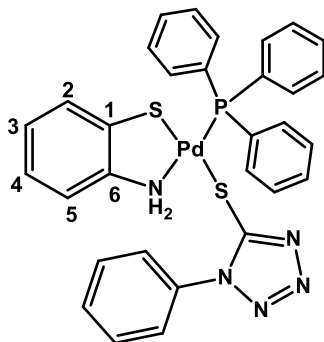
$\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-DAPTA-Azid (30 mg, 0.05 mmol) und Phenylisothiocyanat (7 mg, 0.05 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit fiel ein gelber Feststoff aus. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 29 mg (0.04 mmol, 90 %) eines blassgelben Feststoffs erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 1.88 - 1.97$ (m, 6 H, CH_3), 3.79 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, NCH_2P), 3.92 – 4.04 (m, 2 H, NCH_2P), 4.14 (d, $J = 13.6$ Hz, 1 H, NCH_2N), 4.36 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, NCH_2P), 4.64 (d, $J = 13.7$ Hz, 1 H, NCH_2N), 4.72 – 4.82 (m, 1 H, NCH_2P), 4.93 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H, NCH_2N), 5.35 – 5.44 (m, 1 H, NCH_2P), 5.41 (d, $J = 13.7$ Hz, 1 H, NCH_2N), 6.87 – 6.93 (m, 1 H, H5), 6.95 (d, $J = 2.9$ Hz, 2 H, NH_2), 6.99 – 7.05 (m, 2 H, H3, H4), 7.26 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H, H2), 7.55 – 7.60 (m, 1 H, $p\text{-Ar}$), 7.61 – 7.67 (m, 2 H, $m\text{-Ar}$), 7.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, $o\text{-Ar}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 21.1$ (CH_3), 21.2 (CH_3), 37.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 24.9$ Hz, NCH_2P), 44.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.3$ Hz, NCH_2P), 47.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 25.7$ Hz, NCH_2P), 61.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.0$ Hz, NCH_2N), 66.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, NCH_2N), 122.2 (C5), 124.7 ($o\text{-Ar}$), 126.4 (C3, C4), 122.6 (C3, C4), 128.2 (C2), 129.3 ($m\text{-Ar}$, $p\text{-Ar}$), 134.9 ($ipso\text{-Ar}$), 141.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz, C1), 143.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.2$ Hz, C6), 159.7 (C7), 168.5 (C=O), 168.9 (C=O); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, DMSO-d_6): = -21.2; ESI-MS: m/z berechnet 635.0405 $[\text{M-H}]^-$, gefunden 635.0414.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(1-Phenyltetrazol-5-ylthiolato)(Triphenylphosphan)-Palladium(II)

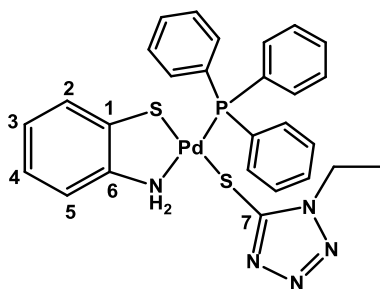
$\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium- PPh_3 -Azid (30 mg, 0.06 mmol) und Phenylisothiocyanat (8 mg, 0.06 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer braunen Lösung. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$.

Synthese von (2-Aminothiophenolato)(1-Ethyltetrazol-5-ylthiolato)(Triphenylphosphan)-Palladium(II)

$\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium- PPh_3 -Azid (30 mg, 0.06 mmol) und Ethylisothiocyanat (5 mg, 0.06 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer braunen Lösung. Das Produkt konnte nicht rein isoliert werden.

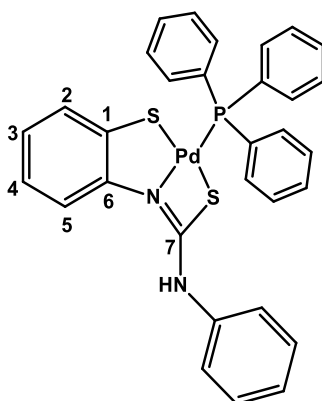


^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3), 3.77 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2), 6.47 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H, NH_2), 6.86 – 6.91 (m, 1 H, H3), 6.96 – 7.01 (m, 1H, H4), 7.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, H5), 7.22 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, H2), 7.38 – 7.49 (m, 9 H, m -Ar, p -Ar), 7.57 – 7.70 (m, 6 H, o -Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 41.9 (CH_2), 122.7 (C3), 126.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz, C5), 127.9 (C4), 128.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, m -Ar), 128.9 (C2), 129.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 54.9$ Hz, $ipso$ -Ar), 131.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.0$ Hz, p -Ar), 134.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, o -Ar), 140.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz, C1), 145.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.4$ Hz, C6), 159.4 (C7); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.9$; ESI-MS: m/z berechnet 622.0484 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 622.0459.

2.5.6 Synthese der S[^]N[^]S-Palladium-Triphenylphosphan-Komplexe

Synthese von [2-Aminothiophenyl-phenylthioureato(2-)](Triphenylphosphan)-Palladium(II)

S[^]N-Palladium-PPh₃-Azid (30 mg, 0.06 mmol) und Phenylisothiocyanat (6 mg, 0.06 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer braunen Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels bei reduziertem Druck wurde das Rohprodukt mit in 2 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. In 24 Stunden wurde ein gelber kristalliner Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 8 mg (0.012 mmol, 20 %).

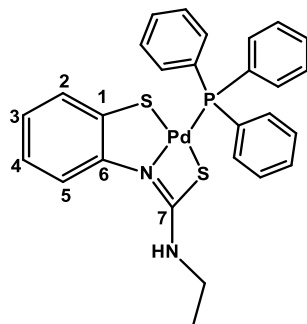


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.87 – 6.92 (m, 1 H, H4), 7.08 – 7.03 (m, 1 H, H3), 7.04 – 7.09 (m, 1 H, H5), 7.21 – 7.25 (m, 1 H, H2), 7.29 – 7.33 (m, 2 H, *o*-Ar), 7.34 – 7.42 (m, 9 H, *p*-PPh₃, *m*-PPh₃), 7.44 – 7.49 (m, 3 H, *m*-Ar, *p*-Ar), 7.62 – 7.71 (m, 6 H, *o*-PPh₃); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 122.8 (C4), 124.1 (*o*-Ar), 126.2 (C5), 127.4 (C3), 128.4 (d, *J*_{C-P} = 11.2 Hz, *m*-PPh₃), 128.8 (*p*-Ar, *m*-Ar), 128.9 (C2), 129.4 (d, *J*_{C-P} = 54.9 Hz, *ipso*-PPh₃), 131.3 (d, *J*_{C-P} = 2.7 Hz, *p*-PPh₃), 134.6 (d, *J*_{C-P} = 11.1 Hz, *o*-PPh₃), 135.1 (*ipso*-Ar), 140.7 (d, *J*_{C-P} = 3.0 Hz, C1), 145.2 (d, *J*_{C-P} = 7.2 Hz, C6), 172.6 (C7); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 32.1.

Synthese von [2-Aminothiophenyl-ethylthioureato(2-)](Triphenylphosphan)-Palladium(II)

S[^]N-Palladium-PPh₃-Azid (30 mg, 0.06 mmol) und Ethylisothiocyanat (5 mg, 0.06 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer braunen Lösung. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt

wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol 9:1) und es konnten 11 mg (0.02 mmol, 30 %) einen gelben Feststoffes erhalten werden.

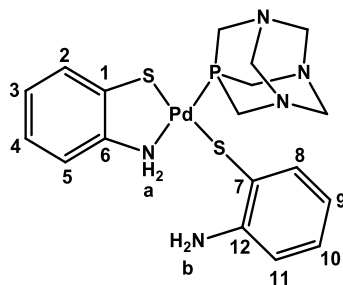


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3), 3.51 – 3.57 (m, 2 H, CH_2), 5.96 (t, $J = 5.2$ Hz, 1 H, NH), 6.73 – 6.75 (m, 1 H, H5), 6.78 – 6.81 (m, 1 H, H3), 6.82 – 6.86 (m, 1 H, H4), 7.30 – 7.32 (m, 1 H, H2), 7.40 – 7.47 (m, 9 H, *m*-Ar, *p*-Ar), 7.59 – 7.63 (m, 6 H, *o*-Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.5$ (CH_3), 36.7 (CH_2), 117.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz, C5), 122.5 (C4), 124.0 (C3), 128.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.7$ Hz, *m*-Ar), 130.1 (C2), 130.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz, *p*-Ar), 131.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 48.5$ Hz, *ipso*-Ar), 134.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.5$ Hz, *o*-Ar), 144.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, C6), 148.1 (C1), 174.7 (C7); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$; ESI-MS: m/z berechnet 577.0168 $[\text{M-H}]^-$, gefunden 577.0175.

2.5.7 Synthese der S^N-Palladium-Aminothiophenolat-Komplexen mit Phosphanliganden

Synthese von (2-Aminothiophenolato-N,S)(Aminothiophenyl(2-)-S)(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan)-Palladium(II)

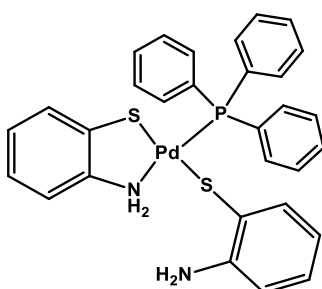
S^N Palladium Bichelatkomplex (50 mg, 0.14 mmol) und PTA (22 mg, 0.14 mmol) wurden in 20 mL Dichlormethan gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer Suspension. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert mit Dichlormethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 62 mg (0.12 mmol, 87 %).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 3.99$ (s, 6 H, NCH_2P), 4.28 (s, 6 H, NCH_2N), 5.24 (bs, 2 H, NH_2 a), 6.43 (bs, 3 H, NH_2 b, H9), 6.62 (bs, 1 H, H10), 6.77 – 6.85 (m, 2 H, H2, H11), 6.89 – 7.00 (m, 2 H, H5, H3), 7.18 (bs, 1 H, H4), 7.53 (bs, 1 H, H8); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 50.6$ (d, $J_{\text{C-P}} = 17.8$ Hz, NCH_2P), 71.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, NCH_2N), 113.0 (C10), 116.0 (C9), 121.3 (C2, C11), 124.9 (C2, C11), 125.9 (C6, C3), 126.2 (C7), 126.4 (C5, C3), 128.7 (C4), 135.9 (C8), 142.1 (C1), 145.4 ($J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz, C6), 148.5 (C12); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -42.1$; ESI-MS: m/z berechnet 510.0179 [M-H] $^-$, gefunden 510.0167.

Synthese von (2-Aminothiophenolato-**N,S**)(Aminothiophenyl(2-)-**S**)(Triphenylphosphan)-**Palladium(II)**

$\text{S}^{\wedge}\text{N}$ Palladium Bischelatkomplex (50 mg, 0.14 mmol) und Triphenylphosphan (37 mg, 0.14 mmol) wurden in 20 mL Dichlormethan gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch zu einer roten klaren Lösung. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt ergaben sich 80 mg (0.13 mmol, 93 %) rosafarbenen Feststoff.



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 33.4$; ESI-MS: m/z berechnet 615.0325 [M-H] $^-$, gefunden 615.0327.

3 Literaturverzeichnis

- [1] B. Weber, *Koordinationschemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [2] E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1555.
- [3] Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1610.
- [4] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [5] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580.
- [6] M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, J. J. Smee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206.
- [7] A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schrö, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 1055.
- [8] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2008**.
- [9] T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743.
- [10] N. Hazari, P. R. Melvin, M. M. Beromi, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1.
- [11] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.
- [12] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084.
- [13] D. Steinborn, *Grundlagen Der Metallorganischen Komplexkatalyse*, VIEWEG+TEUBNER, **2010**.
- [14] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722.
- [15] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 144a.
- [16] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [17] E. Negishi, S. Baba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 596b.
- [18] M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39.
- [19] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 1423.
- [20] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992.
- [21] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.
- [22] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [23] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [24] P. F. Engel, Michel. Pfeffer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2281.
- [25] D. Steinborn, *Grundlagen Der Metallorganischen Komplexkatalyse*, **2019**.

- [26] A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985.
- [27] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [28] O. Navarro, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194.
- [29] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1083.
- [30] J. M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc.* **1968**, *0*, 1324.
- [31] D. S. Matteson, P. G. Allies, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1801.
- [32] H. C. Brown, N. C. Hébert, C. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1001.
- [33] A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933.
- [34] F.-S. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270.
- [35] X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- [36] A. J. Hickman, M. S. Sanford, *Nature* **2012**, *484*, 177.
- [37] L.-M. Xu, B.-J. Li, Z. Yang, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712.
- [38] B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.-M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346.
- [39] K. Zhang, M. Conda-Sheridan, S. R. Cooke, J. Louie, *Organometallics* **2011**, *30*, 2546.
- [40] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [41] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956.
- [42] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806.
- [43] O. Kuhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.
- [44] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763.
- [45] R. Starosta, B. Bażanów, W. Barszczewski, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7547.
- [46] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824.
- [47] TCI Chemistry, "https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_R5065_E.pdf," **n.d.**
- [48] I. Hoffmann, B. Blumenröder, S. Onodi neé Thumann, S. Dommer, J. Schatz, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3844.
- [49] K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1817.
- [50] M. Seßler, J. Schatz, *Chem. Unserer Zeit* **2012**, *46*, 48.
- [51] D. G. Blackmond, A. Armstrong, V. Coombe, A. Wells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3798.

- [52] F. Mohr, S. Sanz, E. R. T. Tiekink, M. Laguna, *Organometallics* **2006**, *25*, 3084.
- [53] R. Franzén, Y. Xu, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 266.
- [54] V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 502.
- [55] A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 955.
- [56] P. Chellan, T. Stringer, A. Shokar, P. J. Dornbush, G. Vazquez-Anaya, K. M. Land, K. Chibale, G. S. Smith, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 1562.
- [57] T. Stringer, D. T. Hendricks, H. Guzgay, G. S. Smith, *Polyhedron* **2012**, *31*, 486.
- [58] M. Cipriani, J. Toloza, L. Bradford, E. Putzu, M. Vieites, E. Curbelo, A. I. Tomaz, B. Garat, J. Guerrero, J. S. Gancheff, J. D. Maya, C. Olea Azar, D. Gambino, L. Otero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4677.
- [59] J. Francos, V. Cadierno, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1552.
- [60] V. Gayakhe, A. Ardhapure, A. R. Kapdi, Y. S. Sanghvi, J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, J. García, G. Sánchez, C. Fischer, C. Schulzke, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2713.
- [61] E. C. Alyea, G. Ferguson, S. Kannan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2727.
- [62] D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6915.
- [63] J. Čermák, M. Kvíčalová, V. Blechta, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 355.
- [64] L. Koch, D. Schmidt, J. Rust, C. W. Lehmann, F. Mohr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 469.
- [65] J. R. Delerno, L. M. Trefonas, R. J. Majeste, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 757.
- [66] J. Mathew, T. Thomas, C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10800.
- [67] M. Sternberg, C. H. Suresh, F. Mohr, *Organometallics* **2010**, *29*, 3922.
- [68] J. Kuchar, J. Rust, C. W. Lehmann, F. Mohr, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10557.
- [69] J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651.
- [70] A. Klein, B. Rausch, A. Kaiser, N. Vogt, A. Krest, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *774*, 86.
- [71] A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4295.
- [72] J. T. Ciszewski, D. Y. Mikhaylov, K. V. Holin, M. K. Kadirov, Y. H. Budnikova, O. Sinyashin, D. A. Vicic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8630.
- [73] V. V. Zelentsov, K. M. Suvorova, *Russ. J. Gen. Chem.* **1968**, *38*, 474.

- [74] G. Barclay, E. McPartlin, N. Stephenson, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2669.
- [75] E. M. McPartlin, N. C. Stephenson, *Acta Cryst.* **1969**, *25*, 1659.
- [76] M. Shabbir, Z. Akhter, A. R. Ashraf, H. Ismail, A. Habib, B. Mirza, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1149*, 720.
- [77] M. H. Clauberg, D. Schmidt, J. Rust, C. W. Lehmann, N. Arefyeva, M. Wickleder, F. Mohr, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *881*, 45.
- [78] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483.
- [79] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3221.
- [80] A. L. Balch, I. G. Dance, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1139.
- [81] U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, D. Ihl Yoon, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 909.
- [82] H. Adams, M. J. Morris, C. C. Robertson, H. C. I. Tunnicliffe, *Organometallics* **2019**, *38*, 665.
- [83] W.-F. Liaw, C.-Y. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-H. Lai, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 480.
- [84] J. A. W. Verhagen, M. Beretta, A. L. Spek, E. Bouwman, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2687.
- [85] L. Gan, T. L. Groy, P. Tarakeshwar, S. K. S. Mazinani, J. Shearer, V. Mujica, A. K. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1109.
- [86] E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3016.
- [87] T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5198.
- [88] H. J. Kruger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734.
- [89] H. J. Krueger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1148.
- [90] R. P. Hausinger, *Microbiol. Rev.* **1987**, *51*, 22.
- [91] D. E. Barber, Z. Lu, T. Richardson, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4709.
- [92] A. H. Vetter, A. Berkessel, *Synthesis (Stuttg)* **1995**, *1995*, 419.
- [93] S. Miranda, E. Vergara, F. Mohr, D. de Vos, E. Cerrada, A. Mendía, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5641.
- [94] F. Mohr, S. Sanzb, E. Vergarab, E. Cerradab, M. Laguna, *Gold Bull.* **2006**, *39*, 212.
- [95] J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1952**, *0*, 146.
- [96] G. R. Brubaker, J. C. Latta, D. C. Aquino, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2608.

- [97] H. Freibolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons Incorporated, **2013**.
- [98] D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 271.
- [99] M. M. Taqui Khan, D. Chatterjee, M. R. H. Siddiqui, S. D. Bhatt, H. C. Bajaj, K. Venkatasubramanian, M. A. Moiz, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1443.
- [100] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [101] G. A. Barclay, E. M. McPartlin, N. C. Stephenson, *Acta Cryst.* **1969**, *25*, 1262.
- [102] R. Cao, M. Hong, F. Jiang, X. Xie, H. Liu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3459.
- [103] S. N. Britvin, A. Lotnyk, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5526.
- [104] D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, J. W. Kamplain, *Organometallics* **2004**, *23*, 1747.
- [105] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [106] A. Müller, K. U. Johannes, W. Plass, H. Bogge, E. Krahn, K. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 1765.
- [107] S. Sawusch, U. Schilde, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 881.
- [108] P. Souza, P. Navarro, A. Matesanz, J. M. Moreno, *J. Coord. Chem.* **1999**, *48*, 79.
- [109] K. G. Von Eschwege, J. Conradie, *S. Afr. J. Chem.* **2011**, *64*, 203.
- [110] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [111] *Turbomole 7.0, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2015. Turbomole GmbH 2015*,
- [112] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967.
- [113] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [114] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785.
- [115] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [116] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [117] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [118] E. Sindhuja, R. Ramesh, Y. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5351.
- [119] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [120] P. Bippus, A. Molter, D. Müller, F. Mohr, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1657.

- [121] J. Ruiz, N. Cutillas, F. López, G. López, D. Bautista, *Organometallics* **2006**, *25*, 5768.
- [122] S. D. Ramgren, L. Hie, Y. Ye, N. K. Garg, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3950.
- [123] L. Oxford Diffraction, *CrysAlis Pro 171.33.42* **2009**.
- [124] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [125] E. Schaumann, *Methoden Der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, **1994**.
- [126] D. W. Moore, A. G. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5007.
- [127] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2117.
- [128] J. A. Hyatt, J. S. Swenton, *J Heterocycl Chem* **1972**, *9*, 409.
- [129] C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2037.
- [130] H. Singh, A. Singh Chawla, V. K. Kapoor, D. Paul, R. K. Malhotra, *Prog. Med. Chem.* **1980**, *17*, 151.
- [131] C. W. ROBERTS, M. L. MASKALERIS, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 926.
- [132] R. M. Herbst, *Essays Biochem.* **1956**, 141.
- [133] G. F. Holland, J. N. Pereira, *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 149.
- [134] M. G. Bock, R. M. DiPardo, E. C. Mellin, R. C. Newton, D. F. Veber, S. B. Freedman, A. J. Smith, S. Patel, J. A. Kemp, G. R. Marshall, A. E. Fletcher, K. L. Chapman, P. S. Anderson, R. M. Freidinger, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 722.
- [135] S. T. Nugent, R. A. Müller, *G. D. Searle & Co*, **1997**, US 5599947.
- [136] V. Aureggi, G. Sedelmeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 8592.
- [137] A. Gao, Y. Oyumi, T. B. Brill, *Combust. Flame* **1991**, *83*, 345.
- [138] N. Fischer, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 735.
- [139] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *654*, 146.
- [140] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3664.
- [141] N. Piekiet, M. R. Zachariah, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 1519.
- [142] T. E. O'Connor, G. Fleming, J. Reilly, *J. Soc. Chem.* **1949**, *68*, 309.
- [143] T. M. Klapötke, B. Krumm, F. A. Martin, J. Stierstorfer, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 214.
- [144] M. B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. K. Sikder, B. R. Gandhe, A. S. Rao, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 589.

- [145] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, Wiley, **2008**.
- [146] K. Redecker, *Dfgd*, **1992**, EP 0519485A1.
- [147] J. A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 1544.
- [148] O. Wiedman, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2618.
- [149] J. A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 1411.
- [150] F. R. Benson, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 1.
- [151] J. Thiele, *Ann.* **1892**, *270*, 54.
- [152] J. Thiele, H. Ingle, *Ann.* **1895**, *287*, 233.
- [153] J. Thiele, J. T. Marais, *Ann.* **1893**, *273*, 144.
- [154] A. Pinner, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 990.
- [155] M. Freund, T. Paradies, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3110.
- [156] O. Dimroth, G. Fester, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2219.
- [157] R. N. Butler, *Adv. Heterocyc. Chem.* **1977**, *21*, 323.
- [158] F. Himo, Z. P. Demko, L. Noodleman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12210.
- [159] J. Roh, K. Vávrová, A. Hrabálek, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6101.
- [160] P. Capurro, L. Moni, A. Galatini, C. Mang, A. Basso, *Molecules* **2018**, *23*, 2758.
- [161] T. Zhao, A. Boltjes, E. Herdtweck, A. Dömling, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 639.
- [162] G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 797.
- [163] D. Habibi, M. Nasrollahzadeh, Y. Bayat, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 2135.
- [164] E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 101.
- [165] S.-Y. Han, J.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-J. Kim, S.-W. Lee, Y.-S. Gyoung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 55.
- [166] V. Dhayanithi, S. Shafi, K. Kumaran, S. Jai, V. Ragavan, K. Goud, S. Kumari, H. Pati, *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, *76*, 165.
- [167] J. J. Lipsky, J. C. Lewis, W. J. Novick, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1984**, *25*, 380.
- [168] J. Thiele, H. Ingle, *Liebigs Ann.* **1895**, *287*, 233.
- [169] R. Stollé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1118.
- [170] J. S. Mihina, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 1082.
- [171] W. L. Garbrecht, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1003.
- [172] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3488.

- [173] N. A. Daugherty, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3779.
- [174] G. L. Gilbert, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1216.
- [175] W. Beck, K. Feldl, E. Schuierer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 458.
- [176] W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, *Angew. Chem.* **1966**, *4*, 267.
- [177] W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock, M. Bauder, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3637.
- [178] W. Beck, K. Burger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1816.
- [179] P. Kreutzer, J. C. Weis, H. Böhme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer, R. Z. Mason, *Naturforsch.* **1972**, *27B*, 745.
- [180] P. H. Kreutzer, J. Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe, W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2691.
- [181] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 371.
- [182] J. Erbe, W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3867.
- [183] H. B. Jonassen, J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678.
- [184] D. A. Redfield, J. H. Nelson, R. A. Henry, D. W. Moore, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6298.
- [185] P. Paul, S. Chakladar, K. Nag, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 27.
- [186] R. Das, P. Paul, K. Nag, K. Venkatsubramanian, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 221.
- [187] Y.-J. Kim, D.-H. Kim, J.-Y. Lee, S.-W. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 189.
- [188] Y.-J. Kim, J.-T. Han, S. Kang, W. S. Han, S. W. Lee, *Dalton Trans.* **2003**, 3357.
- [189] Y.-J. Kim, X. Chang, J.-T. Han, M. S. Lim, S. W. Lee, *Dalton Trans.* **2004**, 3699.
- [190] Y.-J. Kim, S.-H. Lee, S.-H. Lee, S. Il Jeon, M. S. Lim, S. W. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 650.
- [191] Y. Li, C.-Q. Wang, H.-D. Bian, F.-P. Huang, H. Liang, Q. Yu, *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 3665.
- [192] A. Ilie, C. I. Raț, S. Scheutzow, C. Kiske, K. Lux, T. M. Klapötke, C. Silvestru, K. Karaghiosoff, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2675.
- [193] M. N. Nichick, S. V. Voitekhovich, V. Lesnyak, V. E. Matulis, R. A. Zheldakova, A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16928.
- [194] J.-F. Song, J. Wang, S.-Z. Li, Y. Li, R.-S. Zhou, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1129*, 1.
- [195] H. Nörth, W. Beck, K. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 93.
- [196] K. Lee, Y.-J. Kim, K. K. Baek, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4319.

- [197] S. Komeda, Y.-L. Lin, M. Chikuma, *ChemMedChem* **2011**, *6*, 987.
- [198] T. V. Serebryanskaya, T. Yung, A. A. Bogdanov, A. Shchebet, S. A. Johnsen, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, Z. A. Ibrahimava, T. S. Garbuzenco, T. S. Kolesnikova, N. I. Melnova, P. N. Gaponik, O. A. Ivashkevich, *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *120*, 44.
- [199] A. A. Bekhit, O. A. El-Sayed, T. A. K. Al-Allaf, H. Y. Aboul-Enein, M. Kunhi, S. M. Pulicat, K. Al-Hussain, F. Al-Khodairy, J. Arif, *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 499.
- [200] S. Ray, R. Mohan, J. K. Singh, M. K. Samantaray, M. M. Shaikh, D. Panda, P. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15042.
- [201] A. G. Quiroga, C. Navarro Ranninger, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 119.
- [202] F. V. Rocha, C. V. Barra, A. V. G. Netto, A. E. Mauro, I. Z. Carlos, R. C. G. Frem, S. R. Ananias, M. B. Quilles, A. Stevanato, M. C. da Rocha, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1698.
- [203] A. Quiroga, J. Perez, E. Montero, D. West, C. Alonso, C. Navarro Ranninger, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 293.
- [204] A. I. Matesanz, J. M. Pérez, P. Navarro, J. M. Moreno, E. Colacio, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 29.
- [205] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzis, G. Valle, A. Papageorgiou, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *68*, 147.
- [206] J. Bünger, J. Stork, K. Stalder, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1996**, *69*, 33.
- [207] M. Fatahian-Nezhad, R. Alizadeh, S. Sadeghi Mohammadi, M. Tohidlou, H. Naderi-Manesh, V. Amani, *Inorg. Chim. Acta* **2021**, *514*, 119953.
- [208] A. S. M. Al-Janabi, O. A. Y. Al-Samrai, T. A. Yousef, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, 1.
- [209] A. S. M. Al-Janabi, M. A. Alheety, O. A. Y. Al-Samrai, S. Shaaban, B. Kibar, E. Cacan, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *121*, 108193.
- [210] M. P. M. Marques, *ISRN Spectrosc.* **2013**, *2013*, 1.
- [211] M. Vojtek, M. P. M. Marques, I. M. P. L. V. O. Ferreira, H. Mota-Filipe, C. Diniz, *Drug Discov. Today* **2019**, *24*, 1044.
- [212] "<https://www.pharmazeutische-zeitung.de/arzneistoffe/daten/2018/padeliporfintookadr862018/>,"
- [213] J. K. Barton, *Science (1979)* **1986**, *233*, 727.
- [214] G. Zhao, H. Lin, Y. Ping, H. Sun, S. Zhu, S. Xuncheng, Y. Chen, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *73*, 145.
- [215] C. Mock, I. Puscasu, M. J. Rauterkus, G. Tallen, J. E. A. Wolff, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 109.

- [216] G. Onoa, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 205.
- [217] I. Zgorniak-Nowosielska, J. Borysiewicz, D. Cwick, E. Drozd, *Arch. Immunol. Ther. Exp.* **1987**, *26*, 547.
- [218] D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 35.
- [219] A. S. Dobek, D. L. Klayman, E. T. Dickson, J. P. Scovill, C. N. Oster, *Arzneim.-Forsch.* **1983**, *33*, 1583.
- [220] N. V. Kulkarni, V. K. Revankar, B. N. Kirasur, M. H. Hugar, *Med. Chem. Res.* **2012**, *21*, 663.
- [221] T. A. R. dos Santos, A. C. da Silva, E. B. Silva, P. A. T. de M. Gomes, J. W. P. Espíndola, M. V. de O. Cardoso, D. R. M. Moreira, A. C. L. Leite, V. R. A. Pereira, *Biomed. Pharmacother.* **2016**, *82*, 555.
- [222] J. Kuduk-Jaworska, A. Puszko, M. Kubiak, M. Pełczyńska, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1447.
- [223] J. Haribabu, M. M. Tamizh, C. Balachandran, Y. Arun, N. S. P. Bhuvanesh, A. Endo, R. Karvembu, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10818.
- [224] F. V. Rocha, C. V. Barra, A. V. G. Netto, A. E. Mauro, I. Z. Carlos, R. C. G. Frem, S. R. Ananias, M. B. Quilles, A. Stevanato, M. C. da Rocha, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1698.
- [225] M. A. Cinellu, M. L. Ganadu, G. Minghetti, F. Cariati, F. Demartin, M. Manassero, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *143*, 197.
- [226] C. Navarro-Ranniger, I. Lopez-Solera, J. M. Perez, J. Rodriguez, J. L. Garcia-Ruano, P. R. Raithby, J. Masaguer, C. Alonso, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3795.
- [227] F. Zamora, V. M. Gonzalez, J. M. Perez, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 659.
- [228] L. Tušek-Božić, M. Komac, M. Ćurić, A. Lyčka, M. D'Alpaos, V. Scarcia, A. Furlani, *Polyhedron* **2000**, *19*, 937.
- [229] S. Kirschner, Y.-K. Wei, D. Francis, J. G. Bergman, *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 369.
- [230] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, C. G. Palmieri, M. Nardelli, M. E. V. Tani, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 762.
- [231] G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 429.
- [232] C. A. McAuliffe, S. G. Murray, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1972**, *6*, 103.
- [233] M. B. M. Spera, F. A. Quintão, D. K. D. Ferraresi, W. R. Lustri, A. Magalhães, A. L. B. Formiga, P. P. Corbi, *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 313.
- [234] C. P. Prabhakaran, C. J. Alice, *Indian J. Chem.* **1990**, *29A*, 491.

- [235] I. Łakomska, L. Pazderski, J. Sitkowski, L. Kozerski, M. Pelczyńska, A. Nasulewicz, A. Opolski, E. Szłyk, *J. Mol. Struct.* **2004**, *707*, 241.
- [236] S. T. Chow, C. A. McAuliffe, B. J. Sayle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 451.
- [237] E. Guerrero, S. Miranda, S. Lüttenberg, N. Fröhlich, J.-M. Koenen, F. Mohr, E. Cerrada, M. Laguna, A. Mendía, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6635.
- [238] M. Carreira, R. Calvo-Sanjuán, M. Sanaú, I. Marzo, M. Contel, *Organometallics* **2012**, *31*, 5772.
- [239] A. S. Salameh, H. A. Tayim, B. C. Uff, *Polyhedron* **1982**, *1*, 543.
- [240] S. E. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1956**, *437*, 1042.
- [241] W. Levason, C. A. McAuliffe, D. M. Johns, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1977**, *13*, 123.
- [242] M. Adams, C. de Kock, P. J. Smith, P. Malatji, A. T. Hutton, K. Chibale, G. S. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *739*, 15.
- [243] J. Real, M. Pages, A. Polo, J. F. Piniella, A. Alvarez-Larena, *Chem. Commun.* **1999**, 277.
- [244] K. Karami, Z. Shirani-Sarmazeh, M. Hosseini-Kharat, J. Lipkowski, M. Saeidifar, *J. Photochem. Photobiol. B* **2015**, *144*, 11.
- [245] E. Evangelio, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8010.
- [246] A. Fleischer, A. Roller, V. B. Arion, B. K. Keppler, F. Mohr, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 146.
- [247] E. Vergara, S. Miranda, F. Mohr, E. Cerrada, E. R. T. Tiekink, P. Romero, A. Mendía, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2926.
- [248] J. Spencer, A. Casini, O. Zava, R. P. Rathnam, S. K. Velhanda, M. Pfeffer, S. K. Callear, M. B. Hursthouse, P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2009**, 10731.
- [249] M. Cassiem. Joseph, A. J. Swarts, S. F. Mapolie, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12209.
- [250] D. X. West, G. A. Bain, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, Y. Li, R. Y. Pozdniakiv, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Polyhedron* **1996**, *15*, 665.
- [251] C. G. Densmore, H. Wheeler, R. Cohenour, T. W. Robison, D. Hasam, B. J. Cordova, P. C. Stark, E. N. Fuller, C. J. Cook, H. A. Weber, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 996.
- [252] "https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/63be7920d7cb2c5862593b7b/susubstanceSpect,"

4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase im oxidierten Zustand in <i>D. gigas</i> (a) und vermutlicher Mechanismus der heterolytischen Spaltung von H ₂ (b)2
Abbildung 2:	Beispiele für in der Industrie eingesetzte metallorganische Katalysatoren3
Abbildung 3:	Reaktionsschema der und palladiumkatalysierten Suzuki Kreuzkupplung: X = Halogenid; R1, R2 = Aryl, Vinyl oder Alkyl; L = Ligand; ZP = Zwischenprodukt.....5
Abbildung 4:	Vergleich von Ni- und Pd-katalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplung von Arylchloride und Phenylboronsäure7
Abbildung 5:	Vorgeschlagnene Reaktionsmechanismus von Ni(I)-katalysierten Suzuki-Miyara Kreuzkupplung zwischen Arylhalogenide und Phenylboronsäure8
Abbildung 6:	Von Tolman verwendete Messgerät für Bestimmung von Ligandenwinkel (links); Definition des Kegelswinkels (rechts). Entnommen aus <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1970 , <i>92</i> , 2956.....9
Abbildung 7:	Beispiele für kommerziell erhältliche Phosphan- und NHC-Carbenliganden..... 10
Abbildung 8:	Wasserlösliche Phosphanliganden TPPTS (links), TXPTS (mittel), ^t Bu-pip-phos (rechts) 11
Abbildung 9:	PTA und DAPTA..... 12
Abbildung 10:	Beispiel für die durch Pd-PTA-Komplex katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung Reaktion..... 13
Abbildung 11:	PASO ₂ 14
Abbildung 12:	Häufig verwendete N-haltige zweizählige Liganden 2,2'-Bipyridin (links) und 1,10-Phenanthrolin (rechts) 15
Abbildung 13:	Literaturbekannte katalytisch aktive Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen N ^N - und N ^N ^C -Ligandensystemen..... 15
Abbildung 14:	Nickel- und Palladiumkomplexe mit dreizähligen S ^N ^O - und O ^N ^O -Liganden für biologische Untersuchungen 15
Abbildung 15:	Bereits synthetisierte S ^N ^O -Nickel-PTA-Komplexe 16

Abbildung 16:	Nickel-NHC-Komplexe mit dreizähligen S ^S S ⁻ - und S ^N O ⁻ - Ligandensystemen.....	16
Abbildung 17:	Durch Sauerstoff verbrücktes S ^N O ⁻ -Nickel-Dimer	17
Abbildung 18:	Katalytisch aktive S ^N O ⁻ -Nickelkomplexe mit einer labilen Koordinationsstelle.....	17
Abbildung 19:	Dianionische S-, N- und O-haltige Ligandensysteme.....	18
Abbildung 20:	Allgemeine Syntheschema der neuen Ni- und Pd-Phosphankomplexe mit dreizähligen S ^S S ⁻ -, S ^O S ⁻ - und S ^N O ⁻ -Liganden; M = Ni ²⁺ oder Pd ²⁺ ; L = S, N, O; PR ₃ = PPh ₃ , PTA, DAPTA, PASO ₂	18
Abbildung 21:	S ^S S ⁻ - (links), S ^N O ⁻ - (mittig) und S ^O S ⁻ -Nickel-Oligomer (rechts)	20
Abbildung 22:	Synthese des S ^S S ⁻ -Nickel-Dimers	20
Abbildung 23:	¹ H-NMR-Spektrum vom S ^S S ⁻ -Nickel-Dimer in CDCl ₃ (oben) und das ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^S S ⁻ -Nickel-Dimer (unten)	21
Abbildung 24:	¹ H- ¹ H-COSY- (links) und ¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von S ^S S ⁻ -Nickel-Dimer in CDCl ₃	22
Abbildung 25:	Synthese des S ^O S ⁻ -Nickel-Oligomers	23
Abbildung 26:	Angenommene Struktur des S ^O S ⁻ -Nickel-Oligomers	24
Abbildung 27:	Synthese des S ^N O ⁻ -Nickel-Dimers	24
Abbildung 28:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum vom in Gegenwart von Luft synthetisierten S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplex in D ₂ O	25
Abbildung 29:	Angenommener Mechanismus des Entstehens des PTA-Oxides.....	26
Abbildung 30:	Synthese der S ^S S ⁻ -Nickel-Phosphan-Komplexe	27
Abbildung 31:	³¹ P-NMR-Spektrum vom im sauerstofffreien Ethanol synthetisierten S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplex in D ₂ O	27
Abbildung 32:	¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum vom S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplex in D ₂ O	28
Abbildung 33:	¹ H-NMR-Spektrum vom S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplex in D ₂ O.....	29
Abbildung 34:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren von S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplex in CDCl ₃ gemessen in 30 Minuten nach dem Lösen (grün), in 3 Stunden nach dem Lösen (blau) und in 48 Stunden nach dem Lösen (rot)	30
Abbildung 35:	Angenommenes Koordinationsschema des Wassermoleküls durch das Nickelatom des S ^S S ⁻ -Nickel-PTA-Komplexes	31

Abbildung 36:	Molekülstruktur von S [^] S [^] S-Nickel-PTA-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit	32
Abbildung 37:	Synthese des S [^] S [^] S-Nickel-PPh ₃ -Komplexes aus S [^] S [^] S-Nickel-Dimer und Triphenylphosphan	34
Abbildung 38:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von dem in Gegenwart von Luft synthetisierten S [^] S [^] S-Nickel-PPh ₃ -Komplex in CDCl ₃	35
Abbildung 39:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃	36
Abbildung 40:	¹ H-NMR-Spektrum von S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃	37
Abbildung 41:	¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektrum von S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃	37
Abbildung 42:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum (a) vom S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA-Komplex (links: gemessenes Spektrum, rechts: berechnetes Spektrum für [M+Na] ⁺ und ESI-MS-Spektrum im positiven Modus (b)).....	38
Abbildung 43:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S [^] S [^] S-Nickel-PASO ₂ -Komplex in CDCl ₃	39
Abbildung 44:	Molekülstruktur von S [^] S [^] S-Nickel-DAPTA-Komplex (links) und Molekülstruktur von S [^] S [^] S-Nickel-PASO ₂ -Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	40
Abbildung 45:	Versuch der Synthese des S [^] O [^] S-Nickel-PPh ₃ -Komplexes	42
Abbildung 46:	Synthese des S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplexes	43
Abbildung 47:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplex in CDCl ₃ ..	43
Abbildung 48:	¹ H-NMR-Spektrum von S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplex in CDCl ₃	44
Abbildung 49:	¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplex in CDCl ₃ ..	45
Abbildung 50:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum (oben) vom S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplex (links: gemessenes Spektrum, rechts: berechnetes Spektrum für [M+H] ⁺ und ESI-MS-Spektrum im positiven Modus (unten)	46
Abbildung 51:	Molekülstruktur von S [^] O [^] S-Nickel-PTA-Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit (links) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse (rechts)	47
Abbildung 52:	Synthese des S [^] O [^] S-Nickel-PASO ₂ -Komplexes	48
Abbildung 53:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S [^] O [^] S-Nickel-PASO ₂ -Komplex in CDCl ₃	49

Abbildung 54:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S ^O -Nickel-PASO ₂ -Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+Na] ⁺ (rechts)	49
Abbildung 55:	Molekülstruktur von S ^O -Nickel-PASO ₂ -Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit (links) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der kristallographischen c-Achse (rechts)	50
Abbildung 56:	Synthese des S ^O -Nickel-DAPTA-Komplexes	51
Abbildung 57:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^O -Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃ 52	52
Abbildung 58:	Ausschnitt aus dem ¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektrum vom S ^O -Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃	53
Abbildung 59:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S ^O -Nickel-DAPTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+Na] ⁺ (rechts)	53
Abbildung 60:	Synthese des S ^N -Nickel-PPh ₃ -Komplexes	54
Abbildung 61:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^N -Nickel-PPh ₃ -Komplex in CDCl ₃ 55	55
Abbildung 62:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S ^N -Nickel-PPh ₃ -Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+H] ⁺ (rechts)	55
Abbildung 63:	Synthese des S ^N -Nickel-PTA-Komplexes	56
Abbildung 64:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^N -Nickel-PTA-Komplex in CDCl ₃ ..	56
Abbildung 65:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S ^N -Nickel-PTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+H] ⁺ (rechts)	57
Abbildung 66:	Synthese des S ^N -Nickel-PASO ₂ -Komplexes.....	57
Abbildung 67:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^N -Nickel-PASO ₂ -Komplex in CDCl ₃ 58	58
Abbildung 68:	¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektrum von S ^N -Nickel-PASO ₂ -Komplex in CDCl ₃	59
Abbildung 69:	Molekülstruktur von dem S ^N -Nickel-PTA-Komplex (links) und S ^N -Nickel-PASO ₂ -Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit	60

Abbildung 70:	Synthese des S ^N O-Nickel-DAPTA-Komplexes	62
Abbildung 71:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von S ^N O-Nickel-DAPTA-Komplex in CDCl ₃ 63	
Abbildung 72:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum vom S ^N O-Nickel-DAPTA-Komplex: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+Na] ⁺ (rechts)	63
Abbildung 73:	DFT berechnetes HOMO von den Verbindungen S ^N O-Nickel-PTA (oben links) und S ^N O-Nickel-PASO ₂ (oben rechts), S ^S S-Nickel-PTA (unten links) und S ^O S-Nickel-PTA (unten rechts)	65
Abbildung 74:	DFT berechnetes LUMO von den Verbindungen S ^N O-Nickel-PTA (oben links) und S ^N O-Nickel-PASO ₂ (oben rechts), S ^S S-Nickel-PTA (unten links) und S ^O S-Nickel-PTA (unten rechts)	66
Abbildung 75:	Cyclovoltammogramme von den Verbindungen S ^S S-Nickel-PTA (links) und S ^O S-Nickel-PTA (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/ <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium 67	
Abbildung 76:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen S ^N O-Nickel-PTA (links) und S ^N O-Nickel-PASO ₂ (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/ <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium 68	
Abbildung 77:	Synthese des S ^S S-Palladium-Trimers	69
Abbildung 78:	Ermittelte Molekülstruktur des S ^S S-Palladium-Trimers, die Daten zur Kristallstruktur sind in der Publikation Acta Cryst. 1969 , B25, 1659 angegeben.....	69
Abbildung 79:	Synthese der Verbindungen S ^S S-Palladium-PPh ₃ , S ^S S-Palladium-PTA, S ^S S-Palladium-PASO ₂ und S ^S S-Palladium-DAPTA.....	70
Abbildung 80:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren von den Komplexe S ^S S-Palladium-PPh ₃ (oben links), S ^S S-Palladium-PTA (oben rechts), S ^S S-Palladium-PASO ₂ (unten links) und S ^S S-Palladium-DAPTA (unten rechts) in CDCl ₃	71

Abbildung 81:	Ausschnitt aus den ^1H - ^{13}C -HSQC - (links) und ^1H - ^1H -COSY-Korrelationsspektren (rechts) von $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA-Komplex in CDCl_3 72
Abbildung 82:	Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PPh_3 , $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA und $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA: gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{H}]^+$ bzw. $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (rechts)..... 73
Abbildung 83:	Molekülstrukturen von der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PPh_3 (oben links), $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-DAPTA (oben rechts), $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA (unten links) und $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium- PASO_2 (unten rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit 74
Abbildung 84:	Cyclovoltammogramme der Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA im Reduktionsbereich mit dem entsprechenden DFT berechnetes LUMO (links) und im Oxidationsbereich mit dem entsprechenden DFT berechnetes HOMO (rechts) gemessen in 0.1 M MeCN/ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium 78
Abbildung 85:	Testreaktion für die Katalyseexperimente unter Suzuki-Bedingungen; Komplex = $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA bzw. $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA 79
Abbildung 86:	GC-MS-Spektrum vom Rohprodukt nach der durch $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Nickel-PTA-Komplex katalysierten Reaktion (links) und das GC-MS-Spektrum von Biphenyl (rechts) 79
Abbildung 87:	GC-MS-Spektrum von Biphenyl 80
Abbildung 88:	GC-MS-Spektrum vom Rohprodukt nach der durch $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-PTA-Komplex katalysierten Reaktion..... 80
Abbildung 89:	Synthetisierte Nickel-Phosphan-Komplexe mit dreizähligen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -, $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ - und $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Ligandensystemen 81
Abbildung 90:	Synthetisierte Palladium-Phosphan-Komplexe mit dreizähligen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -Ligandensystem 82
Abbildung 91:	Dimere bzw. trimere Nickel- und Palladium-Komplexe mit dreizähligen $\text{S}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{S}$ -, $\text{S}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{S}$ - und $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Ligandensystemen; die rote Linie zeigt die Dimer- bzw. Trimerspaltung durch das Phosphan 83

Abbildung 92:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen S [^] S [^] S-Nickel-PTA (oben links), S [^] O [^] S Nickel-PTA (oben rechts), S [^] N [^] O-Nickel-PTA (unten links) und S [^] N [^] O-Nickel-PASO ₂ (unten rechts) im Reduktionsbereich mit dem entsprechenden, mittels DFT berechnete LUMO gemessen in 0.1 M MeCN/ <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium 85
Abbildung 93:	Cyclovoltammogramm der Verbindung S [^] S [^] S-Palladium-PTA im Reduktionsbereich gemessen in 0.1 M MeCN/ <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s, referenziert gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (links) und das entsprechende DFT berechnete LUMO (rechts) 86
Abbildung 94:	Tautomere des 5 <i>H</i> -Tetrazols..... 103
Abbildung 95:	1-, 2- und 5-substituierte Tetrazole (a) und annulare Tautomerie des 5-substituierten Tetrazols (b)..... 103
Abbildung 96:	Tetrazol-Tetrazolin-Tautomerie, X = O, S..... 104
Abbildung 97:	Amino-Imino-Tautomerie der Tetrazole (a) und Amino-Imino-Tautomerie von 5- <i>N</i> -Acylaminotetrazol (b)..... 104
Abbildung 98:	Synthese von Aziridinimine aus Alkylidendihydropyridazin..... 105
Abbildung 99:	Synthese von 9 <i>H</i> -pyrimido[4,5- <i>b</i>]indol aus 4-Azido-5-Phenylpyrimidin..... 105
Abbildung 100:	Herstellung von 3-Arylindazole aus 2,5-Diaryltetrazole 105
Abbildung 101:	Beispiele der Tetrazole, die pharmazeutische Wirkung aufweisen.. 106
Abbildung 102:	3-(Phenylureido)-1,4-Benzodiazepin als Carbonsäure (rechts) und 3-(Phenylureido)-1,4-Benzodiazepin als Tetrazol-Analogen; IC ₅₀ (CCK-B) = Konzentration der Verbindung, die für die halbmaximale Hemmung der Bindung von [¹²⁵ I]BH CCK-8s an Rezeptoren in kortikalen Membranen von Meerschweinchen erforderlich ist..... 106
Abbildung 103:	Sartane Losartan (links) und Valsartan (rechts) 107
Abbildung 104:	Explosive Tetrazole 5-Nitraminotetrazol, 1-(Aminopropan-2-ylidene)-5-azidotetrazol und 5-amino-1-nitroso-1,2,3,4-tetrazolium 108
Abbildung 105:	4-(1 <i>H</i> -Tetrazol-5-yl)-3-tetrazen-2-carboximidamid Monohydrat..... 108
Abbildung 106:	Erste Tetrazolsynthese nach <i>J. A. Bladin</i> 109

Abbildung 107:	Erste Darstellung von 1 <i>H</i> -Tetrazol nach <i>J. A. Bladin</i>	109
Abbildung 108:	Darstellung der 1,5-disubstituierter Tetrazole aus einem organischen Nitril und einem organischen Azid (a), aus einem Isonitril und einem organischen Azid (b) sowie aus einer Nitrilium-Komponente und einem Azid (c).....	110
Abbildung 109:	Synthese der 1,5-disubstituierter Tetrazole aus einem Organoelementazid (a) und aus einem anorganischen Azid (b).....	110
Abbildung 110:	Synthese von 1-substituierte-Tetrazol-5-Thiole/1-substituierte-Tetrazol-5-Thione.	111
Abbildung 111:	Cycloadditionsreaktionen von Metallazidokomplexen mit Isothiocyanaten, Isonitrilen, Nitrilen und Alkinen mit der Bildung von Metalltetrazol- bzw. Metalltriazolkomplexen, M = Pt, Pd; PR ₃ = Phosphan	112
Abbildung 112:	<i>Trans</i> -Bis(5-phenyltetrazolato)-bis(triphenylphosphan)palladium (links) und <i>cis</i> -Bis(5-methyltetrazolato)-bis(dimethyl(phenyl)phosphan)palladium (rechts).....	113
Abbildung 113:	Nachgewiesene Struktur der Palladium- und Platin-Mercaptotetrazolkomplexe, M = Pd, Pt; L = Phosphan	114
Abbildung 114:	Literaturbekannte Platintetrazolkomplexe, die <i>in vitro</i> eine mit <i>cis</i> -Platin vergleichbare Antitumorwirkung aufweisen	114
Abbildung 115:	Palladiumthiotetrazolkomplexe, die <i>in vitro</i> antibakterielle Wirkung aufweisen	115
Abbildung 116:	Palladiumthiotetrazolkomplexe, die <i>in vitro</i> eine Antitumorwirkung und eine antimykotische Wirkung zeigen	116
Abbildung 117:	Struktur von <i>Padeliporfin</i> (TOOKAD®).....	116
Abbildung 118:	Palladium(II)-Komplexe mit den S- und N-haltigen Liganden, die <i>in vitro</i> eine Antitumorwirkung zeigen. IC ₅₀ = mittlere inhibitorische Konzentration (Zytotoxizität), wird mit der Zytotoxizität der <i>cis</i> -Platin (DDP) verglichen	117
Abbildung 119:	Dimere Palladium(II)-Komplexe, die aus PdCl ₂ und Diazepam (links) bzw. Prazepam (rechts) synthetisiert wurden	118
Abbildung 120:	Synthese eines monomeren Palladium-Triphenylphosphan Komplexes mit dem zweizähligen N ^C -Ligandensystem durch die Spaltung von	

	der Dimerbrücke durch das Triphenylphosphan; R = Me oder α Pr.....	119
Abbildung 121:	Durch Chloratome verbrückte dimere cyclopalladierte Komplexe, die eine zytotoxische Wirkung aufweisen	120
Abbildung 122:	Durch Chloratome verbrückte dimere Palladiumkomplexe mit den S ^N -Methylzystein- (links), -Panicillamin- (mittig) und -Zysteinliganden (rechts)	120
Abbildung 123:	Literaturbekannte Palladiumbischelatkomplexe: Bis(zysteinato)-Palladium(II) (links), Bis(zysteinatomethylester)-Palladium(II) (mittig) und Bis(S-allyl-L-zysteinato)-Palladium(II) (rechts)	121
Abbildung 124:	Literaturbekannte dimere Palladiumkomplexe und Palladiumbischelatkomplexe mit dem S ^N -Ligandensystem: 2-Aminobenzothiolato-Palladium(II)- μ -Dichloro-2-Aminobenzothiolato-Palladium(II) (links), Bis-(6-Mercaptopurin)-Palladium(II) (mittig) und Glutathionato-Palladium(II)- μ -dichloro-Glutathionato-Palladium(II) (rechts)	122
Abbildung 125:	Allgemeines Syntheschema der neuen 1-substituierten Palladium-Thiotetrazolkomplexe mit dem zweizähnigen S ^N -Ligandensystem und verschiedenen Phosphanliganden	123
Abbildung 126:	Reaktion zwischen dem S ^N -Palladiumbischelatkomplex Bis-(2-Aminobenzothiol)-Palladium(II) und den Phosphane; PR ₃ = PPh ₃ , PTA	124
Abbildung 127:	Synthese des S ^N -Palladium-Dimers und des S ^N -Palladium-Bischelatkomplexes	125
Abbildung 128:	¹ H- ¹ H-COSY- (links) und ¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von S ^N -Palladium-Dimer in DMSO-d ₆	126
Abbildung 129:	¹ H- ¹ H-COSY- (links) und ¹ H- ¹³ C-HSQC-Korrelationsspektren (rechts) von S ^N -Palladium-Bischelatkomplex in DMSO-d ₆	127
Abbildung 130:	Synthese von S ^N -Palladium-Chloridkomplexen mit den Phosphanliganden	128
Abbildung 131:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren von den Chloridkomplexen S ^N -Palladium-PPh ₃ in CDCl ₃ (oben links), S ^N -Palladium-PTA in DMSO-d ₆ , (oben	

	rechts), S [^] N-Palladium-DAPTA in CDCl ₃ (unten links) und S [^] N-Palladium-PASO ₂ in DMSO-d ₆ (unten rechts).....	129
Abbildung 132:	Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen S [^] N-Palladiumchlorid-PTA (oben), S [^] N-Palladiumchlorid-DAPTA (mittig) und S [^] N-Palladiumchlorid-PASO ₂ (unten): gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M-H] ⁻ (rechts)	130
Abbildung 133:	Molekülstruktur vom S [^] N-Palladiumchlorid-PPh ₃ -Komplex in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	131
Abbildung 134:	Synthese der S [^] N-Palladium-Azidkomplexe; L = PPh ₃ , PTA, DAPTA, PASO ₂	132
Abbildung 135:	Hochaufgelöste ESI-MS-Spektren der Verbindungen S [^] N-Palladiumazid-PPh ₃ , S [^] N-Palladiumazid-PTA, S [^] N-Palladiumazid-DAPTA und S [^] N-Palladiumazid-PASO ₂ : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M-H] ⁻ (rechts)	134
Abbildung 136:	Molekülstruktur vom S [^] N-Palladiumazid-PPh ₃ -Komplex (links) und S [^] N-Palladiumazid-PASO ₂ -Komplex (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit	135
Abbildung 137:	Synthese von Palladiumthiotetrazolkomplexen	137
Abbildung 138:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren von dem S [^] N-Palladiumthiotetrazolkomplex mit PTA (links) und S [^] N-Palladiumthiotetrazolkomplex mit DAPTA (rechts) in DMSO-d ₆	138
Abbildung 139:	Ausschnitt aus den ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektren von den Verbindungen S [^] N-Palladiumazid-PTA (oben) und S [^] N-Palladiumthiotetrazol-PTA (unten) in DMSO-d ₆	139
Abbildung 140:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektren der Thiotetrazolen 1 und 2 : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M+Na] ⁺ (rechts).....	139
Abbildung 141:	Molekülstruktur von dem Thiotetrazol 1 in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit	140
Abbildung 142:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes S [^] N-Palladiumthiotetrazol-PASO ₂ : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M-H] ⁻ (rechts).....	141
Abbildung 143:	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen S [^] N-Palladiumazid-PPh ₃ und PhNCS in CDCl ₃ ...	142

Abbildung 144:	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Ph- PPh_3 -Komplex in CDCl_3	143
Abbildung 145:	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid- PPh_3 und PhNCS in CDCl_3	144
Abbildung 146:	Synthese der Komplexe $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Ph-Palladium- PPh_3 und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazol-Ph- PPh_3	145
Abbildung 147:	Molekülstruktur von der Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Ph- PPh_3 in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	145
Abbildung 148:	Synthese der Komplexe $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Et-Palladium- PPh_3 und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazol-Et- PPh_3	146
Abbildung 149:	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid- PPh_3 und EtNCS in CDCl_3 ...	147
Abbildung 150:	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach der Reaktion zwischen den Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumazid- PPh_3 und EtNCS in CDCl_3	148
Abbildung 151:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladiumthiotetrazol-Et- PPh_3 : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}+\text{H}]^+$ (rechts).....	148
Abbildung 152:	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 -Komplex in CDCl_3	149
Abbildung 153:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 : gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für $[\text{M}-\text{H}]^-$ (rechts)	149
Abbildung 154:	Molekülstruktur von der Verbindung $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -Palladium-Et- PPh_3 in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	150
Abbildung 155:	Synthese der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat-PTA.....	152
Abbildung 156:	^{31}P -NMR-Spektren von den Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat- PPh_3 in DMSO-d_6 (links), und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat-PTA in DMSO-d_6 (rechts).....	153
Abbildung 157:	Ausschnitt aus dem relevanten Bereich von ^1H -NMR Spektren der Verbindungen $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Bischelatkomplex (oben) und $\text{S}^{\wedge}\text{N}$ -Palladium-Aminothiophenolat-PTA in DMSO-d_6 (unten).....	154

Abbildung 158:	Hochaufgelöstes ESI-MS-Spektren der Verbindungen S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-PPh ₃ (oben) und S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA (unten): gemessenes Spektrum (links) und berechnetes Spektrum für [M-H] ⁻ (rechts) ...	155
Abbildung 159:	Molekülstruktur der Verbindungen S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-PPh ₃ (links) und S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-PTA (rechts) in ellipsoider Darstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeit.....	156
Abbildung 160:	Synthetisierte S ^N -Palladium-Chloridkomplexe mit den Phosphanliganden PPh ₃ , PTA, DAPTA und PASO ₂	158
Abbildung 161:	Synthetisierte S ^N -Palladium-Azidkomplexe mit den Phosphanliganden PPh ₃ , PTA, DAPTA und PASO ₂	159
Abbildung 162:	Synthetisierte Komplexe S ^N -Palladiumthiotetrazol-PTA (links) und S ^N -Palladiumthiotetrazol-DAPTA (rechts).....	160
Abbildung 163:	Synthetisierte Komplexe S ^N ^S -Palladium-PPh ₃ und S ^N -Palladiumthiotetrazol-PPh ₃	161
Abbildung 164:	Synthetisierte S ^N -Palladium-Aminothiophenolat-Komplexe mit PPh ₃ und PTA.....	162

5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ergebnisse der Elementaranalyse des S ^O S-Nickel-Oligomers berechnet für C ₁₂ H ₂₄ Ni ₃ O ₃ S ₃ 23
Tabelle 2:	Ergebnisse der Elementaranalyse des S ^S S-Nickel-PTA-Komplexes berechnet für C ₁₀ H ₂₀ N ₃ NiPS ₃ 28
Tabelle 3:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S ^S S-Nickel-PTA und S ^S S-Nickel-PPh ₃ 33
Tabelle 4:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S ^S S Nickel-DAPTA und S ^S S-Nickel-PASO ₂ 41
Tabelle 5:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung S ^O S-Nickel-PTA 48
Tabelle 6:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung S ^O S-Nickel-PASO ₂ 51
Tabelle 7:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S ^N O-Nickel-PTA und S ^N O-Nickel-PASO ₂ 61
Tabelle 8:	Ergebnisse der Elementaranalyse des S ^N O-Nickel-DAPTA- Komplexes berechnet für C ₂₀ H ₂₇ N ₄ NiO ₃ PS · 1.3 H ₂ O · 0.25 CH ₂ Cl ₂ 64
Tabelle 9:	Elektrochemische Potentiale der Komplexe S ^S S-Nickel-PTA, S ^O S- Nickel-PTA, S ^N O-Nickel-PTA und S ^N O-Nickel-PASO ₂ . E _{1/2} = Halbstufenpotentiale, E _{pa} = anodisches Peak Potential, E _{pc} = kathodisches Peak Potential..... 68
Tabelle 10:	³¹ P-NMR-Signale der Komplexe S ^S S-Palladium-PPh ₃ , S ^S S- Palladium-PTA, S ^S S-Palladium-PASO ₂) und S ^S S-Palladium- DAPTA im Vergleich zu den Eduktphosphane..... 71
Tabelle 11:	τ ₄ -Parameter für die Verbindungen S ^S S-Palladium-PPh ₃ , S ^S S- Palladium-PTA, S ^S S-Palladium-PASO ₂ und S ^S S-Palladium- DAPTA..... 75
Tabelle 12:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S ^S S-Palladium-PPh ₃ , S ^S S-Palladium-PTA, S ^S S-Palladium-PASO ₂ und S ^S S-Palladium-DAPTA 75

Tabelle 13:	Elektrochemische Potentiale des Komplexes S [^] S [^] S-Palladium-PTA vs. FeCp ₂ /FeCp ₂ ⁺ E _{pa} = anodisches Peak Potential, E _{pc} = kathodisches Peak Potential 78
Tabelle 14:	Wasserlöslichkeit in g/L der synthetisierten Nickel- und Palladiumkomplexen 84
Tabelle 15:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von der Verbindung S [^] N-Palladiumchlorid-PPh ₃ 131
Tabelle 16:	Ergebnisse der Elementaranalyse des Komplexes S [^] N-Palladiumchlorid-PPh ₃ berechnet für C ₁₀ H ₂₁ ClNPPdS · 0.45CH ₂ Cl ₂ 132
Tabelle 17:	Ausbeuten der S [^] N-Palladiumazid-Komplexe 132
Tabelle 18:	³¹ P-NMR-Signale der S [^] N-Palladiumazid-Komplexe im Vergleich zu den Edukten 133
Tabelle 19:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Verbindungen S [^] N-Palladiumazid-PPh ₃ und S [^] N-Palladiumazid-PASO ₂ 136
Tabelle 20:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Thiotetrazol 1 140
Tabelle 21:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom Komplex S [^] N [^] S-Palladium-Ph-PPh ₃ 146
Tabelle 22:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom Komplex S [^] N [^] S-Palladium-Et-PPh ₃ 150
Tabelle 23:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von den Komplexen S [^] N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh ₃ und S [^] N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA 156

6 Tagungsbeiträge

- 14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg, 11.03. – 13.03.2018
Poster: „Wasserlösliche Ni(II)-Komplexe mit dreizähligen Liganden“
- The International Symposium on Synthesis and Catalysis 2019 (ISySyCat2019),
3.09 – 6.09.2019
Poster: “Water-soluble Complexes of Nickel(II) and Palladium(II) with a Tridentate Sulfur Ligand and Different Phosphine Ligands”
- Metals and Water 2019, 3. International conference on water soluble Metal complexes,
Wuppertal, Deutschland, 10.09. – 12.09.2019
Vortrag: “Water-Soluble Complexes of Nickel(II) and Palladium(II) with a Tridentate Sulfur Ligand System and Different Phosphine Ligands”

7 Publikationsliste

- *Nickel(II) NHC-complexes with tridentate, dianionic ligands*, M. H. Clauberg, D. Schmidt, J. Rust, C. W. Lehmann, N. Arefyeva, M. Wickleder, F. Mohr, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 881, 45.
- *Nickel(II) Phosphane- and N-heterocyclic Carbene Complexes with Tridentate, Dianionic [S,N,O]²⁻ Ligands*, L. Koch, D. Schmidt, J. Rust, C. W. Lehmann, F. Mohr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 469.

8 Anhang

8.1 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PTA

Probenkürzel	fmnis3pta_green
Summenformel	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ NiPS ₃
Molmasse	368.15
Temperatur (in K)	150.0(3)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	10.6240(4)
<i>b</i> (in Å)	13.9598(9)
<i>c</i> (in Å)	10.0343(4)
α (in °)	90
β (in °)	102.072(4)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	1455.27(12)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.680
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.859
F(000)	768.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.07 × 0.05 × 0.02
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	3.92 bis 60.51
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	8151
Unabhängige Reflexe	3706 [<i>R</i> _{int} = 0.0867, <i>R</i> _{sigma} = 0.1212]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3706/0/163
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.102
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0460, w <i>R</i> ₂ = 0.0966
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1002, w <i>R</i> ₂ = 0.1229
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.51/-1.24

8.2 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Nickel-DAPTA

Probenkürzel	12312sadabs
Summenformel	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₂ PS ₃ Ni
Molmasse	440.21
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	7.6217(16)
<i>b</i> (in Å)	10.6150(17)
<i>c</i> (in Å)	12.1587(16)
<i>α</i> (in °)	78.674(13)
<i>β</i> (in °)	77.487(9)
<i>γ</i> (in °)	71.090(14)
Zellvolumen (in Å ³)	900.0(3)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.624
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.525
F(000)	460.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.17 × 0.08 × 0.03
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.714 bis 66.108
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	24719
Unabhängige Reflexe	6790 <i>R</i> _{int} [= 0.0497, <i>R</i> _{sigma} = 0.0435]
Daten/Beschränkungen/Parameter	6790/0/210
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.030
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0362, <i>wR</i> ₂ = 0.0901
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0461, <i>wR</i> ₂ = 0.0967
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.73/-1.38

8.3 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Nickel-PASO₂

Probenkürzel	dsnis3paso2
Summenformel	C ₉ H ₁₈ N ₃ NiO ₂ PS ₄
Molmasse	418.18
Temperatur (in K)	150.00(14)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	11.3624(3)
<i>b</i> (in Å)	13.5769(3)
<i>c</i> (in Å)	11.2179(3)
α (in °)	90
β (in °)	117.169(4)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	1539.59(8)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.804
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.909
F(000)	864.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.09 × 0.05 × 0.01
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.024 bis 58.764
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	8034
Unabhängige Reflexe	3606 [<i>R</i> _{int} = 0.0254, <i>R</i> _{sigma} = 0.0358]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3606/0/181
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.048
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0335, <i>wR</i> ₂ = 0.0789
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0418, <i>wR</i> ₂ = 0.0832
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	2.04/-0.60

8.4 Kristallographische Daten von Komplex S[^]O[^]S-Nickel-PTA

Probenkürzel	10548sadabs
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ N ₃ NiO ₃ PS ₂
Molmasse	388.12
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (in Å)	10.2660(11)
<i>b</i> (in Å)	7.2259(7)
<i>c</i> (in Å)	10.4689(10)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	93.070(8)
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	775.48(13)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.662
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.633
F(000)	408.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.15 × 0.05 × 0.02
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	6.854 bis 66.03
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	14645
Unabhängige Reflexe	5780 [<i>R</i> _{int} = 0.0665, <i>R</i> _{sigma} = 0.0825]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5780/1/189
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.025
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0684, <i>wR</i> ₂ = 0.1752
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0827, <i>wR</i> ₂ = 0.1892
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.58/-0.78

8.5 Kristallographische Daten von Komplex S[^]O[^]S-Nickel-PASO₂

Probenkürzel	11994sadabs (2)
Summenformel	C ₉ H ₁₈ N ₃ NiO ₃ PS ₃
Molmasse	402.12
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Ortorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (in Å)	7.363(9)
<i>b</i> (in Å)	19.167(19)
<i>c</i> (in Å)	21.174(18)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	90
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	2988(5)
<i>Z</i>	8
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.788
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.833
F(000)	1664.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.10 × 0.02 × 0.02
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.734 bis 56.56
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	52305
Unabhängige Reflexe	7406 [<i>R</i> _{int} = 0.1800, <i>R</i> _{sigma} = 0.1162]
Daten/Beschränkungen/Parameter	7406/0/361
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.024
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0682, <i>wR</i> ₂ = 0.1272
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1198, <i>wR</i> ₂ = 0.1493
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.48/-0.65

8.6 Kristallographische Daten von Komplex S[^]N[^]O-Nickel-PTA

Probenkürzel	10546sadabs
Summenformel	C ₁₇ H ₂₆ N ₄ NiOPS
Molmasse	424.16
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (in Å)	7.285(3)
<i>b</i> (in Å)	11.180(4)
<i>c</i> (in Å)	21.566(15)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	90
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	1756.4(15)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.604
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.329
F(000)	892.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.14 × 0.07 × 0.04
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	6.738 bis 65.982
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Gemessene Reflexe	36599
Unabhängige Reflexe	6582 [<i>R</i> _{int} = 0.0872, <i>R</i> _{sigma} = 0.0617]
Daten/Beschränkungen/Parameter	6582/0/228
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	0.941
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0486, <i>wR</i> ₂ = 0.1222
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0639, <i>wR</i> ₂ = 0.1350
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.80/-1.05

8.7 Kristallographische Daten von Komplex S^NO-Nickel-PASO₂

Probenkürzel	11521sadabs
Summenformel	C ₁₆ H ₂₁ N ₄ NiO ₃ PS ₂
Molmasse	471.17
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> (in Å)	11.7403(13)
<i>b</i> (in Å)	6.5786(6)
<i>c</i> (in Å)	24.535(2)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	99.344(8)
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	1869.8(3)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.674
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.373
F(000)	976.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.17 × 0.06 × 0.05
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	6.606 bis 66.084
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Gemessene Reflexe	63108
Unabhängige Reflexe	7046 [<i>R</i> _{int} = 0.0523, <i>R</i> _{sigma} = 0.0260]
Daten/Beschränkungen/Parameter	7046/0/250
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.070
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0294, <i>wR</i> ₂ = 0.0672
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0371, <i>wR</i> ₂ = 0.0708
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.48/-0.5

8.8 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Palladium-PPh₃

Probenkürzel	dspdsss
Summenformel	C ₂₂ H ₂₃ PPdS ₃
Molmasse	520.95
Temperatur (in K)	149.9(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> (in Å)	9.33750(18)
<i>b</i> (in Å)	16.3156(3)
<i>c</i> (in Å)	14.2368(3)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	101.8028(17)
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	2123.07(7)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.630
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.250
F(000)	1056.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.06 × 0.05 × 0.03
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	4.804 to 58.902
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	11864
Unabhängige Reflexe	4967 [<i>R</i> _{int} = 0.0321, <i>R</i> _{sigma} = 0.0421]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4967/0/244
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.056
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0336, <i>wR</i> ₂ = 0.0762
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0436, <i>wR</i> ₂ = 0.0803
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.63/-0.49

8.9 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Palladium-PTA

Probenkürzel	ov_ds21
Summenformel	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ PPdS ₃
Molmasse	415.84
Temperatur (in K)	293.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	10.7174(8)
<i>b</i> (in Å)	14.1786(11)
<i>c</i> (in Å)	10.0808(7)
α (in °)	90
β (in °)	102.219(7)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	1497.1(2)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.845
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.751
F(000)	840.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.08 × 0.06 × 0.03
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.034 to 59.022
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	7343
Unabhängige Reflexe	3411 [<i>R</i> _{int} = 0.0451, <i>R</i> _{sigma} = 0.0611]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3411/0/163
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.091
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0432, <i>wR</i> ₂ = 0.1277
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0606, <i>wR</i> ₂ = 0.1564
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.24/-1.06

8.10 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]S-Palladium-PASO₂

Probenkürzel	11997sadabs
Summenformel	C ₁₉ H ₃₇ Cl ₃ N ₆ O ₄ P ₂ Pd ₂ S ₈
Molmasse	1051.11
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	10.8221(14)
<i>b</i> (in Å)	11.8273(15)
<i>c</i> (in Å)	16.169(2)
<i>α</i> (in °)	72.042(2)
<i>β</i> (in °)	70.544(2)
<i>γ</i> (in °)	69.277(2)
Zellvolumen (in Å ³)	1782.1(4)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.959
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.831
F(000)	1052.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.103 × 0.026 × 0.026
Strahlung	Mo-Kα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	2.736 to 54.994
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	37675
Unabhängige Reflexe	8151 [<i>R</i> _{int} = 0.0356, <i>R</i> _{sigma} = 0.0281]
Daten/Beschränkungen/Parameter	8151/0/415
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.028
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0312, <i>wR</i> ₂ = 0.0809
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0374, <i>wR</i> ₂ = 0.0848
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.98/-1.67

8.11 Kristallographische Daten von Komplex S[^]S[^]-Palladium-DAPTA

Probenkürzel	12011sadabs
Summenformel	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₂ PPdS ₃
Molmasse	487.90
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	15.458(3)
<i>b</i> (in Å)	11.596(2)
<i>c</i> (in Å)	21.459(4)
α (in °)	90
β (in °)	110.51(3)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	3602.7(14)
<i>Z</i>	8
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.799
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.478
F(000)	1984.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.06 × 0.04 × 0.025
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.326 bis 66.236
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	70712
Unabhängige Reflexe	13671 [<i>R</i> _{int} = 0.0979, <i>R</i> _{sigma} = 0.0791]
Daten/Beschränkungen/Parameter	13671/0/419
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.024
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0533, <i>wR</i> ₂ = 0.0951
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1078, <i>wR</i> ₂ = 0.1142
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.79/-1.50

8.12 Kristallographische Daten von Komplex S⁺N-Palladiumchlorid-PPh₃

Probenkürzel	wit_dspdrot
Summenformel	C ₈₈ H ₈₇ Cl ₆ N ₁₇ P ₂ Pd ₄ S ₄
Molmasse	2211.22
Temperatur (in K)	293(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	13.1926(5)
<i>b</i> (in Å)	15.1527(7)
<i>c</i> (in Å)	26.2598(15)
<i>α</i> (in °)	86.768(4)
<i>β</i> (in °)	85.857(4)
<i>γ</i> (in °)	71.148(4)
Zellvolumen (in Å ³)	4951.8(4)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.483
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.044
F(000)	2228.0
Kristallgröße (in mm ³)	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	4.972 bis 66.634
Indexbereich	-20 \leq h \leq 10, -23 \leq k \leq 20, -38 \leq l \leq 23
Gemessene Reflexe	31635
Unabhängige Reflexe	26570 [$R_{\text{int}} = 0.0527$, $R_{\text{sigma}} = 0.1576$]
Daten/Beschränkungen/Parameter	26570/0/1090
Anpassungsgüte F^2	1.026
Finaler R Wert [$I \geq 2s(I)$]	$R_1 = 0.1442$, $wR_2 = 0.3385$
Finaler R Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.2310$, $wR_2 = 0.4355$
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	3.80/-3.34

8.13 Kristallographische Daten von Komplex S^N-Palladiumazid-PPh₃

Probenkürzel	dspdn3
Summenformel	C ₂₄ H ₂₁ N ₄ PPdS
Molmasse	534.88
Temperatur (in K)	150.01(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	11.5858(2)
<i>b</i> (in Å)	15.3893(4)
<i>c</i> (in Å)	16.0234(4)
α (in °)	114.429(2)
β (in °)	98.672(2)
γ (in °)	105.850(2)
Zellvolumen (in Å ³)	2386.13(10)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.489
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.950
F(000)	1080.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.08 × 0.06 × 0.04
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	4.702 bis 58.684
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	23766
Unabhängige Reflexe	11054 [<i>R</i> _{int} = 0.0251, <i>R</i> _{sigma} = 0.0381]
Daten/Beschränkungen/Parameter	11054/0/559
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.061
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0356, <i>wR</i> ₂ = 0.0742
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0472, <i>wR</i> ₂ = 0.0789
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.98/-0.87

8.14 Kristallographische Daten von Komplex S^N-Palladiumazid-PASO₂

Probenkürzel	ds61
Summenformel	C ₂₄ H ₃₄ Cl _{6.2} N _{13.38} O ₄ P ₂ Pd ₂ S ₄
Molmasse	1196.91
Temperatur (in K)	150.00(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	9.3295(3)
<i>b</i> (in Å)	13.5764(3)
<i>c</i> (in Å)	16.4200(5)
<i>α</i> (in °)	86.147(2)
<i>β</i> (in °)	84.596(3)
<i>γ</i> (in °)	86.136(2)
Zellvolumen (in Å ³)	2061.94(10)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.928
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.607
F(000)	1190.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.16 × 0.04 × 0.03
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	4.854 bis 59.082
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	20138
Unabhängige Reflexe	9501 [<i>R</i> _{int} = 0.0229, <i>R</i> _{sigma} = 0.0345]
Daten/Beschränkungen/Parameter	9501/4/515
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.031
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0268, <i>wR</i> ₂ = 0.0555
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0341, <i>wR</i> ₂ = 0.0585
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.94/-0.91

8.15 Kristallographische Daten von Komplex Thiotetrazol 1

Probenkürzel	acds51a
Summenformel	C ₁₉ H ₂₃ N ₈ PPdS ₂
Molmasse	564.94
Temperatur (in K)	149.99(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	9.9323(5)
<i>b</i> (in Å)	11.2033(7)
<i>c</i> (in Å)	12.0212(6)
α (in °)	63.706(6)
β (in °)	85.094(4)
γ (in °)	65.283(5)
Zellvolumen (in Å ³)	1081.19(12)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.735
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.151
F(000)	572.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.07 × 0.04 × 0.02
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	4.84 bis 59.036
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	9721
Unabhängige Reflexe	4989 [<i>R</i> _{int} = 0.0251, <i>R</i> _{sigma} = 0.0422]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4989/0/280
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.035
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0286, <i>wR</i> ₂ = 0.0566
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0384, <i>wR</i> ₂ = 0.0600
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.65/-0.42

8.16 Kristallographische Daten von Komplex S[^]N[^]S-Palladium-Ph-PPh₃

Probenkürzel	12326sadabsl
Summenformel	C _{31.5} H _{26.7} ClN ₂ PPdS ₂
Molmasse	670.19
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	10.0849(3)
<i>b</i> (in Å)	12.7675(4)
<i>c</i> (in Å)	12.8245(4)
α (in °)	65.3250(10)
β (in °)	79.3230(10)
γ (in °)	67.8130(10)
Zellvolumen (in Å ³)	1388.64(8)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.603
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.998
F(000)	679.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.096 × 0.089 × 0.031
Strahlung	Mo-K α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	3.728 bis 63.456
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	48174
Unabhängige Reflexe	9337 [<i>R</i> _{int} = 0.0350, <i>R</i> _{sigma} = 0.0347]
Daten/Beschränkungen/Parameter	9337/0/365
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.034
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0341, <i>wR</i> ₂ = 0.0734
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0437, <i>wR</i> ₂ = 0.0777
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.64/-1.11

8.17 Kristallographische Daten von Komplex S[^]N[^]S-Palladium-Et-PPh₃

Probenkürzel	ds40
Summenformel	C ₂₇ H ₂₅ N ₂ PPdS ₂
Molmasse	578.98
Temperatur (in K)	150.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> (in Å)	9.6154(2)
<i>b</i> (in Å)	24.9872(6)
<i>c</i> (in Å)	10.2476(2)
α (in °)	90
β (in °)	91.061(2)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	2461.69(9)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.562
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.007
F(000)	1176.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.12 × 0.1 × 0.03
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.142 bis 58.874
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	16028
Unabhängige Reflexe	5809 [<i>R</i> _{int} = 0.0280, <i>R</i> _{sigma} = 0.0342]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5809/0/299
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.052
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2s (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0281, <i>wR</i> ₂ = 0.0587
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0359, <i>wR</i> ₂ = 0.0623
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	0.50/-0.36

8.18 Kristallographische Daten von Komplex S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PPh₃

Probenkürzel	ds56
Summenformel	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ PPdS ₂
Molmasse	617.02
Temperatur (in K)	149.97(12)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (in Å)	9.4230(3)
<i>b</i> (in Å)	10.0262(4)
<i>c</i> (in Å)	14.7071(5)
α (in °)	75.258(3)
β (in °)	84.862(3)
γ (in °)	84.021(3)
Zellvolumen (in Å ³)	1333.56(8)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.537
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.935
F(000)	628.0
Kristallgröße (in mm ³)	0.14 × 0.05 × 0.02
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.058 bis 58.902
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	12866
Unabhängige Reflexe	6203 [<i>R</i> _{int} = 0.0242, <i>R</i> _{sigma} = 0.0398]
Daten/Beschränkungen/Parameter	6203/0/326
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.062
Finaler <i>R</i> Wert [<i>I</i> ≥ 2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0352, <i>wR</i> ₂ = 0.0837
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0451, <i>wR</i> ₂ = 0.0880
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.32/-0.66

8.19 Kristallographische Daten von Komplex S^N-Palladium-Aminothiophenolat-PTA

Probenkürzel	12982sadabs
Summenformel	C ₁₈ H ₂₂ N ₅ PPdS ₂
Molmasse	509.89
Temperatur (in K)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> (in Å)	9.0661(8)
<i>b</i> (in Å)	17.122(5)
<i>c</i> (in Å)	13.153(2)
<i>α</i> (in °)	90
<i>β</i> (in °)	90
<i>γ</i> (in °)	90
Zellvolumen (in Å ³)	2041.7(7)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm ³)	1.659
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.205
F(000)	1032
Kristallgröße (in mm ³)	0.095 x 0.045 x 0.03
Strahlung	
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	2.977 bis 27.499
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	36427
Unabhängige Reflexe	4677 [<i>R</i> _{int} = 0.0605]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4677/ 1/246
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.426
Finaler R Wert [<i>I</i> ≥ 2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0516, <i>wR</i> ₂ = 0.1256
Finaler R Wert [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0535, <i>wR</i> ₂ = 0.1262
Größtes und Minimum (in Å ⁻³)	1.3/-1.3