

Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

**Synthese und Reaktivität
ausgewählter Platin(0)-Addukte
von Gruppe 14/15 Halogeniden**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

Florian Hupp

Würzburg 2014



**Synthese und Reaktivität
ausgewählter Platin(0)-Addukte
von Gruppe 14/15 Halogeniden**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Florian Hupp

aus Höchberg

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 05.12.14

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter : Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen und durchgeführten Experimente wurden in der Zeit von Januar 2011 bis Oktober 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig selbstständig durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden auszugsweise veröffentlicht unter:

New Metal-Only Lewis Pairs: Elucidating the Electronic Influence of N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines on the Dative Pt-Al Bond

J. Bauer, R. Bertermann, H. Braunschweig, K. Gruss, Florian Hupp, T. Kramer
Inorganic Chemistry **2012**, *51*, 5617–5626.

σ -Donor– σ -acceptor plumbylene ligands: synergic σ -donation between ambiphilic Pt^0 and Pb^{II} fragments

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, Florian Hupp, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki
Chemical Communications **2012**, *48*, 10410–10412.

Platinum Complexes Containing Pyramidalized Germanium and Tin Dihalide Ligands Bound via $\sigma, \sigma M=E$ Multiple Bonds

Florian Hupp, M. Ma, F. Kroll, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones und H. Braunschweig,
Chemistry a European Journal **2014**, DOI: 10.1002/chem.201404342

Stepwise Isolation of Sn(II) and Pb(II) Mono- and Dications in the Coordination Sphere of Platinum

H. Braunschweig, M. A. Celik, M. Heid, Florian Hupp und S. S. Sen
Chemical Science **2014**, DOI: 10.1039/c4sc02948h

Silver(I) and thallium(I) cations as unsupported bridges between two metal bases

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, Florian Hupp und C. Schneider
Chemical Communications **2014**, DOI: 10.1039/c4cc08508f.

Unprecedented Oxidative Addition and Metal-Only Lewis Pair Chemistry of Antimony Trihalides

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, Florian Hupp und J. Wolf
Chemistry a European Journal **2014**, DOI: 10.1002/chem.201405867

Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verleges. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag (American Chemical Society 2012, The Royal Society of Chemistry 2012/2014, John Wiley and Sons 2014).

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt an erster Stelle natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, der es mir ermöglichte, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis unter nahezu perfekten Bedingungen anzufertigen. Seine Diskussionsbereitschaft und die guten Ideen zu der interessanten und flexiblen Themenstellung. Die Möglichkeit einer Kooperation unter Durchführung von Synchrotron-Experimenten, ebenso wie die Ermöglichung der Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen, sind durchaus keine Selbstverständlichkeit und dafür möchte ich mich besonders bedanken. Danke Holger.

Meiner Laborkollegin Lisa Mailänder für die gute Stimmung im Laboralltag, dem ordentlichen Laborleben und nicht zuletzt fachlichen Diskussionen. Vielen Dank für die netten Unterhaltungen und die vielen „Um-die-Ecke“ Rätsel. Ganz besonders allerdings für die musikalischen und gesanglichen Genüsse.

Herrn Dr. Krzysztof Radacki, Herrn Dipl. Chem. Thomas Kramer und Dr. Christian Hörl für die Einführung zur Aufnahme von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie die Hilfe bei diversen Problemen beim Lösen.

Herrn Dr. Alexander Damme und Herrn Dr. Thomas Arnold für die stetige Bereitschaft zur Diskussion zu allen anstehenden Themen und die Einführung zur „dunklen Seite der Macht“.

Meinen beiden Bacheloretten, Frau B. Sc. Franziska Kroll und Frau B. Sc. Magdalena Heid für die gute Mitarbeit im Labor und die stetige Lernbereitschaft.

Herrn Dr. Justin Wolf und Herrn Dr. Carsten Kollann für hilfreiche Diskussionen zur NMR-Spektroskopie und Übergangsmetallchemie.

Herrn Dr. Alexander Damme, Herrn Dr. Jürgen Bauer und Frau Magdalena Heid für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Luise Schäfer für die Durchführung von Spezialmessungen an den NMR-Spektrometern, bei Frau Dr. Katrin Gruss und Dr. Krzysztof Radacki für die Durchführung von Röntgenstruktorexperimenten. Bei Dr. Ivo Krummenacher möchte ich mich für die Aufnahme und Simulierung von ESR-Spektren sowie unseren Radausflügen bedanken.

Bei Herrn Dr. Rian Dewhurst und Herrn Dr. Sakya Singha Sen für das Korrekturlesen aller auf Englisch verfassten Manuskripte, bei Herrn Dr. Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla und Herrn Dr. Mehmet Ali Celik für die Anfertigung und Auswertung der quantenchemischen Rechnungen.

Bei den Laboranten, Frau Christine Werner und Herrn Kai Hammond für die Synthese von Grundchemikalien und bei Herrn Sascha Stellwag-Konertz für den stetigen Nachschub an Laborbedarf, Glaswaren, Bestellungen und Ratschlägen.

Bei Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth für die Durchführung der Elementaranalysen, bei Herrn Berthold Fertig für die Anfertigung aller erdenklichen Glasapparaturen, bei Manfred Reinhart und Wolfgang Obert für diverse Reparaturen und Wartungen notwendiger Arbeitsgeräte, bei Frau Birgit Vogel-Zepke und Frau Sabine Timmroth für die Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Aufgaben und bei Herrn Alfred Schertzer für die reibungslose Versorgung an Argon, flüssigem Stickstoff und Trockeneis.

Bedanken möchte ich mich schließlich auch bei der gesamten Arbeitsgruppe Braunschweig für die kollegiale und entspannte Arbeitsatmosphäre und die gemeinsamen außeruniversitären Aktivitäten.

Bei meinem Semester: Christof, Steffen, Ines und Sarah für die entspannte Zeit in diversen Praktika, für die guten Kochrunden und durch das ganze Studium hindurch für Diskussion und Spaß.

Zu guter letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner ganzen Familie bedanken, die mich die ganzen Jahre unterstützt und bestärkt haben meinen Weg über die Ausbildung, den zweiten Bildungsweg, Zivildienst und anschließendem Chemiestudium zu gehen.

Meiner Freundin Lena, für ihre Zeit im Labor und all der Hilfe, Unterstützung und Geduld während des Schreibens dieser Arbeit.

Abkürzungsverzeichnis

Å	=	Ångström	J	=	Joule
Ar ^{Cl}	=	3,5-Dichlorophenyl	<i>J</i>	=	Kopplungskonstante
Ar ^F	=	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	K	=	Kelvin
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie	L	=	Ligand
Br	=	broad / breit	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Bu	=	Butyl	MOLP	=	Metal-only Lewis-Pair
cal	=	Kalorien		=	Metall-zentriertes Lewis-Paar
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	NacNac	=	[(NCMe) ₂ CH] ⁻
CIF	=	Crystallographic Information File	λ	=	Wellenlänge
Cp	=	Cyclopentadienyl	m	=	Multipllett
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl	M	=	Metall
crypt	=	Cryptand	Me	=	Methyl
Cy	=	Cyclohexyl	Mes	=	Mesityl
d	=	Dublett	mL	=	Milliliter
D	=	Donor	mol	=	Mol
diox	=	Dioxan	<i>N</i>	=	virtuelle Kopplungskonstante
d _{MM}	=	Metall-Metall-Abstand	NBO	=	Natural Bond Orbital
d _{rel}	=	relative Bindungsabstand	NHC	=	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
DCD	=	Dewar-Chatt-Duncanson	NMR	=	Nuclear magnetic Resonance
DCM	=	Dichlormethan		=	Kernspinresonanz
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	Ph	=	Phenyl
δ	=	chemische Verschiebung	ppm	=	parts per million
ΔE _{elstat}	=	elektrostatische Energie	Pr	=	<i>n</i> -Propyl
ΔE _{orb}	=	Orbitalenergie	q	=	Quartett
E	=	Element	R	=	beliebiger Substituent
EDA	=	Energy Decomposition Analysis	RT	=	Raumtemperatur
EXAFS	=	Extended X-Ray Absorption Fine Structure	s	=	Singulett
FLP	=	Frustriertes Lewis-Paar	Σ _{covrad}	=	Summe der Kovalenzradien
g	=	Gramm	Σ _E	=	Winkelsumme um das Element
h	=	Stunden	SIMes	=	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin
ΔH	=	Enthalpie	<i>t</i>	=	<i>tert</i>
HSAB	=	Hard and Soft Acids and Bases	TEP	=	Tolman'scher Elektronischer Parameter
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital	THF	=	Tetrahydrofuran
HSQC	=	Heteronuclear Single Bond Coherence	ÜM	=	Übergangsmetall
Hz	=	Hertz	v br	=	very broad / sehr breit
<i>i</i>	=	<i>iso</i>	vt	=	virtuelles Triplett
<i>i</i> Pr	=	<i>iso</i> -Propyl	VT	=	Variable Temperatur
IMe	=	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	WCA	=	Weakly coordinating Anion
IMes	=	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazol-2-yliden	X	=	Halogen
IPh	=	<i>N,N'</i> -Diphenylimidazol-2-yliden	XAS	=	X-Ray Absorption Spectroscopy
<i>i</i> Pr	=	<i>N,N'</i> -Di- <i>iso</i> -Propyl-imidazol-2-yliden	XANES	=	X-Ray Absorption Near Edge Structure
IUPAC	=	International Union of Pure and Applied Chemistry	γ	=	Gegenion
			Z	=	Akzeptor
			%V _{bur}	=	prozentual bedeckten Volumens

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- | | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| 1 | $[\text{H}_3\text{N}:\rightarrow\text{BCl}_3]$ | 36 | $[\text{2,6-(Trip)-C}_6\text{H}_3\text{-Pb(Tol)}]^+$ |
| 2 | $\textit{trans}\text{-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ | 37 | $[(^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{E}]^+$ |
| 3 | $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ | 38 | $\textit{trans}\text{-}[(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{WGe}(\eta^1\text{-Cp}^*)]^+$ |
| 4 | $[(\text{Cp})_2\text{W}(\text{H})_2\rightarrow\text{BF}_3]$ | 39 | $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{W Sn-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2]^+$ |
| 5 | $[(\text{Cp})(\text{OC})_2\text{Co}\rightarrow\text{HgCl}_2]$ | 40 | $\textit{trans}\text{-}[\text{Br}(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Mo Pb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ |
| 6 | $[(\text{Cp})(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}]$ | 41 | $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\text{Pb}][\text{ClO}_4]_2$ |
| 7 | $(\text{Cp})(\text{OC})_2\text{Fe}\rightarrow\text{AlPh}_3$ | 42 | $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Pb}(\text{Krone-P}_2)\text{Pt}(\text{CN})_2][[\text{O}_2\text{CCH}_3]]$ |
| 8 | $[(\text{Cp}^*)(\text{Me}_3\text{P})(\text{H})_2\text{Ir}\rightarrow\text{AlPh}_3]$ | 43 | $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2(\text{Pb})][n\text{Bu}_4\text{N}]_2$ |
| 9 | $[(\text{Cp}^*)(\text{Cp}^*\text{Ga})_2\text{Rh}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ | 44 | $\textit{trans}\text{-}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MeCN})\{\text{B}(\text{Br})(\text{NMe}_2)\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ |
| 10 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ | 45 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)(4\text{-Picolin})\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ |
| 11 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-BeCl}_2]$ | 46 | $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-GeCl}_2]$ |
| 12 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-AlCl}_3]$ | 47 | $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-SnCl}_2]$ |
| 13 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-GaCl}_3]$ | 48 | $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-PbCl}_2]$ |
| 14 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-ZrCl}_4]$ | 49 | $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ |
| 15 | $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{IME})]$ | 50 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{GeCl}_2]$ |
| 16 | $[\text{Hg}(\text{IPh})_2][\text{ClO}_4]$ | 51 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{SnCl}_2]$ |
| 17 | $[(\text{SIMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-AlCl}_3]$ | 52 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{SnBr}_2]$ |
| 18 | $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt-AlCl}_3]$ | 53 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{PbCl}_2]$ |
| 19 | $[(\text{IMes})(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt-AlCl}_3]$ | 54 | $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnF}_2)]$ |
| 20 | $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ | 55 | $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnCl}_2)]$ |
| 21 | $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)\}]$ | 56 | $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnBr}_2)]$ |
| 22 | $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{SnCl}_2\cdot\text{THF})]$ | 57 | $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-PbCl}_2)]$ |
| 23 | $[(\text{OC})_2\text{X}_2(\mu\text{-dpma})_2\text{Ir}_2(\text{SnCl})]^+$ | 58 | $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-GeCl}_2)]$ |
| 24 | $[\{(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCl}\}_2(\mu\text{-SnCl}_2)]$ | 59 | $[t\text{Bu}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ |
| 25 | $[(o\text{-}(\text{PyPh}_2\text{P})_2(\text{Me})\text{Pt}(\text{SnCl}_2))]^+$ | 60 | $[t\text{Bu}_3\text{P}(\text{CO}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ |
| 26 | $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}\{\text{Hmt}\}_2(\text{SnCl}_2)]$ | 61 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GeCl})_2][\text{AlCl}_4]_2$ |
| 27 | $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NHSn}_2)]$ | 62 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ge})][\text{AlCl}_4]_2$ |
| 28 | $\text{Na}_2[\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}_2\text{Pb}(\text{X})_2]$ | 63 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnCl})_2][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ |
| 29 | $[(\text{OC})_2\text{X}_2(\mu\text{-dpma})_2\text{Ir}_2(\text{Pbl})]^+$ | 64 | $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnBr})_2][\text{Y}]_2$ |
| 30 | $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{NHPb})]$ | | |
| 31 | $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{E}]^+$ | | |
| 32 | $[\text{crypt}(2,2,2)\text{Ge}]^{2+}$ | | |
| 33 | $[\text{Tol}_3\text{Sn}]^{2+}$ | | |
| 34 | $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C-GeCl}]^+$ | | |
| 35 | $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C-SnCl}]_2\}^{2+}$ | | |

- 65** [(Cy₃P)(IMes)Pt(μ₂-Tl)(SnCl₂)]
[BAr^{Cl}₄]
66 [(Ph₂PyP)₃Pt(Tl)]⁺
67 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-SnBr)][BAr^{Cl}₄]
68 [(Cy₃P)₂Pt(Sn)][AlBr₄]₂
69 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Sn)][BAr^{Cl}₄]₂
70 [(Cy₃P)₂Pt-PbCl]₂[Y]₂
71 [{(Cy₃P)₂Pt}PbCl(4-Pik)][AlCl₄]
72 [(Cy₃P)₂Pt-PbI]₂[AlCl₄]₂
73 [(Cy₃P)₂Pt→PbClBr]
74 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(PbCl)][BAr^{Cl}₄]
75 [(Cy₃P)₂Pt-Pb][AlBr₄]₂
76 [(1,2-C₆H₄Me₂)₂Pb(AlCl₄)₂]
77 [(C₆H₆)₂Pb(AlCl₄)₂]
78 [(Cy₃P)₂Pt(SnBr₃)] [N(*n*Bu)₄]
79 [PtF₂(PF₃)₂]
80 [PtCl₂(PF₃)₂]
81 [F₅P←Pyridin]
82 [F₅P←IMes]
83 [F₅P←SIME]
84 [(OC)Cl₂(Et₃P)Ir(PF₄)]
85 [Cp(OC)₂Fe(PF₄)]
86 [{(Cp)(OC)₂Fe}₃SbCl]₂
87 [(OC)₂X₂(μ-dpma)₂Ir₂(SbF₂)⁺
88 [dppe(Cp)Fe-SbCl₃]
89 [(*o*-(Ph₂P)C₆H₄)₂SbClPh]PdF
90 [(*o*-(Ph₂P)C₆H₄)₂SbClPh]PtCl
91 *trans*-[(F)(PF₃)Pt(PCy₃)₂][PF₆]
92 *cis*-[(Et₃P)Cl₂Pt(PF₃)]
93 *trans*-[(*o*-Tol₃P)₂(OC)Ir(F)]
94 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-SbF₂)] [SbF₄]
95 *trans*-[(BF₂)(FBF₃)Pt(PCy₃)₂]
96 *trans*-[Pt(Cl)(BiCl₂)(PCy₃)₂]
97 *trans*-[(Cl)(SbCl₂)Pt(PCy₃)₂]
98 [(OC)₃Fe(μ-dppy)₂Ag(dppy)]⁺
99 [{(CO)₄Fe}₂Ag(μ-PNP)]⁺
100 [IrCl(CO)(PPh₃)Ag]⁺
101 [{(Cp)(OC)(Ph₃P)Rh}₂(μ-Ag)]⁺
102 [{(OC)₅Fe}Ag]⁺
103 [(OC)₂X₂(μ-dpma)₂Ir₂(Tl)]⁺
104 [(μ-P₂phen)₃Pt₂(μ-Tl)]
105 [(C₆F₅)₄Pt(μ-Tl)]⁻
106 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄]
107 [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Tl)][BAr^{Cl}₄]
108 *trans*-[Cl₂Pt(PCy₃)₂]
109 *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Cl){Au(PCy₃)}]
110 [(Cy₃P)₂Pt{Au(PCy₃)}][BAr^{Cl}₄]

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung.....	1
	1. Lewis-Säure-Base-Addukte	1
	2. Metal-Only Lewis-Pairs und dative Bindung.....	3
	3. Einfluss des Liganden	5
	4. Schwere Homologe des Carbens - Germylene, Stannylene, Plumbylene.....	8
	5. Kationische Gruppe 14 Addukte.....	13
II	Ergebnisse und Diskussion.....	18
	1. Synthese und Reaktivität von Gruppe 14 Verbindungen	18
	1.1 NHC-haltige Monoplatinaddukte.....	18
	1.2 Monoplatinaddukte von Germanium(II)chlorid	21
	1.3 Monoplatinaddukte des Zinns	23
	1.4 Monoplatinaddukte von Blei(II)chlorid.....	25
	1.4 Diplatinaddukte des Zinns	32
	1.5 Diplatinaddukte von Blei(II)chlorid.....	37
	1.6 Untersuchungen zur Reaktivität.....	42
	1.7 Untersuchungen zum Reduktionsverhalten.....	45
	1.8 Transferexperimente.....	47
	2. Synthese und Reaktivität von kationischen Gruppe 14 Verbindungen.....	49
	2.1 Kationische Platin-Germaniumverbindungen	49
	2.2 Monokationische Platin-Zinnverbindungen	51
	2.3 Platin-Zinnverbindungen mit dikationischen Zentren.....	57
	2.4 Monokationische Platin-Bleiverbindungen	61
	2.5 Platin-Bleiverbindungen mit dikationischen Zentren	66
	2.6 DFT Berechnungen zu den kationischen Bleikomplexen.....	69
	2.7 Anionische Platin-Zinnverbindungen.....	71
	3. Reaktivität von Lewis-aciden Gruppe 15 Verbindungen	73
	3.1 Phosphor(V)verbindungen	73
	3.2 Antimon(III)verbindungen	74

3.3	Darstellung und Diskussion von <i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ Pt(F)(PF ₃)]PF ₆	76
3.4	Diskussion der Reaktion von Platin(0) und Antimon(III)halogeniden	79
4.	Synthese und Reaktivität von Metallkationen als Lewis-Säuren	84
4.1	Silberkationen	84
4.2	Thalliumkationen.....	85
4.3	Darstellung und Diskussion.....	86
III	Experimente mit Synchrotronstrahlung.....	90
1.	Einleitung und Theoretische Grundlagen.....	90
2.	Experimentelle Methoden	94
3.	Zielsetzung.....	96
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	97
IV	Zusammenfassung	103
V	Summary.....	107
VI	Experimentalteil	111
1.	Allgemeines	111
2.	Experimentelle Arbeiten und spektroskopische Daten	113
2.1	Synthese von „heteroleptischen“ Gruppe 14 Komplexen.....	113
2.2	Synthese von Gruppe 14 Monoaddukten.....	115
2.3	Synthese von Gruppe 14 Bisaddukten	118
2.4	Synthese von kationischen Germaniumaddukten.....	120
2.5	Synthese von kationischen Zinnaddukten.....	121
2.6	Synthese von kationischen Bleiaddukten	126
2.7	Synthese von anionischen Zinnkomplexen.....	130
2.8	Synthese von Gruppe 15 Komplexen.....	131
2.9	Synthese von kationischen Metallsäuren Komplexen	132
3.	Anhang zu DFT Studien	135
4.	Anhang zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	139
4.1	Allgemeine Ausführungen	139
4.2	Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung.....	140
VII	Literatur	149

I EINLEITUNG

Die Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetall und seinen Liganden ist das Herzstück der organometallischen Chemie. Da das Zentralmetall teilweise besetzte, außen liegende *d*-Orbitale besitzt, reagiert es ambivalent mit den jeweiligen Liganden. Ambivalent bedeutet, dass die Möglichkeit besteht sowohl als Säure als auch als Base mit den Liganden reagieren zu können.

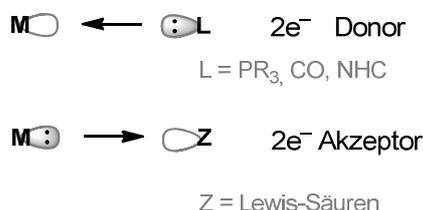
Lewis und *Stone* beschrieben schon im beginnenden 20. Jahrhundert ein Aciditätskonzept. Später wurde es hauptsächlich unter dem Namen „Lewis-Acidität“ bekannt. Gängige Begriffe daraus sind unter anderem „Elektronenakzeptor“ und „Elektronendonator“.^[1,2] Unter Bildung eines Adduktkomplexes kann dabei ein unbesetztes Orbital des Akzeptors ein freies ungebundenes Elektronenpaar des Donors aufnehmen. Dieser Bindungstyp wird auch als dative Bindung bezeichnet.^[3] Der Unterschied einer dativen Bindung zu einer kovalenten Bindung ist laut der IUPAC Definition eine hohe Polarität, eine geringere Bindungsstärke und eine etwas größere Bindungslänge.^[4] Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Bildung des Komplexes $[\text{H}_3\text{N}:\rightarrow\text{BCl}_3]$ (**1**) aus den beiden Edukten Ammoniak und Trichlorboran.^[5] *Pearson* verfeinerte anschließend das Lewis-Säure-Base-Prinzip zum HSAB-Prinzip, in dem er Begriffe wie harte und weiche Säuren und Basen einführte.^[6]

1. Lewis-Säure-Base-Addukte

Dieses seit 1963 bekannte Bindungskonzept und in der organometallischen Chemie sehr aktuelle und wichtige Konzept der dativen Bindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base ist natürlich nicht auf Hauptgruppenelemente beschränkt. Die Überlappung eines unbesetzten Orbitales am Übergangsmetall (Lewis-Säure) und dem freien Elektronenpaar seiner Liganden (Lewis-Base) unter Bildung einer dativen Bindung wurde früher auch koordinative Bindung genannt.^[7] *Hieber* führte ebenfalls im frühen 20. Jahrhundert mit der nach ihm benannten *Hieber'schen* Basenreaktion, als einer der Ersten, das Konzept der Brønsted-Acidität in die Übergangsmetallchemie ein.^[8] Später weitete er dieses mittels anionischer Metallcarbonyle auf die Lewis-Acidität aus.^[9] Ein in der Organometallchemie häufig genutztes Beispiel ist die Bildung eines Übergangsmetallkomplexes aus einem Zentralmetall und den Neutral-Liganden R_3P oder CO .

Diese Art von Übergangsmetallkomplexen $[\text{M}] \leftarrow \text{L}$ mit dem Metall (**M**) als Akzeptor und dem Ligand (**L**) als Donor werden klassischerweise nach *Alfred Werner*, als Werner-Komplexe

bezeichnet.^[10] Umgekehrt können Übergangsmetallkomplexe natürlich ebenfalls als Donoren fungieren, wenn sie mit Akzeptoren (**Z**) reagieren. Analog gilt die Schreibweise [**M**: →]**Z**].^[11]



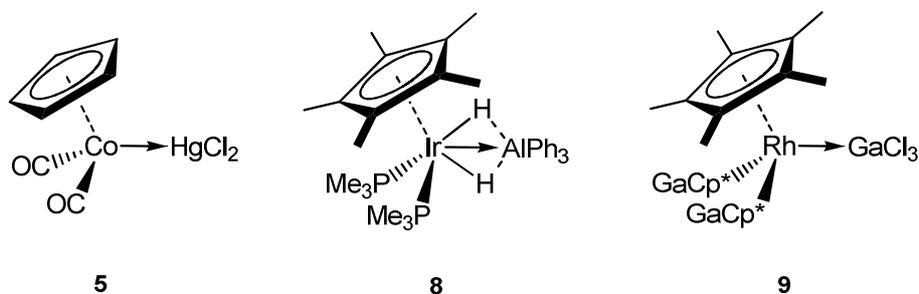
Schema 1. Darstellung der verschiedenen Metall-Ligand Wechselwirkungen.

Das Lewis-basische Verhalten elektronenreicher Übergangsmetallkomplexe wurde bereits in den frühen 1960'er Jahren von *Vaska*^[12,13] und *Wilkinson*^[14,15] an Rhodium- und Iridiumkomplexen entdeckt. Im Folgenden spielten Reaktivitätsstudien am *Vaska*-Komplex *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**2**) und am *Wilkinson*-Komplex [(Ph₃P)₃RhCl] (**3**) eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Metall-zentrierten Lewis-Basizität.^[16,17,18] Diese Verbindungen können jedoch nicht nur mit elektrophilen Substraten reagieren, sondern werden aufgrund ihrer Fähigkeit zur oxidativen Addition von Silanen und Boranen auch in der homogenen Katalyse eingesetzt.^[19] Erste Versuche, diese Nukleophilie auszunutzen und Addukte zwischen Metallen und Lewis-aciden Molekülen darzustellen, wurden vor allem von *Shriver* durchgeführt.^[20] Er postulierte auch den Borankomplex [Cp₂W(H)₂→BF₃] (**4**) (Cp = Cyclopentadienyl),^[21] der später jedoch von *Braunschweig* widerlegt wurde.^[22] Die Arbeiten von *Shriver*, *Vaska*, *Werner* und vielen anderen Pionieren dienten in besonderem Maße der Entwicklung der Metall-zentrierten Lewis-Basizität in der organometallischen Chemie.^[23]

In der folgenden Dekade wurden hauptsächlich Halbsandwichverbindungen der Form [CpL_nM] (M = Co, Rh, Ir) als Übergangsmetall-Lewis-Basen genutzt. Eine erste strukturelle Bestätigung eines solchen Metall-zentrierten Lewis-Säure-Base-Adduktes lieferte *Russel* anhand der Verbindung [(Cp)(OC)₂Co→HgCl₂] (**5**). Damals wurde aber noch nicht von einer dativen Bindung gesprochen (Schema 2).^[24] Intensive Studien führte *Werner* an dem Komplex [(Cp)(Me₃P)₂Co] (**6**) durch, um die Reaktivität mit diversen organischen und anorganischen elektrophilen Substraten zu untersuchen.^[25,26] *Burlitch* und *Hughes* untersuchten später analoge Eisenkomplexe der Art [(Cp)(OC)₂Fe→AlPh₃] (**7**), die als Anionen strukturell nachgewiesen werden konnten. Dadurch wurden die Lewis-aciden Eigenschaften, speziell von Gruppe 13 Verbindungen, wiederbelebt.^[27]

Die strukturelle Bestätigung einer neutralen Gruppe 13 Verbindung gelang *Bergmann* etwa zehn Jahre später durch die Halbsandwichverbindung [(Cp*)(Me₃P)(H)₂Ir→AlPh₃] (**8**) (Cp* = 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl). Allerdings ergab die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine zweifache Überbrückung der Ir-Al-Bindung durch Wasserstoffatome (Schema 2).^[28] Später von *Lelj* durchgeführte DFT-Analysen ergaben einen

nicht unsignifikante Ladungstransfer vom Übergangsmetall zum Aluminiumatom.^[29] *Fischer* lieferte mit der Verbindung $[(Cp^*)(Cp^*Ga)_2Rh \rightarrow GaCl_3]$ (**9**) das erste strukturell bestätigte Beispiel für ein unverbrücktes, nicht stabilisiertes Metall-zentriertes Lewis-Säure-Base-Addukt (Schema 2).^[30]

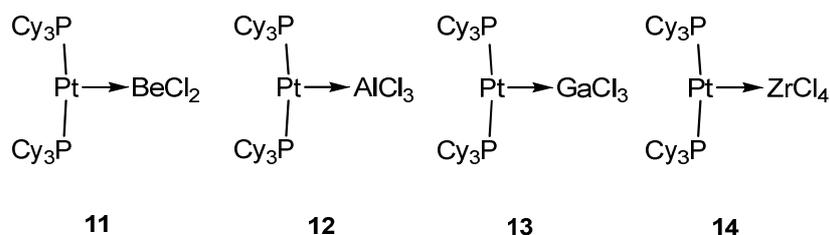


Schema 2. Lewis-Säure-Base-Addukte.

Die Verwendung von neutralen Gruppe 13 Verbindungen entwickelte sich im weiteren Verlauf zügig und führte zu der Entdeckung zahlreicher unverbrückter Lewis-Säure-Base-Addukte. Ein Grund ist sicher, dass diese trivalenten Verbindungen ein unbesetztes p -Orbital besitzen und somit ideal geeignet sind als σ -Akzeptoren zu fungieren.

2. Metal-Only Lewis-Pairs und dative Bindung

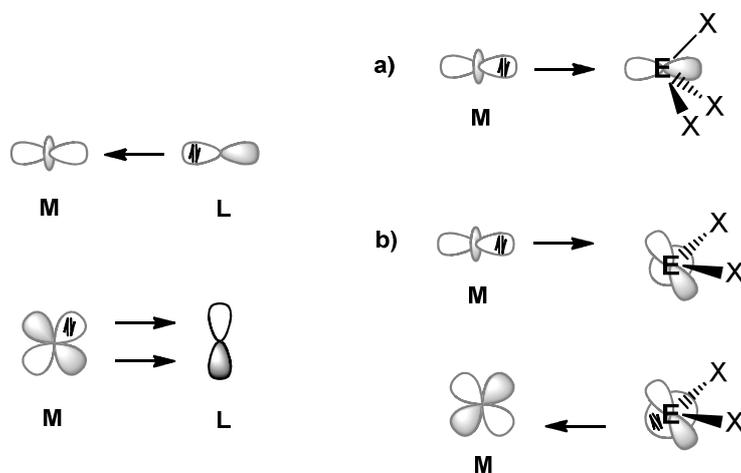
In den folgenden Jahren nutzte *Braunschweig* den bereits bekannten elektronenreichen Platinkomplex $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**10**) als Lewis-Base. Es gelang zahlreiche unverbrückte, nicht stabilisierte MOLPs zwischen dem d -Block Metall Platin und Lewis-sauren s -, p - und d -Block Metallfragmenten darzustellen. Außerdem wurde der Begriff *Metall-zentrierte Lewis-Paare* (*metal-only Lewis-Pairs = MOLP*) geprägt.^[31] Als Beispiele dienen die MOLP's der relativ starken Lewis-Säuren $BeCl_2$,^[32] $AlCl_3$,^[33] $GaCl_3$ ^[34] und $ZrCl_4$ ^[35] mit der allgemeinen Formel $[(Cy_3P)_2Pt-ECl_n]$ ($E = Be, Al, Ga, Zr, n = 2, 3, 4$) (**11–14**) (siehe Schema 3).



Schema 3. Metall-zentrierte Lewis-Paare von *Braunschweig*.

All diesen Verbindungen sind gewisse Eigenschaften gemein. So fungiert das Metall ausschließlich als σ -Donor, das Elementhalogenid als σ -Akzeptor. Weiterhin ist der M-E-Abstand kürzer als die Summe der Kovalenzradien. Das daraus abgeleitete Verhältnis d_{rel} ist ein Maß für die Verkürzung der Bindung und damit die Stärke einer dativen Wechselwirkung. Normalerweise liegen die d_{rel} Werte dativer Bindungen im Bereich zwischen 0.9 und 1.1.^[31]

Das inverse *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD) dient zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Metall-zentrierten Lewis-Säure-Base-Paaren. Dabei werden die besetzten und unbesetzten Orbitale am nukleophilen Zentralmetall und am elektrophilen Liganden (Elementhalogenid) betrachtet. Ursprünglich wurde das reguläre DCD Modell entwickelt, um die Wechselwirkung von Donor-Akzeptorkomplexen zu beschreiben.^[36,37] Dabei ist das Übergangsmetall (M) der Elektronenakzeptor und der Ligand der -Donor (Schema 4 links). Das von *Frenking* entwickelte, umgekehrte DCD Modell beschreibt im Gegenzug die Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetall in der Rolle des Elektronendonors und einem Fragment das die Elektronendichte aufnimmt.^[38] Das besetzte d_{z^2} -Orbital des Übergangsmetalls bildet dabei die, in unserem Fall dative σ -Hinbindung zum Lewis-sauren Fragment aus (Schema 4a). Im Falle von Fragmenten die ein freies, besetztes Orbital besitzen, ist eine σ - beziehungsweise π -Rückbindung in ein leeres d -Orbital des ÜM möglich (Schema 4b).



Schema 4. Schematische Darstellung des *Dewar-Chatt-Duncanson-Modells*: Regulär (links) für Liganden und Invers (rechts) für Lewis-Säuren der a) Gruppe 13 und b) Gruppe 14.^[38]

Im Gegensatz zu schweren Gruppe 13 Halogenverbindungen die einen Addukt-Komplex mit $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**10**) bilden,^[33,34] reagieren Borhalogenide unter oxidativer Addition einer B-X-Bindung mit der Bildung von *trans*-(Halogen)(boryl)-Platinkomplexen.^[39,40,41,42] DFT Studien zu dieser oxidativen Addition von *Sakaki* ergaben einen plausiblen Mechanismus.^[43] Der erste Schritt auf dem Weg zum letztendlich gebildeten *trans*-(Halogen)(boryl)-Platin(II) ist die Annäherung der beiden Reaktionspartner und die Koordination des Borans an den Platin(0)komplex. Diese Präkoordination entspricht einem Lewis-Säure-Base-Addukt. Anschließend erfolgt die oxidative Addition je nach Eigenschaften der Fragmente. Wichtig dabei

sind eine geringe sterische Abschirmung der Lewis-Säure und eine hohe Lewis-Basizität des Übergangsmetalls.^[43] Von *Braunschweig* wurden hierzu ebenfalls experimentelle und theoretische Studien an Lewis-basischen Platinkomplexen durchgeführt. Diese wurden mit Fluoroboranen der Form $\text{BF}_2(\text{Ar})$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ und C_6F_5) zu den jeweiligen Lewis-Addukten umgesetzt und deren Reaktivität überprüft.^[44]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für geeignete Lewis-acide Moleküle mit erreichbaren, unbesetzten Orbitalen, eine dative $\text{M} \rightarrow \text{EX}_n$ Koordination der erste Schritt einer oxidativen Addition sein kann. Oxidative Additionen sind ein wichtiger Schritt in vielen relevanten katalysierten Reaktionen, in denen sich normalerweise eine reduktive Eliminierung unter Knüpfung von C-X- oder C-C-Bindungen anschließt. Ein Beispiel hierfür stellt die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach *Suzuki* dar.^[45,46,47]

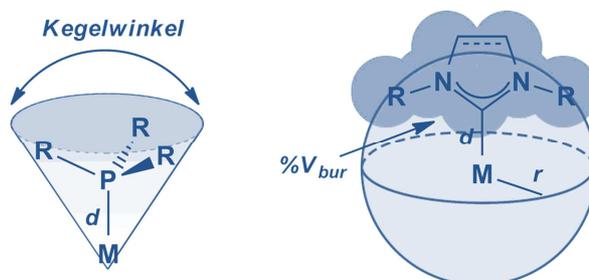
3. Einfluss des Liganden

Insbesondere in der organometallischen Chemie werden Phosphorverbindungen aufgrund ihrer vielfältigen Koordinationseigenschaften als Ligand genutzt. Gerade sogenannte freie Phosphane vom Typ R_3P : werden aufgrund ihres freien ungebundenen Elektronenpaares eingesetzt. Aber auch Phosphorverbindungen in Form ihrer Oxide, Sulfide oder Amide. Klassische Liganden in der Organometallchemie sind Trialkylphosphane beziehungsweise Triarylphosphane wegen ihrer hervorragenden Donorfähigkeiten und vielfältigen Variationsmöglichkeiten.^[48] Die Flexibilität in den formalen Oxidationsstufen unterscheidet Phosphor von seinem leichteren Homologen, dem Stickstoff. Ein weiterer Grund ist die nach dem HSAB-Prinzip klassifizierte weichere Lewis-Basizität der Phosphane im Vergleich zu Aminen, was häufig zu sehr stabilen, koordinativen Bindungen mit Übergangsmetallen führt.^[3]

Eine Einflussnahme auf die Lewis-Basizität eines bestimmten ÜM ist einfach und schnell durch den Austausch der Liganden am ÜM möglich. Ganz allgemein ist es möglich, die sterischen und elektronischen Eigenschaften von Liganden zu variieren. Eine Pionierarbeit zur Untersuchung der elektronischen und sterischen Parametern von vielen Trialkyl- und Triarylphosphanen wurde von *Tolman* vorgelegt, der die spektroskopischen Daten von Nickel-Phosphankomplexen verglich.^[49] Durch die Analyse des sogenannten Tolman'schen Kegelwinkels gelingt ein Vergleich des sterischen Anspruchs verschiedener Phosphanliganden. Die elektronischen Eigenschaften von Phosphanliganden kann man durch eine Analyse des Tolman'schen Elektronenparameters vergleichen.^[50,51]

Möchte man nun den sterischen Anspruch anderer Liganden vergleichen, eignet sich die Methode des prozentual bedeckten Volumens ($\%V_{\text{bur}}$) von *Nolan* und *Cavallo*.^[52,53] Der große

Vorteil besteht darin, dass dieses Modell nicht nur für einzelne Liganden verwendet werden kann, sondern sich auf jede beliebige Art von Liganden am Übergangsmetall anwenden lässt und somit einen Vergleich der sterischen Abschirmung verschiedener Liganden untereinander erlaubt.^[54,55] Dabei stellt $\%V_{bur}$ den Teil einer Kugel um das Metallzentrum dar, der durch die Summe der einzelnen Atome des Liganden bedeckt wird.

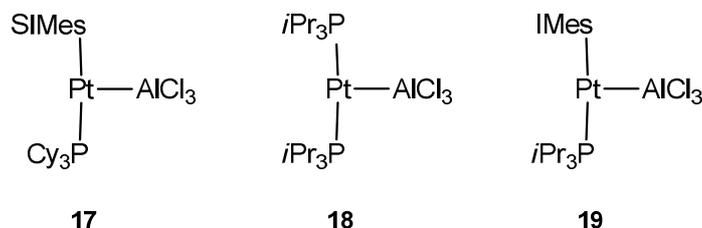


Schema 5. Schematisierte Darstellung des Tolman'schen Kegelwinkels (links) und des prozentualen bedeckten Volumens $\%V_{bur}$ (rechts).^[49,54]

EXKURS: Ligandenvariation an Lewis-Base und-Säure

Ein großer Vorteil von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) gegenüber Phosphanen, ist neben der einfachen Modifizierung und der leichten Synthese sicher die deutlich größere σ -Donor Fähigkeit.^[54,56] So können die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Komplexes leicht durch eine Substitution am Rückgrat und an den *N*-terminalen Liganden variiert werden.^[57,58,59] Erste Erwähnungen für die Umsetzung von NHC-Liganden mit einem ÜM-Fragment wurden Anfang der 1970er Jahre von *Öfele* anhand des Chromkomplexes $[(OC)_5Cr(IMe)]$ (**15**) (Ime = *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden),^[60] und von *Wanzlick* anhand des dikationischen Quecksilberkomplexes $[Hg(IPh)_2][ClO_4]$ (**16**) (IPh = *N,N'*-Diphenylimidazol-2-yliden) beschrieben. Diese neuartigen Liganden blieben jedoch lange ein Einzelfall. Erst Ende der 1990er Jahre wurden die Eigenschaften von NHC-Liganden systematisch untersucht. *Herrmann* war einer der Ersten, der erkannte, dass diese Liganden in der homogenen Katalyse nützlich sind.^[61] Viel zitierte Arbeiten stammen von *Grubbs*, der die katalytische Aktivität von Rhodiumkomplexen untersuchte. Er fand am Beispiel des Cy_3P seines "Grubb's Katalysator der ersten Generation" heraus, dass je größer und elektronenreicher der Ligand ist, desto höher die Aktivität in der Olefin-Metathese.^[62] Später führte die Substitution eines Phosphans durch einen NHC Liganden zu einem Komplex mit deutlich erhöhter katalytischer Aktivität, dem sogenannten "Grubb's Katalysator der zweiten Generation".^[63,64] Ein erstes Beispiel eines

Gruppe 10 Metalls mit NHC- und Phosphan-Liganden stammt von *Cloke* mit einem Palladium(0)komplex.^[65] *Braunschweig* nutzte später analoge Verbindungen der Art [L₂Pt] um die Lewis-Basizität zu untersuchen.^[66] Am Komplex [(SIMes)(Cy₃P)Pt–AlCl₃] (**17**) (SIMes = *N,N'*-Dimesitylimidazolidin) wurde, unter anderem durch DFT Rechnungen und Transferexperimente bewiesen, dass NHC-Liganden die Lewis-Basizität des Metallzentrums erhöhen.



Schema 6: Aluminium(III)chlorid MOLP's von *Braunschweig*.

Mit Hilfe multinuklearer NMR-Spektroskopie, sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchte *Braunschweig* den Einfluss der Phosphane *iPr*₃P und Cy₃P auf verschiedene Platinkomplexe.^[67,68,69] Um weitere Einzelheiten über die Lewis-Basizität von Platinkomplexen der Art [L₂Pt] zu erhalten, wurden dazu synthetische Studien im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt. Die theoretischen Analysen wurden von *Dr. Jürgen Bauer* angefertigt.

Der Grad der Sättigung des NHC-Rückgrates hat keinen großen Einfluss auf die Basizität des Platinzentrums. Weiterhin sollte versucht werden, den sterischen Anspruch und die elektronischen Eigenschaften der Phosphanliganden und damit die Donorfähigkeit des Zentralmetalls zu variieren. Um die Liganden miteinander vergleichen zu können, wurden ähnliche Komplexe ausgewählt. Wie in Tabelle 1 gezeigt, sind IMes und Cy₃P annähernd gleich groß,^[56] während *iPr*₃P der größte der untersuchten Liganden ist. Außerdem ist erkenntlich, das *iPr*₃P der Ligand mit der schlechtesten σ -Donorfähigkeit ist.

Tabelle 1. TEP und %V_{bur} für *iPr*₃P, Cy₃P, IMes und SIMes.

	<i>iPr</i> ₃ P	Cy ₃ P	SIMes	IMes
TEP [cm ⁻¹] (Ni(CO) ₃ L)	2059 ^a	2056 ^a	2052 ^b	2050 ^b
%V _{bur} (LAuCl) ^c	39.1 ^d	38.8 ^d	36.9 ^d	36.5 ^d
cone angle [°] ^c	160 ^d	170 ^d	-	-

^a Lit.^[49], ^b Lit.^[54], ^c Lit.^[55], ^d M–L = 2.00 Å.

Untersuchungen an den Komplexen [(*iPr*₃P)₂Pt–AlCl₃] (**18**) und [(IMes)(*iPr*₃P)Pt–AlCl₃] (**19**) (IMes = *N,N'*-Dimesitylimidazol-2-yliden) ergaben für das homoleptische Platinfragment [P₂Pt] eine annähernd gleich große Lewis-Basizität wie für das heteroleptische Platinfragment [L₂Pt].^[70] Der Grund ist die deutlich steigende Darstellungsenthalpie, bedingt durch die

Umlagerung des heteroleptischen Platinfragmentes während der Adduktbildung. Nach den DFT-Rechnungen scheint der Ligand *i*Pr₃P einen sehr ähnlichen elektronischen Einfluss auf das Platinzentrum zu besitzen wie die anderen untersuchten Liganden (IMes und SIMes). Dies steht im Gegensatz zu bekannten synthetischen Untersuchungen von *Braunschweig* in denen der Ligand Cy₃P ein schwächerer Elektronendonator zu sein schien als die NHC Liganden.^[66]

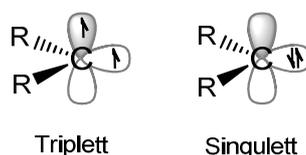
Natürlich kann an Metall-zentrierten Lewis-Säure-Base Paaren nicht nur die Base variiert werden. *Braunschweig* zeigte anhand der Reaktion der schweren Gruppe 13 Homologen GaBr₃ and GaI₃ mit dem späten Übergangsmetallkomplex, [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) dass eine Variation der Lewis-Säure zu anderen Reaktionspfaden führen kann. Im Gegensatz zum GaCl₃, dass zum MOLP [(Cy₃P)₂Pt-GaCl₃] (**13**) reagiert, bilden sich hier als Produkte der oxidativen Addition *trans*-(Halo)(gallyl)komplexe.^[34] *Frenking* zeigte anhand einer DFT-Studie an späten ÜM Adduktcomplexen der allgemeinen Form [(Me₃P)₂M-EX₃] (M = Gruppe 10 Metall; E = Gruppe 13 Element; X = Halogen) den Trend der Lewis-Aciditäten für das Fragment EX₃.^[38] So nehmen die Bindungsstärken der ÜM-E (E = B, Al, Ga) Bindungen in F→Cl→Br→I für Gruppe 13 Halogenverbindungen zu. Um weitere Informationen über die Variation des Lewis-aciden Fragmentes in MOLP's zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit. Theoretische Untersuchungen an Komplexen der Art [(Cy₃P)₂Pt-AlX₃] (X = Cl, Br, I) durchgeführt.^[70] Wir können den Trend der Lewis-Aciditäten der Alanverbindungen bei zunehmender Atomnummer der Halogenatome bestätigen. Entsprechend dem allgemeinen Trend der Lewis-Aciditäten im PSE ist AlI₃ die stärkste Lewis-Säure.^[71]

4. Schwere Homologe des Carbens - Germylene, Stannylene, Plumbylene

Die Chemie der Carbene begann schon um 1900 als chemische Kuriosität mit Arbeiten von *Curtius*^[72] und *Staudinger*.^[73] Während des vergangenen Jahrhunderts haben Carbene dabei immer wieder eine Rolle als nicht isolierbare Teilchen gespielt.^[74] In die organische Chemie wurden Carbene Mitte des letzten Jahrhunderts von *Doering*^[75] und in die organometallische Chemie von *Fischer*^[76] eingeführt. Die Isolierung von freien Carbenen war aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine synthetische Herausforderung, die lange Zeit nicht möglich war und erst Anfang der 1990er Jahre von *Arduengo* durch Amino-Carbene gemeistert wurde.^[77]

Ganz allgemein sind Carbene neutrale Verbindungen, die ein zweifach koordiniertes Kohlenstoffatom mit lediglich sechs Elektronen in der Valenzschale besitzen. Die Multiplizität des Grundzustandes ist entscheidend für die Reaktivität der Carbene.^[78] Möglich sind zwei

Zustände, je nach Anordnung der Elektronen, die von der Spinpaarungsenergie der sp^n - und p -Orbitale abhängt. Zwei einfach besetzte nichtbindende Orbitale nennt man dabei ein Triplett, das einen diradikalischen Charakter hat. Ein doppelt besetztes (freies Elektronenpaar) und ein unbesetztes (vakantes) Orbital nennt man Singulett, das einen ambiphilen Charakter besitzt (Schema 7).



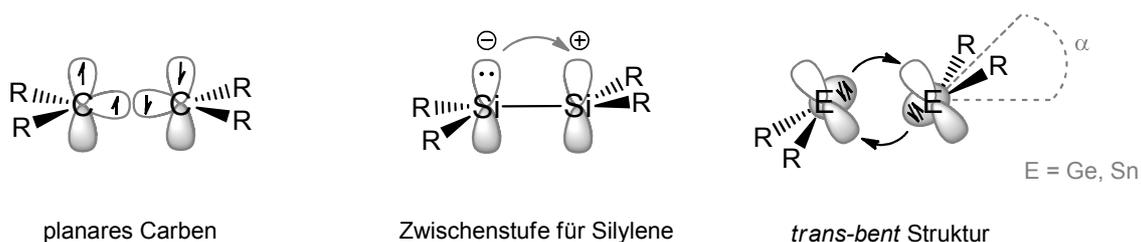
Schema 7. Schematische Darstellung eines Triplett-Carbens (links) und eines Singulett-Carbens (rechts).

Mittlerweile wurden auch meso-stabile Triplett-Carbene nachgewiesen^[79] und Singulett-Carbene bei Normalbedingungen isoliert.^[80] Beeinflussbar sind die beiden Zustände unter anderem durch die Wahl der Liganden am Carben-Kohlenstoffatom. Diese Tatsache wurde bereits relativ früh beobachtet und später genauer untersucht.^[81,82,83] Beispielsweise ist im Grundzustand der Triplett-Zustand für das Methylen um -38.9 kJ/mol stabiler, während für das Difluorcarben der Singulettzustand um -186.2 kJ/mol stabiler ist.^[81] Im Allgemeinen stabilisieren große, sterisch anspruchsvolle Substituenten beide Arten kinetisch, während σ -Elektronen-ziehende-Gruppen den Singulett-Zustand stabilisieren.

Von großem Interesse sind stabile Singulett-Carbene in einem cyclischen System. Vor allem Amino-Carbene, wie die N-heterocyclischen Liganden haben sich schnell zu extrem nützlichen und wertvollen Liganden in der Übergangsmetallkatalyse entwickelt.^[84] Neuerdings stoßen auch cyclische Alkyl-Amino-Carbene auf ein immer stärker werdendes Interesse in der organischen und organometallischen Chemie.^[85,86]

Die Chemie der schwereren Homologen der Carbene, Germylene, Stannylene und Plumbylene der allgemeinen Form R_2E : ($E = Ge, Sn, Pb$) war bis in die 1950er Jahre sehr schlecht untersucht, da angenommen wurde, dass solche Teilchen zu reaktiv seien. Erst *Fischer* konnte mit seinem Dicyclopentadienylzinn ein kinetisch stabilisiertes monomeres Stannylene darstellen.^[87] Etwas später konnte *Lappert* diverse mononukleare, homoleptische, Bis(trimethylsilyl)amide des Germylens und Stannylens synthetisieren und umfassend untersuchen.^[88,89,90] Diese Teilchen sind farbige und diamagnetische Verbindungen, die eine reichhaltige Reaktivität mit organischen und anorganischen Substraten aufweisen, sowie als Liganden in der Organometallchemie eingesetzt werden.^[91] Das entsprechende leichteste Homologon Disilen^[92,93] und das schwerste Homologon Diplumben^[94] konnten erst deutlich später isoliert und charakterisiert werden. Spätestens mit der Entdeckung der Disilene wurde das Konzept der Doppelbindungsregel, also dem Verbot der Mehrfachbindungen zwischen Elementen ab der dritten Periode teilweise aufgegeben.

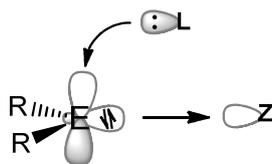
Unter anderem an Verbindungen in der Gruppe 14 fiel von Beginn an auf, dass die Eigenschaften von Mehrfachbindungen der schweren Homologen sich deutlich von denen der leichtesten unterscheiden. Anhand von experimentellen und theoretischen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass innerhalb der 14. Gruppe von oben nach unten ein Trend zum Übergang von planaren Strukturen zu *trans-bent* Strukturen existiert, erkennbar am Faltwinkel α (siehe Schema 8). Während die C=C Einheit normalerweise planar ist, sind beim Silicium sowohl planare als auch *trans-bent* Strukturen bekannt. Für Germanium und Zinn ist die gewinkelte Form der stabilste Zustand. Im Falle des Bleis findet eine Verbrückung durch einen Liganden statt.^[7,95,96,97]



Schema 8. Dimerisierung von divalenten Gruppe 14 Verbindungen.^[7]

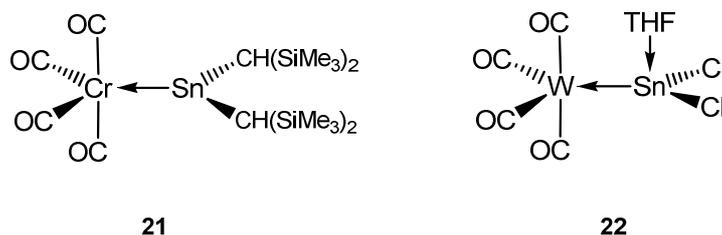
Das erste Beispiel für eine isolierbare Spezies, bei der die Möglichkeit einer Mehrfachbindung zwischen zwei schweren Hauptgruppenelementen in Betracht gezogen werden konnte, wurde experimentell von *Lappert* beschrieben.^[98] Die Festkörperstruktur von $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (**20**) zeigt, dass die Verbindung eine sogenannte *trans-bent* Struktur besitzt, bei der die Metallatome pyramidal koordiniert sind.^[99,100] Die Autoren schlugen ein Donor-Akzeptor Modell vor, in dem zwei mehr oder weniger starke dative Bindungen zwischen den zwei monomeren Stannyleneinheiten bestehen (Schema 8).^[90,101] Quantenchemische Rechnungen, unter anderem von *Kutzelnigg* und *Trinquier* zu diesem Bindungsmodell ergaben, dass für die schweren Homologen Zinn und Blei eine große energetische Separierung der *s*- und *p*-Orbitale und eine unterschiedliche radiale Ausbreitung auftritt (*s,p*-Separierung, Inert-Paar Effekt).^[102] So befinden sich die beiden spingepaarten Elektronen (lone-pair) in einem Orbital, das annähernd reinen *s*-Charakter besitzt, während das *p_z*-Orbital vakant bleibt. Durch die Pyramidalisierung der Liganden um die Metallatome und den Orbitalcharakter sind der Orbitalüberlapp und die Elektronendichte zwischen zwei schweren Gruppe 14 Elementen derart gering, dass Stannylene und Plumbylene in Lösung bei Raumtemperatur in ihre Monomere dissoziieren.^[99,103]

Durch die Singulett Anordnung der Elektronen und den damit einhergehenden amphoteren Eigenschaften reagieren die schweren Homologen der Carbene neben den eben besprochenen Dimerisierungen auch durch Insertion in bestehende Bindungen. Eine bevorzugte Reaktion ist jedoch die Addition von Lewis-Säuren an das nicht bindende, freie Elektronenpaar und Lewis-Basen an das niederenergetische vakante *p_z*-Orbital (Schema 9).^[104]



Schema 9. Anlagerung von Lewis-Säuren und -Basen an ambiphile, divalente $:ER_2$.

Im Allgemeinen wird die Chemie von divalenten Gruppe 14 Verbindungen von Germanium und Zinn dominiert. Diverse organische und anorganische Liganden wurden in der Vergangenheit zu Reaktivitätsstudien genutzt.^[89] Eine bevorzugte Reaktion war die Addition von $:ER_2$ ($E = Ge, Sn, Pb$; $R = \text{Alkyl, Amid}$) an Lewis-acide Übergangsmetallcarbonyle.^[105] *Lappert* sowie *Balch* zeigten anhand von Chrom-, Wolfram- und Molybdänkomplexen, dass gemischtvalente $:E(RR')$ ($E = Ge, Sn$; $R = \text{Alkyl, Amid}$; $R' = \text{Halogenid}$) Verbindungen,^[91] genauso wie Zinn(II)halogenide, ebenfalls Carben-analoge Eigenschaften besitzen.^[106] Dies ist an den Beispielen $[(OC)_5Cr\{Sn(CH(SiMe_3)_2)\}]$ (**21**) und $[(OC)_5W(SnCl_2 \cdot THF)]$ (**22**) erkenntlich, durch die planare Koordination des Zinn(II)halogenides (Schema 10). Die entsprechenden Stannylene reagieren dabei als zwei Elektronen σ -Donoren am Übergangsmetallzentrum, was auch durch theoretische Analysen bestätigt wurde.^[107]

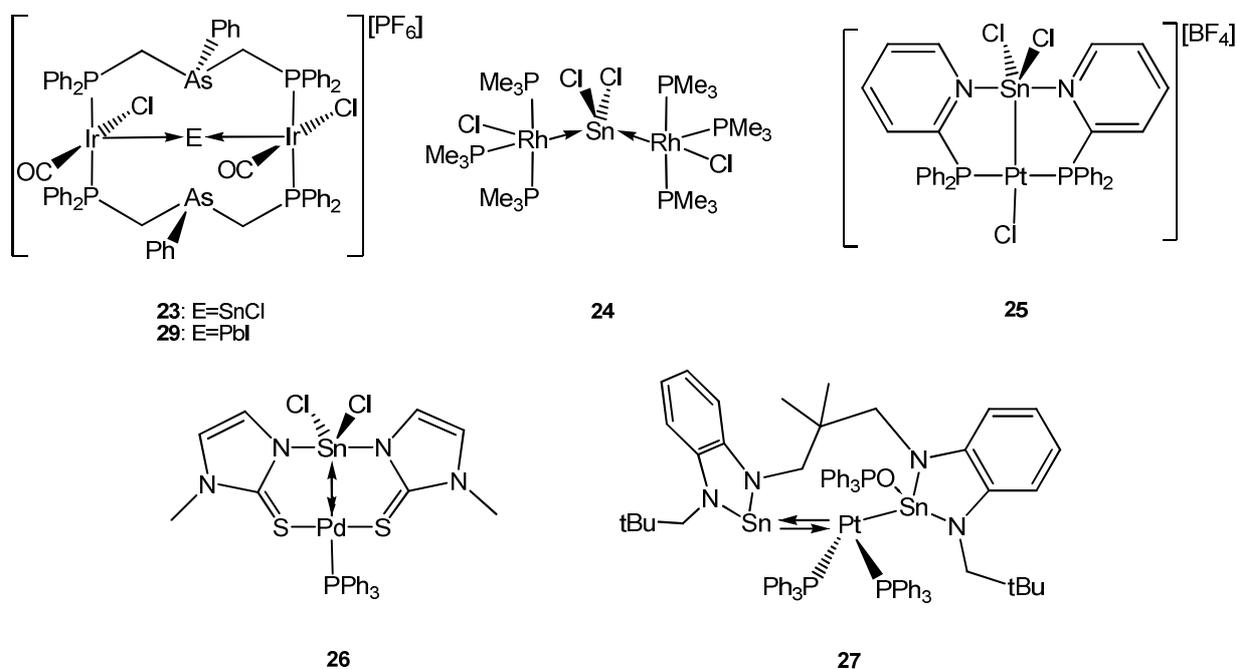


Schema 10. Divalente Gruppe 14 Verbindungen als Donorliganden an Übergangsmetallkomplexen.

Erste Beispiele, bei denen schwere Carben-Analoga als Akzeptoren genutzt wurden, waren hauptgruppenstabilisierte Verbindungen wie Phosphan-Addukte der Form R_3P-EX_2 ($R = tBu, Ph$; $E = Ge, Sn$; $X = Cl, Br$).^[108] Im Gegensatz dazu wurden NHC-Addukte erst ab den 1990er Jahren untersucht. Durch die annähernd orthogonale Koordination des leichten NHC-Liganden am schweren Carben Homologon, konnte die Singulett-Anordnung mit einer Donation in das vakante p_z -Orbital für Komplexe der Form $[NHC-EX_2]$ ($NHC = IMes, ^{Me}iPr$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$; $X = Cl, I, Dipp$) bestätigt werden.^[109,110,111,112]

Die Verwendung von divalenten Gruppe 14 Verbindungen, vor allem Zinnhalogeniden als Elektronen-Akzeptoren in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls wurde erst kürzlich untersucht. Seit längerem bekannt ist, dass sogenannte Metallmakrozyklen, also Chelatligandstabilisierte Komplexe mit mehreren Übergangsmetallen, zur Koordination von Kationen geeignet sind.^[113,114] Dadurch können sich trinukleare Verbindungen bilden, in denen zwei Metallzentren als Donoren auf die Lewis-acide Verbindung wirken. *Balch* konnte den

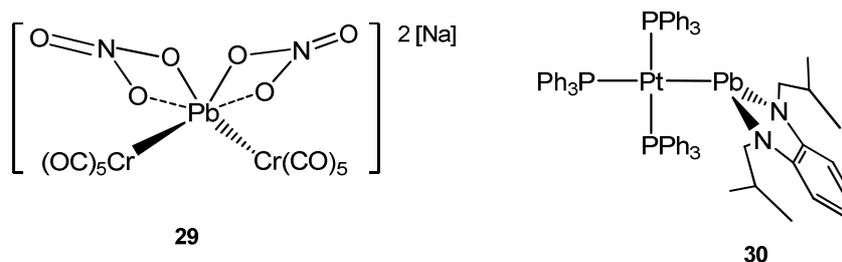
dimeren Iridiumkomplex $[(OC)_2X_2(\mu\text{-dpma})_2Ir_2(SnCl)] [PF_6]$ (**23**) darstellen (Schema 11).^[115,116] In diesem Komplex donieren sowohl der chelatisierende Arsan-Donor, als auch die nukleophilen Iridiumzentren das schwere Gruppe 14 Halogenid. Später beschrieb *Marder* den $SnCl_2$ -verbrückten, zweikernigen Rhodiumkomplex $[\{(Me_3P)_3RhCl\}_2(\mu\text{-}SnCl_2)]$ (**24**).^[117] Eine Analyse der Rh-Sn-Cl-Winkel ließ vermuten, dass sich im Komplex **24** eine verzerrt bipyramidale Struktur mit Zinn im Zentrum einstellt. *Deelmann* stellte mit $[(Me)Pt\{o\text{-}(PyPh_2P)\}_2(SnCl_2)] [BF_4]$ (**25**),^[118,119] sowie *Gabbai* und *Wagler* mit $[(Ph_3P)Pd\{Hmt\}_2(SnCl_2)]$ (**26**) verbrückte Donorstabilisierte Zinn(II)komplexe dar (Schema 11).^[118,120,121] Bei all diesen Komplexen bestehen jedoch aufgrund der spektroskopischen und strukturellen Daten erhebliche Unklarheiten in Bezug auf die Bindungssituation ($M \rightarrow Sn / M \leftarrow Sn / M-Sn$) und der Oxidationszustände. *Hahn* konnte erst kürzlich einen Platinkomplex, zweifach koordiniert durch ein *N*-heterocyclisches Stannylene $[(Ph_3P)_2Pt(NHSn_2)]$ ($NHSn_2 = (N\text{-neopentyl-}\mu\text{-}(N'\text{-neopentyl})\text{-amido})\text{benzol}$) (**27**) darstellen.^[122]



Schema 11. Zinnhalogenide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen.

Für die noch schwereren Blei(II)-Analoge ist zu sagen, dass die Chemie der divalenten Verbindungen der Gruppe 14 hauptsächlich durch Germanium und Zinn geprägt wird. Es gibt Berichte über eine Verbindung $[\{(OC)_5Mn\}_2PbCl_2]$, die allerdings synthesebedingt in der formalen Oxidationsstufe Pb(IV) vorliegt und strukturell nicht bestätigt wurde.^[123] Sehr ähnliche Komplexe der Form $Na_2[\{(OC)_5Cr\}_2Pb(X)_2]$ (**28a**: $X = CH_3CO_2$,^[124] **28b**: $X = NO_3$)^[125] besitzen ein höher-koordiniertes Bleizentrum, stabilisiert durch die Gegenionen (Schema 12). *Balch* konnte den dimeren Iridiumkomplex $[(OC)_2X_2(\mu\text{-dpma})_2Ir_2(PbI)] [PF_6]$ (**29**) darstellen (Schema 11).^[115,116] *Lappert* berichtete im Rahmen seiner ausführlichen Arbeiten über Stannylene auch

über Plumbylene und deren Reaktivität. Allerdings zersetze sich das Plumbylenfragment in gebildeten Komplexe wie z. B. $[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PbR}_2)]$ $[\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ schnell zu metallischem Blei, eine gängige Reaktion von Blei(II)verbindungen, und konnte so nur schwer untersucht werden.^[89] *Grimme* und *Hahn* zeigten erst kürzlich anhand des unverbrückten *N*-heterocyclischen Plumbylens $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{NHPb})]$ (**30**) (NHPb = 1,2-Bis(*N,N'*-di-*sec*-butyl-amido)benzol) eine Platin-Blei-Bindung auf (Schema 12).^[126]



Schema 12. Übergangsmetallgebundene Blei(II)verbindungen.

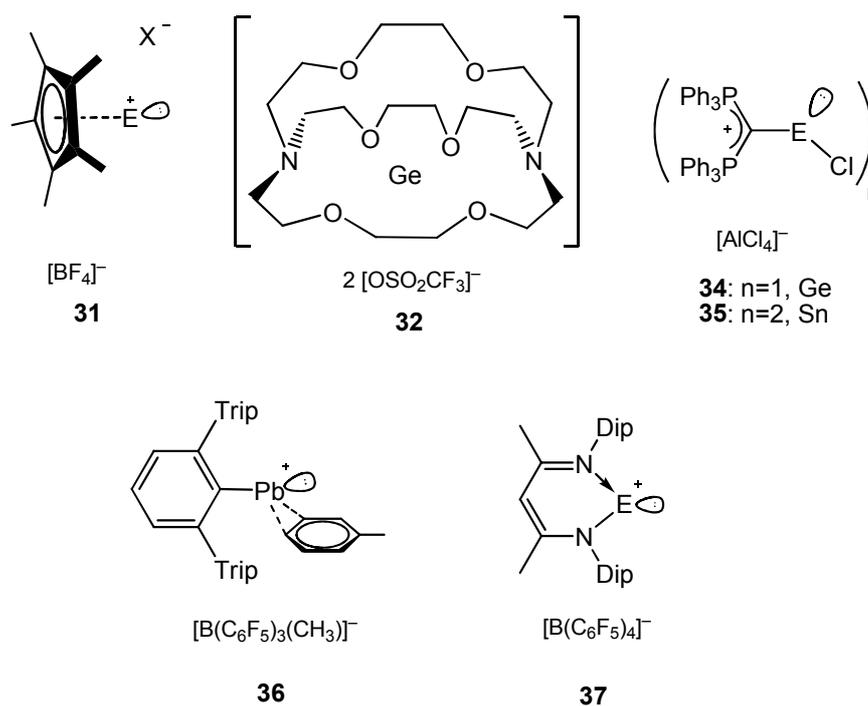
Im Gegensatz zu anderen Carben-analogen Verbindungen reagiert hier das Plumbylen unter Aufnahme von zwei Elektronen in ein vakantes p_z -Orbital am Blei. Die oben erwähnte Zunahme des Hybridisierungsdefektes von divalenten Gruppe 14 Verbindungen wurde anhand von quantenchemischen Berechnungen bestätigt.^[95,102]

5. Kationische Gruppe 14 Addukte

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, wurden Übergangsmetallstabilisierte Germylene und Stannylene in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht. Es zeigte sich, dass die Darstellung und Isolierung kationischer Germylen- und Stannyleneaddukte in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls deutlich schwieriger ist. Der Grund ist ihre reduzierte sterische Abschirmung und der hohe elektrophile Charakter dieser Spezies. Allerdings besitzt das Zentralatom (E) neben den zwei, beziehungsweise drei unbesetzten Valenzorbitalen zusätzlich noch ein freies Elektronenpaar.^[127,128] Diese elektronische Anordnung schafft eine Ambiphilie, die von großem Interesse für die katalytische Anwendung dieser Liganden ist.^[129]

Die erfolgreiche Isolierung der hochreaktiven divalenten Gruppe 14 Kationen erforderte neue synthetische Strategien in der Wahl der sterisch anspruchsvollen Liganden. Unter anderem wurden neutrale Liganden (Cryptand,^[130] *N*-heterocyclisches Carben,^[131]

Carbodiphosphan,^[127] Kronenether^[132]) sowie monoanionische Liganden (β -Diketiminato,^[133,134] Cyclopentadien,^[135,136] Cyclophan^[137] etc.) benutzt. Weiterhin ist es wichtig, schwach-koordinierende Anionen und Lösungsmittel mit niedriger Nukleophilie zu benutzen, um eine Koordination an das Kation zu vermeiden.^[138] Im Folgenden werden einige wichtige Beispiele herausgegriffen, an denen die Synthese und strukturelle Aufklärung von divalenten Gruppe 14 Kationen beschrieben wird. Hervorzuheben sind an dieser Stelle die Arbeiten von *Jutzi*, der eine Serie an Kationen der Zusammensetzung $[(C_5Me_5)E]^+$ [E = Si–Pb] (**31**) veröffentlichte (Schema 13).^[135,136,139,140] *Baines* gelang die Isolierung des Ge²⁺ Dikations in der Verbindung $[crypt(2,2,2)Ge][O_3SCF_3]_2$ (**32**) durch einen Kryptanden (Schema 13), also bicyclische makromolekulare Polyether.^[130] *Müller* konnte mit lediglich drei Toluol Molekülen im Komplex $[Tol_3Sn][B(C_6F_5)_4]_2$ (**33**) ein Sn²⁺-Dikation stabilisieren.^[141] *Jones* und *Krossing* nutzten sterisch sehr anspruchsvolle Amidoliganden um Germanium, Zinn und Blei Monokationen darzustellen.^[142,143] Aber auch sehr aktuelle Arbeiten von *Alcarazo*, der die Carbodiphosphanstabilisierte Germaniumverbindung $[(Ph_3P)_2C-GeCl][GeCl_3]$ (**34**) und Zinnverbindung $[(Ph_3P)_2C-SnCl]_2[AlCl_3]_2$ (**35**) darstellen konnte (Schema 13), zeigen dass die Chemie von Gruppe 14 Kationen noch immer sehr aktuell ist.^[127]

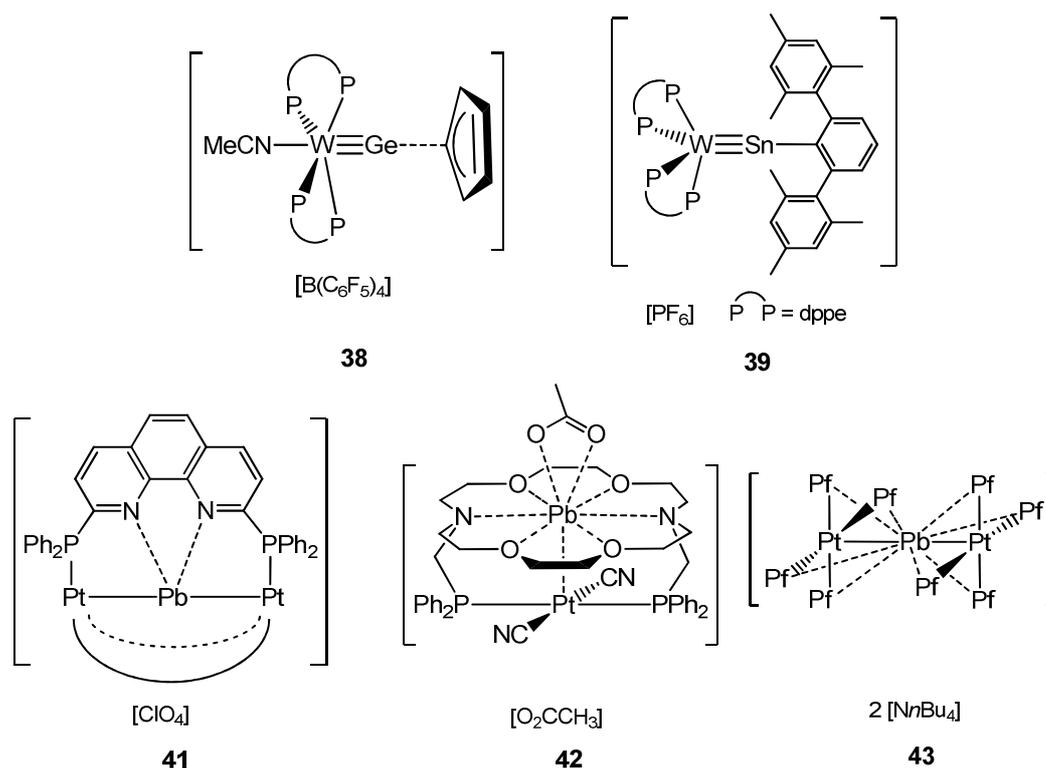


Schema 13. Hauptgruppenstabilisierte Gruppe 14 Mono- und Dikationen.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Germanium(II) und Zinn(II) Mono- und Dikationen wurden bisher nur wenige niedervalente Blei(II)kationen experimentell realisiert. Die Isolierung bei Raumtemperatur wurde durch die hohe Elektrophilie dieser Spezies gehindert. *Jutzi* und *Nöth* waren die Ersten, die eine kationische Blei(II)verbindung des Typs $[\eta^5-Cp^*E][BF_4]$ (**31** = Pb)

darstellten (Schema 13).^[139] In dieser Tradition folgte *Power*, der die Synthese eines Blei(II)kations $[2,6\text{-}(\text{Trip})\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Pb}(\text{Tol})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)]$ (**36**) beschrieb, dass durch einen sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden stabilisiert wird, schwach koordiniert durch ein Toluolmolekül.^[144] Erst kürzlich isolierte *Fulton* zwei weitere Blei(II)kationen $[(^{\text{Dip}}\text{NacNac})\text{E}]^+$ (**37** = Pb) $\{^{\text{Dip}}\text{NacNac} = [(\text{DipNCMe})_2\text{CH}]^-, \text{Dip} = 2,6\text{-Di-iso-propylphenyl}\}$, stabilisiert durch große β -Diketiminato Liganden.^[134]

Wie *Filippou* mit dem Germylidenkomplex $\text{trans-}[(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{W Ge}(\eta^1\text{-Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**38**),^[145] und dem Stannylidenkomplex $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{WSn-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2][\text{PF}_6]$ (**39**) (Mes = 2,4,6-Me₃-C₆H₂)^[146] zeigte, ist eine Koordination eines Gruppe 14 Kations an ein Übergangsmetallfragment möglich, sobald ausreichend sterische oder kinetische Stabilisierung erfolgt (Schema 14). Außerdem konnte er das Plumbyliden $\text{trans-}[\text{Br}(\text{Me}_3\text{P})_4\text{MoPb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)]$ (**40**) darstellen (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃-C₆H₂).^[147] Allerdings zeigen diese Gruppe 14 Verbindungen deutlichen Mehrfachbindungscharakter zum jeweiligen Übergangsmetall.

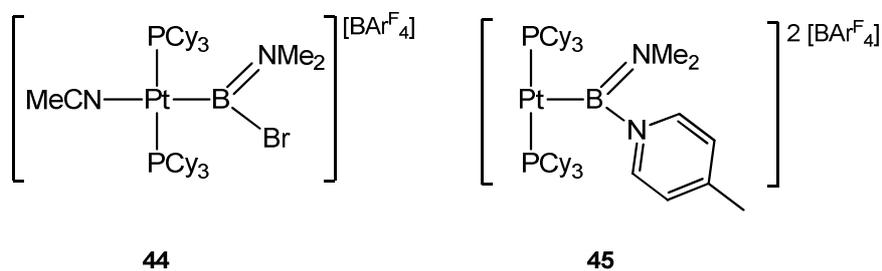


Schema 14. Gruppe 14 Verbindungen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall.

Einige weitere Blei(II)kationen in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall sind bekannt. Diese zeigen jedoch Wechselwirkungen mit zahlreichen Donoratomen $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\text{Pb}][\text{ClO}_4]_2$ (**41**) (P₂phen = 2,9-Bis(diphenylphosphino)-1,10-phenanthrolin),^[148]

$[(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Pb}(\text{Krone-P}_2)\text{Pt}(\text{CN})_2][(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ (**42**) (Krone-P₂ = Ph₂PCH₂N(C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄)₂NCH₂-PPh₂),^[149] oder Fluoratomen $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2(\text{Pb})][n\text{Bu}_4\text{N}]_2$ (**43**) (Schema 14).^[150]

Dass die Halogenidabstraktion an Platinverbindungen möglich ist, zeigte *Braunschweig* anhand von Platin-Boryl- und Platin-Borylenkomplexen. So gelang es erstmals mit der Verbindung *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MeCN})\{\text{B}(\text{Br})(\text{NMe}_2)\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**44**), einen monokationischen Basen-stabilisierten Platinkomplex darzustellen.^[151] Durch eine weitere Halogenidabstraktion konnte sogar mit der Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{NMe}_2)(4\text{-Picolin})\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ (**45**) ein dikationischer Basen-stablierter Platinkomplex erhalten werden.^[152]



Schema 15. Kationische Basenstabilisierte Platinkomplexe.

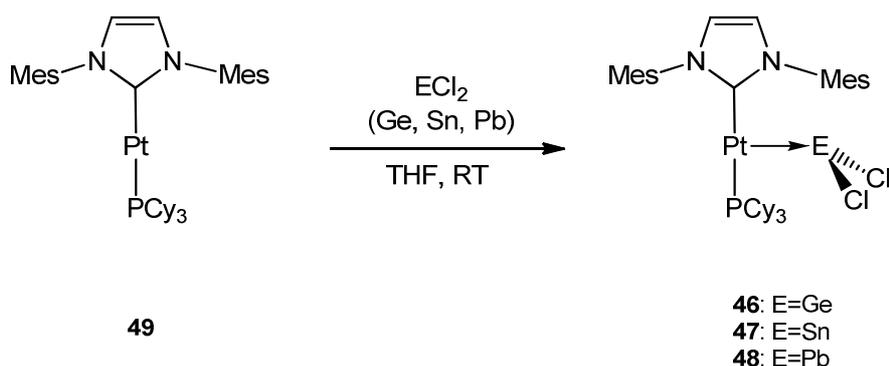
II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Synthese und Reaktivität von Gruppe 14 Verbindungen

Im Anschluss an Untersuchungen von heteroleptischen Platin(0)komplexen, die während der Diplomarbeit durchgeführt wurden, werden zuerst Verbindungen der Gruppe 14 besprochen, die mit heteroleptischen Platin(0)komplexen Addukte bilden.

1.1 NHC-haltige Monoplatinaddukte

Aufgrund der ähnlichen spektroskopischen und strukturellen Daten werden im Folgenden die drei Komplexe $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**46**), $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**47**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$ (**48**) zusammen besprochen. Für die Darstellung der entsprechenden Adduktkomplexe $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**46**), $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**47**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$ (**48**) wurde der heteroleptische Platin(0)komplex $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ (**49**) mit einem Äquivalent Gruppe 14 Chlorid (GeCl_2 -Dioxan-Addukt, SnCl_2 und PbCl_2) in THF bei RT umgesetzt (siehe Schema 16).^[153]



Schema 16. Darstellung der Addukte **46**, **47** und **48**.^[153]

Der Fortschritt der Reaktion kann mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie verfolgt werden, der auch durch einen Farbwechsel von hellgelb (**49**) zu dunkelgelb (**46**), beziehungsweise rot (**47**) und orange (**48**) begleitet wird. Analog zu bekannten Darstellungen von Addukten, induziert die Einführung einer Lewis-Säure im jeweiligen Adduktkomplex **46**, **47** und **48** eine

Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen zu hohem Feld und eine Verringerung der ^{31}P - ^{195}Pt Kopplungskonstante (**46**: $\delta = 45.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3445$ Hz; **47**: $\delta = 45.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3318$ Hz; **48**: $\delta = 40.0$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3290$ Hz) im Vergleich zum Ausgangsprodukt ($\delta = 57.9$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3849$ Hz). Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt eine Tieffeldverschiebung der Addukte (**46**: $\delta = -4944$ ppm, **47**: $\delta = -4882$ ppm, **48**: $\delta = -3482$ ppm) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **49** ($\delta = -6250$ ppm). Für das Zinn-Analogon **47** war es möglich, eine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz bei $\delta = 490$ ppm mit einer $^{119}\text{Sn}/^{195}\text{Pt}$ Kopplung ($J_{\text{Sn-Pt}} = 3863$ Hz) zu erhalten. Ein Vergleich der Verschiebungen mit bereits bekannten Addukten zwischen heteroleptischen Platinkomplexen und Lewis-Säuren (z. B. AlCl_3) zeigt eine gute Übereinstimmung der Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum.^[66]

Eine Lösung von **46**, **47**, beziehungsweise **48** in THF ergab nach der Diffusionsmethode mit Hexan geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die Verbindungen **46** und **48** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und zeigen eine leicht verzerrt T-förmige Geometrie um das Platinzentrum. Der Komplex **47** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ und zeigt den gleichen geometrischen Aufbau um das Platinzentrum (Abbildung 1). Um Bindungslängen verschiedener Elemente vergleichen zu können, wird der relative Abstand d_{rel} dieser Elemente berechnet. Hierzu wird der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltene Pt-M-Abstand durch die Summe der Kovalenzradien der beiden Elemente dividiert.^[154] In unserem Fall dient der d_{rel} auch zur groben Einordnung der Pt-E-Bindung in einen dativen beziehungsweise kovalenten Charakter. Umfangreiche Studien bekannter Übergangsmetalladdukte ergaben für eine dative Bindung einen d_{rel} Wert zwischen 0.9 und 1.0.^[31]

Die Pt-Ge-Bindungslänge im Komplex **46** beträgt $2.409(1)$ Å, damit erhält man einen d_{rel} Wert von 0.94. Das entsprechende Zinn-Analogon **47** zeigt eine Bindungslänge von $2.595(1)$ Å, was einem d_{rel} Wert von 0.94 entspricht. Für das Blei-Analogon findet man Werte von Pt-Pb $2.677(1)$ Å das entspricht einem d_{rel} Wert von 0.95. Zum Vergleich wurde das Alanaddukt **12** herangezogen, das einen d_{rel} Wert von 0.93 besitzt. Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte lässt vermuten, dass das Lewis-saure Fragment in den Addukt-komplexen **46**, **47** und **48** via einer dativen Bindung an das Platinzentrum gebunden ist. Die beiden Chloratome bilden gemeinsam mit dem Gruppe 14 Element einen Winkel von etwa 90° (Ge: $94.5(1)^\circ$, Sn: $91.7(1)^\circ$, $99.6(1)^\circ$). Das Lewis-saure Fragment erfährt also während der Adduktbildung kaum eine Umhybridisierung im Vergleich zum nicht koordinierten ECl_2 (Sn = 98.5° , Pb = 97.1°).^[155]

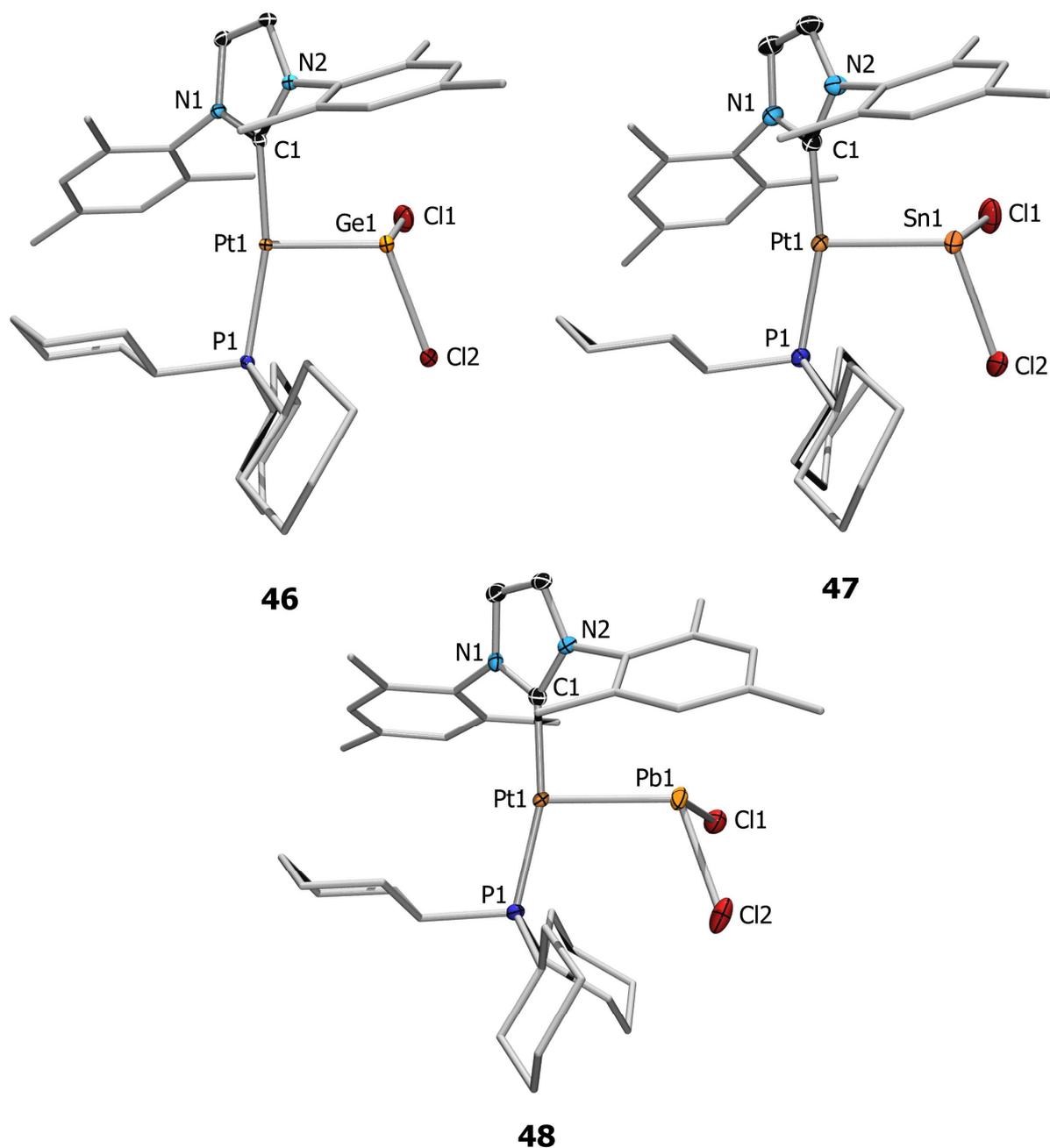


Abbildung 1. Kristallstruktur von **46**, **47** und **48**. Der Übersichtlichkeit halber werden die Wasserstoffatome sowie die Auslenkungsellipsoide der Kohlenstoffatome der Liganden nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **46**: Pt1–Ge1 2.409(1), Pt1–C1 2.029(2), Pt1–P1 2.266(1), Ge1–Cl1 2.300(1), Ge1–Cl2 2.327(2), C1–Pt1–P1 166.4(2), Cl1–Ge1–Cl2 94.5(1) P1–Pt1–Ge1–Cl1 108.2(1), P1–Pt1–Ge1–Cl2 9.0(2). **47**: Pt1–Sn1 2.595(1), Pt1–C1 2.023(2), Pt1–P1 2.266(1), Sn1–Cl1 2.479(1), Sn1–Cl2 2.513(2), C1–Pt1–P1 165.4(2), Cl1–Sn1–Cl2 91.7(1), P1–Pt1–Sn1–Cl1 108.9(1), P1–Pt1–Sn1–Cl2 13.5(2). **48**: Pt1–Pb1 2.677(1), Pt1–C1 2.033(4), Pt1–P1 2.269(1), Pb1–Cl2 2.615(2), Pb1–Cl1 2.650(2), C1–Pt1–P1 165.3(2), Cl2–Pb1–Cl1 99.6(1), P1–Pt1–Pb1–Cl1 81.5(1), P1–Pt1–Pb1–Cl2 –23.9(2).^[153]

Die Cl-E-Cl-Ebene der Lewis-Säure steht annähernd senkrecht auf der Pt-E-Bindungsachse. Damit orientiert sich das vakante p_z -Orbital des Carben-Analogons ECl_2 in Richtung des d_z^2 -Orbitals des Lewis-basischen Platinzentrums. Eine der E-Cl-Bindungen im Lewis-sauren-Fragment orientiert sich parallel zur C1-Pt1-P1-Achse, während die andere senkrecht dazu orientiert ist, was an den Torsionswinkeln P1-Pt1-E1-Cl1 und P1-Pt1-E1-Cl2 deutlich wird (Ge = $108.2(1)^\circ$, Sn = $108.9(1)^\circ$, Pb = $81.5(1)^\circ$ und Ge = $9.0(2)^\circ$, Sn = $13.5(2)^\circ$, Pb = $-23.9(2)^\circ$). Der Grund für diese Verdrehung sind wahrscheinlich die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Reste am NHC-Liganden, die mit den Chloratomen wechselwirken.

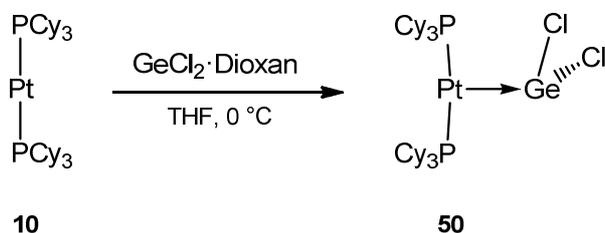
Tabelle 2. Bindungsparameter der Verbindungen **46–48**.

	46	47	48
Pt-M [Å]	2.409(1)	2.595(1)	2.677(1)
d_{rel}	0.94	0.94	0.95

1.2 Monoplatinaddukte von Germanium(II)chlorid

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$

Zur Darstellung des Germaniumadduktes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**50**) wurde der homoleptische Platin(0)komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) mit einem Äquivalent GeCl_2 -Dioxan-Addukt in Fluorbenzol bei 0°C umgesetzt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. So konnte ein grüner Feststoff in einer guten Ausbeute isoliert werden.^[153]



Schema 17. Synthese des Platin-Germylenadduktes **50**.^[153]

Der Fortschritt der Reaktion wurde durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und wird durch einen Farbwechsel von farblos (**10**) zu gelbgrün (**50**) begleitet. Die Koordination des Lewis-sauren GeCl_2 -Fragmentes an die Lewis-Base induziert eine Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

Resonanzen von **50** ($\delta = 51.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3648$ Hz) hin zu hohem Feld im Vergleich zur Ausgangsverbindung **10** ($\delta = 62.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4164$ Hz). Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = -5037$ ppm mit einer Tieffeld-Verschiebung verglichen mit der Startverbindung **10** ($\delta = -6501$ ppm).

Einkristalle geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol bei -35 °C erhalten. Der Komplex **50** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und liegt im festen Zustand monomer vor. Die Geometrie um das Platinatom zeigt eine leicht verzerrte T-förmige Koordination, mit einem nahezu orthogonal dazu angeordneten GeCl_2 -Fragment (Abbildung 2).

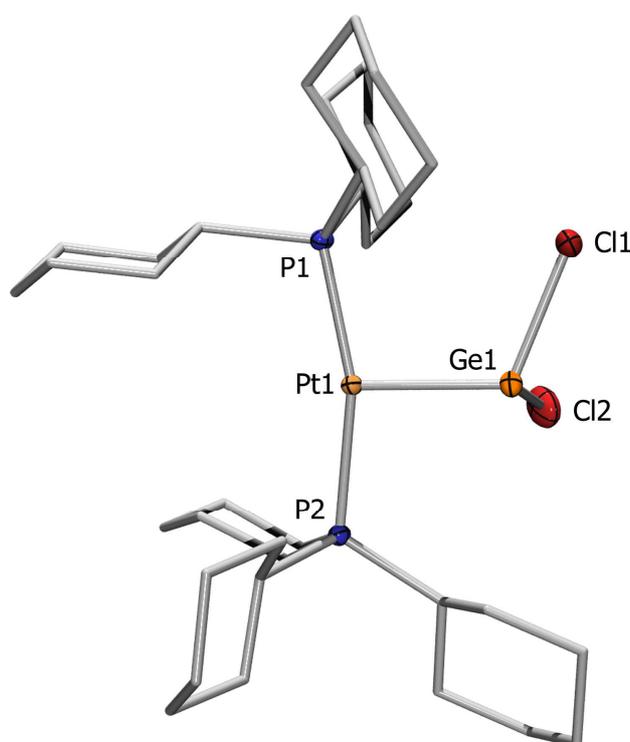


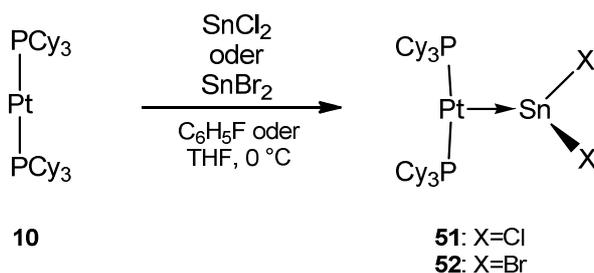
Abbildung 2. Kristallstruktur von **50**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und ein Molekül Benzol sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt1–Ge1 2.397(1), Ge1–Cl1 2.317(1), Ge1–Cl2 2.286(1); Cl2–Ge1–Cl1 95.2(1), P1–Pt1–Ge1–Cl1 $-0.1(1)$ P1–Pt1–Ge1–Cl2 $-100.9(1)$. $\Sigma_{\text{Ge}} = 309.6$.^[153]

Analog zur oben beschriebenen Methode des d_{rel} , wird der relative Platin–Germanium Abstand der Verbindung **50** (2.397(1) \AA) mit bekannten Abständen verglichen um eine Einschätzung des dativen Charakters der Pt–Ge-Bindung zu gewährleisten.^[154] Dieser liegt mit 0.936 im typischen Bereich für Metall-zentrierte Lewis-Paare, zum Vergleich das Alanaddukt **12** mit einem d_{rel} Wert von 0.938.

1.3 Monoplatinaddukte des Zinns

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnX}_2]$, X = Cl, Br

In Analogie zur Darstellung der vorigen Addukte wird die Startverbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) mit SnCl_2 , beziehungsweise SnBr_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht, um die Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**51**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnBr}_2]$ (**52**) in sehr guten Ausbeuten zu erhalten (Schema 18).^[153]



Schema 18. Synthese der Platin–Stannyleneaddukte **51** und **52**.^[153]

Der Reaktionsfortschritt kann durch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden und wird ebenfalls durch einen Farbwechsel von farblos (**10**) zu hellrot (**51**) oder dunkelrot (**52**) begleitet. Die Koordinierung eines Lewis-sauren Zinnfragments an das Platinzentrum resultiert in einer Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen hin zu hohem Feld und einer Abnahme der $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstanten (**51**: $\delta = 51.2\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3506\text{ Hz}$; **52**: $\delta = 49.7\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3421\text{ Hz}$) im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **10** ($\delta = 62.1\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4164\text{ Hz}$). Für das Chloranalogon war es möglich eine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz zu detektieren, welche ein Triplet bei $\delta = -479\text{ ppm}$ mit der entsprechenden $^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}$ -Kopplung ($^2J_{\text{Sn-P}} = 280\text{ Hz}$) aufweist. Die $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen Triplets (**51**: $\delta = -5065\text{ ppm}$, **52**: $\delta = -4903\text{ ppm}$) die im Vergleich zum Edukt **10** hin zu tiefem Feld verschoben sind ($\delta = -6501\text{ ppm}$). Diese erhaltenen NMR-Daten stehen im Einklang mit vergleichbaren Lewis-Säure-Base-Addukten von Braunschweig.^[32,33]

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus Toluol (**51**), beziehungsweise DCM (**52**) bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Der Komplex **51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und der Komplex **52** in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Vermutlich liegen beide Verbindungen im Festkörper nicht als Dimere vor. Beide Verbindungen sind isostrukturell in Bezug auf die Geometrie um das Platinatom, das eine leicht verzerrte T-förmige Koordinationsumgebung aufweist (Abbildung 3). Das Platinzentrum steht fast orthogonal auf der X-E-X-Ebene der entsprechende Winkel hängt von der Position des Elementes in der Gruppe 14 ab.

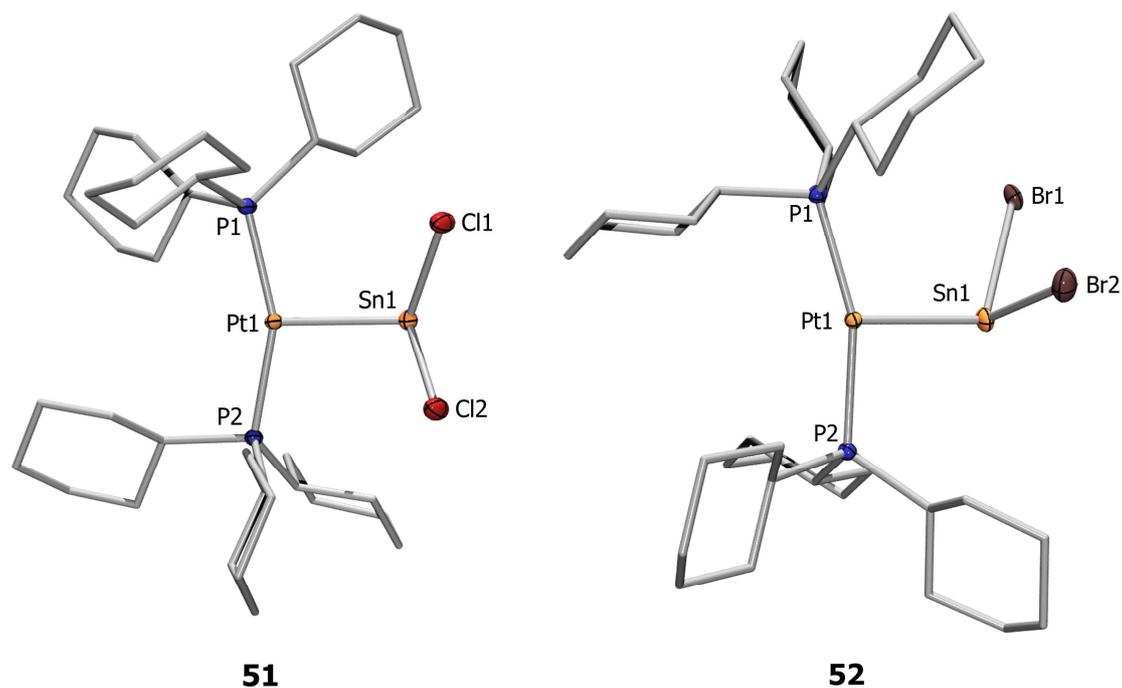


Abbildung 3. Kristallstrukturen von **51** und **52**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und Lösemittelmoleküle (Toluol) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **51**: Pt1–Sn1 2.599(1), Sn1–Cl1 2.481(1), Sn1–Cl2 2.463(1); Cl2–Sn1–Cl1 90.1(1), Pt1–Sn1–Cl1 105.1(1), Pt1–Sn1–Cl2 108.4(1), $\Sigma_{\text{Sn}} = 303.7$. **52**: Pt–Sn 2.605(2), Sn–Br1 2.654(1), Sn–Br2 2.626(2), P1–Pt–P2 160.1(1), Br1–Sn–Br2 96.1(1), Pt–Sn–Br1 112.0(1), Pt–Sn–Br2 102.3(1).^[153]

Wie in den vorigen Beispielen werden die Pt–Sn-Abstände (d_{MM}) ebenfalls wieder mit den Summen der experimentell erhaltenen Kovalenzradien Σ_{covrad} in Bezug gesetzt, um ein Verhältnis zu erhalten, das d_{rel} genannt wird.^[31] Diese d_{rel} Werte erlauben einen Vergleich der Pt–Sn-Bindungsabstände mit anderen bekannten Bindungslängen, z. B. dem Alanaddukt **12** (0.938). So sind die d_{rel} Werte der Verbindungen **51** (0.941) und **52** (0.942) im typischen Bereich für Addukte. Ein Vergleich mit anderen Übergangsmetall-Zinnverbindungen wie dem Pd-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}\{\text{Hmt}\}_2(\text{SnCl}_2)]$ (**26**) (0.910) oder dem Rh-Komplex $[\{(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCl}\}_2(\mu\text{-SnCl}_2)]$ (**24**) (0.976/0.978) zeigt größere Abweichungen, vermutlich sind die beiden Verbindungen keine Metall-zentrierten Lewis-Paare.^[117,121] Obwohl Brom und Chlor unterschiedliche Kovalenzradien besitzen (Cl = 99 pm und Br = 114 pm),^[156] unterscheiden sich die Pt–Sn-Bindungen in **51** (2.599(1) Å) und **52** (2.605(1) Å) kaum. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine leichte Drehung des SnBr₂-Fragments zurückführen, wodurch das System dem erhöhten sterischen Anspruch ausweichen kann.

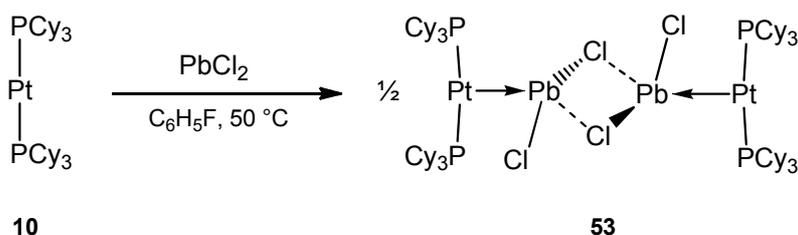
Ebenso sind die X–Sn–X-Winkel (**51**: (X = Cl) 96.1(1)°, **52**: (X = Br) 90.1(1)°) im Lewis-sauren Fragment im Vergleich zum nicht koordinierten Gruppe 14 Halogenid (Cl = 98.5°, Br = 93.1(2)°) kaum verändert.^[157] Vermutlich findet bei der Reaktion mit **10** kaum eine Umhybridisierung des

Zinnhalogenids statt. Im Gegensatz zur Pt-Sn-Bindung machen sich die unterschiedlichen Kovalenzradien bei der Sn-X-Bindungslänge bemerkbar, so sind die Sn-Cl-Abstände (**51**: 2.481(1)–2.463(1) Å) größer als Sn-Br Abstände (**52**: 2.654(1)–2.626(2) Å).^[154]

1.4 Monoplatinaddukte von Blei(II)chlorid

[(Cy₃P)₂Pt–PbCl₂]

Auch in diesem Fall wurden äquimolare Mengen PbCl₂ mit [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) in Fluorbenzol gerührt um den Adduktkomplex [(Cy₃P)₂Pt→PbCl₂] (**53**) in guten Ausbeuten zu erhalten.^[158] Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Blei(II)chlorids wurde dazu im Schlenkrohr bei 50 °C gerührt.^[158]



Schema 19. Synthese des Platin–Plumbylenadduktes **53**.^[158]

Die Bildung des neuen Komplexes wurde durch einen Farbwechsel von farblos (**10**) zu orange (**53**) angedeutet und durch multinukleare NMR-Spektroskopie bestätigt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **53** zeigt ein Singulett bei δ = 48.6 ppm, flankiert von zwei Platin Satelliten (¹J_{P-Pt} = 3450 Hz), das im Vergleich zum Ausgangsmaterial **10** (δ = 62.1 ppm, ¹J_{P-Pt} = 4164 Hz) zu hohem Feld verschoben ist. Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ = –4025 (¹J_{Pt-P} = 3450 Hz) ppm. Diese erhaltenen ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Daten stehen im Einklang mit vergleichbaren Metall-zentrierten Lewis-Säure-Base Paaren von *Braunschweig*.^[32,33]

Kristalle, geeignet für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie, konnten aus einer Lösung der Verbindung **53** in Toluol bei RT erhalten werden. Die Verbindung **53** liegt im Festkörper als Dimer vor und zeigt die schon bekannte, leicht verzerrte T-förmige Koordinationsumgebung am Platin und eine fast orthogonale Anordnung der Cl–Pb–Cl-Ebene dazu (Abbildung 4).

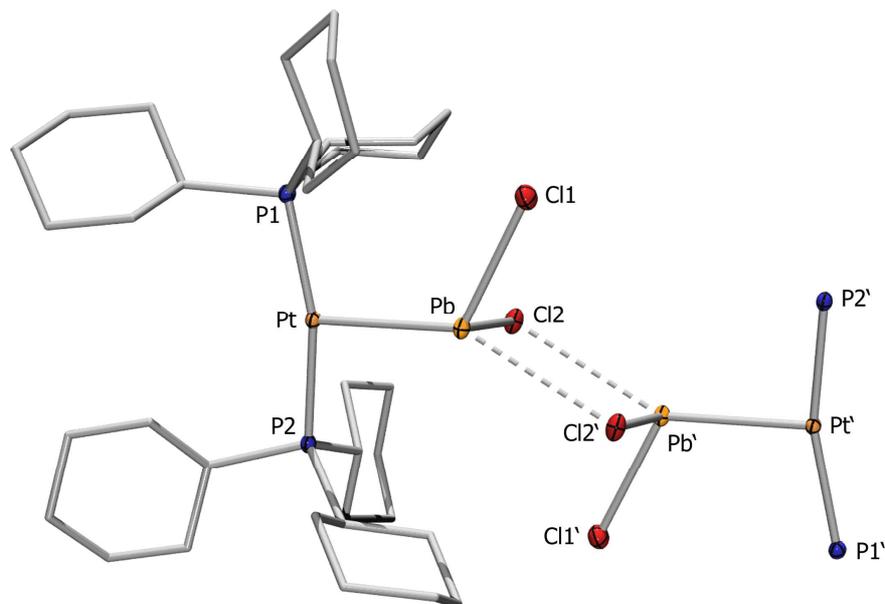


Abbildung 4. Kristallstrukturen von **53**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffellipsoide sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Pb 2.730(1), Pb–Cl1 2.617(1), Pb–Cl2 2.619(1), Pb–Cl2' 3.139(1); P1–Pt–P2 161.4(1), Cl2–Pb–Cl1 95.2(1), P1–Pt–Pb–Cl1 1.4(1), P2–Pt–Pb–Cl2 95.6(1), Cl2–Pb–Cl1' 79.2(1), Pb–Cl2–Pb' 100.8(1).^[158]

Die Pt–Pb-Bindungslängen der Verbindung **53** (2.730(1) Å) sind deutlich kürzer als die Pt–Pb-Distanz im ähnlichen Komplex [(Ph₃P)₃Pt–NHPb] (**30**) (2.821(1) Å) (NHPb = 1,2-Bis(N,N'-di-*sec*-butyl-amido)benzol).^[126,158] Zum Vergleich mit anderen bekannten Verbindungen wurden wiederum deren d_{rel} Werte mit dem Addukt **53** verglichen.^[31] So zeigen das Alanaddukt **12** (0.938) und das Plumbylenaddukt **53** (0.968) recht ähnliche Werte, während [(Ph₃P)₃Pt–NHPb] (**30**) (1.000) (NHPb = 1,2-Bis(N,N'-di-*sec*-butyl-amido)benzol) etwas abweicht.^[126,158]

Ein Vergleich des Pt–Pb–(Mittelpunkt-Cl-Cl)-Winkels von **53** (110.9°) mit dem analogen Pt–Pb–(Mittelpunkt-N-N)-Winkels von **30** (124.5°) zeigt, dass das Lewis-saure Fragment in **53** deutlich steiler zum Platinzentrum koordiniert ist, als das *N*-heterocyclische Analogon in Verbindung **30**.^[126,158] Ein Grund könnte die stärkere Donation entsprechender Orbitale am Platinzentrum in das vakante Pb(*p*) Orbital im Addukt **53** sein. Die beiden Chloratome sind im Vergleich zum *N*-heterocyclischen Plumbylen-Rückgrat schlechtere π -Donoren.

Die Verbindung liegt im Festkörper als Dimer vor, aufgebaut aus zwei monomeren [(Cy₃P)₂Pt–PbCl₂] Einheiten mit zwei kurzen Pb–Cl-Abständen und zwei langen Pb–Cl'-Abständen (Pb–Cl1 2.617(1), Pb–Cl2 2.619(1), Pb–Cl2' 3.139(1) Å). Der Cl–Pb–Cl-Winkel im Addukt **53** (95.2(1)°) im Lewis-sauren Fragment ist im Vergleich zum nicht koordinierten Bleichlorid (97.1°) kaum verändert. Vermutlich findet bei der Reaktion mit **10** kaum eine Umhybridisierung des Bleichlorids statt.^[155,158]

Quantenchemische Analyse von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$

Zur Analyse der Bindungssituation im Komplex **53** wurden von *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* qualitative DFT-Rechnungen durchgeführt (siehe Anhang).^[158] Der Adduktkomplex **53** zeigt jedoch, im Gegensatz zu dem von *Grimme* und *Hahn* erhaltenen Pt→Pb Komplex **30**^[126] und klassischen *Fischer*-carbenoiden Metallocen Plumbylenen von *Baumgartner*, *Marschner* und *Müller*, eine durchaus andere Bindungssituation.^[159] Die qualitativen MO-Rechnungen ergaben, dass die Pt–Pb-Bindung im Addukt **53** aus einer synergistischen, doppelten σ -Donation besteht, die leicht verdreht orientiert ist. Genauer besteht sie aus einer σ -Hin-Bindung in der Richtung Pt→Pb und einer σ -Rück-Bindung in der Richtung Pt←Pb. Diese Bindungssituation erinnert an die synergistische σ -Donation, die auch in der oben erwähnten Dimerisierung von anderen ambiphilen Systemen auftritt. Beispiele sind die *trans-bent*-Strukturen schwerer Gruppe 14 Singlet-Carbene $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ (E = Ge, Sn, Pb),^[84,160] oder dem *Malrieu-Trinquier* Modell für schwere Atom Mehrfachbindungen auftritt.^[95]

Klassische „Fischer“ Carbenbindung

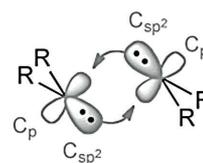


Synergistische σ -Donierung zwischen Pt(0) und Pb(II)



Kombination von zwei ambiphilen Spezies mit vakanten Orbital und freiem Elektronenpaar

Dimerisierung von Singulett-Carbene



Schema 20. Valenz-Bindungs-Beschreibung der unterschiedlichen Bindungstypen.^[158]

Vor kurzem wurde eine theoretische Studie von *Su* zur Bindungsnatur in elektronenreichen späten Übergangsmetallkomplexen mit schwereren Carben-Liganden der Form $\text{L}_2\text{Pt}=\text{ER}_2$ (L = PCy₃, E = Si, Ge, Sn, Pb; R = 2,6-bis{bis(trimethylsilyl)methyl}-4-{tris(trimethylsilyl)methyl}phenyl) veröffentlicht.^[161] Deren Ergebnisse deuten darauf hin, dass zwischen dem Übergangsmetall und den schwereren Elementen der Gruppe 14 eine Doppelbindung besteht. Diese setzt sich aus einer Pt←E Hinbindung und einer Pt→E Rückbindung mit σ -Symmetrie zusammen. Die Stabilität der Komplexe wächst mit zunehmender Masse des Gruppe 14 Elementes.^[161] Die berechneten $\text{L}_2\text{Pt}=\text{ER}_2$ Bindungslängen von Pt=Ge (2.377 Å) und Pt=Sn

(2.549 Å) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Abständen der Komplexe **50** (2.397(1) Å), **51** (2.599(1) Å) und **53** (2.730(1) Å). Dieser Befund unterstützt Rechnungen zu dem Blei-Analogon **53** über die Anwesenheit einer partiellen Doppelbindung zwischen den beiden Metallen.

Die DFT-Rechnungen ergeben für die Reaktion von PbCl_2 mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) eine Bindungsenthalpie ($-38.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und eine freie Energie ($-23.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Des weiteren wurden die elektronische Struktur des Komplexes **53** sowie die Molekülorbitale und die Fragmentorbitale untersucht.^[158]

Das interessante an der Kombination der beiden Fragmente PbCl_2 und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) ist, dass beide Ambiphile sind. Beide Fragmente besitzen ein ungepaartes Elektronenpaar und ein vakantes Orbital an ihrem Zentralatom (Pt/Pb). Das heißt, sie können beide sowohl als Lewis-Base als auch als Lewis-Säure reagieren. Diese Eigenschaft erklärt einige Ergebnisse, die aus der Betrachtung der Grenzorbitale von **53** resultieren. So scheint das HOMO ($E_{\text{orb}} = -0.2893 \text{ a.u.}$) aus einer anti-bindenden Wechselwirkung zwischen dem Platin- und dem Bleiatom zu bestehen (Abbildung 5).

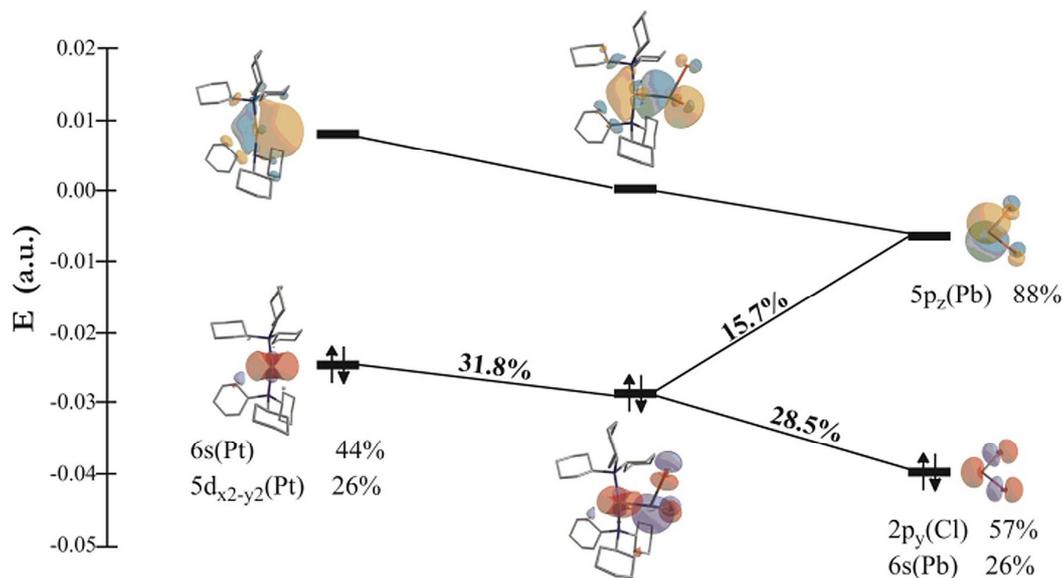


Abbildung 5. Vereinfachtes Grenzorbitaldiagramm von **53** und der Fragmentorbitale. Prozentwerte zeigen die Beteiligung der einzelnen Orbitaltypen oder Fragmente zum HOMO des Komplexes.^[158]

Allerdings ist diese Wechselwirkung nicht gänzlich repulsiv, das HOMO besteht aus einer Kombination mehrerer Orbitale, unter anderem dem unbesetzten Orbital des Platinatoms ($6s$, HOMO des $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ Fragmentes, 31.8%), dem LUMO ($5p_z$, vakantes Orbital des Pb, 15.7%) und dem HOMO (das $2p_y$ Orbital des Cl und zum Teil des $6s$ Elektronenpaares des Pb, 28.5%) des PbCl_2 -Fragmentes. Des Weiteren gibt es noch mehr Orbitale, die eine Pt-Pb-Wechselwirkung

zeigen. Diese liegen jedoch energetisch tiefer (HOMO-7 and HOMO-9).^[158] Weiterhin wurde die Wechselwirkung der Fragmente $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ und PbCl_2 basierend auf NBO-Rechnungen analysiert. Ein einfaches Donor-Akzeptor-Modell ergab, dass es $5d(\text{Pt})-5p^*(\text{Pb})$ Wechselwirkungen gibt, die den Komplex stabilisieren ($246.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sowie Wechselwirkungen delokalierter Platin- und Phosphor-Orbitale mit leeren Orbitalen an Blei- und Chloratomen.^[158]

Für eine tiefergehende, quantitative Analyse der Bindungen zwischen den Fragmenten $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ und PbCl_2 wurden Berechnungen auf einem höheren quantenchemischen Niveau von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt (siehe Anhang). Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit den experimentell gemessenen überein. Hierfür wurden wichtige intramolekulare Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt, die schon von *Grimme* beschrieben wurden.^[126] Die NBO Analyse zeigt, dass das Platinatom eine negative Partialladung trägt (-0.483). Es besteht also ein signifikanter Ladungsfluss der Liganden, dem starken σ -Donor PCy_3 zum Platinzentrum. Die Partialladung des Bleiatoms dagegen ist positiv (1.174).

Die *Energiedekompositionsanalyse* (engl. Abk.: EDA-NOCV = *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*) wurde mittels zweier verschiedener Fragmentierungsmuster (**D** für Donor und **E** für Elektronenpaar) durchgeführt. **D** beschreibt die Donor-Akzeptor Wechselwirkung, **E** beschreibt eine kovalente Elektronenpaarbindung zwischen den Platin- und Blei-Fragmenten. Die erhaltenen Daten zeigen, dass die Pt-Pb-Bindung im Addukt **53** dativer Natur ist. So sind die Δ_{Eorb} Werte von Addukt **53** im Modell **D** mit $-65.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, deutlich kleiner als im Modell **E** mit $-117.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Modell **D** beschreibt die Fragmente im Singulettzustand mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ und PbCl . Laut *Frenking* ist die realistischste Beschreibung einer chemischen Bindung die, bei der die interagierenden Fragmente die schwächste Orbitalinteraktionsenergie (ΔE_{orb}) besitzen.^[162] Dazu berechnete er die Energien von Carbodiphosphoranen, welche die gleiche Ladung und denselben Spinzustand wie das hier gezeigte System besitzen. Weiterhin untersuchte er Energien von Fragmenten mit unterschiedlichen Ladungen und Spinzuständen um M-E (M = Fe, Ru, Os; E = C-Sn) Bindungen zu analysieren.^[163] Die quantenchemischen Analysen von Verbindung **53** ergaben, dass die berechnete σ -Hin-Donation in der Richtung Pt→Pb deutlich stärker ausgeprägt ist und die σ -Rück-Donation in der Richtung Pt←Pb kaum Bindungsanteile besitzt. Somit entspricht der Bindungscharakter in Verbindung **53** nur partiell dem einer Doppelbindung. Die vorherrschende Wechselwirkung ist die Pt→Pb σ -Bindung. Die EDA-NOCV Untersuchungen der Pb-Cl-Bindungen von Addukt **53** ergaben, dass die zugehörigen elektrostatischen Wechselwirkungen ($-43.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) deutlich stärker als die Orbital-Interaktionen ($-26.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sind.

Die Bindungsdissoziationsenergie bei der Bildung von **53** sinkt auf $-4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, wenn man die Dispersionsenergie herausnimmt. Ähnliches wurde auch von *Power* anhand von

Übergangsmetall–Amido Komplexen beschrieben. Dies zeigt noch einmal die hohe Bedeutung der Dispersionswechselwirkungen.^[164]

Zusammenfassend lässt sich über die quantenchemische Berechnungen sagen, dass eine starke σ -Bindung in der Richtung Pt→Pb und eine deutlich schwächere σ -Bindung in der Richtung Pt←Pb besteht. Beide Fragmente sind etwas verzerrt zueinander orientiert. Die Richtung der jeweiligen Orbitale zwingt das ECl₂-Fragment in eine fast orthogonale Anordnung zum [P₂Pt]-Fragment.^[158] Die Dispersionswechselwirkungen haben einen starken Einfluss auf die thermodynamische Stabilität von Verbindung **53**, die als Dimer vorliegt.^[126]

Vergleich der drei Addukte [(Cy₃P)₂Pt–ECl₂] E = Ge, Sn, Pb

Zum Vergleich der Pt–E-Bindungslängen (E = Ge, Sn, Pb) (d_{MM}) innerhalb der 14. Gruppe werden die Summen von experimentell untersuchten Kovalenzradien \sum_{covrad} mit den experimentell erhaltenen Bindungsabständen in Bezug gesetzt, um ein Verhältnis zu erhalten das d_{rel} genannt wird.^[31] Der d_{rel} Wert kann als Maß für eine dative Bindung genommen werden. Zum Vergleich das am besten untersuchte Lewis-Säure-Base-Addukt **12** mit einem d_{rel} von 0.938. Es fällt auf, dass mit steigender Atommasse die d_{rel} Werte steigen, somit sollte, analog dem Trend der Lewis-Aciditäten im PSE, GeCl₂ eine stärkere Lewis-Säure als PbCl₂ sein.^[5,165] Dies bestätigen die ermittelten d_{rel} Werte sehr gut, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. Bindungsparameter der Verbindungen **50–53**.

	50	51	52	53
Pt–M [Å]	2.397(1)	2.599(1)	2.605(1)	2.730(1)
d_{rel}	0.936	0.941	0.942	0.968

Weiterhin wird die Koordination des ECl₂-Fragmentes am [L₂Pt]-Fragment analysiert, indem die Pt–E-{Mittelpunkt-Cl–Cl}-Winkel verglichen werden, die den Grad der Orthogonalität des Platinzentrums auf der Cl–E–Cl-Ebene beschreiben. Wie in der Einleitung beschrieben, nimmt mit der Atommasse eines Elementes in der Gruppe der *s*-Charakter des freien Elektronenpaares, beziehungsweise der *p*-Charakter des vakanten Orbitals zu (*s,p*-Separierung, Inert-Paar Effekt).^[102] Wenn man nun annimmt, dass das Metall in ein vakantes *p*-Orbital Elektronendichte doniert, sollten folglich die M–E-{Mittelpunkt-Cl–Cl}-Winkel kleiner werden. Demgemäß folgen die hergestellten Addukte **50** (GeCl₂ = 115.9°), **51** (SnCl₂ = 114.1°) und **53** (PbCl₂ = 111.0°) grob diesem Trend. Ein Vergleich mit dem Palladiumkomplex **26** (127.3°) zeigt, dass die Winkel der Addukte deutlich kleiner sind.^[121]

Ein Vergleich der Winkelsummen um die Ge/Sn/Pb-Zentren in den Platinverbindungen (**50**: $\Sigma_{\text{Ge}} = 309.6$; **51**: $\Sigma_{\text{Sn}} = 303.7$; **53**: $\Sigma_{\text{Pb}} = 303.8$) mit ähnlichen bereits bekannten Verbindungen wie **27** von *Hahn* ($\Sigma_{\text{Sn}} = 329.1$),^[122] oder $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}(\text{NHPb})]$ (**30**) von *Grimme* und *Hahn* ($\Sigma_{\text{Pb}} = 308.3/310.0$)^[126] zeigen eine deutlich größeren Grad der Pyramidalisierung in den Addukt Komplexen **50**, **51** und **53**. Zur theoretischen Unterstützung wurden die Winkel um das Gruppe 14 Element von *Dr. Oscar Jimenez-Halla* berechnet (siehe Anhang). Die Verbindungen **50** (25.0), **51** (26.5), **53** (26.2) (berechnet als Dimer) zeigen, dass der Grad der Pyramidalisierung in der Reihe E = Ge → Sn → Pb zunimmt (Tabelle 4).^[166,167]

Das Auftreten kräftiger Farbwechsel während der Darstellung der Adduktkomplexe führte zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften. In Abbildung 6 sieht man eine Übersicht über die Tetrel-Addukte **50**, **51** und **53** sowie der Ausgangsverbindung **10**. Man erkennt gut die Übereinstimmung einer Absorptionsbande bei circa $\lambda = 315$ nm für alle Verbindungen, die dem Lewis-basischen Fragment $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ **10** zugeordnet werden kann. Außerdem zeigen die Addukte breite Absorptionsbanden zwischen circa 370 nm und 420 nm.

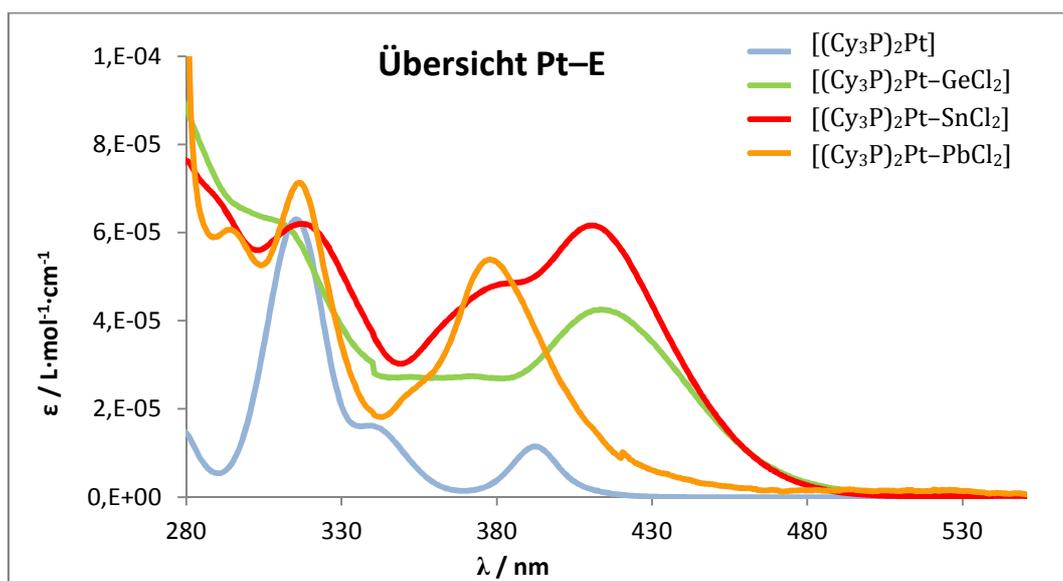


Abbildung 6. Übersicht der UV/Vis-Spektren der Verbindungen **50** (grün), **51** (rot) und **53** (orange) sowie der Ausgangsverbindung **10** (blau) in Toluol bei Raumtemperatur.

Zur Vervollständigung der Analysen der drei Addukte wurden DFT-basierende Berechnungen von *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* durchgeführt. Gemäß den berechneten Bindungsenergie der Pt-E-Bindungen, nimmt die Bindungsstärke in der Reihenfolge E = Ge → Sn → Pb zu (Tabelle 4).

Tabelle 4. BSSE-korrigierte Bindungsenergien (BE) der Pt–E-Bindung der Bisphosphanaddukte **50** (Ge), **51** (Sn) und **53** (Pb) und der NHC-haltigen Addukte **46** (Ge) und **47** (Sn) berechnet auf dem LC- ω PBE/[LANL2DZ, 6-31G(d)] Niveau.

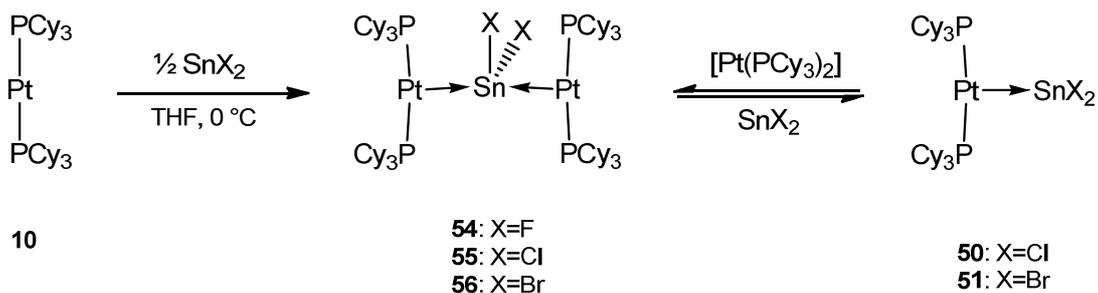
Verbindung	50	51	53	46	47
BE ^[a]	-44.3	-40.5	-38.4 ^[b]	-49.1	-48.3

[a] Werte in kcal·mol⁻¹. [b] Referenzen ^[153,158]

Eine leichte Variation der Stöchiometrie während der Synthese der Monoplatinaddukte **51** und **53** und den durch Austauschprozesse resultierenden breiter werden Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum deutete auf eine zweite Spezies im Reaktionsgemisch hin. Genauere Analysen und exakte Stöchiometrien ließen schließlich vermuten, dass auch Metall-zentrierte Lewis-Paare mit zwei Platin(0)fragmenten gebildet werden können. Dies stand im Gegensatz zu den bisherigen Addukt-komplexen mit Lewis-Säuren aus der Gruppe 2 (BeCl₂) und Gruppe 13 (AlCl₃, GaBr₃). So konnten schließlich Zinn(II)halogenid verbrückte Diplatinaddukte der Form [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -SnX₂)] (**54** = F, **55** = Cl und **56** = Br), sowie ein Blei(II)chlorid verbrücktes Diplatinaddukt [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -PbCl₂)] (**57**) dargestellt werden. Eine entsprechendes Germanium(II)chlorid verbrücktes Diplatinaddukt [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -GeCl₂)] (**58**) kann auf diesem Reaktionsweg nicht dargestellt werden.

1.4 Diplatinaddukte des Zinns

Analog zur Darstellung der Zinn(II)halogenid Monoplatinaddukte **51** beziehungsweise **52** kann man durch Variation der Stöchiometrie die jeweiligen Zinn(II)-verbrückten Diplatin-komplexe [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -SnF₂)] (**54**), [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -SnCl₂)] (**55**) und [{{(Cy₃P)₂Pt}}₂(μ -SnBr₂)] (**56**) erhalten. Dies gelingt, indem man Zinn(II)halogenid (SnF₂, SnCl₂ oder SnBr₂) zu zwei Äquivalenten [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) bei 0 °C in THF gibt (Schema 21). Eine alternative Darstellungsmethode ist die Reaktion des Monoplatinaddukts mit einem Äquivalent Platin(0)komplex in THF bei RT (Schema 21). Die Rückreaktion vom Diplatinaddukt zum Monoplatinaddukt ist außerdem möglich und wird durch ein Äquivalent SnX₂ (X = Cl, Br) ausgelöst, wie im Schema 21 angedeutet.^[153]

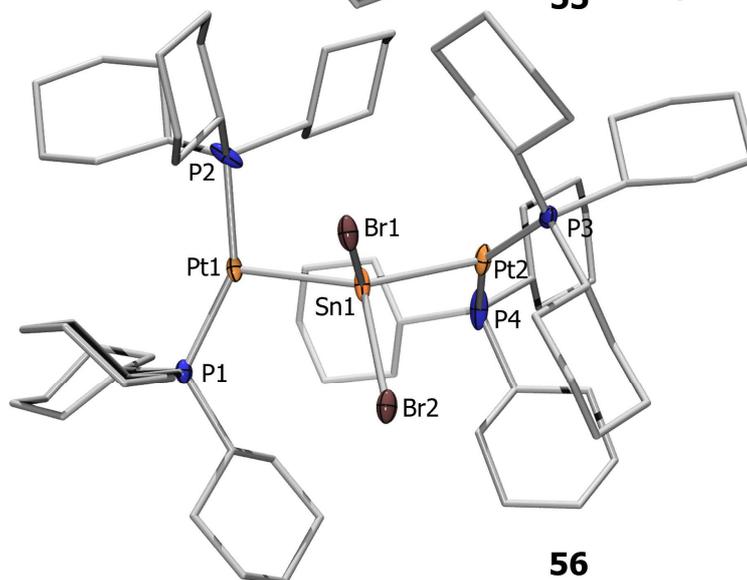
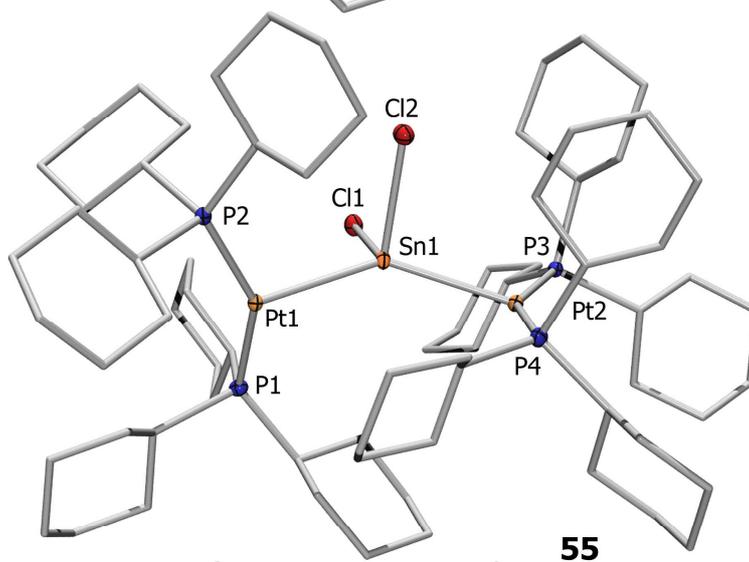
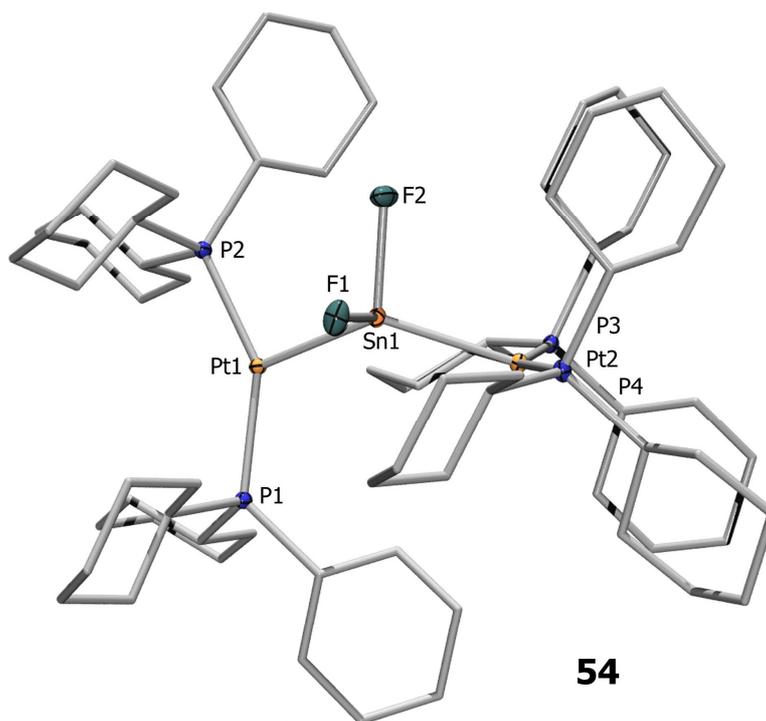


Schema 21. Darstellung der Diplatinaddukte **54**, **55** und **56**.^[153]

Der Reaktionsfortschritt kann mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Außerdem tritt bei allen drei Reaktionen ein Farbwechsel von farblos (**10**) zu pink (**54**) oder magenta (**55**, **56**) auf. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Addukte zeigt im Vergleich zum Platin(0)komplex **10**, eine Verschiebung der Signale zu hohem Feld auf (**54**: $\delta = 56.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4357$ Hz; **55**: $\delta = 52.8$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4240$ Hz, $^2J_{\text{P-Sn}} = 410$ Hz; **56**: $\delta = 51.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4251$ Hz). Ein Vergleich mit den korrespondierenden Monoplatinaddukten zeigt kaum eine Veränderung der chemischen Verschiebung, aber eine Änderung der Kopplungskonstanten um circa 800 Hz (**51**: $\delta = 51.2$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3506$ Hz; **52**: $\delta = 49.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3421$ Hz). Es konnten für alle drei Analoga $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen erhalten werden (**54**: $\delta = -5342$ ppm; **55**: $\delta = -5259$ ppm; **56**: $\delta = -5239$ ppm), und für das Chloranalogon **55** liegt zusätzlich eine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz ($\delta = -473$ ppm) vor.

Durch Kristallisation aus THF bei -30 °C konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Diplatinaddukte erhalten werden. Die Addukte **54**, **55** und **56** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und die Geometrie um die jeweiligen Platinatome zeigen eine leicht verzerrte T-förmige Strukturen (Abbildung 7).

Abbildung 7. (nächste Seite) Kristallstrukturen von **54**, **55** und **56**. Die Wasserstoffatome, Kohlenstoffellipsoide und vorhandene Lösungsmittelmoleküle (THF) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **54**: Pt1-Sn1 2.609(1), Pt2-Sn1 2.613(1), F1-Sn1 2.006(2), F2-Sn1 2.002(2), Pt1-Sn1-Pt2 129.5(1), F2-Sn1-F1 88.9(1). **55**: Pt1-Sn1 2.649(1), Pt2-Sn1 2.667(1), Sn1-Cl1 2.504(1), Sn1-Cl2 2.499(1), Pt1-Sn1-Pt2 140.1(1), Cl2-Sn1-Cl1 89.9(1). **56**: Pt1-Sn1 2.643(1), Pt2-Sn1 2.657(1), Sn1-Br1 2.674(1), Sn1-Br2 2.661(1), Pt1-Sn1-Pt2 139.0(1), Br1-Sn1-Br2 88.1(1), P2-Pt1-Sn3 100.4(1).^[153]



Wie bei den vorigen Malen werden die gemessenen Pt-Sn-Abstände (d_{MM}) mit experimentell bestimmten Kovalenzradien \sum_{covrad} in Verhältnis gesetzt, um einen relativen Abstand d_{rel} zu erhalten.^[154] Diese d_{rel} Werte erlauben einen Vergleich der Pt-Sn-Bindungslängen mit, bekannten Bindungslängen.^[31] Die Pt-Sn-Abstände und d_{rel} Werte der Verbindungen **54** (F: 2.609(1) Å, 0.948; 2.613(1) Å, 0.950), **55** (Cl: 2.649(1) Å, 0.963; 2.667(1) Å, 0.969) und **56** (Br: 2.643(1) Å, 0.961; 2.657(1) Å, 0.966) sind im typischen Bereich für Metall-zentrierte Lewis-Paare.^[31,32,33,34] Im Vergleich zu den Monoplatinaddukten **51** (0.941) und **52** (0.942) oder dem Platin-NHSn-Komplex **27** (0.941) (NHSn₂ = (N-*neopentyl*- μ -(N'-*neopentyl*)-amido)benzol) von *Hahn*, sind die Pt-Sn-Abstände der Diplatinaddukte **55** und **56** etwas verlängert. Ein Grund ist die größere sterische Hinderung durch die zweite [(Cy₃P)₂Pt]-Einheit.^[122] Verglichen mit dem Zinn(II)halogenid verbrückten Rhodiumkomplex **24** (0.965, 0.968) von *Marder* sind sie sehr ähnlich.^[117]

Weiterhin wurde die Koordination des EX₂-Fragments am [P₂Pt]-Fragment analysiert, indem die Pt-Sn-{Mittelpunkt-X-X}-Winkel verglichen wurden. Diese beschreiben den Grad der Orthogonalität der X-Sn-X-Ebene zum Platinzentrum. Entsprechend der Bent'schen Regel nimmt der *p*-Charakter eines Orbitals das zu einem elektronegativeren Substituenten gebunden ist zu.^[168] Wenn man nun annimmt, dass das Metall in ein vakantes *p*-Orbital Elektronendichte doniert, sollten folglich die Pt-Sn-{Mittelpunkt-X-X}-Winkel kleiner werden. Demzufolge sind die Pt-Sn-{Mittelpunkt-X-X}-Winkel der Fluorspezies **54** (113.2–117.3), der Chlorspezies **55** (109.74–110.05) und Bromspezies **56** (109.4–111.4) im Vergleich mit den korrespondierenden Pt-Sn-{Mittelpunkt-N-N}-Winkel von **27** (137.32) deutlich kleiner.

In bekannten Systemen von (Poly)etherstabilisierten Zinn(IV)halogeniden werden mit steigendem sterischen Anspruch der Halogene die X-Sn-X-Winkel größer (F = 99.3, Cl = 100.2, Br = 106.5),^[169,170,171] damit steigt der sterische Anspruch des Zinnhalogenid-Fragments. Ein Vergleich der X-Sn-X-Winkel der Diplatinverbindungen **54–56** zeigt, dass die Winkel im Fluoranalogen **54** mit 88.9(1)° sowie im Chloranalogen **55** (89.9(1)°) oder im Bromanalogen **56** (88.1(1)°) annähernd identisch sind. Wirft man einen genaueren Blick auf die Strukturen der drei Verbindungen **54–56** im Festkörper, so fällt auf, dass durch die längeren Sn-Cl- und Sn-Br-Abstände der sterische Anspruch des Zinn(II)halogenid Fragments der Verbindungen **55** und **56** sinkt und nicht steigt, was man an den X...H_{avg}-Abständen sehen kann (**55**: 2.97 Å, **56**: 3.00 Å). Im Vergleich dazu ist durch die kürzeren Sn-F-Abstände die sterische Wechselwirkung der Fluoratome mit den Wasserstoffatomen größer, ersichtlich an den F...H_{avg}-Abständen (**54**: 2.49 Å).

Ebenfalls ähnlich ist die Anordnung der Halogene in den Adduktkomplexen, angedeutet durch die X-Sn-X-Winkel (**54**: 88.9(1)°, **55**: 89.9(1)°, **56**: 88.09(2)° und **24**: 92.28(9)°). Wie im Falle der Monoplatinaddukte **51** und **52**, deuten diese Daten auf eine kaum vorhandene Umhybridisierung des Zinn(II)halogenid Fragments hin.^[155]

Photophysikalischen Eigenschaften der Addukt Komplexe

Das Auftreten einer kräftigen Farbe während der Synthese der Zinn(II)addukte führte zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften. Deren Interpretation wurden durch quantenchemische Berechnungen durch *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* gestützt. Im weiteren Verlauf wird näher auf die gemessenen UV-Vis-Spektren und die berechneten Daten des Verbindungspaares $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**51**) und $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu-\text{SnCl}_2)\}$ (**55**) eingegangen. Beide Addukte zeigen im festen Zustand thermochrome Eigenschaften, so tritt ein Farbwechsel von rot (RT) zu orange ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) auf. Beide Verbindungen besitzen bei Raumtemperatur in Toluol eine relativ starke Absorptionsbande bei 316 nm im UV-Vis-Spektrum, die dem Platin(0)fragment zugeordnet werden kann (Abbildung 8). Zudem wird eine schlecht aufgelöste Bandstruktur mit zwei Maxima bei circa 400 nm beobachtet. Übereinstimmend mit der rot-violetten Farbe zeigt das UV-Vis-Spektrum des Diplatinaddukts **55** ein Absorptionsmaximum bei 553 nm.

Um die gemessenen Absorptionsbanden den elektronischen Übergängen zwischen den betreffenden Grenzorbitalen zuweisen zu können wurden TD-DFT Berechnungen durchgeführt. Die senkrechten Linien in Abb 8, die den berechneten Werten der Verbindungen zugeordnet sind, haben in den meisten Fällen gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung 8).

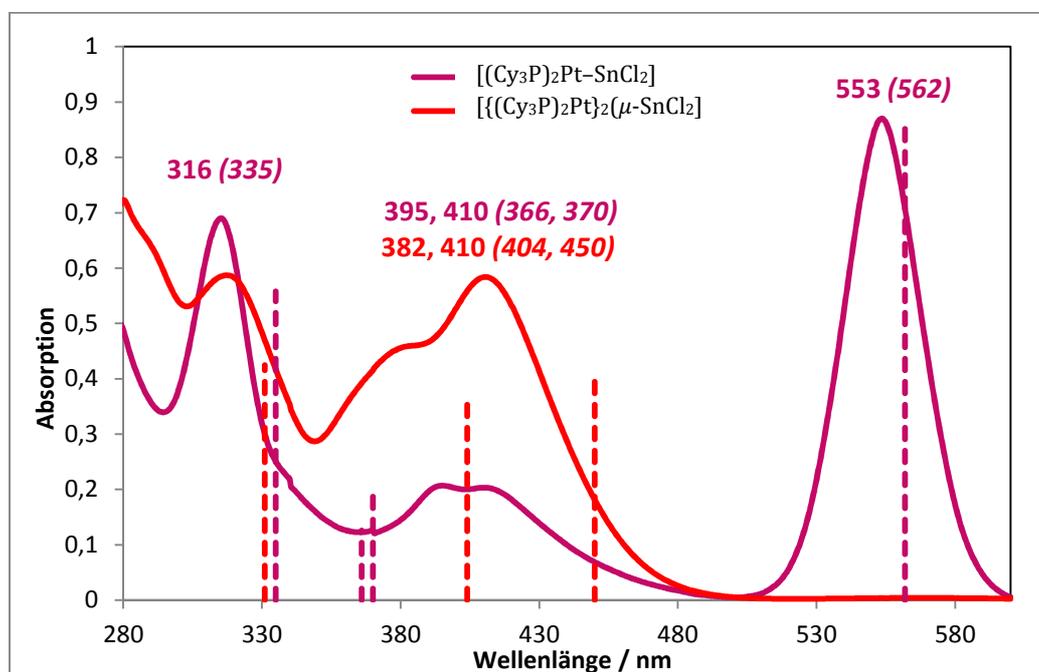
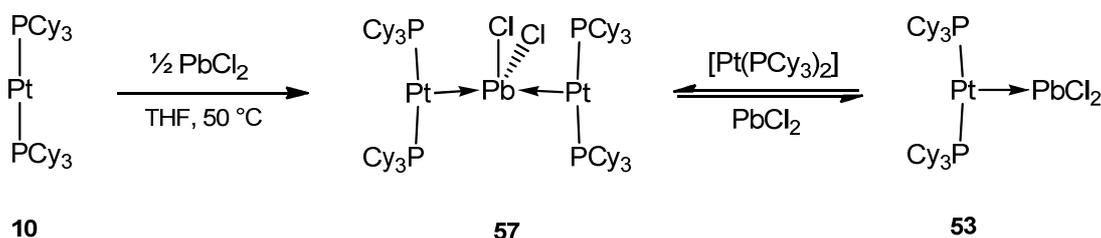


Abbildung 8. UV-Vis Absorptionsspektrum der Verbindungen **51** (rot, $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und **55** (magenta, $4,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei RT in Toluol und TD-DFT simulierte Spektren (senkrechte gestrichelte rote/magenta Linien). Gemessene Positionen der Absorptionsmaxima stehen über der Linie, berechnete sind in Klammern angegeben.

Für das berechnete UV-Vis-Spektrum des Monoplatinaddukts **51** finden sich zwei relevante Absorptionsbanden. Die Erste liegt bei 450 nm und kann dem (HOMO/HOMO-1) → LUMO Übergang zugeordnet werden. Eine Schulter liegt bei 404 nm und entspricht dem (HOMO-1/HOMO) → LUMO Übergang. Die dritte Bande bei 331 nm besteht hauptsächlich aus dem (HOMO-3/HOMO-4) → LUMO Übergang. Das gemessene UV-Vis-Spektrum des Diplatinaddukts **55** zeigt eine sehr intensive Bande bei 553 nm. Das kann dem berechneten HOMO → LUMO Übergang bei 562 nm zugewiesen werden. Wenn beide $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheiten an das SnCl_2 -Fragment gebunden sind, ist dieses ein charakteristische Bande, welches das UV-Vis-Spektrum dominiert.^[158] In Lösung findet bei RT keine Dissoziation einer $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheit statt. Hierfür spricht die starke Absorptionsbande bei 553 nm. Hauptsächlich zwei Signale formen die breite Absorptionsbande bei 400 nm, nämlich der HOMO-1 → LUMO und HOMO → LUMO+1 Übergang. Ein weiteres berechnetes Signal bei 335 nm entspricht dem HOMO-4 → LUMO Übergang.

1.5 Diplatinaddukte von Blei(II)chlorid

Ganz analog zur Darstellung des Blei(II)chlorid Monoplatinaddukts **53**, gelingt die Darstellung des verbrückten Diplatinaddukts $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl}_2)$ (**57**) durch die Reaktion von PbCl_2 mit zwei Äquivalenten $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) in THF bei 50 °C (Schema 22). Alternativ wird der Diplatinaddukt **57** dargestellt, indem das Monoplatinaddukt **53** mit einem Äquivalent **10** in THF zur Reaktion gebracht wird (Schema 22). Die Rückreaktion vom Diplatinaddukt zum Monoplatinaddukt ist ebenfalls möglich. Wie im Schema 22 angedeutet, wird diese durch Zugabe eines Äquivalentes PbCl_2 induziert.



Schema 22. Darstellung des Blei(II)chlorid verbrückten Diplatinaddukts **57**.^[158]

Der Reaktionsfortschritt kann mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Außerdem tritt während der Reaktion ein Farbwechsel von farblos (**10**) zu rot (**57**) auf. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Addukts zeigt im Vergleich zum Platin(0)komplex eine Verschiebung der Signale zu hohem Feld auf. Dieses ist allerdings bei RT stark verbreitert. Erst

beim Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ findet sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein schmales Singulett bei $\delta = 50.4\text{ ppm}$ mit den entsprechenden Platin-Satelliten ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4032\text{ Hz}$) (Abbildung 9). Dieses Verhalten bei verschiedenen Temperaturen zeigt an, dass die Diplatin Verbindung **57** in Lösung bei tiefen Temperaturen stabil ist und bei RT eine partielle Dissoziation einer $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheit auftritt.

Im Vergleich zum Monoplatinaddukt **53** ($\delta = 48.3\text{ ppm}$, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3450\text{ Hz}$) verändert sich die chemische Verschiebung kaum, jedoch wird die Kopplungskonstante deutlich größer. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verursacht die Einführung einer zweiten Platin-Base ebenfalls eine Änderung der Resonanz zu $\delta = -5039\text{ ppm}$. Die Veränderung der chemischen Verschiebung um circa 1500 ppm im Vergleich zum Ausgangsmaterial **10** ($\delta = -6501\text{ ppm}$) ist deutlich kleiner als beim Monoaddukt (circa 2500 ppm), was einen deutlichen Einfluss der beiden Platinatome untereinander plausibel macht.

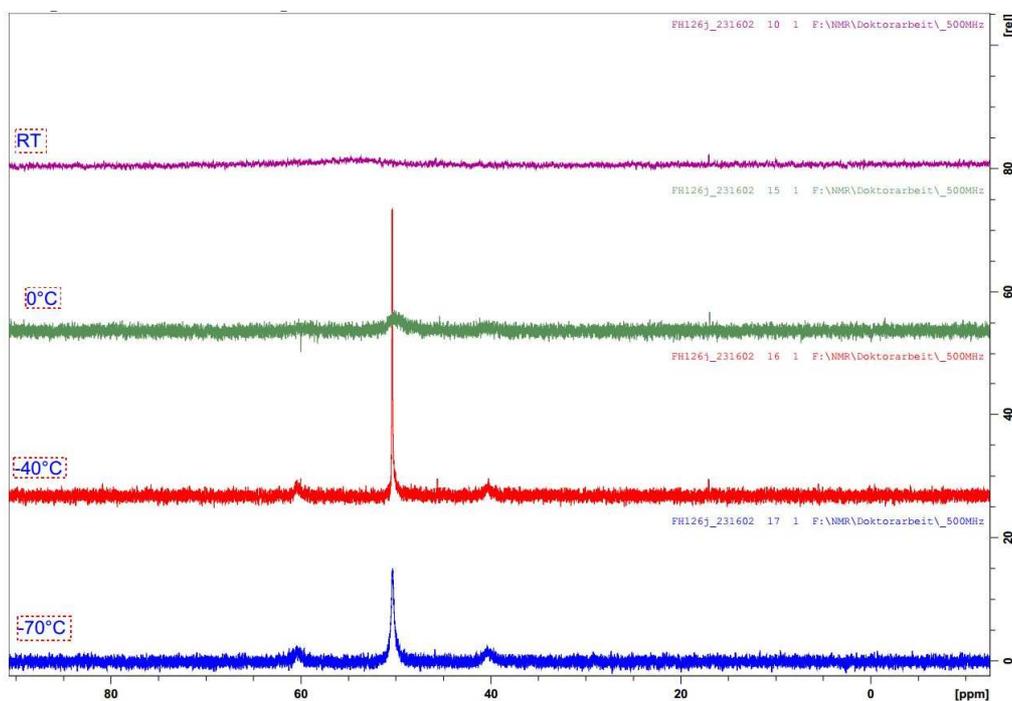


Abbildung 9. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **57** bei variablen Temperaturen.

Durch Kristallisation aus THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diplatinaddukts erhalten werden. Verbindung **57** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Die Geometrie um das Platinatom zeigt eine leicht verzerrte T-förmige Struktur (Abbildung 10).

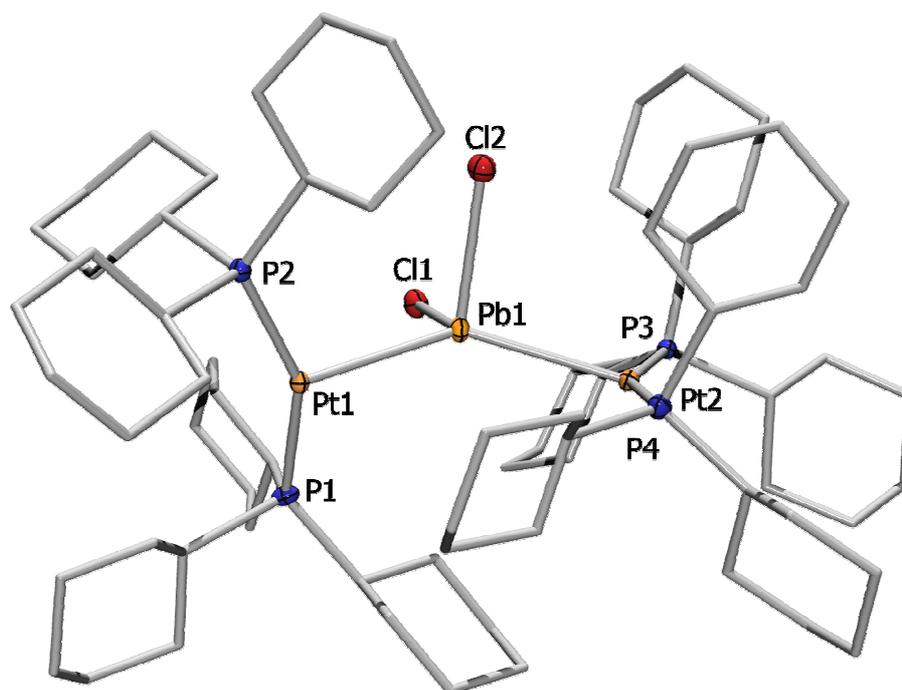


Abbildung 10. Kristallstruktur von **57**. Die Wasserstoffatome und Kohlenstoffellipsoide sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pb 2.767(1), Pt2–Pb 2.789(1), Pb–Cl1 2.628(1), Pb–Cl2 2.616(1); Pt1–Pb–Pt2 140.21(1), Cl2–Pb–Cl1 90.98(3).^[158]

Die Bestimmung der d_{rel} Werte erlaubt einen Vergleich der Pt–Pb-Bindungslängen mit anderen bekannten Bindungslängen.^[31] Die Pt–Pb-Abstände und d_{rel} Werte des Addukts **57** (2.767(1) Å, 0.981; 2.789(1) Å, 0.989) sind deutlich größer, als die anderer Addukt Komplexe, wie zum Beispiel des Germylenadduktes **50** (0.936), Stannyleneadduktes **51** (0.941) oder Plumbyleneadduktes **53** (0.968). Ein Grund ist sicher die größere sterische Hinderung durch die zweite [(Cy₃P)₂Pt]-Einheit. Verglichen mit dem d_{rel} Wert (1.013) des *N*-heterocyclischen Plumbylens [(Ph₃P)₃Pt(NHPb)] (**30**) von *Grimme* und *Hahn*, ist die Pt–Pb-Bindungslänge des Addukt Komplexes **57** jedoch immer noch kürzer. Der Cl–Pb–Cl-Winkel im Addukt **57** (91.0(1)°) im Lewis-sauren Fragment ist im Vergleich zum nicht koordinierten Bleichlorid (97.1°) nur sehr leicht verändert. Ein Grund hierfür stellt sicherlich die mangelnde Umhybridisierung des Bleichlorids bei der Reaktion mit **10** dar.^[155,158]

Photophysikalischen Eigenschaften der Blei(II)chloridaddukte

Das Auftreten kräftiger oranger, beziehungsweise roter Farbtöne während der Synthese der Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$ (**53**) und $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu-\text{PbCl}_2)\}$ (**57**) legte eine Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften nahe. Beide Verbindungen besitzen thermochrome Eigenschaften im festen Zustand. So ändert sich die orange Farbe von **53**, beziehungsweise die rote Farbe von **57** beim Abkühlen auf -196 °C zu Gelb. Ebenfalls besitzen beide eine relativ starke Absorptionsbande bei 320 nm in ihrem UV-Vis-Spektrum, die dem Platin(0)fragment **10** zugeordnet werden kann (Abbildung 11). Weiterhin haben beide Verbindungen eine Bandstruktur mit zwei Maxima bei 380 nm , die schlecht aufgelöst sind. Das gemessene UV-Vis-Spektrum des Diplatinaddukts **57** bei RT zeigt bei 497 nm jedoch nur eine sehr kleine Absorptionsbande an. Durch Abkühlen der Küvette auf -40 °C wächst die Absorptionsbande zum Absorptionsmaximum λ_{max} an. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Koordination der zweiten $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheit nur bei tiefen Temperaturen möglich ist und bei RT eine partielle Dissoziation auftritt.

Die Ursprünge dieser Absorptionen wurden durch TD-DFT Berechnungen der Komplexe **53** (als Dimer) und **57** analysiert. Senkrechte orange, beziehungsweise rote gestrichelte Linien entsprechen den berechneten Werten der Übergänge zwischen den Orbitalen. Wie man in Abbildung 11 sieht, stimmen die berechneten und gemessenen Daten in den meisten Fällen gut überein.

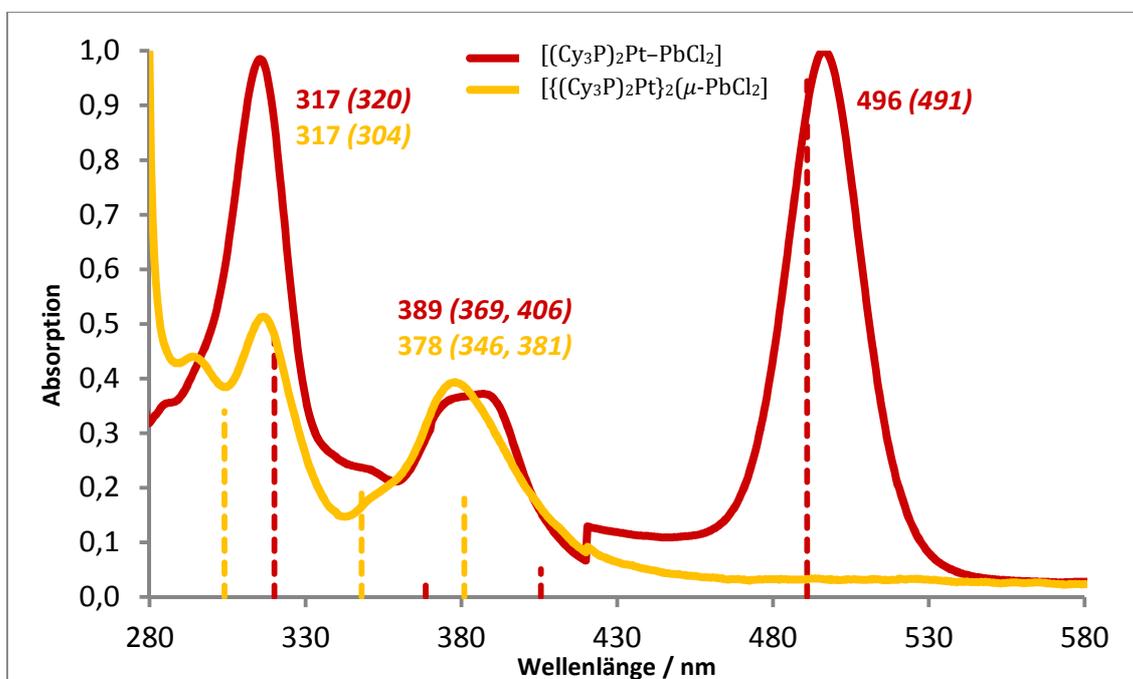
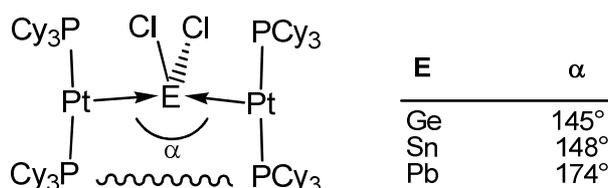


Abbildung 11. UV-Vis Absorptionsspektrum der Verbindungen **53** (orange, $1,12 \cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und **57** (dunkelrot, $1,16 \cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bei -40 °C in Toluol und TD-DFT simulierte Spektren (senkrechte gestrichelte orange/rote Linien). Gemessene Positionen der Absorptionsmaxima stehen über der Linie, berechnete sind in Klammern angegeben.^[158]

Das berechnete UV-Vis-Spektrum des Monoplatinaddukts **53** besitzt drei relevante Absorptionen: Eine bei 305 nm, die dem HOMO→LUMO+1/LUMO+2 Übergang entspricht. Eine zweite bei 320 nm, die dem HOMO-2→LUMO Übergang entspricht. Sowie eine dritte Bande bei 381 nm, welches hauptsächlich aus dem HOMO-1→LUMO Übergang besteht. Das berechnete UV-Vis-Spektrum des Diplatinaddukts **57** wird von einer Absorption $\lambda_{\max} = 497$ nm dominiert, das dem HOMO→LUMO Übergang, berechnet bei 491 nm, zugewiesen werden kann. Dieses ist eine charakteristische Bande, das stark ansteigt und zum Absorptionsmaximum wird, wenn beide $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheiten definitiv an das PbCl_2 -Fragment gebunden sind. Drei Signale bilden eine breite Absorptionsbande bei 380 nm, hauptsächlich der HOMO→LUMO+1 Übergang, berechnet bei 368 nm. Die anderen Signale wurden bei 379 nm und 405 nm berechnet und können den HOMO-2/HOMO-3→LUMO Übergängen zugeordnet werden. Die Diskrepanz der Intensitäten zwischen den theoretischen Werten und den experimentell bestimmten Absorptionsbanden ist wahrscheinlich auf eine partielle Dissoziation einer Platin(0)-Einheit zurückzuführen. Deshalb wurden zusätzlich Berechnungen durchgeführt für einen partiell dissoziierten Komplex der Form $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}_2\cdots\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit einem Pt⋯Pb-Abstand von 5.0316 Å (statt 2.789 Å). Dafür wurde eine sehr intensive Banden bei 320 nm (HOMO-5/HOMO-6→LUMO+1), 369 nm (HOMO-4→LUMO) und 408 nm (HOMO-3→LUMO) sowie die Abwesenheit einer Bande bei 491 nm gefunden. Dies bestätigt noch einmal die partielle Dissoziation eines Lewis-basischen Fragmentes bei RT in Lösung.

Die Darstellung von Diplatinkomplexen mit heteroleptischen Basen-Fragmenten sowie die Darstellung eines Komplexes der Form $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-GeCl}_2)\}$ (**58**) waren experimentell nicht zugänglich. Berechnungen ergaben, dass die Bildung von Diplatinaddukten mit einem heteroleptischen [Phosphan-NHC-Platin]-Fragment endergonisch ist. Die deutlich sperrigeren Liganden IMes verhindern die Annäherung einer zweiten Pt(0)einheit. Der Komplex $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-GeCl}_2)\}$ (**58**) war nicht isolierbar, da der Pt-Ge-Pt-Winkel gemäß den Rechnungen etwas steiler ist, und sich somit wahrscheinlich die PCy_3 Liganden sterisch behindern. Durch die verzerrt T-förmige Anordnung des $[\text{P}_2\text{Pt}]$ Fragments am GeCl_2 wird die Pt-Ge-Bindung gestört, da die entsprechenden Orbitale beider Atome schlechter überlappen können.

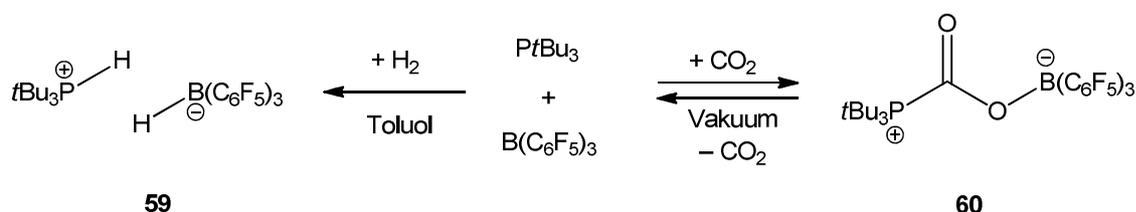


Schema 23. Pt-X-Pt Winkel der Diplatin Verbindungen **55**, **57** und **58** berechnet auf dem LC- ω PBE/(LANL2DZ,6-31G(d)) Niveau. Mit kleiner werdendem Winkel nimmt die sterische Abstoßung der Phosphan Liganden zu.

1.6 Untersuchungen zur Reaktivität

Bereits 1983 beschrieb *Werner* die Aktivierung kleiner Moleküle durch elektronenreiche Halb-Sandwichkomplexe, die als Lewis-Base fungieren.^[25] Diese Komplexe koordinieren und aktivieren eine Vielzahl kleiner Moleküle, unter anderem Schwefelverbindungen, Isocyanate, Arsane oder Diazomethan.

Stephan und *Erker* entdeckten und untersuchten die Chemie eines neuartigen Systems in der Hauptgruppenmetallchemie, den frustrierten Lewis-Paaren (FLP).^[172,173,174] FLPs bestehen aus einem Lewis-Säure-Base-Paar, das aufgrund sterischer Hinderung keine Adduktbildung zwischen Säure und Base zulässt. In der Koordinationssphäre des freien Elektronenpaares der Base und des vakanten Orbitals der Säure können kleine Moleküle wie H₂ (**59**),^[175,176] CO₂ (**60**),^[177] N₂O,^[178,179] aber auch Aldehyde, Nitrile und Acetylene aktiviert werden (*Schema 4*).



Schema 4. Aktivierung von H₂ und CO₂ durch ein FLP-System.

Die Speicherung des Treibhausgases CO₂ sowie die Nutzung von CO₂ als potentieller C₁-Baustein und somit als Edukt in der Synthesechemie sind nur einige der wichtigen Anwendungen der Aktivierung von CO₂.^[180] Die Aktivierung von Kohlenstoffmonoxid wird bereits seit einiger Zeit untersucht. Ziel ist unter anderem die Untersuchung und gezielte Einflussnahme auf das Fischer-Tropsch-Verfahren.

Die dargestellten Metall-zentrierten Lewis-Paare [(IMes)(Cy₃P)Pt(ECl₂)] [E = Ge(**46**), Sn(**47**), Pb(**48**)] sowie [(Cy₃P)₂Pt(ECl₂)] [E = Ge(**50**), Sn(**51**), Pb(**53**)] beziehungsweise [{"(Cy₃P)₂Pt"}₂(μ-ECl₂)] [E = Sn(**55**), Pb(**57**)] bestehen aus einem Lewis-basischen Übergangsmetallzentrum und einem Lewis-sauren Tetrel(II)halogenid. Analog zu den oben gezeigten Aktivierungen sollte versucht werden, kleine Moleküle zu koordinieren oder zu aktivieren.

Wie aus Tabelle 5 und Tabelle 6 ersichtlich, waren diese Reaktivitätsversuche nicht erfolgreich. Entweder fand keine Reaktion statt oder die Verbindungen zersetzten sich unter Bildung der Edukte, also Platin(0)komplex und dem entsprechenden Tetrel(II)chlorid oder unter Bildung von Platin(II)verbindungen wie z. B. dem *trans*-[(H)(Cl)Pt(PCy₃)₂].^[184]

Tabelle 5. Reaktivitätsversuche der Verbindungen [(Cy₃P)₂Pt]_n(ECl₂) (E = Ge, Sn, Pb; n = 1, 2)

<i>Reagenz</i>	<i>Produkte</i>
H₂	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃) ₂]
CO	[(Cy ₃ P) ₂ Pt(CO) ₂]
CO₂	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃) ₂]
H-CC-H	Keine Reaktion
Ph-CC-Ph	Keine Reaktion
Ph-NCN-Ph	Keine Reaktion
S₈	Keine Reaktion
Ph-SS-Ph	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃) ₂]
MeLi	[(Cy ₃ P) ₂ Pt] + Cy ₃ P + ECl ₂
MesLi	[(Cy ₃ P) ₂ Pt] + Cy ₃ P + ECl ₂
Li[BH₄]	Keine Reaktion
Li[AlH₄]	Keine Reaktion
K[BEt₃H]	Keine Reaktion
[W(CO)₆]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt] + Cy ₃ P + ECl ₂
NaOⁱPr	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃) ₂]

Verwendete Lösungsmittel: C₆D₆, C₆H₅F, THF.
Bedingungen: -30 °C bis RT.

Tabelle 6. Reaktivitätsversuche der Verbindungen [(IMes)(Cy₃P)Pt(ECl₂)] (E = Ge, Sn, Pb)

<i>Reagenz</i>	<i>Produkte</i>
K[BEt₃H]	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃)(IMes)]
Et₃SiH	Keine Reaktion
Me₃SiH	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃)(IMes)]
MeLi	[(IMes)(Cy ₃ P)Pt]
NaOⁱPr	δ = 47.8 ppm, ¹ J _{P-Pt} : 3457 Hz

Verwendete Lösungsmittel: C₆D₆, C₆H₅F, THF.
Bedingungen: -30 °C bis RT.

Ebenfalls nicht erfolgreich waren zahlreiche Versuche zur Darstellung neuer Metall-zentrierter Lewis-Paare. Hier scheiterte die Darstellung meistens an der Löslichkeit des jeweiligen Metallsalzes (Tabelle 7).

Die Reaktionen wurden dabei unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, Temperaturen, sowie in diversen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Stöchiometrien durchgeführt.

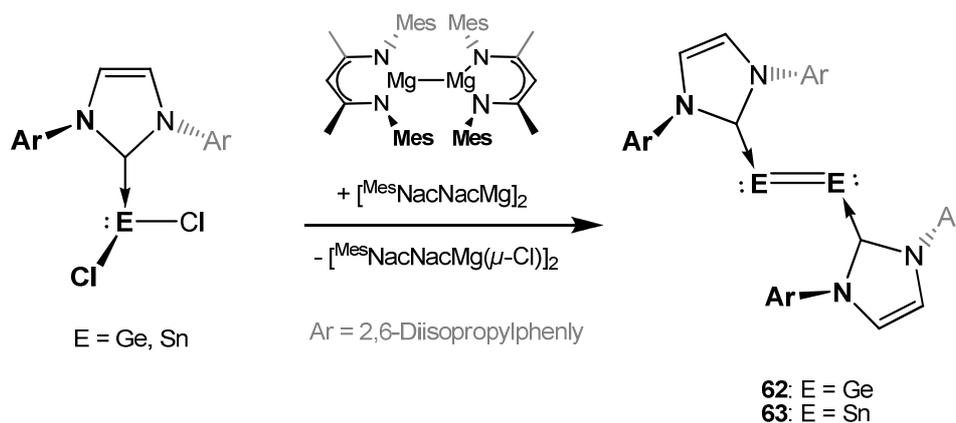
Tabelle 7. Versuche zur Darstellung neuer Addukt Komplexe mit der Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$

<i>Reagenz</i>	<i>Produkte</i>
MgCl₂·THF	Keine Reaktion
SrCl₂	Keine Reaktion
FeCl₃	Keine Reaktion
CoCl₂·DME	Keine Reaktion
CuCl / CuCl₂	Elementares Pt
CuBr₂	Elementares Pt
ITolCuCl	Elementares Pt
ItBuCuCl	Elementares Pt
AgCl	<i>trans</i> - $[(\text{H})(\text{Cl})\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$
Ag[BF₄]	Keine Reaktion
Ag[PF₆]	Keine Reaktion
ITolAgCl	Keine Reaktion
NiCl₂·DME	Keine Reaktion
Li[BAr^{Cl}₄]	Keine Reaktion
Na[BAr^{Cl}₄]	Keine Reaktion
K[BAr^{Cl}₄]	Keine Reaktion
Cs[BAr^{Cl}₄]	Keine Reaktion

Verwendete Lösungsmittel: C₆H₅F, THF, CH₃CN, Aceton, Nitrobenzol, DME. Bedingungen: -30 °C bis +70 °C.

1.7 Untersuchungen zum Reduktionsverhalten

Addukt Komplexe zwischen Lewis-Säuren und Hauptgruppenelement-Donoren besitzen eine vielfältige und reichhaltige Chemie. Jones gelang die Reduktion von NHC-haltigen Addukten der Gruppe 14 mittels β -Diketiminat stabilisierten Magnesium(I)dimeren. Dadurch konnte er E=E Mehrfachbindungen darstellen, wie in den NHCstabilisierten Komplexen der Form [IDipp)E]₂ (E = Ge, Sn) gezeigt.^[182,183]



Schema 24. Reduktion von Gruppe 14 Addukten unter Ausbildung dimerer Verbindungen.

Analog zu den oben gezeigten Reduktionen sollte versucht werden, die dargestellten Metall-zentrierten Lewis-Paare [(IMes)(Cy₃P)Pt(ECl₂)] (E = Ge(**46**), Sn(**47**), Pb(**48**)) sowie [(Cy₃P)₂Pt(ECl₂)] (E = Ge(**50**), Sn(**51**), Pb(**53**)) beziehungsweise [{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ -ECl₂)] (E = Sn (**55**), Pb (**57**)) zu reduzieren. Dazu wurden diverse Reduktionsmittel in verschiedenen Stöchiometrien in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen ausprobiert. Wie in Tabelle 8 und Tabelle 9 ersichtlich, waren diese allerdings nicht erfolgreich. Meistens zersetzen sich die Addukte in ihre Ausgangsmaterialien, den Platin(0)komplex und das entsprechende Tetrel(II)chlorid.

Tabelle 8. Reduktionsversuche der Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_n(\text{ECl}_2)$ (E = Ge, Sn, Pb; n = 1, 2)

Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Produkte	Bedingungen	Stöchiometrie
Li	DME	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{Cy}_3\text{P} + \text{ECl}_2$	RT bis 80 °C	circa 2 Äq.
Na[C₁₀H₈]	THF	Elementares Pt	RT	2 Äq.
K	THF / 18-Krone-6	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{ECl}_2$	RT bis 80 °C	circa 2 Äq.
Mg[C₁₀H₁₄]	THF	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{Cy}_3\text{P} + \text{ECl}_2$	-40 °C bis RT	2 Äq.
[MgNacNac]₂	THF, Toluol, Benzol, Hexan	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{Cy}_3\text{P} + \text{ECl}_2$	-60 °C bis RT	0.5 Äq. – 2 Äq.
Ti[N(Ph)(tBu)]₃	THF	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{ECl}_2$	-40 °C bis RT	2 Äq.
CoCp₂	THF	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃) ₂]	-40 °C bis RT	2 Äq.
CoCp*₂	THF	$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}] + \text{ECl}_2$	-40 °C bis RT	2 Äq.

Tabelle 9. Reduktionsversuche der Verbindungen $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{ECl}_2)]$ (E = Ge, Sn, Pb)

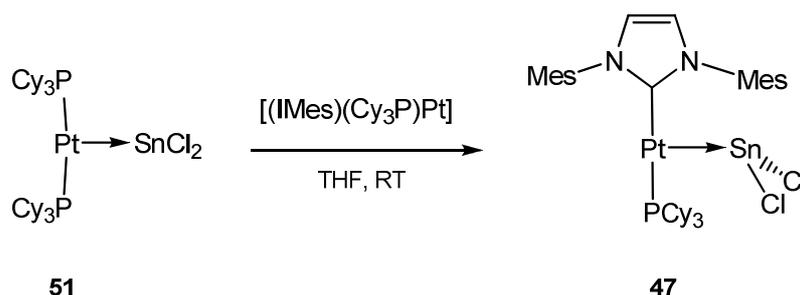
Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Produkte	Bedingungen	Stöchiometrie
NaHg	THF	$[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}] + \text{ECl}_2$	RT	2 Äq.
[MgNacNac]₂	THF, Toluol	$[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}] + \text{ECl}_2$	-80 °C bis RT	0.5 Äq. – 2 Äq.
CoCp₂	THF	Keine Reaktion	-40 °C bis RT	1 Äq.
CoCp*₂	THF	<i>trans</i> -[(H)(Cl)Pt(PCy ₃)(IMes)]	-40 °C bis RT	1 Äq.

1.8 Transferexperimente

Austausch des Lewis-basischen Fragments

Am Alankomplex der Form $[(L)(Cy_3P)Pt-AlCl_3]$ ($L = PCy_3$ (**12**), SIMes (**17**)) wurde von Braunschweig durch Transferexperimente bewiesen, dass NHC-Liganden die Lewis-Basizität des Metallzentrums erhöhen. So gelang der Austausch des Lewis-basischen Fragmentes vom Komplex **12** durch Zugabe eines Äquivalentes SIMes unter Bildung von **17**. Die entsprechende Rückreaktion unter Freisetzung des Liganden SIMes wurde nicht beobachtet. Es wurde nun versucht, dieses Konzept auf die Metall-zentrierten Lewis-Paare mit Gruppe 14 Halogeniden zu übertragen.

Zuerst wurde das gleiche Transferexperiment, wie im Vorigen beschrieben, analog mit dem Komplex **51** durchgeführt. Hierzu wurden äquimolare Mengen an $[(Cy_3P)_2Pt-SnCl_2]$ (**51**) und heteroleptischem Platin(0)komplex $[(IMes)(Cy_3P)Pt]$ (**49**) in THF zur Reaktion gebracht.

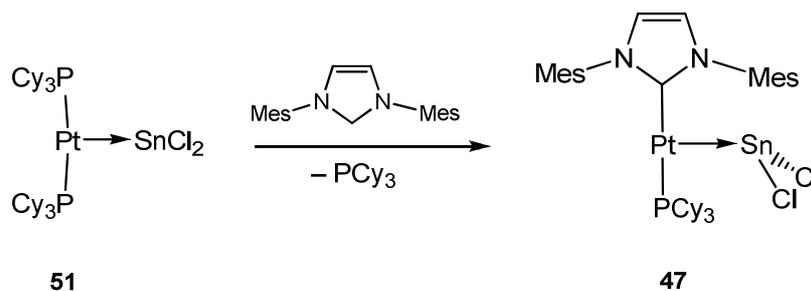


Schema 25. Austausch des Lewis-basischen Fragmentes am Komplex **51**.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Umsetzung zum gewünschten Produkt $[(IMes)(Cy_3P)Pt-SnCl_2]$ **47** mit der entsprechenden Resonanz bei $\delta = 45.1$ ppm ($^1J_{P-Pt} = 3318$ Hz). Wie bereits erwähnt, sind NHC Liganden im Vergleich zu Phosphanen bessere σ -Donoren, die in der Lage sind, Elektronendichte an den Komplex zu übertragen. Diese Elektronendichte trägt insgesamt zur Stabilisierung der Metall-zentrierten Lewis-Paare bei, da die Bindung des Platinzentrums zum Lewis-aciden Metallchlorid auf einer dativen Bindung beruht. Je elektronenreicher der Platinkomplex, desto stabiler sollte die Bindung zwischen Übergangsmetall und Metallchlorid sein.

Austausch eines Liganden

Der nächste Austauschversuch zielte darauf ab, ob sich ein freier NHC-Ligand am Lewis-aciden Metall-Zentrum anlagert oder ob im Lewis-basischen Fragment ein Phosphan- durch einen NHC-Liganden ausgetauscht werden kann. Hierzu wurde ein Äquivalent IMes zum Platin-Stannyleneaddukt **51** in THF gegeben.



Schema 26. Austausch eines Phosphan- durch einen NHC-Liganden im Stannyleneaddukt **51**.

Wie man im Schema 26 sehen kann, führt die Reaktion nicht zum Basen-Addukt, sondern zu einem Stannyleneaddukt **47** mit einem heteroleptischen Basen Fragment. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Umsetzung zum gewünschten Produkt $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**47**) mit der entsprechenden Resonanz bei $\delta = 45.1$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3318$ Hz) und der entsprechenden Resonanz für PCy_3 . Ein Grund könnte der große sterische Anspruch des NHC-Liganden sein, der sich so nicht am gut abgeschirmten Zinnzentrum anlagern kann. Andererseits können auch elektronische Effekte eine Rolle spielen. So wechselwirken die vakanten Orbitale der Lewis-aciden Einheit ja bereits mit entsprechenden, gefüllten Orbitalen am Platinzentrum und stehen so nicht mehr zur Verfügung.

Dies ist der erste Austausch eines Phosphanliganden innerhalb eines Adduktkomplexes der zurzeit bekannt ist.

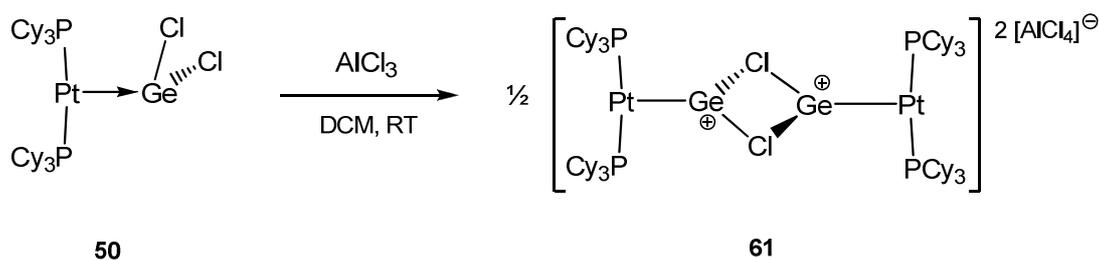
2. Synthese und Reaktivität von kationischen Gruppe 14 Verbindungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, zeigte *Braunschweig* anhand von Platin-Boryl- und Platin-Borylenkomplexen, dass die Abstraktion von Halogeniden an Platinverbindungen möglich ist. Diese erfolgreichen Halogenidabspaltungen unter Darstellung mono- und dikationischer Platinverbindungen dienten als Vorbild für die im folgenden Kapitel beschriebenen Abstraktionsreaktionen an Platinaddukten der Gruppe 14. Als Reagenzien wurden Boratanionen aufgrund ihrer schwach koordinierenden Eigenschaften als sogenannte „*Weakly Coordinating Anions*“ (WCA) gewählt.^[184,185] Im Gegensatz dazu koordinieren Aluminium(III)halogenide, die ebenfalls Halogenide abstrahieren können, deutlich stärker.^[127]

2.1 Kationische Platin-Germaniumverbindungen



Für die Darstellung der monokationischen Platin-Germanium Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GeCl})]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**61**) wird die neutrale Ausgangsverbindung **50** mit einem Äquivalent AlCl_3 in DCM bei RT umgesetzt (Schema 27). Der gewünschte Komplexe **61** kann in guten Ausbeuten erhalten werden.



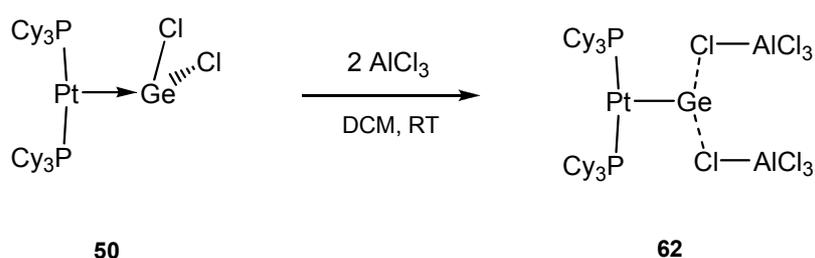
Schema 27. Darstellung des Germanium Monokations **61**.

Sofort nach der Zugabe des Halogenidabstraktionsreagenzes ist eine Farbänderung von hellgelb zu dunkelgelb zu beobachten. Des Weiteren ist der Fortschritt der Reaktion mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt der gebildete Komplex **61** eine Resonanz bei $\delta = 51.9$ ppm mit einer $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 3039 Hz. Im Vergleich zum neutralen Ausgangsmaterial **50** ($\delta = 50.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3638$ Hz) ist somit fast

keine Veränderung der chemischen Verschiebung, aber eine Verringerung der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstante um 601 Hz zu beobachten. Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -3676$ ppm auf. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit der Halogenidabstraktion von Platin-Borylkomplexen.^[42,151] Es konnten im Rahmen dieser Arbeit keine geeigneten Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Obwohl die erhaltenen ^{31}P -NMR Daten und die erhaltene Elementaranalyse auf eine Bildung von **61** hindeuten, bleibt eine endgültige Bestätigung aus.

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ge})][\text{AlCl}_4]_2$

Für die Synthese der Platin-Germanium Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ge})][\text{AlCl}_4]_2$ (**62**) wird analog zur obigen Reaktion, das Germylenaddukt **50** mit zwei Äquivalenten AlCl_3 in DCM bei RT umgesetzt (Schema 28). Der gewünschte Komplex kann in einer guten Ausbeute von 72% erhalten werden.



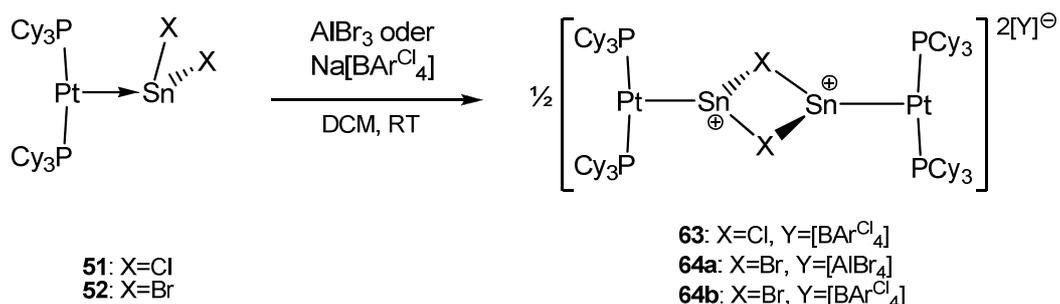
Schema 28. Darstellung des dikationischen Germaniumkomplexes **62**.

Mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie ist der Fortschritt der Reaktion zu **62** zu beobachten, der von einem Farbumschlag von gelb nach orangerot begleitet wird. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine Resonanz von $\delta = 53.0$ ppm mit den entsprechenden Platin-Satelliten bei $^1J_{\text{P-Pt}} = 3007$ Hz auf. Vergleicht man diese Daten mit denen des neutralen Platin-Germaniumaddukts **50**, so erhält man wiederum fast keine Veränderung der chemischen Verschiebung. Allerdings ändert sich die Kopplungskonstante von **62** um einige Hundert Hertz im Vergleich zum neutralen Addukt ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3638$ Hz) und immerhin um einige zehn Hertz im Vergleich zum Monokation **61** ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3039$ Hz). Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine Verschiebung von $\delta = -3641$ ppm auf. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit der Halogenidabstraktion von Platin-Borylenkomplexen.^[152] Es konnten keine geeigneten Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Somit bleibt eine endgültige Bestätigung aus. Jedoch deuten die erhaltenen ^{31}P -NMR Daten und die erhaltene Elementaranalyse auf eine Bildung der Verbindung **62** hin.

2.2 Monokationische Platin-Zinnverbindungen

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnX}]_2[\text{Y}]_2$

Die Synthese der dimeren Zinn-Monokationen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnCl}]_2[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**63**) sowie $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnBr}]_2[\text{AlBr}_4]_2$ (**64a**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnBr}]_2[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**64b**) werden im Schema 29 dargestellt. Die stöchiometrische Addition von AlBr_3 , beziehungsweise $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{Cl}} = 3,5\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) in DCM zu den neutralen Addukten **51** und **52** resultiert in den dimeren, monokationischen Verbindungen mit sehr guten Ausbeuten. Begleitet wird die Reaktion von einem Farbumschlag von kräftig violett/rot (**51/52**) zu orange (**63/64**) (Schema 29). Um einen Halogenidaustausch zwischen den Metall-zentrierten Lewis-Paaren und den Aluminium(III)halogeniden zu vermeiden, wurde für das Bromanalogon **52** AlBr_3 verwendet. Im Falle der Natrium[tetraarylborate] als Halogenidabstraktionsreagenzien fällt bei der Synthese der Kationen (**63/64b**) als farbloser Niederschlag NaCl , beziehungsweise NaBr als Nebenprodukt an.^[186]



Schema 29. Darstellung der Monokationischen Verbindungen **63** **64a** und **64b**.^[186]

Alle Kationen wurden durch multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert und zeigen im $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrum ein scharfes Singulett mit den entsprechenden ^{195}Pt -Satelliten (**63**: $\delta = 51.2$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3003$ Hz; **64a**: $\delta = 49.9$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3130$ Hz; **64b**: $\delta = 49.4$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3104$ Hz). Im Vergleich zu den neutralen Ausgangsverbindungen gibt es fast keine Veränderung der chemischen Verschiebung (**51**: $^1J_{\text{P-Pt}} = 51.2$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3506$ Hz; **52**: $\delta = 49.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3421$ Hz). Allerdings ist die Abnahme der ^31P - ^{195}Pt -Kopplungskonstanten ein starker Hinweis auf die Bildung eines kationischen Komplexes. Ähnliche Verringerungen der Kopplungskonstanten wurden während der Synthese von Platin-Borylkationen der Form *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MeCN})\{\text{BBr}(\text{NMe}_2)\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**44**) beobachtet.^[151] Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung **64a** zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 80.8$ ppm, welches typisch für ein tetraedrisch-koordiniertes Aluminat ist.^[187] Für die Verbindung **63** konnte ein $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Die Resonanz ist im Vergleich zum Edukt **51** ($\delta = -5065$ ppm) stark zu tiefem Feld verschoben (**63**: $\delta = -3665$ ppm). Für die übrigen

Verbindungen konnten keine $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz erhalten werden. Vermutlich liegt dies an dem erhöhten elektrischen Feldgradienten und der hohen chemischen Anisotropie des Sn-Kerns. Zudem kann angenommen werden, dass durch die Kopplung der verschiedenen NMR-aktiven Kerne und der daraus resultierenden Aufspaltung der Signale die Resonanzen technisch nicht zu detektieren waren.^[188,189] Ähnliche Probleme gab es in der Vergangenheit bei der Detektion von ^{11}B -NMR-Signalen von analogen kationischen Borylenkomplexen der Form $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BRL}_n)]^+$ ($n = 0,1$).^[41,151,152,190]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ähnlichen chemischen Verschiebungen und die Abnahme der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungen vergleichbar den Halogenidabstraktionsreaktionen ist, die T-förmige Platin-Borlykationen der Form *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BBrR})\text{L}][\text{WCA}]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$; $\text{R} = \text{NMe}_2, \text{Mes}$) bilden.^[42,151]

Geeignete Kristalle von **63** sowie von **64a** und **64b** konnten durch Kristallisation aus DCM bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Da die kationischen Segmente in **64a** und **64b** bis auf die Gegenionen identisch sind, werden im Folgenden nur die strukturellen Eigenschaften von **64b** beschrieben. Die Komplexe **63** und **64b** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und die Geometrie um das Platinatom zeigt jeweils die für die Addukte charakteristische leicht verzerrte T-förmige Struktur (Abbildung 12).

In seiner Festkörperstruktur sind das $[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$ -Anion und das Zinnkation klar räumlich getrennt, was man anhand der kürzesten $\text{Sn}\cdots\text{Cl}([\text{BAr}^{\text{Cl}_4}])$ -Wechselwirkung (**63**: $3.769(1)\text{ \AA}$ beziehungsweise **64b**: $4.021(1)\text{ \AA}$) erkennen kann. Diese sind nicht nur fast identisch / nur geringfügig länger als ihr *van der Waals* Radius (3.77 \AA / 3.92 \AA),^[191] sondern auch deutlich länger als der längste $\text{Sn}\cdots\text{Cl}(\text{WCA})$ -Abstand in der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}-\text{SnCl}_2][\text{AlCl}_3]_2$ (**35**) (3.527 \AA).^[127] Nennenswert ist die deutliche Verkürzung der Pt-Sn-Bindung der beiden Monokationen **63/64b** (**63**: $2.526(1)\text{ \AA}$ (0.902); **64b**: $2.524(1)\text{ \AA}$ (0.901)) im Vergleich zu ihren neutralen Edukten (**51**: $2.730(1)\text{ \AA}$ (0.941); **52**: $2.605(2)\text{ \AA}$ (0.942)). Damit sinkt der relative Abstand (d_{rel}) deutlich von circa 0.94 für die neutralen Edukte auf unter circa 0.90 für die kationischen Komplexe. Ein Grund ist die reduzierte sterischen Hinderung durch die Abstraktion eines Halogenids beziehungsweise die größere elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Lewis-basischen Platinzentrum und dem kationischen Zinnfragment.

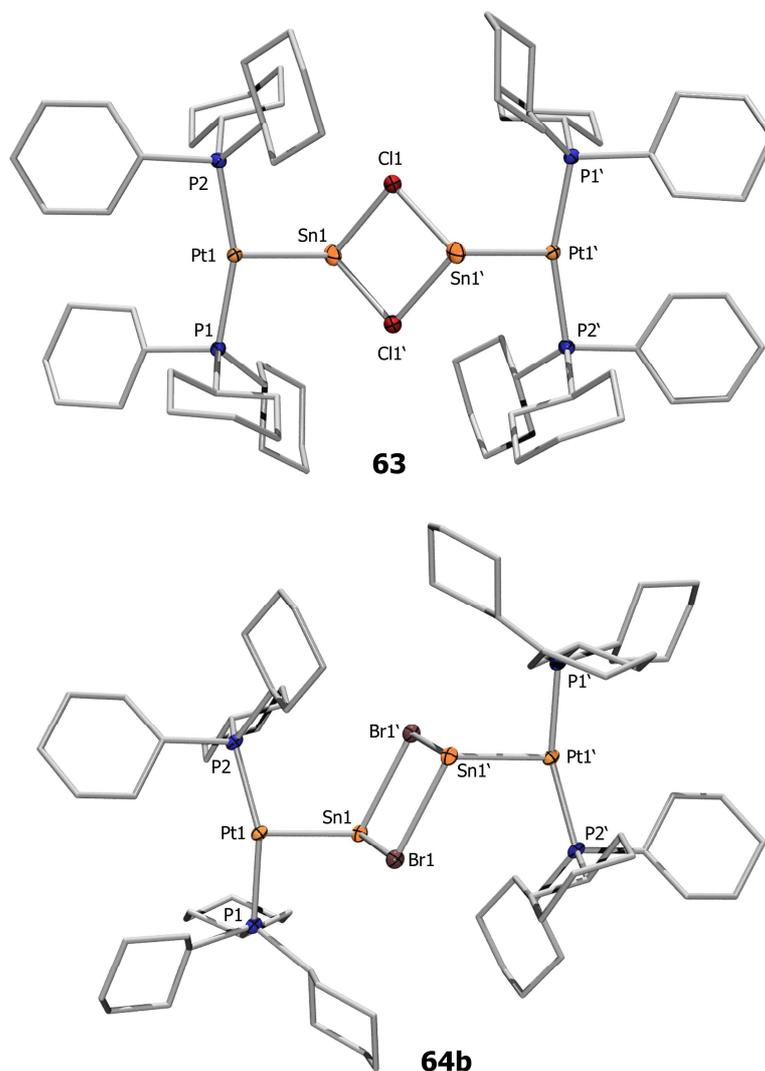


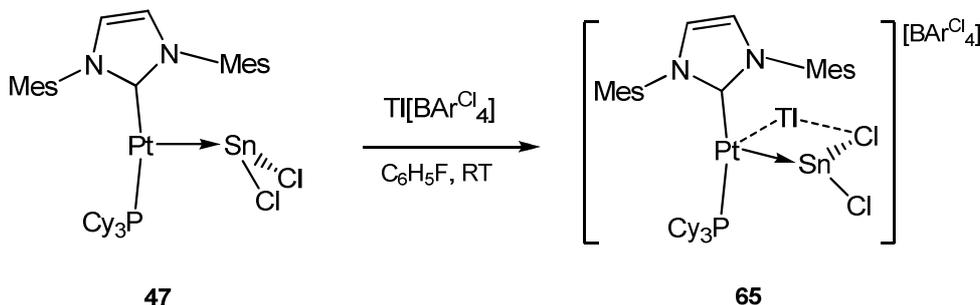
Abbildung 12. Kristallstrukturen von **63** und **64b**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide, und die Gegenionen ($[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **63**: Pt1–Sn1 2.526(1), Sn1–Cl1 2.627(1), Sn1–Cl1' 2.673(1), Cl1'–Sn1–Cl1 77.7(1), Sn1–Cl1–Sn1' 102.2(1); **64b**: Pt1–Sn1 2.524(1), Sn1–Br1 2.780(1), Sn1–Br1' 2.821(1), P1–Pt–P2 159.9(1), Br1–Sn1–Br1' 84.1(1), Pt1–Sn1–Br1 93.9(1), Pt1–Sn1–Br1' 114.0(1).^[186]

Im Gegensatz zu seinen Ausgangsmaterialien enthalten die Einheitszellen der Verbindungen **63** und **64b** jeweils halogen-verbrückte Dimere mit einer kurzen Sn–X (**63**: Sn1–Cl1 2.627(1) \AA , **64b**: Sn1–Br1 2.780(1) \AA) und einer langen Sn–X'-Bindung (**63**: Sn1–Cl1' 2.673(1) \AA , **64b**: Sn1–Br1' 2.821(1) \AA). Ein Vergleich der Winkelsummen um das Zinnatom in den kationischen Platinverbindungen **63** ($\Sigma_{\text{Sn}} = 285.9$) und **64b** ($\Sigma_{\text{Sn}} = 290.9$) mit ihren neutralen Ausgangsverbindungen **51** ($\Sigma_{\text{Sn}} = 303.7$) und **52** ($\Sigma_{\text{Sn}} = 310.4$) lässt eine größere Pyramidalisierung in den kationischen Komplexen feststellen. *Alcarazo* nutzte einzähnige neutrale Carbodiphosphorane, die gleichzeitig als σ - und π -Donor zum Ge(II)- oder Sn(II)-Zentrum fungieren können.^[127] Die Abstraktion eines Chlorids von der Zinn(II)-Spezies durch

eine Lewis-Säure (AlCl_3) ergab ein dimeres Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C-SnCl}]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**35**). Verglichen mit den kationischen Platin Verbindungen **63** und **64b** zeigt dieses Kation sehr ähnliche strukturelle Eigenschaften, wie z. B. der Verkürzung des Abstandes zwischen der Lewis-Base und dem Zinnatom oder die verbrückten Chlorid-Liganden zwischen den Zinnzentren.

$[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}(\text{SnCl}_2)(\text{Tl})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Reaktionen führt der Versuch bei der analogen Verbindung $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-SnCl}_2]$ (**47**) ein Halogenid zu abstrahieren hingegen zu einem anderen Produkt. Die Umsetzung von **47** mit $\text{Tl}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ in Fluorbenzol führt zur Addition eines Thallium Kations und bildet so das kationische Bisaddukt $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}(\mu_2\text{-Tl})(\text{SnCl}_2)][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**65**) (Schema 30). Wie von *Braunschweig* beschrieben, führt die Substitution eines Phosphan- durch einen NHC-Liganden im Platinfragment $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ zu einer signifikant erhöhten Lewis-Basizität des Platinzentrums. Deshalb ist die Addition einer zweiten Lewis-Säure, dem kationischen Thallium, an dieses basischere Metallzentrum erst möglich.^[66]



Schema 30. Darstellung des doppelten Lewis-Säure Adduktes **65**.^[153]

Die Reaktion kann per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, da die Resonanzen sich leicht zu höherem Feld verschieben und die Kopplungskonstante des Kations kleiner ist (**65**: $\delta = 42.5$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3088$ Hz) als im Ausgangsmaterial (**47**: $\delta = 45.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3318$ Hz). Die Koordination einer weiteren Lewis-Säure steht in starkem Kontrast zu bekannten Reaktionen dieses Typs. Normalerweise reagieren Tl-Kationen mit ähnlichen Reagenzien unter Halogenidabstraktion^[158] oder dem Austausch der Lewis-Säure.^[66] Bis zu diesem Zeitpunkt war es unbekannt, dass das Lewis-basische Platin(0)fragment zwei Lewis-Säuren unter Adduktbildung koordinieren kann. Zum Vergleich wurde getestet, ob auch andere Metallkationen mit dem Addukt **47** reagieren, allerdings findet mit dem analogen $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ keine Reaktion statt. Ein Grund könnte der kleinere Radius des Natriumkations sein.

Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer Lösung von Verbindung **65** in Fluorbenzol bei -30 °C erhalten werden. Das Addukt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und zeigt die charakteristische leicht verzerrt T-förmige Koordinationsumgebung um das Platinzentrum (Abbildung 13). Die Röntgenstruktur von Verbindung **65** zeigt die Koordination des Tl-Kations an das Addukt **47**. Es wird dort zwischen das Platinzentrum und einen Chlorid-Liganden koordiniert.

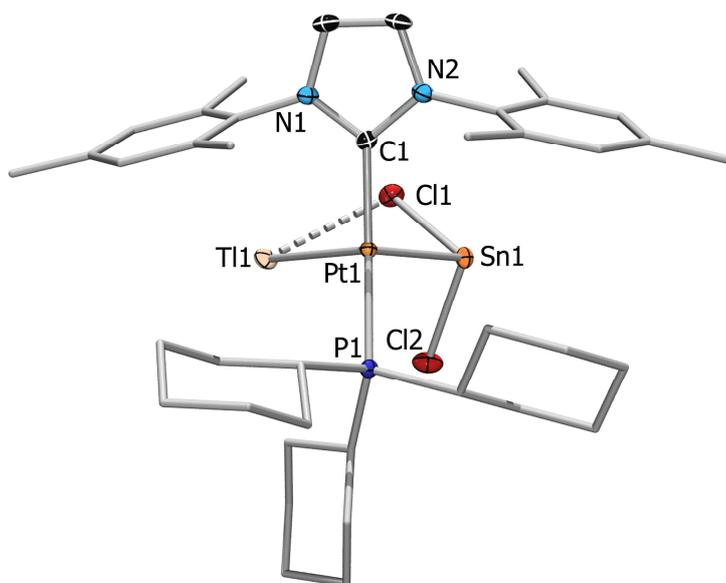


Abbildung 13. Kristallstruktur von **65**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide der Liganden (Cy, Mes) und das Gegenionen ($[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Pt1–Sn1 2.576(1), Pt1–Tl1 2.886(1), Tl1–Cl1 3.036(2), Sn1–Cl1 2.485(1), Sn1–Cl2 2.441(1), Tl1–Cl1'/Cl2' 3.248(1)/3.261(1), Cl1–Sn1–Cl2 86.8(1), Sn1–Pt1–Tl1 86.8(1).^[153]

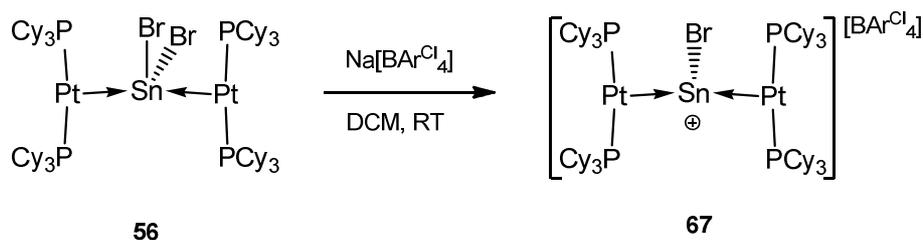
Trotz der unüblichen Struktur befinden sich sowohl die leicht verzerrte T-förmige Geometrie um das Platinzentrum, als auch die annähernd orthogonale Anordnung des SnCl_2 -Fragments an das L_2Pt -Fragment, in guter Übereinstimmung mit dem neutralen Addukt **47**. Ebenso ähnlich sind der Pt–Sn-Abstand (2.576(1) Å) im kationischen Addukt und der entsprechende Pt–Sn-Abstand im neutralen Addukt (2.595(1) Å). Nichtsdestotrotz zeigen die Cl–Sn–Cl-Winkel und die Winkelsumme um das Zinnatom des kationischen Addukts **65** ($\text{Cl–E–Cl} = 86.79(4)^\circ$, $\Sigma_{\text{Sn}} = 282.1$) im Vergleich zum neutralen Addukt ($\text{Cl–E–Cl} = 90.12(3)^\circ$, $\Sigma_{\text{Sn}} = 303.7$) eine noch größere Pyramidalisierung. Ein Vergleich der Pt–Tl-Bindungslängen der Verbindung **65** (2.886(1) Å) mit der Verbindung $[(\text{PyPh}_2\text{P})_3\text{Pt–Tl}]^+$ (**66**) (2.889(1) Å), zeigt fast identische Werte. Diese sind außerdem der Summe der Kovalenzradien von Platin und Thallium (2.78 Å) sehr ähnlich.^[154]

Thallium Kationen besitzen die Fähigkeit, mit π -Systemen schwach zu interagieren, wie in dem Monoarylkomplex $[\text{Me}_6\text{C}_6\text{–Tl}]^+$ gezeigt. Darin liegen die Tl–C-Bindungslängen typischerweise im

Bereich von 2.993(8)–3.130(11) Å.^[192] Die kürzesten Tl–C(Aryl)-Abstände in der Verbindung **65** liegen im Bereich von 3.212–3.246 Å. Das bedeutet, dass wir eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Thalliumkation und dem π-System des Liganden IMes nicht ausschließen können. Weiterhin zeigt der Tl–Cl-Abstand (3.036(2) Å) der Verbindung **65** der zwischen der Summe der *van der Waals* Radien für Tl⋯Cl (3.71 Å) sowie der Summe der Kovalenzradien für Tl–Cl (2.47 Å) liegt, eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen an.^[154,191]

$[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnBr})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$

Analog der Halogenidabstraktion, die zu dem kationischen Monoplatin Komplex **64b** führt, ist die Darstellung des kationischen Diplatinkomplexes $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnBr})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**67**) ebenfalls möglich. Dazu wurden stöchiometrische Mengen von $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnBr}_2)]$ (**56**) mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ bei RT in DCM gerührt (Schema 31).



Schema 31. Darstellung der Diplatinkationen **67**.

Sowohl die Farbänderung von violett (**56**) zu dunkelviolett (**67**), als auch eine im Vergleich zum Edukt **56** ($\delta = 50.7$ ppm $^1J_{\text{P-Pt}} = 4197$ Hz) um circa 200 Hz kleinere Kopplungskonstante der Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 54.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3927$ Hz) der Verbindung **67** deuten auf eine Bildung des dreikernigen Monokations hin. Es konnte auch hier keine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz gefunden werden. Im Vergleich zum Edukt **56** ($\delta = -5239$ ppm) kann im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **67** ein deutlicher Hochfeldshift ($\delta = -4585$ ppm) beobachtet werden. Eine endgültige Bestätigung der erhaltenen Diplatinkationen bleibt aus, da keine geeigneten Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten. Jedoch deuten die erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten und die erhaltene Elementaranalyse auf eine Bildung von **67** hin.

Vergleich zum Ausgangsprodukt **52** ($\delta = 49.6$ ppm, $^1J_{P-Pt} = 3421$) findet nur eine leichte Verschiebung zu hohem Feld statt. Allerdings ist die erneute Verkleinerung der Kopplungskonstante im Gegensatz zur neutralen, beziehungsweise monokationischen Spezies ein deutliches Anzeichen für die Bildung eines dikationischen Komplexes. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei $\delta = 80.8$ ppm, welches ein tetraedrisches Aluminat andeutet.^[187] Auch in diesem Fall konnte keine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz gemessen werden, was wiederum wahrscheinlich an dem erhöhten elektrischen Feldgradienten und der hohen chemischen Anisotropie des Sn-Kerns liegt. Weiterhin kann angenommen werden, dass durch das Koppeln der verschiedenen NMR-aktiven Kerne die Signale nicht zu detektieren sind.^[188,189] Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist eine Verschiebung von $\delta = -3597$ ppm auf. Vergleicht man diese Daten mit denen des Edukts **52**, so erhält man einen Tieffeldshift von 536 ppm. Zur besseren Übersicht sind die spektroskopischen und strukturellen Daten in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10. Bindungsparameter der Verbindungen **52**, **64a** und **68**.

	52	64a	68
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	49.3	49.9	52.1
$^1J_{P-Pt}$ [Hz]	3421	3130	3021
Pt-M [Å]	2.605(2)	2.524(1)	2.502(1)
d_{rel}	0.942	0.901	0.892

Durch Kristallisation aus DCM bei -40 °C konnten geeignete Einkristalle von **68** erhalten werden. Die Röntgendiffraktometrie bestätigte die lose Koordination des dikationischen Komplexes **68** und zweier annähernd tetraedrisch vorliegender Aluminatanionen. Wie üblich besitzt das Platinzentrum eine leicht verzerrte T-förmige Geometrie – eine gängige Eigenschaft von Metall-zentrierten Lewis-Paaren (Abbildung 14).^[31,32,33,34,35,66,193,194] Im Vergleich zum neutralen Addukt **52** (2.605(2) Å) und auch zur monokationischen Verbindung **64a** (2.524(1) Å) ist die Pt-Sn-Bindung des dikationischen Komplexes **68** noch kürzer (2.502(1) Å). Damit sinkt der relative Abstand (d_{rel}) deutlich von circa 0.942 für die neutralen Edukte, beziehungsweise circa 0.901 für die kationischen Komplexe auf unter 0.892 für den dikationischen Komplex **68**. Die große elektrostatische Anziehung zwischen dem zweifach geladenen Zinnkation und dem Lewis-basischen Metallfragment ist sicher eine Erklärung für diese enorme Bindungsverkürzung.

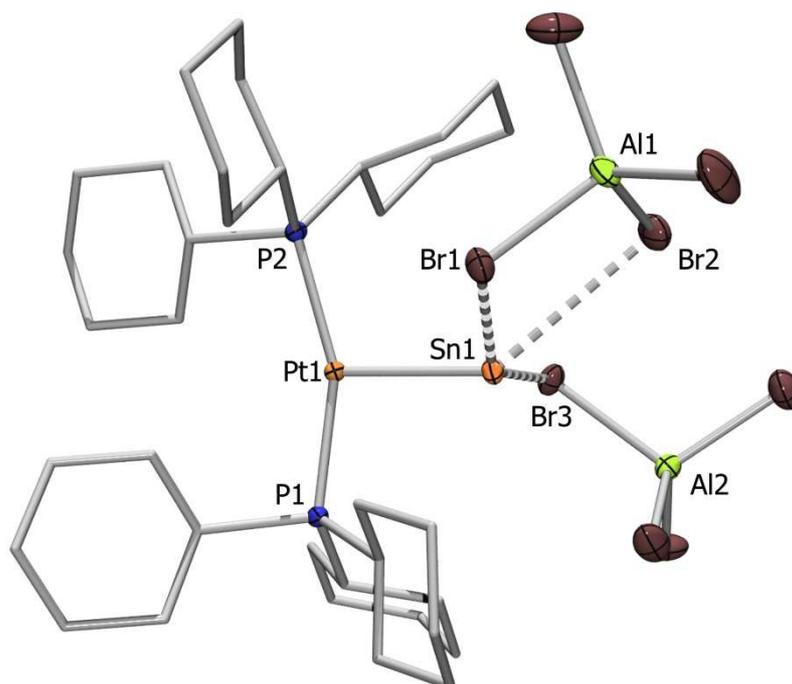


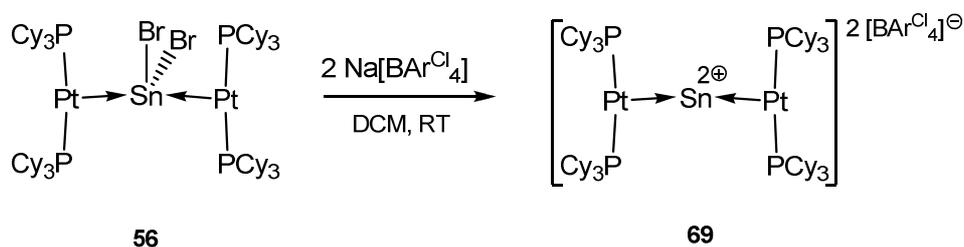
Abbildung 14. Kristallstruktur von **68**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffellipsoide sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Sn1 2.502(1), Sn1–Br1 3.155(1), Sn1–Br2 3.264 (1), Sn1–Br3 2.956 (1), P1–Pt–P2 158.0(1), P1–Pt1–Sn1 93.6(1), P2–Pt1–Sn1 106.7(1).^[186]

Das Zinnzentrum wird durch drei Bromatome der beiden Aluminatanionen koordiniert. Die durchschnittlichen $\text{Sn}\cdots\text{Br}(\text{WCA})_{\text{avg}}$ -Abstände von 3.055(5) Å sind deutlich kürzer als die Summe der *van der Waals* Radien (4.0 Å).^[191] Der kürzeste Sn–Br-Abstand im Komplex **10** (2.956(1) Å) ist deutlich länger als eine kovalente Sn–Br-Bindungslänge (circa 2.59 Å).^[154] Wie in der Einleitung erwähnt sind hauptgruppenstabilisierte kationische Zinnkomplexe bekannt, unter anderem die Arenstabilisierten, Chlor-verbrückten Komplexe $[\eta^6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2\text{SnCl(AlCl}_4)_2]$,^[195] und $[\eta^6\text{-(C}_6\text{Me}_6)_2\text{SnCl(AlCl}_4)_4]$.^[196] Diese besitzen ebenfalls Zinn-Halogen-Bindungen, die kürzer als die Summe der *van der Waals* Radien sind (3.496(2) Å vs. 3.92 Å).^[154]

Abschließend kann man sagen, dass sowohl die Verkleinerung der Kopplungskonstanten, als auch die deutliche Bindungsverkürzung für ein dikationisches Zinnzentrum sprechen. Die annähernd perfekt tetraedrischen Aluminatanionen die an das Zinn koordiniert vorliegen unterstützen diese These. Die hohe elektrostatische Anziehung der beiden Aluminatanionen und des elektrophilen Zinnzentrums, erklärt wahrscheinlich die räumlich nahe Koordination der Gegenionen. Möglicherweise ist dadurch erst die Darstellung eines dikationischen Zinnzentrums in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalle möglich.

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-Sn})[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$

Im Gegensatz zur im vorigen Abschnitt beschriebenen Synthese des Komplexes **68** kann der analoge dikationische Diplatinkomplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-Sn})[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**69**) nicht durch Zugabe zweier Äquivalente AlBr_3 dargestellt werden. Die Synthese von **69** gelingt jedoch durch die Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SnBr}_2)$ **56** mit zwei Äquivalenten $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ bei RT in DCM (Schema 33). Ein Grund könnte die räumlich sehr nahe Koordination der beiden Aluminatanionen sein, die im Komplex **69** durch die zweite $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ Einheit nicht möglich ist.



Schema 33. Darstellung des Platin-Zinnbromid-Platin Dikations **69**.

Die im Vergleich zum Edukt **56** ($\delta = 50.7$ ppm $^1J_{\text{P-Pt}} = 4197$ Hz) deutlich kleinere Kopplungskonstante im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **69** ($\delta = 59.3$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3326$ Hz) und die Farbänderung von violett nach dunkelbraun deutet auf die Bildung des Dikations hin. Es konnte auch in diesem Fall keine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz gefunden werden. Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **69** ($\delta = -3880$ ppm) zeigt eine, im Vergleich zum Edukt **56** ($\delta = -5239$ ppm), zu hohem Feld verschobene Resonanz, was die Bildung des Dikations unterstützt.

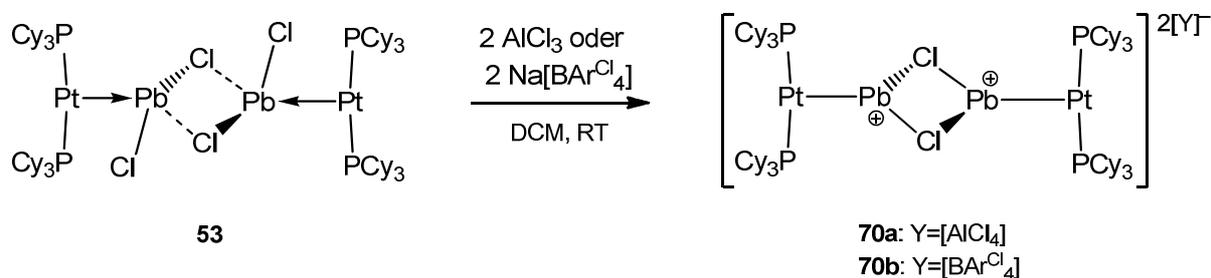
Wiederum konnten im Rahmen dieser Arbeit keine geeigneten Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, da sich die Verbindung selbst bei -30 °C unter Inertgasatmosphäre binnen weniger Tage zersetzte. Weshalb eine endgültige Bestätigung der Verbindung ausbleibt. Allerdings deutet die nochmalige Verringerung der $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstante um fast 600 Hz im Vergleich zum monokationischen Diplatinkomplex **67** ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3922$ Hz) stark auf die Bildung eines dikationischen Komplexes hin.

2.4 Monokationische Platin-Bleiverbindungen

Im Gegensatz zu den zahlreichen in der Einleitung erwähnten niedervalenten kationischen Germanium- und Zinnkomplexen ist die Darstellung analoger niedervalenter kationischer Bleikomplexe bisher durch ihre hohe Reaktivität beschränkt gewesen. Durch die Verwendung des stark Lewis-basischen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ Komplexes konnten in der Vergangenheit reaktive Hauptgruppenverbindungen stabilisiert werden, wie z. B. kationische Boryl- und Borylenkomplexe.^[41,152,190] Nun gelang es jedoch zum ersten Mal, elektrophile, niedervalente mono- und dikationische Bleikomplexe zu isolieren und zu charakterisieren.



Analog zu den oben beschriebenen Synthesen wurde gefolgert, dass das divalente Platin-Blei-Addukt **53** als ideale Ausgangsverbindung zur Darstellung niedervalenter Kationen dienen kann. Stöchiometrische Zugabe von AlCl_3 , beziehungsweise $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{Cl}} = 3,5\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) zum Plumblylenkomplex **53** resultierte in den neuen kationischen Komplexen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**70a**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}]_2[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**70b**) (Schema 34).^[186]



Schema 34. Darstellung der kationischen Bleikomplexe **70a** und **70b**.^[186]

Beide Komplexe zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum scharfe Singulettts mit den entsprechenden ^{195}Pt -Satelliten (**70a**: $\delta = 46.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3099$ Hz; **70b**: $\delta = 46.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3115$ Hz). Im Vergleich zum Edukt **53** ($\delta = 48.3$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3450$ Hz) gibt es fast keine Veränderung der chemischen Verschiebung. Die Abnahme der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstante ist aber ein starker Hinweis auf die Bildung eines kationischen Komplexes. Ähnliche Befunde wurden auch während der Bildung des Platin-Borylkations *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MeCN})\{\text{BBr}(\text{NMe}_2)\}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**44**) beobachtet.^[151] Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 80.8$ ppm, was einem tetraedrisch koordinierten Aluminat entspricht.^[187] Es konnten keine $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ - oder $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale detektiert werden. Dies könnte auf den starken elektrischen Feldgradienten und der großen chemischen Anisotropie des Bleikernes zurückgeführt werden. Zusätzlich erschwert

die Kopplung mit den übrigen NMR-aktiven Signalen die Detektion der Signale.^[197,198] Ähnliches wurde auch schon bei der Detektion von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signalen von kationischen Borylen Komplexen beobachtet.^[41,151,152,190]

Kristalle geeignet für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie konnten aus einer Lösung von **70a/b** in DCM bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Nachdem die kationischen Segmente der beiden Komplexe **70a** und **70b** identisch sind und sich nur im Gegenion unterscheiden, wird im Folgenden nur die Struktur von **70a** beschrieben. Der Komplex **70a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und zeigt die bereits bekannte T-förmige Koordinationsumgebung um das Platinzentrum. Wie im Falle der neutralen Ausgangsverbindung **53** liegt auch die Verbindung **70a** im Festkörper als Dimer vor (Abbildung 15).

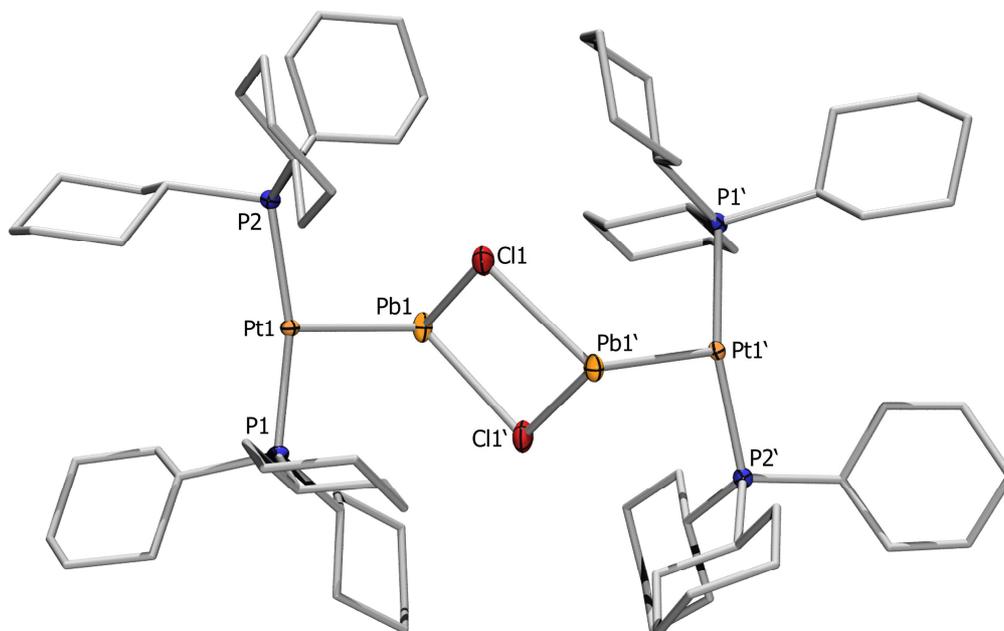


Abbildung 15. Kristallstruktur von **70a**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide der Liganden und die Gegenionen (zwei $[\text{AlCl}_4]$ -Einheiten) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$, berechnete Werte sind in *Klammern* erwähnt: Pt1–Pb1 2.603(1) (2.626), Pb1–Cl1 2.763(4) (2.720), Pb1–Cl1' 2.829(3) (2.777), Pt1'–Pb1' 2.603(2) (2.622), Pb1'–Cl1' 2.719(4) (2.724), Pb1'–Cl1 2.766(4) (2.786), Pb1...Cl(WCA) 3.420(1); P2–Pt1–P1 162.56(10) (159.9), Cl1–Pb1–Cl1' 77.32(10) (80.4), P1'–Pt1'–Pb1'–Cl1' 112.28(10) (104.6).^[186]

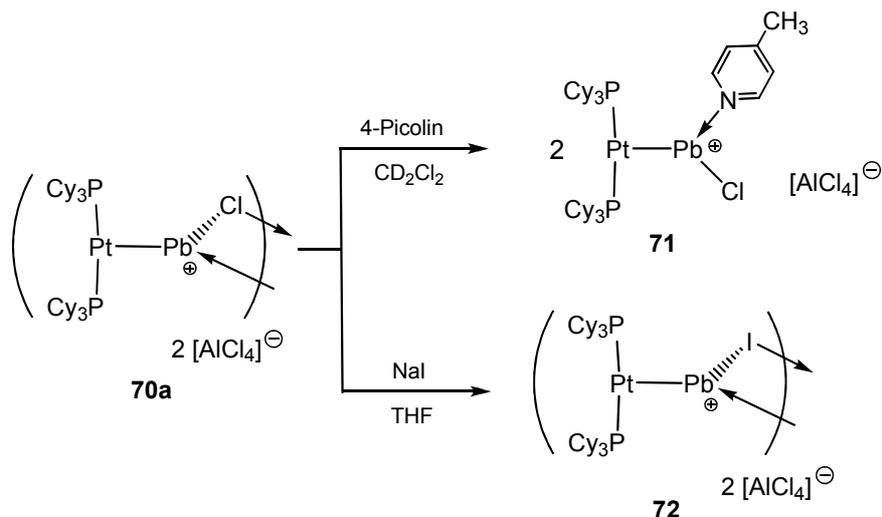
In ihrer Festkörperstruktur sind das Aluminatanion und das Bleikation deutlich räumlich getrennt. Die kürzeste $\text{Pb}\cdots\text{Cl}(\text{AlCl}_4)$ -Distanz beträgt 3.420(1) Å und ist damit etwas kürzer als die Summe der *van der Waals* Radien (3.77 Å).^[191] Wie im Falle der vorigen Halogenidabstraktionen sind auch in diesem Fall die Pt–Pb-Bindungen der Verbindung **70a**

(2.603(1) Å, $d_{\text{rel}}=0.923$) kürzer als die ihrer Edukte (**53**: 2.730(1) Å, $d_{\text{rel}}=0.968$). Die Abstände zwischen den beiden Monomeren sind jedoch im kationischen Komplex deutlich kürzer (~30 pm) als im neutralen Edukt, was durch die Pb–Cl-Abstände angezeigt wird (**70a**: Pb1–Cl1' 2.829(3) Å; **53**: Pb1–Cl2' 3.139(1) Å). Offensichtlich werden die beiden Monomere durch die erhöhte elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem kationischen Bleizentrum und den Chlorid-Liganden stärker angezogen. Ein weiterer Grund könnte die reduzierte sterische Wechselwirkung der beiden Moleküle sein, die durch die Abstraktion eines Chlorid-Liganden verursacht wird.

Reaktivitätsuntersuchungen

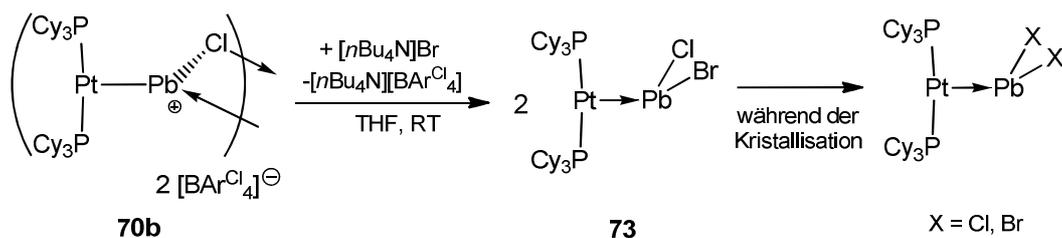
Dass kationische Komplexe Addukte mit Lewis-Basen, wie z. B. N- oder O-Donoren bilden, ist seit längerem bekannt.^[127] Dies führte zur Untersuchung der Reaktivität des monokationischen Plumbylens **70a** gegenüber 4-Picolin, was unter anderem niedervalente, kationische 4-Picolin-koodinierte Bleispezies $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{PbCl}(4\text{-Pic})\}][\text{AlCl}_4]\}$ (**71**) lieferte (Schema 35). Es konnten keine geeigneten Einkristalle zum endgültigen Beweis der Struktur erhalten werden. Jedoch wird die Bildung der Verbindung **71** klar durch die entsprechenden Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 47.1$ ppm; $^1J_{\text{P-Pt}} = 3350$ Hz) bestätigt, die einen Anstieg der Kopplungskonstante im Vergleich zum Edukt zeigt (**70a**: $\delta = 46.6$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3100$ Hz). Zusätzlich kann man die Resonanzen mit den entsprechenden Integrationen für koordiniertes 4-Picolin im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zuordnen, die im Vergleich zum freien Picolin leicht verschoben sind.

Weiterhin wurde die Reaktivität des kationischen Plumbylenkomplexes gegenüber Halogenidaustauschreaktionen untersucht. Dazu wurde NaI zu einer Lösung der Chlorid-Spezies **70a** gegeben, was mittels Halogenidaustausch am Bleiatom zu der analogen Iodid-Spezies $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbI})_2][\text{AlCl}_4]_2\}$ (**72**) führte (Schema 35). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **72** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 45.5$ ppm flankiert durch Pt-Satelliten ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3130$ Hz). Untersuchungen mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie ergaben die gleiche Konstitution wie die Chlorid-Spezies **70a**. Die Pt–Pb- und Pb–I-Distanzen in Verbindung **72** betragen 2.61(1) Å und 2.917(1) beziehungsweise 3.092(1) Å. Alle Bindungslängen sind im Vergleich zum Chlorid-Edukt etwas verlängert, was wahrscheinlich an dem größeren Iodid-Kovalenzradius liegt.^[191]



Schema 35. Reaktivität gegenüber Adduktbildung (oben) und Halogenidaustausch (unten).

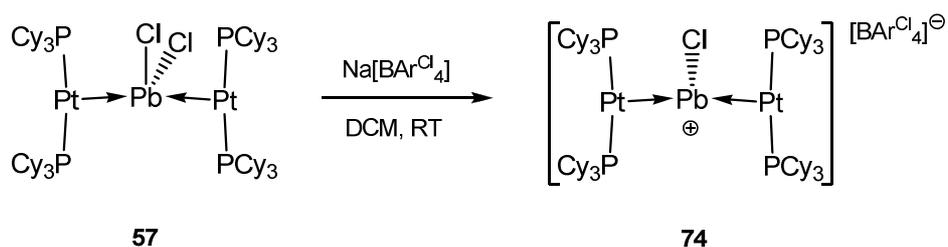
Im Gegensatz zu den eben erwähnten Reaktionen reagiert die kationische Plumbylenverbindung **70b** mit $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ in THF unter Bildung des Metall-zentrierten Lewis-Paares mit zwei verschiedenen Halogeniden $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbClBr}]$ (**73**) (Schema 36). In diesem Fall findet eine Halogenid-Übertragung und kein Halogenid-Austausch statt. Die Bildung des stabilen Koordinationssalzes $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$ verhindert dies. Dieses fällt bei den gewählten Reaktionsbedingungen aus und wird somit dem Gleichgewicht entzogen. Trotz der Abwesenheit eines röntgenstrukturellen Beweises belegen die Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung der Verbindung **73**. Diese zeigen ein Singulett bei $\delta = 48.2$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3520$ Hz) beziehungsweise ein Triplet bei $\delta = -3980$ ppm. Im Vergleich zur analogen DiChlorspezies **53** kann man lediglich eine kleine Veränderung erkennen (^{31}P : $\delta = 48.3$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3450$ Hz, ^{195}Pt : $\delta = -4025$ ppm). Während der Kristallisation von **73** aus einer Toluol Lösung fand eine Disproportionierung unter Halogenidaustausch statt, die zur Bildung der beiden neutralen Spezies $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führte. Beide Verbindungen konnten nebeneinander mittels Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Diese Befunde dienen als weitere Beweise für die Bildung der gemischthalogenierten Verbindung **73**.



Schema 36. Reaktivität gegenüber Rückreaktion zur Neutralspezies.

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl})[\text{BAR}^{\text{Cl}_4}]$

Analog der Halogenidabstraktionsreaktion, die zu den kationischen Pb-Monoplatinkomplexen **70a/b** führt, ist die Darstellung des kationischen Pb-Diplatinkomplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl})[\text{BAR}^{\text{Cl}_4}]$ (**74**) ebenfalls möglich. Dazu wurden stöchiometrische Mengen von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl}_2)$ (**57**) mit $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{Cl}_4}]$ bei RT in DCM zur Reaktion gebracht (Schema 37).



Schema 37. Darstellung des monokationischen Diplatinkomplexes **74**.

Sowohl eine Farbänderung von rot (**57**) zu orange (**70b**), als auch eine Veränderung der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, deuten auf die Bildung des dreikernigen Monokations hin. So hat sich im Vergleich zum Edukt **57** ($\delta = 50.4$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4032$ Hz) die Kopplungskonstante der Verbindung **74** um circa 300 Hz verringert ($\delta = 51.8$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3768$ Hz). Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **74** ($\delta = -3864$ ppm) kann ein deutlicher Hochfeldshift im Vergleich zum Edukt **57** ($\delta = -5039$ ppm) beobachtet werden.

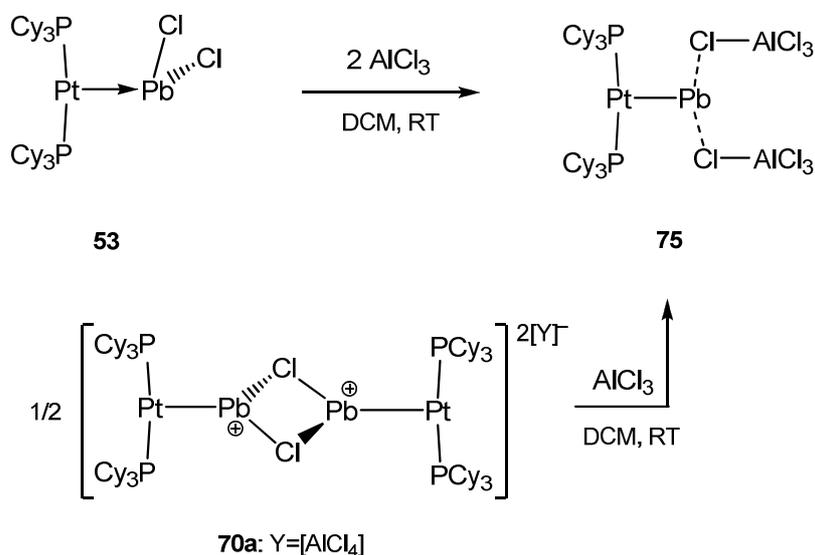
Eine endgültige Bestätigung der erhaltenen Diplatinkationen bleibt aus, da keine geeigneten Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten. Jedoch deuten die erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten und die erhaltene Elementaranalyse auf eine Bildung von **74** hin.

2.5 Platin-Bleiverbindungen mit dikationischen Zentren

Wie oben beschrieben, waren niedrig koordinierte, divalente Bleikationen der Gruppe 14, aufgrund ihrer hohen Reaktivität, bisher nur sehr schwer zu isolieren. Die Abstraktion zweier Halogenide der Stammverbindung **53** sollte jedoch niederkoordinierte divalente Blei-Dikationen geben, da die hohe Lewis-basische Natur des Platinzentrums die hohe Elektronenaffinität eines solchen Dikations „zähmen“ sollte. Weiterhin sollte der, im Vergleich zum neutralen Plumbylen, größere Anteil der Pt–Pb σ -Donation im monokationischen **70a** genug elektronische Stabilisierung ermöglichen, um dieses reaktive Pb-Dikation isolieren zu können.

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-Pb}][\text{AlCl}_4]_2$

Analog der Synthese des Zinndikations **68** gelingt die Darstellung des Platinkomplexes $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ (**75**) mit einem dikationischen Bleizentrum, das lose koordiniert von zwei Aluminatanionen vorliegt. Durch die Addition von zwei Äquivalenten AlCl_3 in DCM zum neutralen Addukt **53** kann **75** in guten Ausbeuten dargestellt werden. Alternativ gelingt die Darstellung von **75** durch Zugabe eines Äquivalentes AlCl_3 zum monokationischen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-PbCl}]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**70a**) in DCM (Schema 38). Die Darstellung des analogen Komplexes durch die Verwendung zweier Äquivalente $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ führte zu keinem Umsatz.^[186]



Schema 38. Darstellung der Bleiverbindung **75**.^[186]

Der Fortschritt der Reaktion kann mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Der niedervalente, Bleikomplex **75** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 47.5$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2950$ Hz. Die

deutliche Verringerung der Kopplungskonstante im Vergleich zum neutralen Ausgangsprodukt (3450 Hz) oder der monokationischen Spezies **70a** (3099 Hz) ist ein Hinweis auf die Bildung einer dikationischen Spezies. Das Aluminatanion zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 103.6$ ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum das typisch für tetraedrisch koordiniertes Aluminium ist.^[187] Es konnten keine $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ - oder $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale detektiert werden. Ein Grund ist wahrscheinlich der große elektrische Feldgradient und die große chemische Anisotropie des Bleikerns. Zusätzlich erschwert die Kopplung mit den übrigen NMR-aktiven Kernen die Detektion der Signale.^[197,198]

Eine Bestätigung der Struktur konnte mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Geeignete Kristalle hierfür wurden aus einer Lösung von **75** in DCM bei RT erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und zeigt die leicht verzerrte T-förmige Geometrie um das Platinzentrum (Abbildung 16).

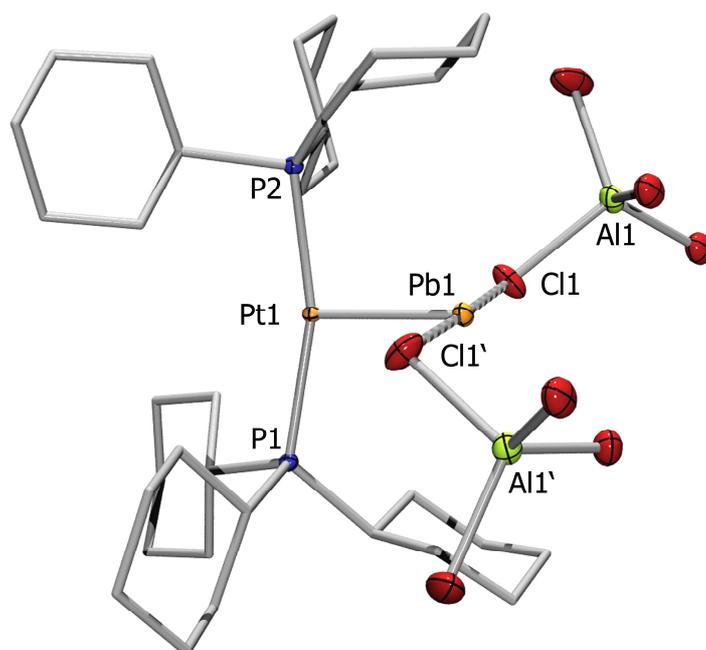


Abbildung 16. Kristallstruktur von **75**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffellipsoide der Liganden sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pb1 2.564(1), Pb1–Cl1 3.001(1), Pb1–Cl1' 3.001(1), Pb1⋯Cl(WCA) 3.001(1); P1'–Pt1–P1 162.23(4), Cl1–Pb1–Cl1' 177.90(4), P1–Pt1–Pb1–Cl1 –77.65(3), Pt1–Pb1–Cl1–Al1 143.81(4).^[186]

Die Pt–Pb-Bindungslänge der Verbindung **75** (2.564(1) Å, $d_{\text{rel}} = 0.909$) ist vergleichbar mit der des monokationischen **70a** ($d_{\text{rel}} = 0.923$). Zur besseren Einschätzung der Pt–Pb-Distanzen, werden diese mit literaturbekannten kationischen Bleiverbindungen verglichen. So betragen die Pt–Pb-Distanzen im Metallkryptanden $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{phen})_3\text{Pb}][\text{ClO}_4]_2$ (**41**) 2.747(1) und 2.733(1) Å, was auf attraktive metallophile Wechselwirkungen und keine Lewis-Säure-Base Interaktionen

hindeutet.^[148] Die Pt–Pb-Abstände im Metallokryptanden [(AcO)Pb(Krone-P₂)Pt(CN)₂][(O₂CCH₃)] (**42**) (3.313(2) Å) sind ebenfalls groß genug um die Existenz einer Bindung zwischen diesen beiden Einheiten in Frage zu stellen.^[149]

Das Bleizentrum in Verbindung **75** zeigt weiterhin schwache Wechselwirkungen mit zwei Aluminatanionen (Pb⋯Cl(AlCl₄⁻)_{avg} 3.001(1) Å), was ebenfalls zu einer pseudo-T-förmigen Koordinationsgeometrie am Pb-Atom führt.^[191] Außerdem können zwei weitere Pb⋯Cl(AlCl₄⁻)-Interaktionen (3.592(1) Å) mit den Aluminatanionen nicht ausgeschlossen werden, da diese kürzer als die Summe der *van der Waals* Radien (3.77 Å) sind.^[191] Berechnungen ergaben, dass diese Wechselwirkungen auch in der Gasphase bestehen bleiben. Die Pb⋯Cl(AlCl₄⁻)-Abstände sind deutlich kürzer als im monokationischen **70a**, aber immer noch deutlich länger als die Pb–Cl-Einfachbindungslängen (2.300(4) Å) die für LPbCl [L = HC(CMeNAr)₂ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)] beschrieben werden.^[199] Die Pb⋯Cl(AlCl₄⁻)-Abstände der Verbindung **75** sind im selben Bereich wie andere schwache Pb⋯Cl-Wechselwirkungen, z. B. in Arenstabilisierten Blei(II)-Dikationen [(1,2-C₆H₄Me₂)₂Pb(AlCl₄)₂] (**76**) (2.969(1) Å) oder [(C₆H₆)₂Pb][AlCl₄]₂ (**77**) (2.854(8)–3.218(9) Å).^[200,201]

Zur Reaktivitätskontrolle wurde versucht, das Donorfragment [(Cy₃P)₂Pt] des Dikations **75** auszutauschen. Bei Zugabe von aromatischen Donorliganden (Benzol oder Fluorbenzol) wurde keine Reaktion beobachtet, ebenso bei der Zugabe des starken N-Donorliganden DMAP.

Tabelle 11. Bindungsparameter der Verbindungen **53**, **70a** und **75**.

	53	70a	75
³¹ P{ ¹ H} [ppm]	48.3	46.6	47.5
¹ J _{P-Pt} [Hz]	3450	3099	2950
Pt–M [Å]	2.730(2)	2.603(1)	2.564(1)
d _{rel}	0.968	0.923	0.909

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Verkleinerung der Kopplungskonstanten, als auch die deutliche Verkürzung der Pt–Pb-Bindung Hinweise auf ein dikationisches Bleizentrum sind. Unterstützt wird diese These durch die annähernd perfekt tetraedrischen Aluminatanionen die an das Blei koordiniert vorliegen. Ein Grund für die räumlich nahe Koordination der Gegenionen ist wahrscheinlich die hohe elektrostatische Anziehung der beiden Aluminatanionen und des elektrophilen Bleizentrums. Die Darstellung eines dikationischen Bleizentrums in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalle wird eventuell dadurch erst möglich. Quantenchemische Rechnungen zur Unterstützung wurden ebenfalls durchgeführt.

2.6 DFT Berechnungen zu den kationischen Bleikomplexen

Für eine tiefergehende, quantitative Analyse der Bindungen in den kationischen Bleikomplexen **70a** und **75**, wurden quantenchemische Berechnungen von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt (siehe Anhang). Die dazu optimierten Geometrien werden in Abbildung 17 gezeigt. Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten überein, wenn die wichtigen intramolekularen Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt werden, was schon von *Grimme* beschrieben wurde.^[126]

Die NBO Analyse zeigt, dass das Platinatom eine negative Partialladung trägt (**70a**: -0.420 e; **75**: -0.485 e), es besteht also ein signifikanter Ladungsfluss der Liganden, also dem starken σ -Donor PCy₃, zum Platinzentrum. Die Partialladung des Bleiatoms dagegen ist positiv (**70a**: 1.124 e; **75**: 1.070 e).

Die Energiedekompositionsanalyse (engl. Abk.: EDA-NOCV = *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*) wurde mittels zweier verschiedener Fragmentierungsmuster (**D** und **E**) durchgeführt. **D** beschreibt die Donor-Akzeptor Wechselwirkung, **E** beschreibt eine kovalente Elektronenpaarbindung zwischen den Platin- und Blei-Fragmenten. So sind die ΔE_{orb} Werte von **70a** (-107.3 kcal·mol⁻¹) und **75** (-117.4 kcal·mol⁻¹) im Modell **E** deutlich kleiner als die ΔE_{orb} Werte von **70a** (-127.5 kcal·mol⁻¹) und **75** (-131.4 kcal·mol⁻¹) im Modell **D**. Modell **D** beschreibt die Fragmente im Singulettzustand mit [(Cy₃P)₂Pt] und PbCl]. Wie bereits weiter oben beschrieben, ist die realistischste Beschreibung einer chemischen Bindung die, bei der die interagierenden Fragmente die schwächste Orbitalinteraktionsenergie (ΔE_{orb}) besitzen.

Die erhaltenen Daten zeigen, dass die Pt-Pb-Bindungen in den kationischen Komplexen **70a** und **75** nicht dativer Natur sind, sondern eine Elektronenpaarbindung besitzen. Dies lässt vermuten, dass durch die Halogenidabstraktion das donierende Elektronenpaar vom Pt- zum Pb-Atom im neutralen Plumbylen in ein kovalentes σ -bindendes Orbital in den kationischen Komplexen umgewandelt wird. Eine Analyse der Kohn-Sham Molekülorbitale zeigt, dass sowohl das HOMO-8 Orbital von Verbindung **70a** und das HOMO-5 Orbital von Verbindung **75**, ein σ -Orbital besitzen das von einem *d*-Orbital am Platin und einem *p*-Orbital am Blei gebildet wird (Abbildung 17).

Im Folgenden wurde für die Verbindung **75** eine „constrained“ Geometrieoptimierung durchgeführt, da in der „non-constrained“ Methode lediglich zwei Chloride der Aluminatanionen an das Bleizentrum gebunden sind. Die Analyse der Pb-Cl-Bindung der Verbindungen **70a** und **75** wurde mittels EDA-NOCV untersucht, welche ein Singulettfragment [(Cy₃P)₂Pt-PbCl]⁺ für **70a** und die Singulettfragmente [(Cy₃P)₂Pt-Pb]²⁺ und [AlCl₄...AlCl₄]²⁻ für **75** benutzt. Rechnungen des monokationischen Komplexes **70a** zeigen, dass die orbitalen (kovalenten) Wechselwirkungen ΔE_{orb} stärker (-67.7 kcal·mol⁻¹) als die elektrostatischen (ionischen) Wechselwirkungen ΔE_{elstat}

($-48.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Allerdings sind die elektrostatischen Wechselwirkungen ΔE_{elstat} ($-257.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) im dikationischen Komplex **75** stärker als die korrespondierenden Orbital Wechselwirkungen ΔE_{orb} ($-69.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

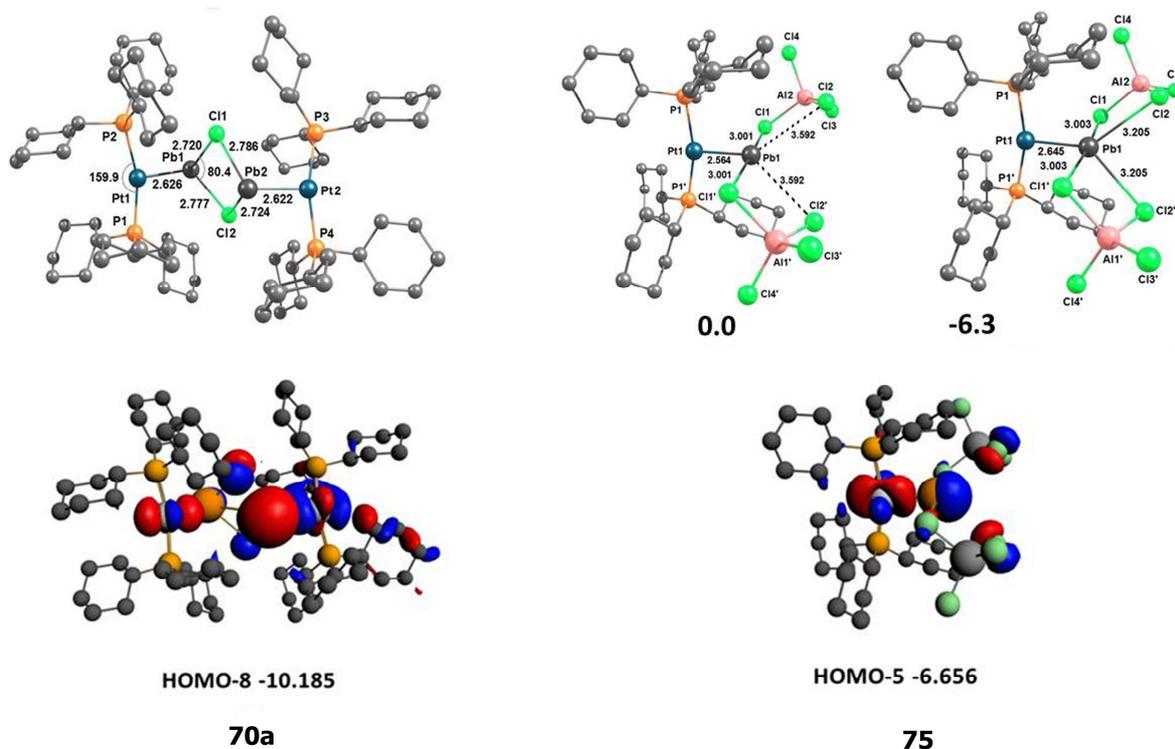


Abbildung 17. Oben: Optimierte Geometrie von **70a** und **75** (constr. und non-constr.). Bindungslängen in Å, -winkel in (°) und Energien in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Unten: Abbildung des HOMO-8 von **70a** und HOMO-5 von **75** (eV).^[186]

Die Analyse der ΔE_{orb} in ihre Bestandteile (Orbitale mit unterschiedlicher Symmetrie) zeigt, dass die dominante Wechselwirkung die Cl→Pb σ -Donation ist. Die Röntgenstruktur des Dikations **75** zeigt zwei weitere Pb⋯Cl-Wechselwirkungen (3.592 Å), die deutlich länger als die Pb⋯Cl-Bindungen (3.001(1) Å) sind. Ändert man die „constrained“ Rechnungen in „non-constrained“ Rechnungen der Geometrioptimierung so ändert sich die modellierte Struktur, in welcher diese längeren Kontakte deutlich kürzer und damit stärker werden (3.205 Å). Sie erinnert nun an die Arenstabilisierte Struktur $[(1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ (**76**).^[200]

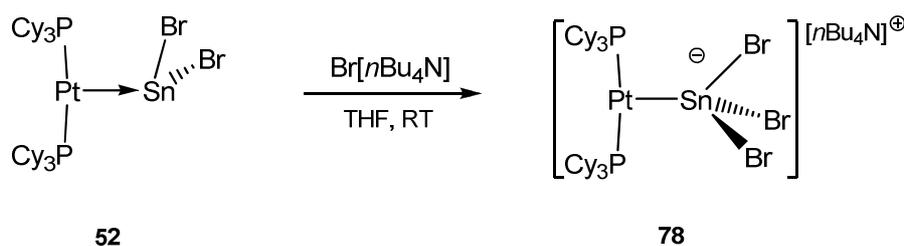
Berechnet man die Bindungsdissoziationsenergien der Verbindung **70a** ohne die Dispersionsenergien zu berücksichtigen, so sinkt die Energie auf $+25.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das zeigt, dass die Dispersionswechselwirkungen einen starken Effekt auf die thermodynamische Stabilität der kationischen Komplexe besitzen.^[126,164]

2.7 Anionische Platin-Zinnverbindungen

Nachdem sowohl ein, als auch zwei Halogenide erfolgreich abstrahiert werden konnten, was in den niedervalenten Zinn-Mono- und Dikationen resultierte, wurde nun gegensätzlich dazu versucht, ein Halogenid zu übertragen, um einen anionischen Zinnkomplex darzustellen.



Dazu wurde das Halogenidübertragungsreagenz $\text{Br}[\text{N}(\text{nBu})_4]$ stöchiometrisch zu einer Lösung von **52** in THF gegeben, was in dem anionischen Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnBr}_3)][\text{N}(\text{nBu})_4]$ (**78**) resultierte (Schema 39). Solche Additionen von Bromidanionen an Zinn(II)verbindungen sind durchaus bekannt. Das Zinnzentrum wird in diesen anionischen Zinn(II)salzen allerdings immer von Hauptgruppendonoren stabilisiert, Übergangsmetallfragmente als Lewis-basische Donoren sind in solchen Komplexen jedoch unbekannt.^[202,203]



Schema 39. Darstellung des anionischen Platin-Zinnbromidkomplexes **78**.^[186]

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **78** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 56.5$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4634$ Hz), etwas verschoben zu tiefem Feld im Vergleich zum neutralen Edukt **52** ($\delta = 49.7$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3421$ Hz). Die enorme Vergrößerung der Kopplungskonstante jedoch um circa 1200 Hz lässt eine deutlich veränderte Umgebung um das Zinnatom erwarten. Es war auch in diesem Fall nicht möglich eine $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz zu detektieren.^[188,189]

Durch Kristallisation aus THF bei -40 °C konnten geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

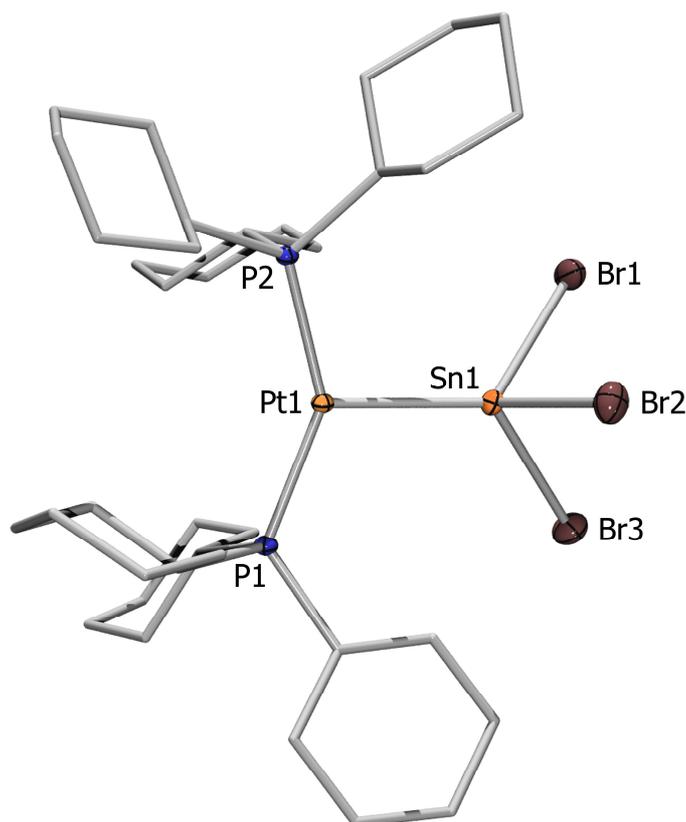


Abbildung 18. Kristallstruktur von **78**: Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und das Gegenion $[(n\text{Bu}_4]^+)$ sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Sn1 2.604(1), Sn1–Br1 2.698(2), Sn1–Br2 2.675(2), Sn1–Br3 2.718(1), P1–Pt–P2 145.1(1), P1–Pt1–Sn1 111.4(2), P2–Pt1–Sn1 102.3(1).^[186]

Der Komplex **78** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Geometrie um das Platin Atom zeigt eine leicht verzerrte T-förmige Struktur (Abbildung 18). Die Pt–Sn-Bindungslänge (**34**: 2.604(1) Å) ist nahezu identisch mit der Bindungslänge des Edukts (**30**: 2.605(2) Å). Eine Ursache könnte die enorme Verkleinerung des P1–Pt1–P2-Winkels (**34**: 145.12(2)° und **30**: 160.13(4)°) sein. Wie erwartet ist das Zinnatom stark pyramidalisiert. Die Einführung eines weiteren Bromatoms erhöht den sterischen Anspruch und die negative Ladung des Zinnatoms deutlich. Deshalb unterscheiden sich die durchschnittlichen Sn–Br-Bindungslängen (2.69 Å) im Vergleich zum Edukt (2.63 Å) deutlich.

3. Reaktivität von Lewis-aciden Gruppe 15 Verbindungen

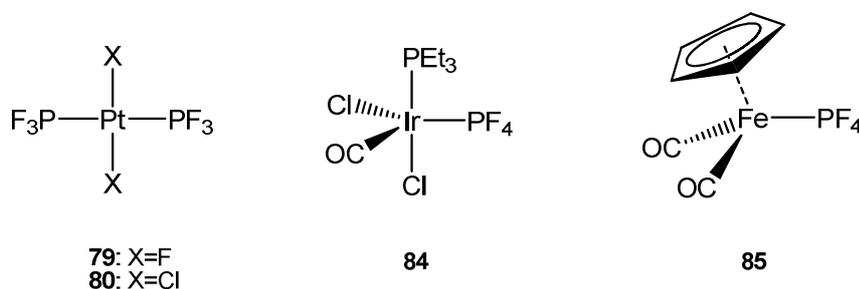
3.1 Phosphor(V)verbindungen

In der letzten Dekade erfuhr die Chemie des hypervalenten Phosphors eine Renaissance.^[204] Die synthetischen Herausforderungen und potenziellen Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. die Hydrodefluorierungsreaktionen von organometallischen Komplexen mit Phosphor(V) Liganden resultierte in einer gestiegenen Forschung an dieser Chemie.^[205,206] Das Interesse von Chemikern wurde schon sehr früh von Fluorophosphanen und deren Koordinationsverbindungen geweckt. Zuerst im späten 19. Jahrhundert von *Moissan*^[207] mit der Verbindung $[\text{PtF}_2(\text{PF}_3)]_2$ (**79**), später dann in den 1950'er Jahren von *Chatt* und *Wilkinson*^[208,209,210] wurde die Chemie der Fluorophosphane mit der Verbindung $[\text{PtCl}_2(\text{PF}_3)]_2$ (**80**) untersucht (Schema 40).

Die Verwendung von PF_3 als Ligand in der Koordinationschemie wurde ausführlich untersucht und Hunderte von Mono-, Di-, und Trifluorphosphan Komplexen mit verschiedenen Übergangsmetallen wurden in der Vergangenheit dargestellt.^[211] Im Gegensatz dazu ist die Chemie des penta-koordinierten Fluorphosphans PF_5 deutlich weniger untersucht worden.^[212] Gemeinhin wird PF_5 als sehr starke Lewis-Säure benutzt und reagiert dann zu den daraus korrespondierenden Lewis-Säure-Base-Addukten der Form $[\text{F}_5\text{P}\leftarrow\text{L}]$ ($\text{L}=\text{THF}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{NMe}_3$).^[213,214] In manchen donierenden Lösungsmitteln „wandert“ dabei ein Fluorid und es bildet sich ein ionisches, donorstabilisiertes Produkt der Form $[\text{L}_2\text{PF}_4][\text{PF}_6]$ ($\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$).^[214] Spätere Untersuchungen ergaben für reines PF_5 weder eine Inter- ($2 \text{PF}_5 \rightleftharpoons \text{PF}_4^+ + \text{PF}_6^-$) noch eine Intramolekulare ($\text{PF}_5 + \text{MF}_6^- \rightleftharpoons \text{MF}_5 + \text{PF}_6^-$) Fluorid-Transferreaktion, aber einen schnellen Fluorid-Austausch, den man in den ^{19}F -NMR Resonanzen beobachten kann.^[215] Untersuchungen zur P-F-Bindungsaktivierung zeigte keinerlei Dissoziation in gängigen polaren und Chlorhaltigen Lösungsmitteln.^[216] Die erste strukturelle Bestätigung eines Adduktes $[\text{F}_5\text{P}\leftarrow\text{Pyridin}]$ (**81**) wurde im Jahre 1974 mit Pyridin als Lewis-Base veröffentlicht.^[217] Fast dreißig Jahre später wurde mit der Verbindung $[\text{F}_5\text{P}\leftarrow\text{IMes}]$ (**82**) das erste NHC-Addukt beschrieben.^[218]

Seit den frühesten Berichten ist bekannt, dass Fluorophosphane eine interessante Redoxchemie aufweisen.^[207] Wenn man 2,2-Difluoro-1,3-dimethylimidazolidin benutzt, ist es möglich PF_3 in das NHCstabilisierte PF_5 -Addukt $[\text{F}_5\text{P}\leftarrow\text{SIME}]$ (**83**) zu oxidieren.^[219] Andere milde Fluorierungsmittel wie XeF_2 oder $[\text{Et}_4\text{N}]\text{F}$ haben den Weg frei gemacht für PF_5 Addukte in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetalle. Das erste Beispiel war der Iridium(III) Komplex $[(\text{OC})\text{Cl}_2(\text{Et}_3\text{P})\text{Ir}(\text{PF}_4)]$ (**84**), der eine *penta*-koordinierte PF_4 -Einheit besitzt (Schema 40).^[220,221] Später wurde an einem weiteren Metallaphosphoran $[(\text{Cp})(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{PF}_4)]$ (**85**) festgestellt, dass die typische Pseudorotation um das hypervalente Phosphoratom auch an Metallen stattfindet (Schema 40).^[222,223] Im Gegensatz zu erst kürzlich veröffentlichten Untersuchungen zur S-F-

Bindungsaktivierung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetallkomplexes,^[224,225] gibt es bisher keine P–F-Bindungsaktivierung an Übergangsmetallkomplexen.

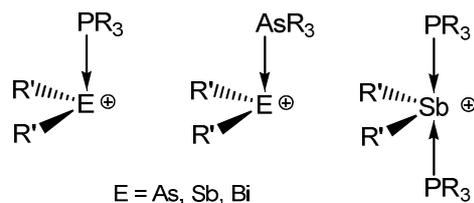


Schema 40. Übergangsmetallkomplexe mit P(III) und P(V) Gruppen.

3.2 Antimon(III)verbindungen

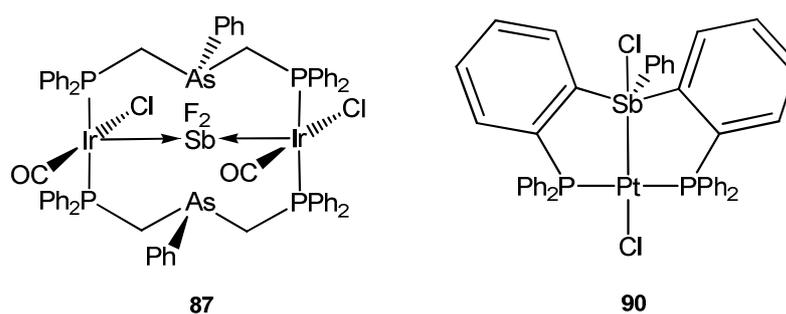
Im Gegensatz zur eben beschriebenen und gut erschlossenen Koordinationschemie des tri- und penta-valenten Phosphors und seiner Derivate sind Komplexe der schwereren Homologen der Gruppe 15 lange Zeit deutlich seltener gewesen.^[226] Normalerweise binden Antimonhaltige Liganden als Stibane (SbR_3), analog zu den bekannten tertiären Donoren dieser Gruppe den Aminen (NR_3), Phosphanen (PR_3) und Arsanen (AsR_3).^[227,228] Es gibt jedoch auch andere Koordinationsmodi der Antimonhaltigen Liganden wie z. B. multianionische Liganden wie Stibanyle (MSbR_2) und noch höher metallierte Analoge (M_2SbR , M_3Sb).^[229] Allerdings wird die Chemie der Stibane SbR_3 und deren Derivate ($\text{R}=\text{Alk}$, Aryl , Hal) seit einiger Zeit wieder genauer untersucht, unter anderem da die Reaktivität erheblich zu den leichteren Gruppe 15 Analogen abweichen kann.^[228,230,231]

Es gilt jedoch zu sagen, dass die Lewis-Acidität der Stibane, im Gegensatz zur Mehrheit der Elemente links der Gruppe 15, eine synthetische Herausforderung birgt. Da kein vakantes p -Orbital vorhanden ist, reagieren die Gruppe 15 Elemente normalerweise nicht als Lewis-Säuren.^[5] Die Synthese von Addukt-Komplexen zwischen Arsenium- und Stiboniumkationen $[\text{ER}_2]^+$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) mit Lewis-basischen Phosphanen wurde von *Coates* und *Livingstone* in der Mitte des letzten Jahrhunderts vorgeschlagen^[232,233] und später von *Wild* bestätigt.^[234,235,236,237,238,239] Diese Arbeiten zeigen die strukturelle Charakterisierung einer Vielzahl von Mono- und Dibasen-Addukten von Arsenium-, Stibonium- und Bismuthoniumkationen mit Donoren der Gruppe 15 perpendicular zur ER_2 -Ebene gebunden (Schema 41). Diese Lewis-aciden Pnictogenverbindungen sind isoelektronisch zu neutralen Gruppe 14 Carbenanaloge wenn man formal ein Element der Gruppe 14 durch ein einfach kationisches Gruppe 15 Element austauscht.^[7]



Schema 41. Mono- und Dibasen-Addukte von Arsenium-, Stibonium- und Bismutheniumkationen

Eines der ersten Beispiele in denen eine Lewis-acide Antimonverbindung an ein nukleophiles Metallzentrum gebunden ist, wurde von *Dahl* mit dem kationischen Eisencluster $[\{(\text{Cp})(\text{OC})_2\text{Fe}\}_3\text{SbCl}]_2$ (**86**) vorgestellt.^[240] Später konnte *Balch* durch die Nutzung eines chelatisierten dimeren Iridiumkomplexes Antimonhalogenide stabilisieren, wie in Komplex $[(\text{OC})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpma})_2\text{Ir}_2(\text{SbF}_2)]^+$ (**87**) gezeigt (Schema 42).^[116] Sowohl die Arsenatome des Chelatliganden, als auch die nukleophilen Übergangsmetallzentren stabilisieren das kationische Antimonhalogenid, weshalb man nicht von einer Metall-zentrierten dativen Bindung sprechen kann.

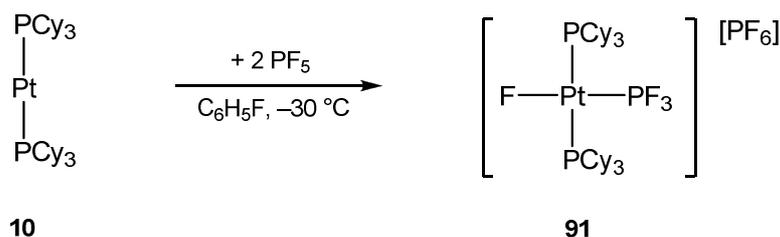


Schema 42. Komplexe mit Antimon-Metall Wechselwirkungen.

Relativ spät gelang die Koordination eines neutralen Antimonhalogenides durch eine Eisen-Halbsandwichverbindung mit dem Komplex $[\text{dppe}(\text{Cp})\text{Fe-SbCl}_3]$ (**88**) von *Schuhmann*, der allerdings nicht strukturell bestätigt werden konnte (Schema 42).^[241] Weitere Berichte von Lewis-acidem Antimonverbindungen kamen von *Gabbai* mit hyperkoordinierten, verbrückten Pd/Pt-Sb-Komplexen der Form $[(o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2(\text{X})\text{MSbClPh}]$ (**89** = Pd, F; **90** = Pt, Cl) berichtet.^[242,243,244] In diesen Verbindungen wird die Antimonverbindung durch Chelatliganden räumlich nahe an das Metallzentrum gebunden (Schema 42).

3.3 Darstellung und Diskussion von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(F)(PF₃)] [PF₆]

Im Folgenden wird die Lewis-Säuren unterstützte Transformierung von [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) und Phosphor(V)fluorid in die Pt(II)/P(III)-Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(F)(PF₃)] [PF₆] (**91**) beschrieben. Die Darstellung erfolgt, indem man auf eine Lösung von **10** in Fluorbenzol bei -30 °C eine Atmosphäre von zwei Äquivalenten PF₅ aufdampft und langsam auf RT auftauen lässt (Schema 43).



Schema 43. Darstellung der Pt(II)/P(III)-Verbindung (**91**).

Multinukleare NMR-Spektroskopie zeigt den Reaktionsfortschritt, der von einem Farbwechsel von farblos (**10**) zu schwach rosa (**91**) begleitet wird. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **91** zeigt drei scharfe Signalsätze, die den drei unterschiedlichen Phosphorkernen entsprechen (Abbildung 19). Die PF₃-Einheit zeigt ein Triplet von Dubletts von Quartetts bei δ = 73.3 ppm mit den jeweiligen Pt- beziehungsweise F-Kopplungen (¹J_{P-Pt} = 1840 Hz, ¹J_{P-F} = 1240 Hz, ²J_{P-F} = 249 Hz, ²J_{P-P} = 50 Hz). Die beiden PCy₃-Liganden zeigen ein Triplet bei δ = 46.4 ppm das von den Pt-Satelliten flankiert wird (¹J_{P-Pt} = 1840 Hz, ²J_{P-P} = 50 Hz). Die Resonanzen der PCy₃-Liganden von Verbindung **91** sind im Vergleich zum Edukt **10** (δ = 62.3 ppm, ¹J_{P-Pt} = 4164 Hz) hochfeldverschoben und liegen im Bereich anderer Pt(II)-Verbindungen.^[34] Das Gegenion PF₆⁻ hingegen zeigt ein Septett bei δ = -143.9 ppm (¹J_{P-F} = 710 Hz) und liegt damit im typischen Bereich für hexakoordiniertes Phosphor.^[245]

Weiterhin zeigte der Komplex **91** unterschiedliche ¹⁹F{¹H}-NMR-Resonanzen die den drei verschiedenen Fluorkernen entsprechen (Abbildung 19). Die PF₃-Einheit besitzt ein Dublett von Dubletts bei δ = -25.9 ppm mit den entsprechenden F- und P-Kopplungen (¹J_{F-P} = 1240 Hz, ³J_{F-P} = 832 Hz, ³J_{F-F} = 43 Hz). Das Platin-gebundene Fluorid zeigt ein Dublett von Multipletts bei δ = -244.8 ppm (¹J_{F-P} = 250 Hz) und liegt damit in der typischen Region von anderen Platin-gebundenen Fluoridliganden.^[181] Für das Gegenion kann man ein Dublett bei δ = -72.3 ppm (¹J_{F-P} = 710 Hz) erhalten das mit anderen PF₆⁻ Ionen gut vergleichbar ist.^[245]

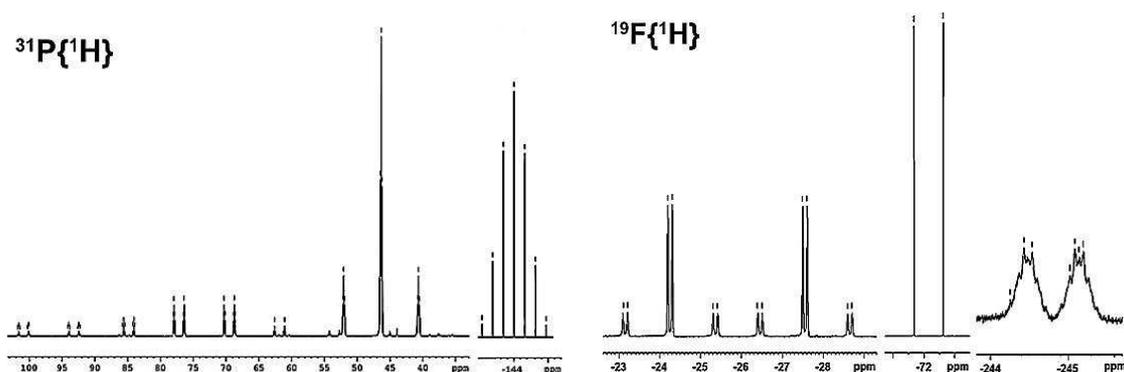


Abbildung 19. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (links) und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (rechts) Spektren der Verbindung **91**.

Die endgültige Bestätigung der aus den NMR-Resonanzen gewonnen Konstitution gelang mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen von Einkristallen der Verbindung **91**, die aus einer Fluorbenzol Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden konnten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und zeigt die charakteristische quadratisch-planare Geometrie um das Platinzentrum (Abbildung 20).

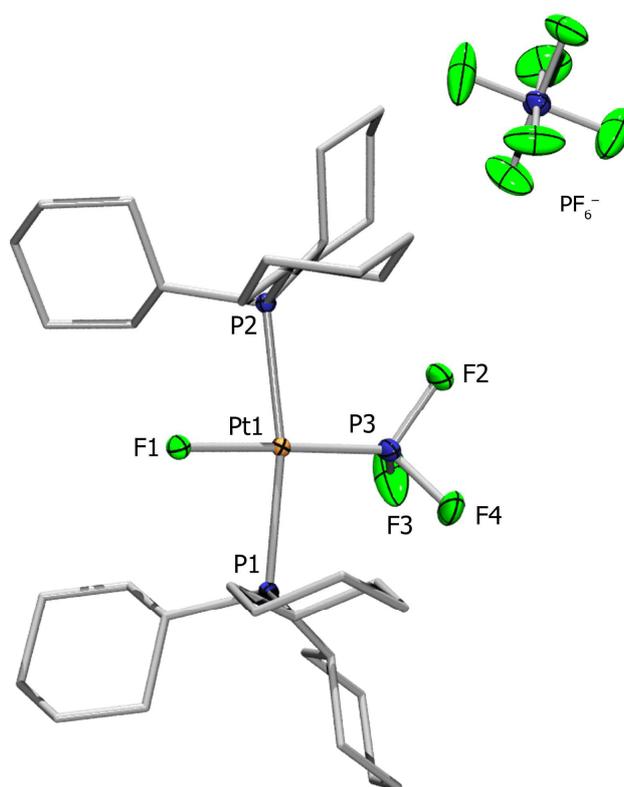


Abbildung 20. Kristallstruktur von: **91**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (Fluorbenzol) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt1-F1 1.979(2), Pt1-P1 2.373(1), Pt1-P2 2.379(1), Pt1-P3 2.112(1), F2-P3 1.516(2), P3-F3 1.504(2), P3-F4 1.530(2); F1-Pt1-P3 177.8(1), F3-P3-F2 99.9(2), F3-P3-F4 98.7(2), F2-P3-F4 96.3(1).

Ein Vergleich der Pt–P-Bindungslängen zwischen dem Platinzentrum und der PF₃-Einheit im Komplex **91** (2.112(1) Å) mit dem Platin(II)komplex *cis*-[(Et₃P)Cl₂Pt(PF₃)] (**92**) (2.141(3) Å) zeigt sehr ähnliche Werte.^[246] In beiden Verbindungen befinden sich ein Halogen und eine PF₃-Einheit in *trans*-Position zueinander, die X–Pt–P-Winkel sind vergleichbar (**91**: F–Pt–P 177.8(1)°, **92**: Cl–Pt–P 172.4(1)°). Der Platin gebundene Fluoridligand hat einen Pt–F-Abstand von 1.979(2) Å und ist damit im gleichen Bereich wie andere Übergangsmetall gebundene Fluoridliganden z. B. im Komplex *trans*-[(*o*-Tol₃P)₂(OC)Ir(F)] (**93**) (Ir–F 2.028(9) Å).^[247]

Zur genaueren Untersuchung der Bildung von Verbindung **91** wurden von *Prof. Dr. M. Finze* quantenchemische Analysen durchgeführt. Eine genaue Interpretation ist an dieser Stelle noch nicht möglich allerdings zeigen die Befunde, dass ein erster Schritt exergonisch hinsichtlich der Komplexierung von PF₅ durch die Lewis-Base **10** unter Bildung von [(Me₃P)₂Pt–PF₅] ist (siehe Abbildung 21 links). Weiterhin wurden verschiedene Reaktionspfade untersucht und ausgewählte Übergangszustände, an idealisierten Modellverbindungen, theoretisch analysiert. Ein genauer Reaktionspfad kann bisher nicht erhalten werden, allerdings scheint ein ionischer Reaktionspfad bei dem im zweiten Schritt ein Fluoridion durch ein weiteres Molekül PF₅ abstrahiert wird wahrscheinlich. Unter Berücksichtigung von Lösemittelleffekten haben die Rechnungen gezeigt, dass in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden die Bildung des vereinfachten Produktes *trans*-[(Me₃P)₂Pt(F)(PF₃)] [PF₆] energetisch am günstigsten ist (siehe Abbildung 21 rechts).

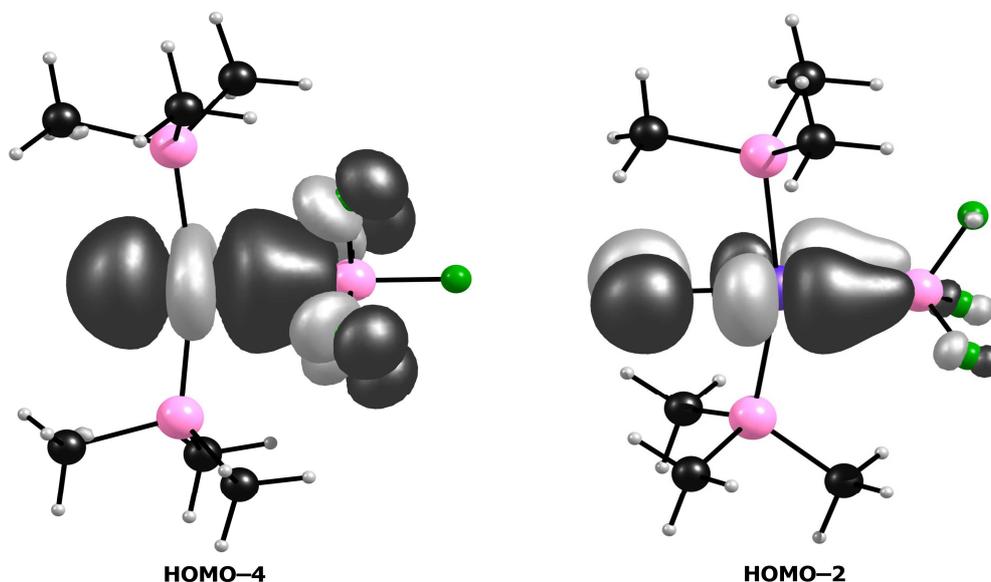


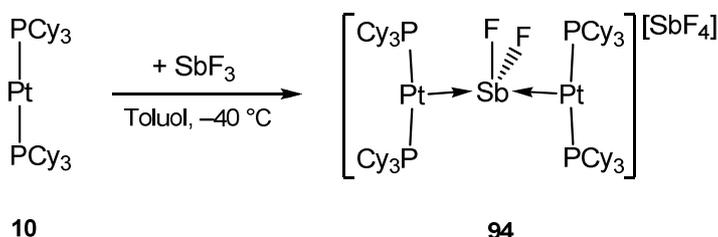
Abbildung 21. Molekülorbitalschemata der möglichen Zwischenstufe [(Me₃P)₂Pt–PF₅] (links) und des vereinfachten Endprodukts *trans*-[(Me₃P)₂Pt(F)(PF₃)] [PF₆] (rechts).

3.4 Diskussion der Reaktion von Platin(0) und Antimon(III)halogeniden

Wie oben beschrieben, ist kein vakantes p -Orbital vorhanden, daher reagieren die Gruppe 15 Elemente normalerweise nicht als Lewis-Säuren.^[5] Wie im folgenden Kapitel zu sehen, reagieren die Antimon(III)halogenide deshalb mit dem Platin(0)komplex **10** nicht analog zu den obigen Adduktbildungen.



Die Reaktion von stöchiometrischen Mengen SbF_3 und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ resultiert in einer tiefrosa Farbe. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte mit einer Resonanz von $\delta = 53.9\text{ ppm}$ ein Signal im typischen Bereich für Metall-zentrierte Lewis-Paare zwischen Platin und Hauptgruppenelementhalogeniden der Form $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ECl}_n]$ ($\text{E} = \text{Be}, \text{Al}, \text{Ga}, n = 2, 3$).^[32,33,34] Die Größe der $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstante von 3858 Hz zeigt jedoch, dass ein anderes Reaktionsprodukt entstanden sein sollte. Ähnlich große Kopplungskonstanten konnten bei Diplatin Stannylene und Plumbylene der Form $[{\text{Cy}_3\text{P}}_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-ECl}_2)$ ($\text{E} = \text{Sn}$ (**55**), $\text{E} = \text{Pb}$ (**57**)) gefunden werden.^[153,158] Deshalb lag es nahe, dass der rote Feststoff, der in annähernd quantitativen Mengen erhalten wird, aus dem Antimon-verbrückten kationischen Diplatinkomplex $[{\text{Cy}_3\text{P}}_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SbF}_2)[\text{SbF}_4]$ (**94**) bestehen sollte.^[248]

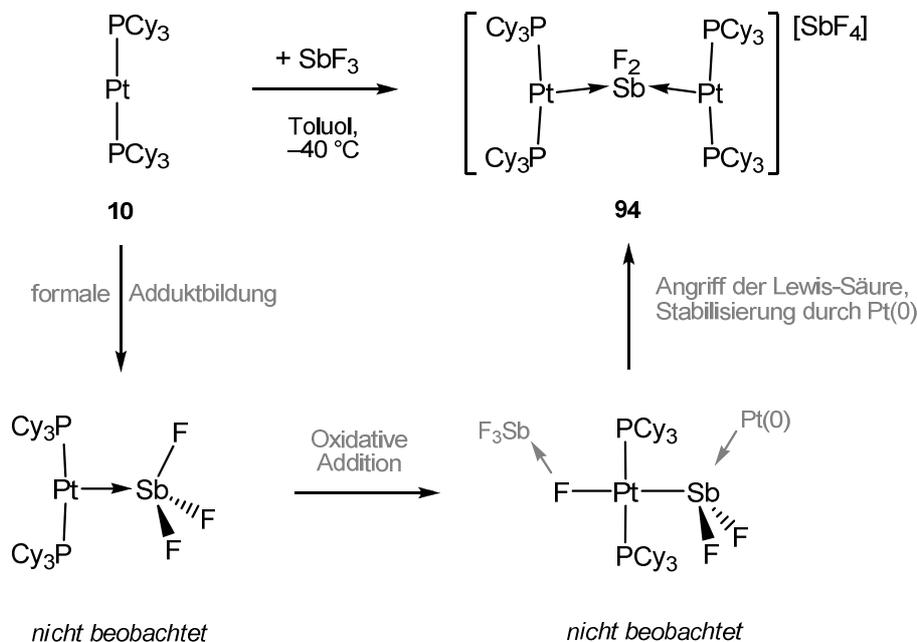


Schema 44. Darstellung des Antimon-verbrückten kationischen Diplatin Komplexes **94**.

Bestätigt wurde dies durch die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, welche ein breites Singulett bei $\delta = -70.5\text{ ppm}$ für die Platin stabilisierte SbF_2^+ -Einheit und ein sehr breites Singulett bei $\delta = -86.0\text{ ppm}$ für das Antimontetrafluorid Anion zeigt.^[249] Dass Antimon(III)halogenide in Lösung Dismutierungsreaktionen zeigen, ist nicht gänzlich unbekannt, so zerfällt SbF_3 in Lösung gemäß der folgenden Reaktion $3\text{SbF}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{Sb} \cdots \text{SbF}_2^+ + \text{SbF}_4^-$.^[5]

Eine formale Adduktbildung zwischen dem Platin(0)komplex **10** und SbF_3 mit darauf folgender oxidativer Addition unter Bildung von $\text{trans}-[(\text{F})(\text{SbF}_2)\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ist nicht unwahrscheinlich (siehe nächste Reaktion mit SbCl_3). Im Anschluss könnte ein zweites Molekül SbF_3 analog eine Disproportionierung induzieren und das bestehende kationische Fragment $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SbF}_2]^+$

wird durch eine $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheit stabilisiert. Formal entsteht so ein zweifach $\text{Pt}(0)$ -basenstabilisierter kationischer Stiboniumkomplex. Eine ähnliche Reaktion findet bei der Reaktion von BF_3 mit **10** statt, wobei sich das Produkt der oxidativen Addition $\text{trans}-[(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**95**) bildet, das nur schwach durch ein Fluoridion des Tetrafluoroboratanions koordiniert wird.^[250]



Schema 45. Möglicher Reaktionspfad bei der Bildung des Stiboniumkations in **94**.

Die endgültige Bestätigung der Konstitution von Verbindung **94** konnte durch die Einkristall-Röntgendiffraktometrie von Kristallen erhalten werden, die aus einer Lösung in THF bei -30°C gewonnen wurden. Die Verbindung **94** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ aus und das Stiboniumkation zeigt die charakteristische T-förmige Koordinationsumgebung um das Platinzentrum wie in anderen Metall-zentrierten Lewis-Paaren (Abbildung 22).^[33,34,158]

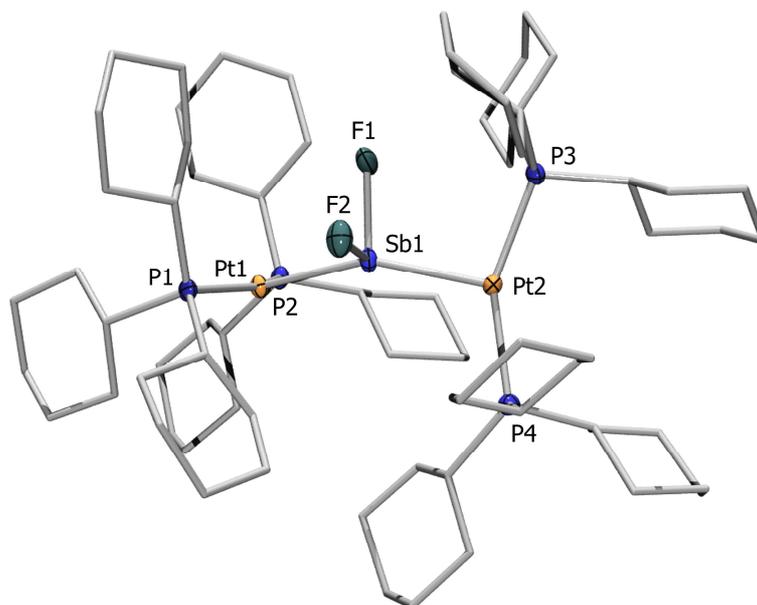


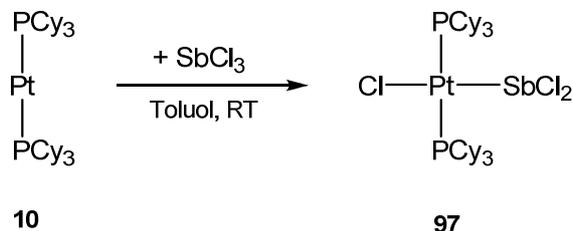
Abbildung 22. Kristallstruktur von: **94**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und das Gegenion ($[\text{SbF}_4]^-$) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt1–Sb2 2.559(1), Pt2–Sb2 2.556(1), Sb2–F1 1.932(2), Sb2–F2 1.934(2); F1–Sb2–F2 89.8(4), Pt1–Sb2–Pt2 162.4(1).^[248]

Um die Pt–Sb-Bindungslängen in Komplex **94** mit bekannten relativen M–M-Bindungslängen in unterschiedlichen Adduktcomplexen vergleichen zu können, wird die Methode des d_{rel} angewandt.^[31] Erhalten werden die d_{rel} -Werte, indem man die M–M-Bindungslängen (d_{MM}) mit experimentell ermittelten Summen der Kovalenzradien (\sum_{covrad}) zum Verhältnis bringt.^[154] Die Pt–Sb-Bindungslängen im Stiboniumkation **94** (Pt1–Sb2 2.559(1) \AA , $d_{\text{rel}} = 0.914$; Pt2–Sb2 2.556(2) \AA , $d_{\text{rel}} = 0.914$) sind sehr ähnlich zu anderen Diplatinverbindungen, wie z. B. dem isostrukturellen Stannylen **55** ($d_{\text{rel}} = 0.963, 0.969$) und dem analogen SbF_2^+ -verbrückten Übergangsmetallkomplex $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dpma})_2(\mu\text{-SbF}_2)]^+$ (**87**) (Ir–Sb 2.655(1) \AA , $d_{\text{rel}} = 0.948$).^[116,153] Ebenfalls ähnlich sind die M–Sb–M-Winkel der beiden Stiboniumkationen **94** (162.4(1) $^\circ$) und **87** (157.5(1) $^\circ$).^[116]

trans-[Pt(Cl)(SbCl₂)(PCy₃)₂]

Während die eben erwähnte Reaktion von SbF_3 mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) einen Pt(0)-basenstabilisierten kationischen Stiboniumkomplex zeigt, folgt die analoge Umsetzung von **10** mit äquimolaren Mengen SbCl_3 einem anderen Reaktionspfad, ersichtlich an der Farbe und multinuklearer NMR-Spektroskopie. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **97** ein Singulett bei $\delta = 22.7$ ppm mit der entsprechenden ^{31}P – ^{195}Pt -Kopplung von 2540 Hz. Diese Resonanz ist ganz ähnlich dem Produkt der oxidativen Addition von Bismuth(III)chlorid an **10**,

trans-[Pt(Cl)(BiCl₂)(PCy₃)₂] (**96**) ($\delta = 24.1$ (2574) ppm).^[193] So ist es sehr wahrscheinlich, dass der gelbe Feststoff, der sich in annähernd quantitativen Ausbeuten bildet, ein oxidatives Additionsprodukt der Form *trans*-[Pt(Cl)(SbCl₂)(PCy₃)₂] (**97**) ist (Schema 46).^[248]



Schema 46. Darstellung des oxidativen Additionsproduktes **97**.^[248]

Einkristalle geeignet für die Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindung **97** können aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden und bestätigten die Konstitution. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und zeigt die charakteristische quadratisch-planare Geometrie um das Platin(II)zentrum (Abbildung 23).

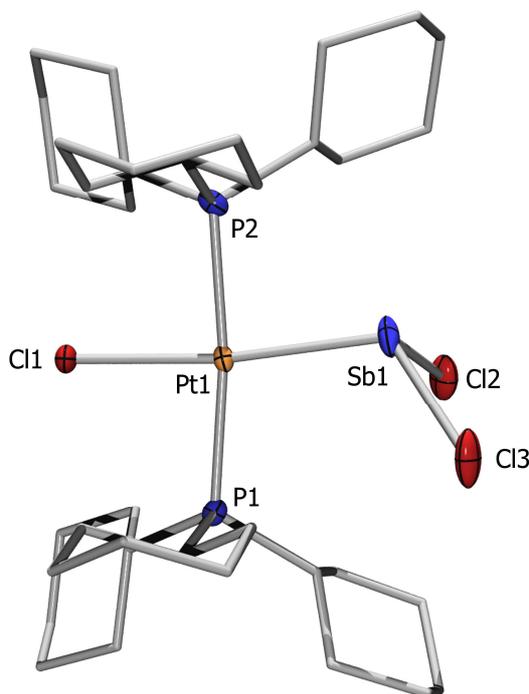


Abbildung 23. Kristallstruktur von: **97**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (Toluol) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Cl1 2.413(2), Pt1–Sb2 2.540(2), Sb2–Cl2 2.327(15), Sb2–Cl3 2.383(8); Cl1–Pt1–Sb2 171.2(1), Cl2–Sb2–Cl3 94.1(4), Cl2–Sb2–Pt1 104.4(4), Cl3–Sb2–Pt1 115.3(2).^[248]

Die Pt-Sb-Bindungslänge der Verbindung **97** (2.540(2) Å) ist nur unwesentlich kleiner als im Diplatin Stiboniumkation **94** (2.559(1) Å, 2.562(2) Å) und sehr ähnlich dem verbrückten Platin-Antimonkomplex [(*o*-(Ph₂P)C₆H₄)₂(X)MSbClPh] (**90**, 2.5380(8) Å).^[242] Die Koordination der SbCl₂⁺-Einheit ist fast identisch zur Koordination der BiCl₂⁺-Einheit in der Verbindung **96** wie durch die Cl-Pt-M- und Cl-M-Cl-Winkel angezeigt wird (**97**: Cl1-Pt1-Sb2 171.2(1), Cl2-Sb2-Cl3 94.1(4); **96**: Cl1-Pt-Bi 172.6(1)°, Cl2-Bi-Cl3 95.6(1)).^[193]

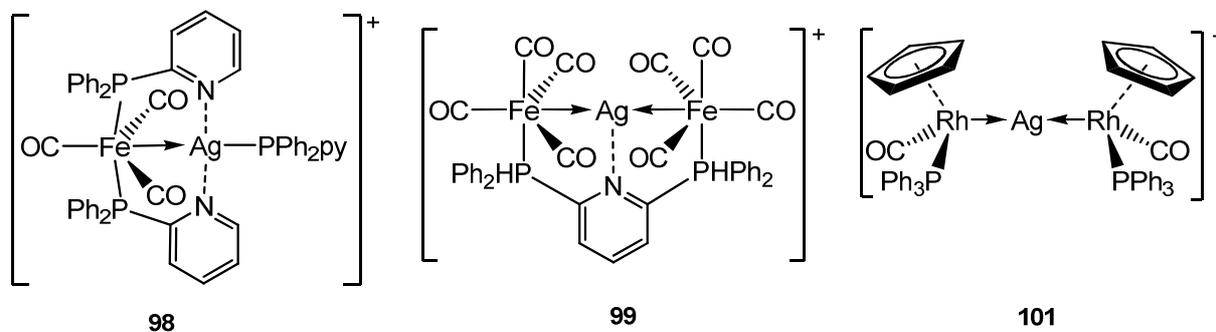
Ebenso ist der Pt-Cl-Abstand der Verbindung **97** (2.413(2) Å) den beiden anderen Komplexen sehr ähnlich (**90**: 2.3851(16) Å; **96**: 2.416(1) Å).^[193,242] Eine aktuelle Arbeit zeigt, dass die Länge der Pt-Cl-Bindung mit dem Grad des *trans*-Einflusses korreliert werden kann. Untersucht wurde dies an quadratisch-planaren Platin(II)komplexen mit *trans*-(Halo)(boryl)- und *trans*-(Halo)(stannyl)-Liganden.^[42,251] Demgemäß besitzt der Stibanylligand in der Verbindung **97** einen ähnlich starken *trans*-Einfluss wie die Boryl- (2.542 Å) und Stannyliganden (2.463 Å).^[251]

Dieses untypische Verhalten von Trihalogenstibanen gegenüber [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) könnte durch ihre unterschiedliche Lewis-Acidität begründet werden. Es sollte ferner erwähnt werden, dass Trierementhalogenide EX₃ (E = B, Al, Ga; X = Cl, Br) trotz eines vergleichbaren Trends in den Lewis-Aciditäten eine sehr unterschiedliche Reaktivität besitzen.^[33,34,151] Ähnlich wie im Falle des Antimons zeigt die Reaktion der schwereren Homologen GaBr₃ und GaI₃ eine oxidative Addition an späten Übergangsmetalle und resultiert in *trans*-(Halo)(gallyl)komplexen.^[34] Im Gegensatz dazu folgt GaCl₃ einem anderen Reaktionspfad, nämlich der Bildung eines unverbrückten Lewis-Säure-Base-Addukts,^[34] genauso wie die Aluminium Analogen AlCl₃ und AlBr₃.^[33,70] DFT Berechnungen von *Frenking* an späten Übergangsmetalladdukten der allgemeinen Form [(Me₃P)₂M→EX₃] (M = Gruppe 10 Metall; E = Gruppe 13 Element; X = Halogenid) zeigten,^[38] dass die Stärke der M-E-Bindung (E = B, Al, Ga) in der Richtung F→Cl→Br→I zunimmt. Dies steht im Einklang mit den Trends der Lewis-Aciditäten von Gruppe 13 Halogeniden.^[71,252]

4. Synthese und Reaktivität von Metallkationen als Lewis-Säuren

4.1 Silberkationen

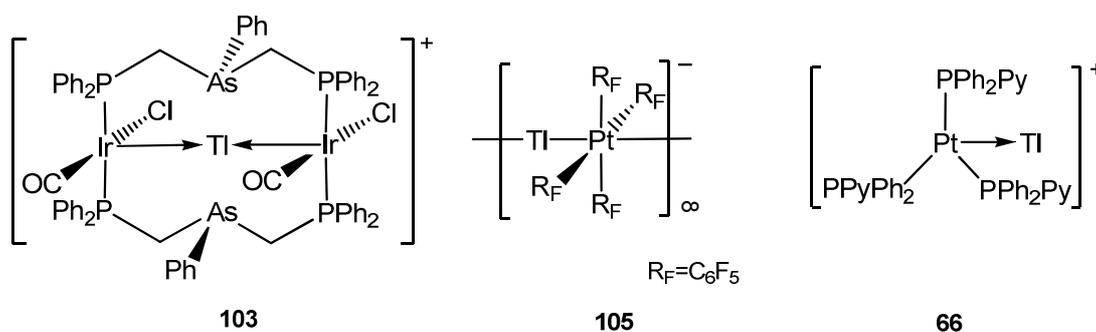
Bereits seit über 50 Jahren ist bekannt, dass Übergangsmetalle direkte kovalente Bindungen zu Silberkationen ausbilden können. Erste Berichte darüber bestanden hauptsächlich aus anionischen Metallcarbonylen wie $[M(CO)_3(Cp)]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) und $[Co(CO)_4]^-$.^[253,254,255] Anschließendende Untersuchungen an späten Übergangsmetallkomplexen nutzten die Stabilisierung durch Chelatliganden oder Hydriden aus um M–Ag Bindungen darzustellen.^[256,257] Ein Beispiel ist die Nutzung von Phosphino-Pyridinliganden, die in den stabilisierten heterometallischen Eisenkomplexen $[(OC)_3Fe(\mu-dppy)_2Ag(dppy)]^+$ (**98**) und $[(CO)_4Fe_2Ag(\mu-PNP)]^+$ (**99**) resultieren.^[258,259] Schwächer stabilisierte Donor-Akzeptor Bindungen wurden an Addukten des *Vaska's* Komplexes $[IrCl(CO)(PPh_3)Ag]^+$ (**100**) beschrieben.^[260] Später wurden Halbsandwichkomplexe genutzt, um Adduktkomplexe zwischen der weichen Lewis-Säure Ag^+ und einem Lewis-basischen Metall darzustellen, zum Beispiele der Ag^+ verbrückte Komplex $[(Cp)(OC)(Ph_3P)Rh]_2(\mu-Ag)]^+$ (**101**) (Schema 47).^[113,261,262] Eine sehr aktuelle Arbeit stammt von *Krossing* mit dem Lewis-basischen Eisencarbonylkomplex $[(OC)_5Fe]Ag]^+$ (**102**).^[263]



Schema 47. $Ag(I)$ in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalles.

4.2 Thalliumkationen

Zur Koordination einer großen Vielzahl an Metallkationen waren und sind anorganische Käfigkomplexe, wie die Metallakryptanden, durch die unterschiedlichen Donoratome und die variablen Freiräume annähernd maßgeschneidert.^[264] Ähnlich wie ihre organischen Analoga können die Metallakryptanden einerseits durch ihre chelatisierenden Donorliganden an die Metallionen binden. Andererseits können die nukleophilen Metallzentren aber auch mittels metallophiler Wechselwirkung an schwere Metallkationen binden. Dadurch bietet sich die Gelegenheit M–M'(–M) Interaktionen zu untersuchen.^[113,114] *Balch* gelang es, auf diesem Weg Iridiumkomplexe der Form $[(OC)_2X_2(\mu\text{-dpma})_2Ir_2(Tl)]^+$ (**103**) darzustellen (Schema 48).^[265] Ein aktuelles Beispiel kommt von *Catalano* mit dem Diplatinkomplex $[(\mu\text{-P}_2\text{phen})_3Pt_2(\mu\text{-Tl})]$ (**104**) ($P_2\text{phen} = 2,9\text{-bis(diphenylphosphino)-1,10-Phenathrolin}$).^[264] Die Stärke dieser attraktiven metallophilen Wechselwirkung deutete darauf hin, dass die starre Struktur der Metallakryptanden nicht zwingend notwendig war, um diese Anordnung zu stabilisieren. Ähnliche metallophile Bindungen können durch einfache quadratisch planare Pd/Pt(II)komplexe dargestellt werden.^[266,267,268,269,270] *Forniés* entdeckte, dass die Kombination Pt(II)/Tl(I) die besondere Eigenschaft besitzt, supramolekulare Kettenstrukturen auszubilden und beschrieb diese als anionische $[(C_6F_5)_4Pt(\mu\text{-Tl})]$ -Einheiten (**105**) (Schema 48).^[271,272,273] Neben den Pd/Pt(II) Verbindungen sind natürlich auch Pd/Pt(0)komplexe dazu in der Lage, Metallkationen zu stabilisieren.^[274,275,276,277] Besonders hervorzuheben ist die Koordination eines „nackten“ Thallium(I) im trigonalen Komplex $[(Ph_2PyP)_3Pt(Tl)]^+$ (**66**) durch *Catalano* (Schema 48).^[278]



Schema 48. Übergangsmetall gebundene Thallium(I) Kationen.

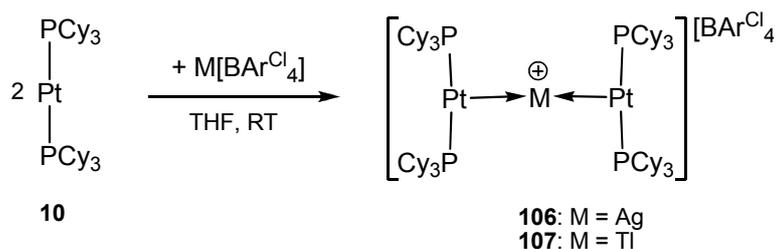
Seit der ersten strukturellen Bestätigung dieser unverbrückten, dativen Wechselwirkung in den 1980'er Jahren^[279,280,281] ist die Anzahl der Studien dieser Komplexe stark gestiegen.^[31] Diese haben einen ausgeprägten Donor-Akzeptor Charakter und werden deshalb oft durch eine unverbrückte, dative $Pt^{II} \rightarrow M^I$ Bindung beschrieben, ausgehend durch eine Donation des d_z^2 -Orbital des Pt(II) Zentrums.^[282] Eine typische Darstellungsmethode ist die Zugabe eines einfachen M^I Salzes zur Platinverbindung in Lösung,^[283] obwohl Silber(I)salze starke potentielle Oxidationsmittel sind.^[284]

4.3 Darstellung und Diskussion

Heteronukleare, metallophile M–M' Wechselwirkungen sind ein stark untersuchtes Forschungsgebiet,^[282] da solche Komplexe zum Aufbau von supramolekularen Verbindungen,^[285] wie z. B. einer eindimensionalen Metallkette von *Yamaguchi* genutzt werden.^[286] Aber auch die lumineszierenden Eigenschaften von Ag(I)^[287] und Tl(I)^[288] sind interessante Eigenschaften. Ag⁺ Kationen dienten bisher nur als nichtstabilisierte Brücke zwischen monovalenten Gruppe 9 Metallfragmenten (Schema 47) und anderen niedervalenten Spezies.^[113,261,262,289,290] Als Beispiele für Gruppe 10 Metallbasen wurden bisher hauptsächlich divalente L_nPt(II)-Fragmente genutzt.^[291,292,293] Ebenfalls bekannt sind Beispiele, in denen das schwere Kation Tl⁺ als nichtstabilisierte Brücke zwischen zwei divalenten Gruppe 10 Fragmenten dient.^[272,273,294]

Braunschweig konnte in der Vergangenheit eine Vielzahl an Adduktkomplexen zwischen Lewis-sauren Elementhalogeniden und elektronenreichen, niedervalenten Platin(0)fragmenten darstellen.^[31,32,33,35] Deshalb lag die Vermutung nahe, dass ebenfalls Metall-zentrierte Lewis-Paare der Form [Pt→M←Pt]⁺ (M = Ag, Tl) dargestellt werden können. In diesen Komplexen sollen L_nPt(0)-Fragmente als Metallbasen an Lewis-acide Ag⁺ oder Tl⁺ Kationen koordiniert werden. Die Schwierigkeit war nun, ein synthetisch zugängliches „nacktes“ Metallkation zu generieren. Wie *Krossing* berichtete ist es möglich, Alkalimetallsalze mit großen, schwach koordinierenden Anionen (Weakly Coordinating Anions) darzustellen.^[184,185,295] Es gelang nun durch eine simple Austauschreaktion das Alkalimetallkation gegen schwere Metallkationen zu substituieren, wodurch Boratsalze der Form M[BAr^{Cl}₄] (M = Ag, Tl; Ar^{Cl} = 3,5-Cl₂-C₆H₃) dargestellt werden konnten (siehe Experimentaltteil).

Da die spektroskopischen und strukturellen Daten der beiden Komplexe [{{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Ag)}][BAr^{Cl}₄] (**106**) und [{{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Tl)}][BAr^{Cl}₄] (**107**) sehr ähnlich sind, werden diese im Folgenden gemeinsam besprochen. Analog den bisher dargestellten Adduktkomplexen wurde auch in diesem Fall der Platin(0)komplex **10** mit stöchiometrischen Mengen M[BAr^{Cl}₄] (M = Ag, beziehungsweise Tl) in THF bei RT umgesetzt. Da Silbersalze gewöhnlich lichtempfindlich reagieren, wurde unter Lichtausschluss gearbeitet, hierzu wurden eingefärbte *J.-Young*-NMR-Rohre verwendet. Die „nackten“ metallkationisch verbrückten Diplatinaddukte [{{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Ag)}][BAr^{Cl}₄] (**106**) und [{{(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Tl)}][BAr^{Cl}₄] (**107**) können so in guten Ausbeuten als rote Feststoffe isoliert werden (Schema 49).^[296]



Schema 49. Darstellung der kationischen Diplatinaddukte **106** und **107**.^[296]

Der Reaktionsfortschritt kann durch multinukleare NMR-Spektroskopie verfolgt werden und wird auch durch einen Farbwechsel von farblos (**10**) zu rot (**106**, **107**) begleitet. Die Koordination eines kationischen Metalls an das Platinzentrum resultiert in hochfeldverschobenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen und einer Verringerung der ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstanten (**106**: $\delta = 57.4$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3174$ Hz, $^2J_{\text{P-Ag}} = 3$ Hz; **107**: $\delta = 57.9$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4040$ Hz) im Vergleich zum Edukt **10** ($\delta = 62.1$ ppm, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4164$ Hz). Die $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Addukte **106** ($\delta = -4853$ ppm) and **107** ($\delta = -4697$ ppm) zeigen eine starke Verschiebung zu tiefem Feld verglichen mit dem Ausgangsmaterial **10** ($\delta = -6501$ ppm).^[33] Diese Ergebnisse stehen in gutem Zusammenhang mit analogen neutralen Diplatin-Stannylenen und -Plumbylenen sowie anderen bekannten Addukten.^[32,33,158]

Einkristalle der Addukte **106** und **107** geeignet für die Untersuchung durch Röntgendiffraktometrie konnten mittels Kristallisation aus einer THF Lösung bei -30 °C erhalten werden. Die Untersuchungen ergaben, dass die Lewis-basischen Einheiten beider Verbindungen sehr ähnlich wie in den Diplatin Stannylenen (**55**) und Plumbylenen (**57**) an das verbrückende Lewis-acide Zentrum koordiniert sind. Wie zu erwarten, zeigen die Platinzentren die leicht verzerrte T-förmige Koordinationsumgebungen (Abbildung 24). Das schwere Metallkation fungiert als nicht-unterstützte Brücke zwischen den beiden Platinzentren mit einem fast linearen Aufbau der Pt-M-Pt-Einheit (**106**: Pt1-Ag1-Pt2 $166.76(1)^\circ$; **107**: Pt1-Tl1-Pt2 $172.99(1)^\circ$) und einer annähernd orthogonalen Geometrie der beiden Lewis-basischen Fragmente P1-Pt1-P2 vs. P3-Pt2-P4 zueinander (**106**: $80.70(1)^\circ$; **107**: $74.09(1)^\circ$).

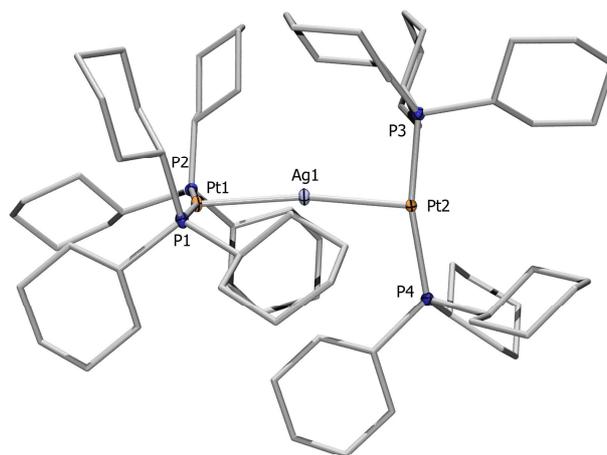
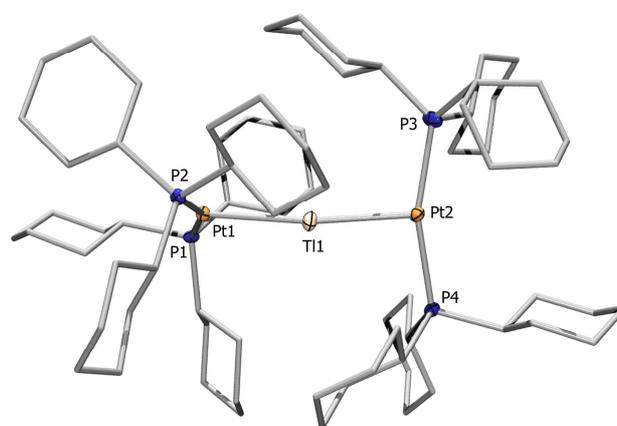
**106****107**

Abbildung 24. Kristallstruktur von: **106** und **107**. Die Wasserstoffatome, die Kohlenstoffellipsoide und die Gegenionen ($[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]^-$) sind nicht dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **106**: Pt1–Ag1 2.596(1), Pt2–Ag1 2.596(1), Pt1–Ag1–Pt2 166.76(1), P2–Pt1–P1 167.76(3), P3–Pt2–P4 164.63(3), P1–Pt1–P2 Fragment vs. P3–Pt2–P4 Fragment 80.70(1); **107**: Pt1–Tl1 2.663(1), Pt2–Tl1 2.664(1), P1–Pt1–P2 156.87(4), P4–Pt2–P3 159.27(4), Pt1–Tl1–Pt2 172.99(1), P1–Pt1–P2 Fragment vs. P3–Pt2–P4 Fragment 74.09(1).^[296]

Wie in den obigen Fällen wurden die Pt–M-Abstände (M = Ag, Tl) der Addukte **106** und **107** mit anderen bekannten M–M'-Bindungslängen nach der Methode des relativen Abstandes d_{rel} verglichen.^[31] Die Distanzen und d_{rel} -Werte von **106** (Pt–Ag: 0.92) and **107** (Pt–Tl: 0.95) befinden sich im typischen Bereich für neutrale und kationische Metall-zentrierte Donor-Akzeptor-Bindungen. Ein Vergleich mit dem bekannten Ag⁺-verbrückten Komplex **101** ($d_{\text{rel}} = 0.921/0.924$), oder dem Tl⁺-verbrückten Komplex **103** ($d_{\text{rel}} = 0.966/0.960$) sowie dem „nackten“ Thallium in $[(\text{Ph}_2\text{PyP})_3\text{Pt}(\text{Tl})]^+$ (**66**, $d_{\text{rel}} = 0.973$) zeigt eine gute Übereinstimmung.^[261,265,278]

III EXPERIMENTE MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

1. Einleitung und Theoretische Grundlagen

Der Oxidationszustand der Zentralmetalle in organometallischen Komplexen ist oft unbekannt und nicht durch einfache Regeln zu ermitteln. Die Bestimmung ist nicht trivial und verlangt experimentelle Studien, wie z. B. der Rumpfniveau-Spektroskopie. Dabei wird versucht, einen funktionellen Zusammenhang zwischen dem Oxidationszustand eines Metalls und der chemischen Verschiebung einer geeigneten Resonanz herzustellen.^[297] Normalerweise nimmt die Energie der Absorptionskante mit steigendem Oxidationszustand zu. Die Röntgenabsorptions-Spektroskopie an der Nähe der Absorptionskante (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy), als ein Teilgebiet der Rumpfniveau-Spektroskopie, zeigt diesen Zusammenhang und wurde wiederholt benutzt, um Informationen über den Oxidationszustand von Übergangsmetallen zu sammeln.^[298] Dass solche Experimente durchaus ihre Berechtigung haben, zeigt die Untersuchung von Antitumor Reagenzien im Hinblick auf die Koordinationschemie von Platinatomen dieser Verbindungen an die Rezeptoren von Krebszellen.^[299,300] Die Untersuchung der sogenannten *white line* im XANES Spektrum nahe der $L_{2,3}$ Kante ist die aussagekräftigste Methode, um die Elektronendichte von Platinatomen zu charakterisieren (siehe Abb. 2).^[301] In der organometallischen Chemie wird die Ladungsdichte an einem Zentralatom in die gewünschte Richtung beeinflusst, indem man die Anzahl und Art der Liganden und damit den Bindungscharakter variiert. Die relative Intensität und spektrale Position der *white line* wiederum ist abhängig von den Liganden, die an das zentrale Platinatom koordiniert sind. Deshalb ist die Untersuchung dieses spektralen Merkmals zur Charakterisierung unserer Platinkomplexe besonders geeignet. Dies konnte kürzlich an einigen metallorganischen Platinkomplexen gezeigt werden.^[302] Es wird angenommen, dass dative Bindungen die Ladungsdichte des zentralen Metallatoms ändert. Genauer untersucht wurde der Einfluss der dativen Bindung von Platin-Bisphosphan Komplexen auf den Oxidationszustand des Platinatoms. Dazu wurde die Startverbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**), mit Komplexen der Form $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_n\text{-ECl}_m\}$ (E = Al (**12**), Ge (**50**), Sn (**55**); n = 1, 2; m = 2, 3) verglichen, in dem eine unverbrückte, dative Bindungen zwischen dem Lewis-basischen und dem Lewis-sauren Fragment besteht. Der Vergleich der XANES Spektren von unterschiedlichen Lewis-Säure-Base-Addukten soll dazu genutzt werden, um Veränderungen der Ladungsdichte und des Oxidationszustandes aufzuzeigen und einzuordnen. Anhand der gewonnenen Daten konnte sowohl der bis dato unbekannt Oxidationszustand des Platinatoms, als auch die elektronische Struktur von Metall-zentrierten Lewis-Paaren bestimmt werden. Damit konnten Referenzpunkte für weitere Rumpfniveau-Spektroskopiestudien von organometallischen Verbindungen gesetzt werden.

Trifft Strahlung auf ein Objekt, so kommt es zu einer Wechselwirkung der Photonen mit der Materie. Der sogenannte Photoelektrische Effekt beschreibt die Wechselwirkung der Photonen mit der Energie $h\nu$ mit den Atomen beziehungsweise Elektronen dieses Objektes. Ist die verwendete Strahlung energiereich genug (Röntgenstrahlung), kann das Photon seine gesamte Energie an das Atom beziehungsweise Elektron abgeben, wobei es zu unterschiedlichen Prozessen kommt. Das Elektron kann in einen gebundenen Zustand außerhalb der gefüllten Schalen übergehen oder die Materie verlassen.

Schickt man einen Röntgenstrahl mit der Intensität I_0 und der Energie $E = h\nu$ durch ein Material der Schichtdicke d wird dieser gemäß dem *Lambert-Beerschen Gesetz* $I_1(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot d}$ auf die Intensität I_1 abgeschwächt. Dies ist proportional dem energieabhängigen, linearen Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ und der Schichtdicke d .^[168]

Der Röntgenabsorptionskoeffizient nimmt mit steigender Energie der Röntgenphotonen stetig ab, wobei bei bestimmten elementspezifischen Energien ein sprunghafter Anstieg zu beobachten ist (Abbildung 25). Diese Absorptionskanten kommen dadurch zustande, dass mit Röntgenstrahlung energetisch tief liegende Elektronen (Innerschalenelektronen, auch Rumpfniveauelektronen genannt, 1s, 2s, 2p, ...), in unbesetzte Molekülorbitale, dem sogenannten Kontinuum, angeregt werden. Wird dabei ein Elektron mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ ins Kontinuum angeregt, so wird die zugehörige Kante als L-Kante bezeichnet. Dabei gilt Kopplung von Bahndrehimpuls- (l) und Gesamtdrehimpulsquantenzahl(j), und somit spaltet die L-Kante in drei Unterkanten auf: L_1 ($n = 2, l = 0, j = 1/2$), L_2 ($n = 2, l = 1, j = 1/2$) und L_3 ($n = 2, l = 0, j = 3/2$).^[168]

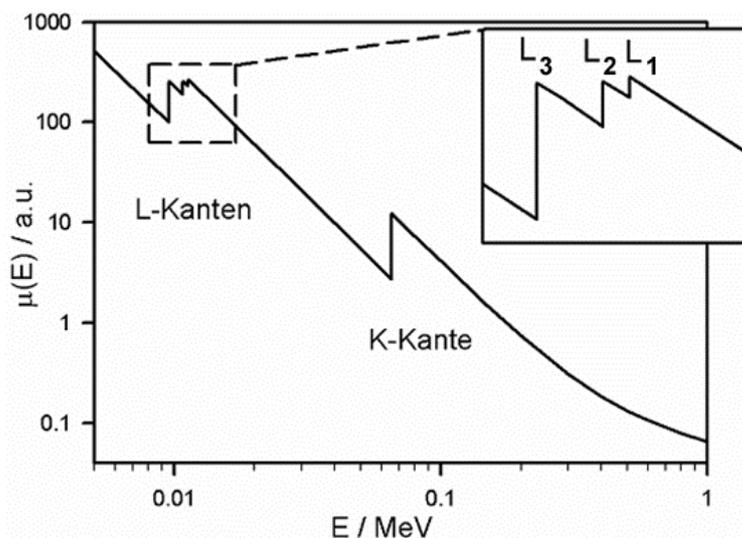


Abbildung 25. Schematische Darstellung von Absorptionskanten^[303]

In Folge dieses atomaren photoelektrischen Effektes entsteht eine Elektronenlücke in einem kernnahen Orbital. Die Relaxation dieses angeregten Zustandes (b), d.h. das Auffüllen der Elektronenlücke, kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen, z. B. der Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung (c), der Bildung von Augerelektronen (d) oder der Bildung von Sekundärelektronen (e) (Abbildung 26).^[168]

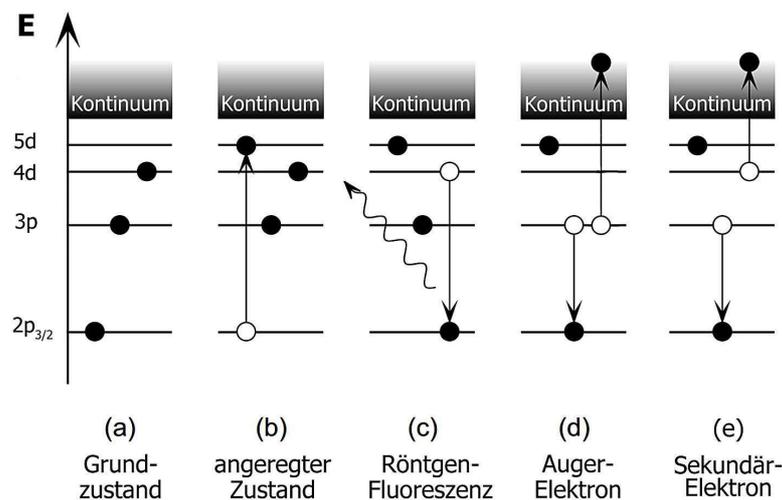


Abbildung 26. Relaxationsmechanismen angeregter Atome

Die Anregung des Grundzustandes in den angeregten Zustand (b) ist die sogenannte *white line*. Diese kommt in dem hier beschriebenen Fall durch einen Übergang des Pt-2p-Elektrons in einen 5d-Zustand zu Stande und wird auch bei anderen Nebengruppenelementen als charakteristisches Merkmal von 2p-Spektren gefunden.^[301] Die *white line* ist nicht direkt detektierbar, aber unmittelbar gekoppelt mit der sich anschließenden Relaxation des Rumpfloches aus einem 4d Orbital in ein $2p_{3/2}$ Orbital unter Emission eines Röntgenphotons. Diese Röntgenfluoreszenzstrahlung (c) wird emittiert, wenn die Elektronenlücke durch ein Elektron aus energetisch höher gelegenen Orbitalen aufgefüllt wird. Die Energie dieser Fluoreszenzstrahlung entspricht der Energiedifferenz der beiden beteiligten Orbitale und ist vor allem wichtig für Elemente mit hoher Ordnungszahl. Die Emission von Auger- oder Sekundärelektronen sind strahlungslose Prozesse. Hierbei wird die Elektronenlücke ebenfalls durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, aber gleichzeitig wird ein weiteres Elektron ins Kontinuum emittiert. Das Auger-Elektron (d) stammt zumeist aus derselben Schale wie das erste Elektron, das Sekundärelektron (e) aus einer anderen Schale als das erste Elektron. Besonders hoch ist die Emission von Auger-Elektronen bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl. Sekundärelektronen besitzen keine definierte kinetische Energie, treten aber in großer Zahl auf (Störeelektronen).^[303]

In Abbildung 27 ist ein hochaufgelöstes Röntgenabsorptions-Spektrum (XAS = X-Ray Absorption Spectroscopy) einer Platin-Folie dargestellt.^[304] Ersichtlich sind drei verschiedene Bereiche: der Vorkanten- (pre-edge), XANES- und EXAFS-Bereich. Der XANES-Bereich (XANES = X-Ray Absorption Near Edge Structure) umfasst einen Energiebereich von circa 50 eV um die Absorptionskante. Der sich anschließende EXAFS-Bereich (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure), dessen charakteristische Oszillationen eine Amplitude von circa 10% des Absorptionssprungs besitzen, erstreckt sich oberhalb der Absorptionskante und liefert hauptsächlich Aufschluss über die Art und die Distanz der Nachbaratome.

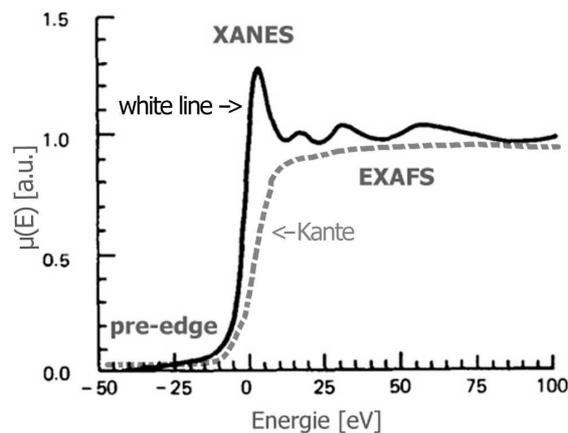


Abbildung 27. Feinstruktur der Absorptionskante^[304]

Im XANES-Bereich besitzen die niederenergetischen Photoelektronen eine große mittlere freie Weglänge und werden stark an den direkten Nachbaratomen gestreut. Aufgrund dieser Mehrfachstreuungseffekte wird die Form des Bereichs wesentlich von der Koordinationsgeometrie des Absorberatoms bestimmt.^[305] Weiterhin enthält der XANES-Bereich Informationen über den Oxidationszustand der angeregten Atome. Normalerweise hängt die chemische Verschiebung von der Elektronenkonfiguration ab die für jedes Element spezifisch ist. Die Umgebung des betrachteten Atoms hat hauptsächlich Einfluss auf die elektronische Struktur der äußeren Orbitale in die das Innerschalenelektron angeregt werden kann. Dabei sind die Ladung des Zentralatoms sowie die Art und Anzahl der Liganden von zentraler Bedeutung.^[305] Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Absorptionskante mit zunehmender Ladung zu höheren Energien verschoben ist, wodurch es möglich ist, sowohl die Ladung des Metallatoms als auch die formale Oxidationszahl zu bestimmen.^[306,307,308] Der Grund ist eine Zunahme der Ionisierungs- beziehungsweise Bindungsenergien der kernnahen Elektronen mit steigender Oxidationszahl. Der Charakter der Bindung hat ebenfalls einen Einfluss. Große chemische Verschiebungen werden durch Liganden ionischer Natur verursacht, wohingegen kovalente Bindungen den Betrag eher erniedrigen.^[309] Eine Bestimmung des unbekanntem Oxidationszustands einer Verbindung ist also möglich, indem die zugehörige Kantenenergie mit Referenzen verglichen wird, deren Oxidationszahl bekannt ist.^[303,305]

2. Experimentelle Methoden

Röntgenabsorptionsspektroskopie wird dazu genutzt, Oxidationszustände von Metallen in Verbindungen zu untersuchen. In dem hier beschriebenen Fall ist dies das zentrale Platinatom. Frühere Untersuchungen an der Pt-4f-Kante zeigten, dass XANES an dieser Kante nicht dazu geeignet ist, die elektronische Ladungsdichte am Platinatom zu untersuchen. Das liegt hauptsächlich daran, dass die relative Intensität des Nahstrukturbereiches der Pt-4f-Kante zu gering ist. Deshalb wurden die folgenden Experimente an einer Strahllinie mit einem Doppelspiegel Monochromator (KMC-2) durchgeführt. An dieser Strahllinie sind sowohl die Pt-L₃-Kante (E = 11,500 eV – 11,700 eV) als auch die Pt-L₂-Kante (E = 13,200 eV – 13,500 eV) mit einer energetischen Auflösung von $E/\Delta E \approx 5000$ gut erreichbar. Mithilfe der parallelen Anordnung eines Gesamtelektronenausbeute-Detektors und eines Röntgenfluoreszenz-Detektors wurde die Photoabsorption nahe der Pt-L_{2,3}-Kante gemessen und daraus die elektronische Struktur des Platinatoms bestimmt.

Elektromagnetische Strahlung hoher Brillianz mit einem Spektrum vom sichtbaren Licht bis zum harten Röntgenlicht (bis 100 keV), das zusätzlich in seiner Schwingungsrichtung variabel ist, steht nur an wenigen Orten in Europa zur Verfügung. Der Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) bietet Möglichkeiten circa 2000 Experimente im Jahr an 50 Messstationen durchzuführen.^[310]

Synchrotronstrahlung wurde 1947 an einem Elektronensynchrotron als zunächst unerwünschte Nebenerscheinung entdeckt, indem sichtbares Licht emittiert wurde.^[311] Sie wird erzeugt, indem man mit einer Elektronenkanone einen Elektronenstrahl erzeugt, der eine Energie von circa 70 keV besitzt. Durch ein Mikrotron wird die Energie auf circa 50 MeV erhöht und anschließend durch ein Beschleunigungssynchrotron auf eine Endenergie von circa 1.7 GeV gebracht. Diese Elektronen werden dann im sogenannten Speicherring mittels Hochfrequenzresonatoren bei dieser Energie gehalten. Die eigentliche Synchrotronstrahlung ist die elektromagnetische Bremsstrahlung, die durch das Ablenken von der Kreisbahn entsteht. Dies passiert normalerweise an den Ablenkmagneten, an denen die Elektronen zum Mittelpunkt des Speicherringes beschleunigt werden. Der Einbau von periodischen Magnetstrukturen auf den linearen Teilstrecken des Speicherringes verbessert, hinsichtlich der Strahlungsintensität, die Synchrotronstrahlung deutlich. Diese sogenannten Undulatoren erhöhen die Intensität des nutzbaren Lichtes um circa 1000 und ermöglichen zusätzlich eine grobe energetische Separierung der Röntgenstrahlung.^[311] Dies erfolgt dadurch, dass die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn gezwungen werden, was mehrfach zur Abstrahlung von Photonen in gleicher Richtung führt.

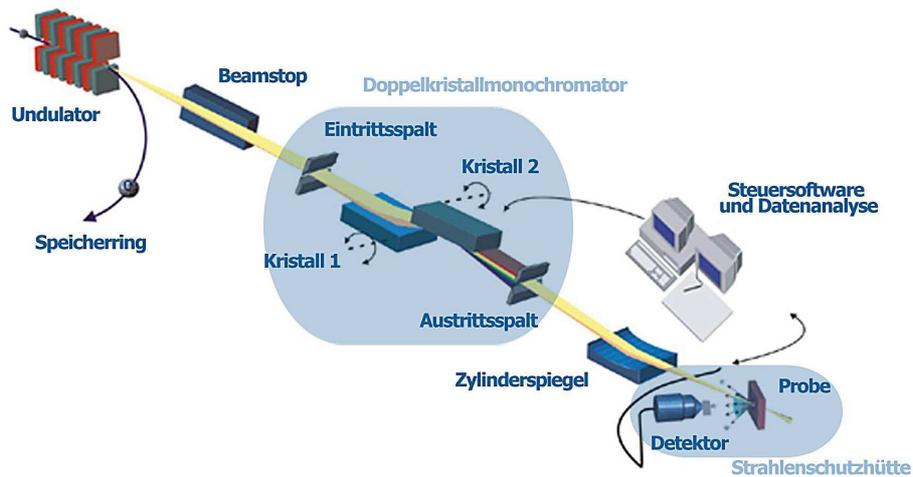


Abbildung 28. Schematischer Aufbau der Strahllinie KMC-2.^[312]

Abbildung 28 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Strahllinie KMC-2 am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II.^[312] Die durch den Undulator grob energieseparierete Synchrotron-Strahlung aus dem Speicherring gelangt durch entsprechende Schutzvorrichtungen (beam stop) auf die Strahllinie. Um den Verlust von Intensität zu minimieren, wird der gesamte Aufbau einer Strahllinie im Ultra-Hochvakuum betrieben und durch ein Interlocksystem vor plötzlich auftretendem Druckverlust geschützt. Der Eintrittsspalt ermöglicht es, den polychromatischen Strahl zu fokussieren. Durch einen Doppelkristallmonochromator, bestehend aus zwei Spalten und zwei Kristallen, wird die harte Röntgenstrahlung in einzelne Wellenlängen zerlegt.^[313] Der erste Kristall wird mit Wasser gekühlt um die durch die Strahlung erzeugte Wärme abzuführen. Er fungiert als Kollimator um den zweiten Kristall parallel auszuleuchten, was die ortsabhängige spektrale Zerlegung der Strahlung garantiert. Gemäß der *Bragg'schen Beziehung* $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ sind einzeln gebeugte Wellenlängen abhängig vom Netzebenenabstand des Kristalles d und vom Ein- beziehungsweise Ausfallwinkel θ .^[303] Demgemäß fungiert der zweite Kristall als Dispersionsgitter und erzeugt die monochromatische Strahlung mit der Wellenlänge λ . Höhere harmonische Wellenlängen werden durch den Austrittsspalt ausgeblendet. Beide Kristalle weisen eine hohe spektrale Flussdichte auf, da es sich um definierte Silicium-Germanium (111) Schichtkristalle handelt.^[314] Durch einen knapp 2m langen, justierbaren Zylinderspiegel kann das Licht auf der Probe fokussiert werden. Durch die Nutzung von harter Röntgenstrahlung ist die Verwendung einer Strahlenschutzhütte notwendig, um ausreichenden Schutz vor Streustrahlung zu gewährleisten, da die Probe sich nicht im Vakuum befindet. Innerhalb der Strahlenschutzhütte befinden sich horizontale und vertikale Blenden, die zur Einstellung des Strahlenquerschnitts dienen, das Detektorsystem und der Messaufbau. Der Röntgenfluoreszenz Detektor befindet sich circa 30 cm von der Probe entfernt in einem 45° Winkel zur Probe und einem 90° Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl. Innerhalb des Strahlrohrs liefert ein Gesamtelektronenausbeute Detektor die Intensität der Primärstrahlung. Primärstrahlung und Fluoreszenzausbeute werden simultan registriert, wodurch das Messsignal

entsprechend normiert werden kann.^[310] Der Betrieb des Strahlrohrs erfolgt mittels einer Steuerungssoftware, die ausreichenden Strahlenschutz und Druckverlust gewährleistet, alle Blenden und Spalte, den Undulator und Monochromator und die Detektoren steuert, sowie eine Datenauswertung ermöglicht.

Der Standard für die Kalibrierung der Messlinie war Platinfolie mit einer Dicke von 5 μm , diese wurde direkt in den Strahlengang gebracht. Die wasser- und luftstabilen Proben K_2PtCl_4 und *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**108**) wurden vor Ort gemörsert und dann entweder in Tesafilm eingeklebt oder mit Halocarbonwachs verrieben auf Teflonband aufgebracht. Die oxidationsempfindlichen Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**),^[315] $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ (**12**),^[33] $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**50**),^[153] $\{[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu-\text{SnCl}_2)\}$ (**55**),^[153] *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]$ (**109**)^[316] und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}][\text{BAR}^{\text{Cl}_4}]$ (**110**)^[316] wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre präpariert. Dazu wurden die analysenreinen Substanzen fein gepulvert, mit Halocarbonwachs verrieben und mittig zwischen zwei Teflonfolien platziert. Die jeweilige Probe wurde dann mittels Kunststoffhalterung in einer Edelstahlhalterung auf einem Goniometer montiert. Mithilfe eines kippbar angebrachten Lasers, der die Position des Röntgenstrahls einnimmt, wurde die Probe mit dem Goniometer in der Strahlmitte positioniert. Die oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden unter einer Heliumatmosphäre gemessen. Für die Messungen wurden die horizontale Spalte vor der Probe auf eine Gesamtbreite von 2 mm und die vertikalen Spalte auf 1 mm eingestellt.

3. Zielsetzung

Die interdisziplinäre Untersuchung der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Eckhart Rühl (namentlich Dr. R. Flesch) an der FU Berlin durchgeführt um den Einfluss der dativen Bindung auf die elektronische Struktur des Zentralmetalls zu bestimmen. Erwartet wurde, dass die Oxidationsstufe des Platinatoms der Lewis-Säure-Base-Addukte $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{ER}_n]$, 0 beträgt und somit der Einfluss einer dativen Bindung auf die Oxidationsstufe geringer ist als der einer typischen Valenzbindung. Literaturbekannte Verbindungen des Platinatoms mit der Oxidationsstufe +2 in den Komplexen $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**108**) und 0 im Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) wurden dazu genutzt, die gewonnen spektralen Veränderungen im Nahkantenbereich der Röntgenabsorption zu quantifizieren. Somit sollte es möglich sein, den Einfluss der dativen Bindung auf die elektronische Umgebung und somit den Oxidationszustand eines Zentralmetalls systematisch zu untersuchen. Anschließend sollten die experimentellen Daten mit quantenchemisch berechneten Werten verglichen werden, um die modellierten elektronischen Umgebungen mit den experimentellen Daten zu kombinieren.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Datenreduktion

Alle Verbindungen wurden im Bereich von 11.400 keV bis 11.800 keV an der Pt-L₃-Kante gemessen. Die Auswertung der durch die Rumpfniveauspektroskopie erhaltenen Rohdaten erfolgte durch die AG Rühl um *Dr. R. Flesch* mit entsprechender Software (IGOR PRO, Multipeakfit 2).^[317] Alle Messungen wurden auf die Referenzmessung, Platinfolie mit einer Schichtdicke von 5 μm kalibriert. Durch verschiedene Messbedingungen besitzen die aufgenommen Rohdatenspektren keine einheitliche Energieachse. Durch eine Interpolierung auf eine festgelegte Anzahl von Punkten mit gleichmäßigem Abstand gelang es, die Energieachse zu vereinheitlichen. Eine Mittelung der gemessenen Spektren eines Komplexes behob Messfehler und Grundrauschen. Wie in der Literatur üblich, wurde auch in diesem Fall das jeweilige Spektrum aufgefaltet, also in eine berechen- und modulierbare Arcustangensfunktion umgewandelt.^[318,319,320] Die erhaltenen Röntgenfluoreszenzausbeuten wurden anschließend mit einem gaußverbreitertem Lorentzprofil beziehungsweise Voigtprofil gefittet, wie in der Literatur beschrieben (Abbildung 29).^[302]

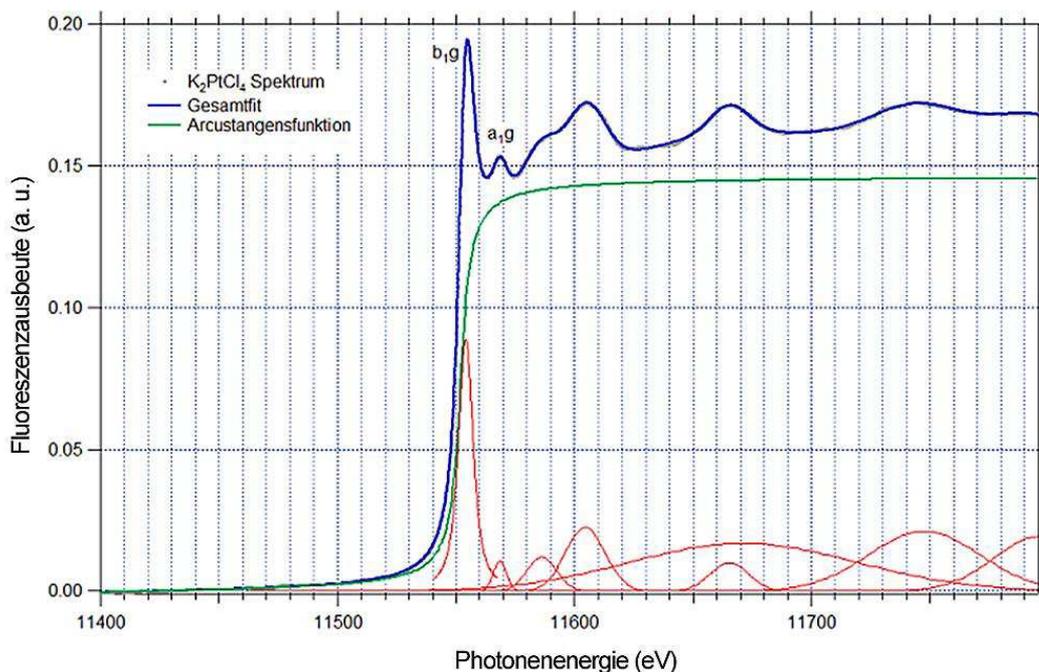


Abbildung 29. Röntgenfluoreszenzausbeute von festem K_2PtCl_4 an der Pt-L₃-Kante (grün) mit Fit (blau) und Darstellung der einzeln angepassten Linienprofile (rot).^[321]

4.2 Interpretation der chemischen Verschiebung

Abbildung 30 zeigt die Röntgenfluoreszenzausbeuten der Verbindungen K_2PtCl_4 , *trans*- $[Cl_2Pt(PCy_3)_2]$ (**108**), $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**10**), *trans*- $[(Cy_3P)_2Pt(Cl)\{Au(PCy_3)\}]$ (**109**) und $[(Cy_3P)_2Pt\{Au(PCy_3)\}][BAR^{Cl_4}]$ (**110**) in einer Gesamtansicht. Wie man deutlich im EXAFS-Bereich sieht, sind die Oszillationen, bei Verbindungen die an das Platin gebundene Chloridliganden besitzen, vor allem K_2PtCl_4 und **108**, deutlich stärker ausgeprägt.

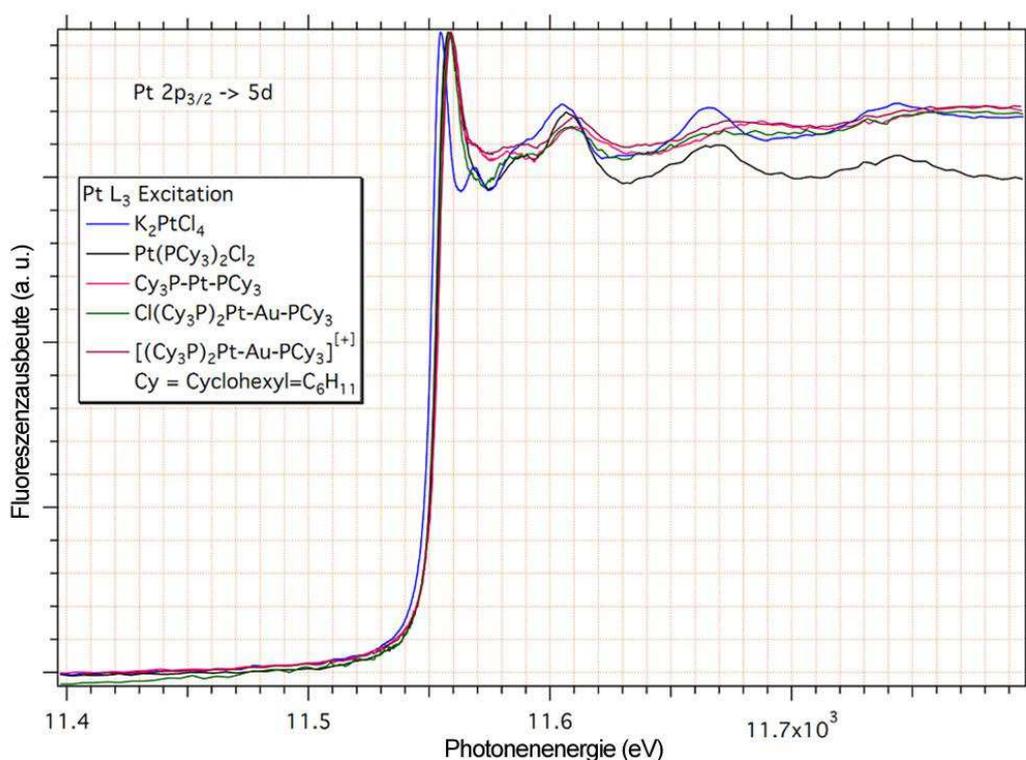


Abbildung 30. Röntgenfluoreszenzausbeute der untersuchten Komplexe - Gesamtansicht.^[321]

Entgegen der Erwartungen sind jedoch die Intensität und die Lage der *white line* sowie des zweiten Peaks (bei circa 11.570 keV) nicht von der Anzahl der Chloridliganden abhängig.^[322] Eine Ursache dafür sind die zusätzlich an das Platinatom koordinierten Phosphanliganden, welche die Koordinationsumgebung des Platinatoms leicht variieren. Dies lässt sich gut an der spektralen Verbreiterung der Linien vom K_2PtCl_4 zum *trans*- $[Cl_2Pt(PCy_3)_2]$ (**108**) in Abbildung 31 erkennen.

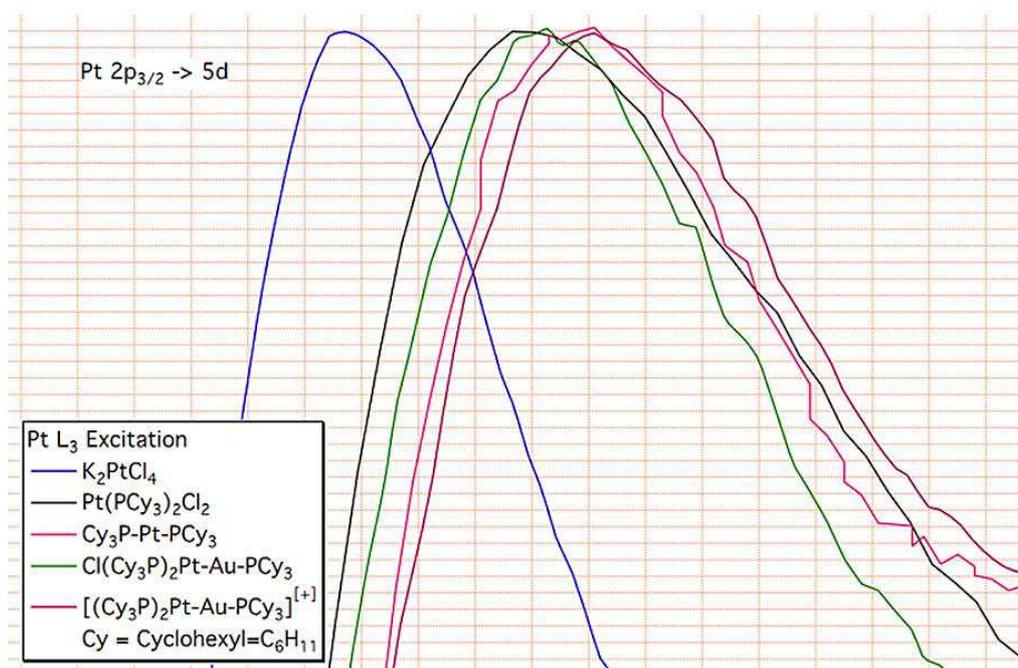


Abbildung 31. Röntgenfluoreszenzausbeute der untersuchten Komplexe - Detailansicht.^[321]

Zum anderen setzt die chemische Verschiebung der *white line* ein, die durch die veränderten elektronischen Eigenschaften bedingt wird. Deshalb ist eine Einschätzung der Anzahl der Chloridliganden alleine über den Trend der Intensitäten nicht möglich. Ein grober Trend der energetischen Lage des Maximums der *white line* lässt Aufschlüsse darüber ziehen welche Ladung der entsprechende Platinkomplex besitzt. Wie man in der Detailansicht in Abbildung 31 sieht, ist der einzige dianionische Komplex $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ am weitesten zu niedrigen Energien verschoben (blaue Linie). Alle anderen Verbindungen, die keine Ladung besitzen sind im Gegensatz dazu zu höheren Energien verschoben. Man erkennt dabei, bei einer groben Näherung, den Wechsel der Oxidationszustände von +2 zu 0 für die Verbindungen *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**108**), *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]$ (**109**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**). Wobei die einzige kationische Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}][\text{BAR}^{\text{Cl}_4}]$ (**110**) am höchsten verschoben ist, wenngleich auch sehr schwach.

Zur besseren Verdeutlichung und genaueren Gegenüberstellung der chemischen Verschiebung der *white lines* sind in Abbildung 32 die aus dem Multifit resultierenden Maxima der *white lines*, Energie- und Höhennormiert dargestellt. Im Vergleich zur Platinfolie (Standard für die chemische Verschiebung) sind alle Komplexe zu höheren Energien verschoben. Bei genauerer Betrachtung lassen sich die Linien grob in zwei Gruppen einteilen, eine von 11553–11555 eV, die andere von 11557–11560 eV.

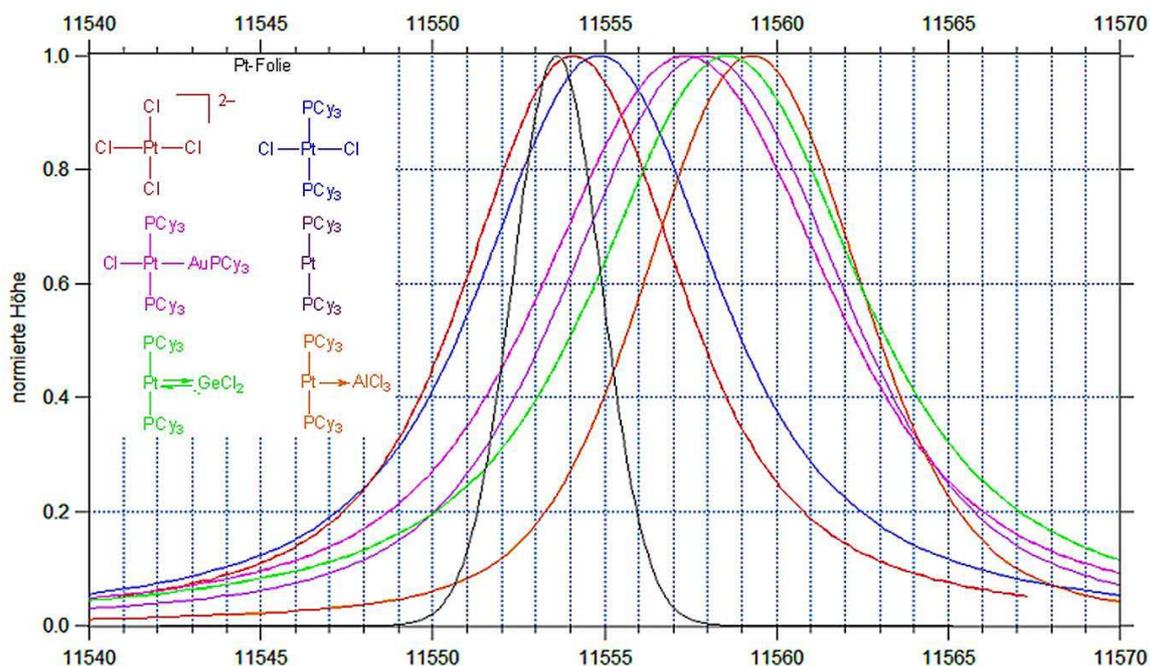


Abbildung 32. *White lines* der entsprechenden Verbindungen mit normierter Energieachse und Höhe.^[321]

Wie in der Zielsetzung beschrieben, werden drei Gruppen von Signalen erwartet; Platinverbindungen in den Oxidationsstufen +2 und 0. Wie man nun anhand der energetischen Lage der *white line*, der sogenannten chemischen Verschiebung sehen, stimmt die theoretische Einordnung der Oxidationsstufen unserer Verbindungen mit den experimentellen Werten sehr gut überein. In der ersten Gruppe befinden sich die beiden Verbindungen, deren allgemein bekannte Oxidationszustände +2 betragen, K_2PtCl_4 und $trans-[Cl_2Pt(PCy_3)_2]$ (**108**). Der zweiten Gruppe lassen sich die Verbindungen zuordnen, die in der Oxidationsstufe 0 vorliegen, da sich die energetische Lage der Signale um das bekannte $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**10**) gruppieren. Zwischen den beiden Gruppen liegt die Verbindung $trans-[(Cy_3P)_2Pt(Cl)\{Au(PCy_3)\}]$ (**109**), deshalb lässt sich argumentieren das dieser Komplex eher in der Oxidationsstufe +1 vorliegen sollte. Ausgehend von **10** sind folgende Verbindungen in Richtung höhere Energien verschoben: die Addukte $[(Cy_3P)_2Pt-GeCl_2]$ (**50**) und $[(Cy_3P)_2Pt\{Au(PCy_3)\}]^+$ (**110**) (Abbildung 30) sowie als höchstverschobene Verbindung $[(Cy_3P)_2Pt-AlCl_3]$ (**12**). Unsere Einschätzung der Oxidationsstufen von Platinverbindungen wird also durch experimentelle Daten wieder gespiegelt (siehe Abb.7). Zusätzlich lässt sich noch der Einfluss der steigenden Lewis-Acidität von $GeCl_2 \rightarrow Au(PCy_3)^+ \rightarrow AlCl_3$ erkennen.

Die Analyse der quantenchemisch berechneten natürlichen Ladung gibt Aufschluss über die elektrostatischen Wechselwirkungen zweier Fragmente einer Bindung und ist damit ein Wert für die Ladungsdichteverteilung einer Bindung auf die betreffenden Atome. Der Trend der natürlichen Ladungen (q_{Pt}) der Platinatome wird auch durch die chemische Verschiebung der *white lines* der Spektren widergespiegelt. Den am wenigsten negativen Wert besitzt die Verbindung $trans-[Cl_2Pt(PCy_3)_2]$ (**108**, $q_{Pt} = -0.06$) während $trans-[(Cy_3P)_2Pt(Cl)\{Au(PCy_3)\}]$

(**109**, $q_{\text{Pt}} = -0.21$) bereits deutlich negativer ist. Die beiden nächsten Verbindungen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ (**12**, $q_{\text{Pt}} = -0.44$) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]^+$ (**110**, $q_{\text{Pt}} = -0.45$) besitzen annähernd die gleiche natürliche Ladung, während das Addukt $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**50**, $q_{\text{Pt}} = -0.54$) laut Rechnung den negativsten Werte besitzt (siehe Tabelle 12).^[316] Im Vergleich zu den experimentellen Werten besitzen die Platinaddukte der beiden Lewis-Säuren GeCl_2 und AlCl_3 , vertauschte Werte. Dies lässt sich auf eine synergistische σ -Donation zurückführen, neben der normalen $\text{Pt}\rightarrow\text{E}$ σ -Hinbindung besteht ebenfalls eine $\text{Pt}\leftarrow\text{E}$ σ -Rückbindung.

Tabelle 12. Chemische Verschiebungen und natürliche Ladungen der vermessenen Verbindungen

<i>Verbindung</i>	<i>Chem. Verschiebung (in 11.55... keV)</i>	<i>natürliche Ladung (q_{Pt})</i>
<i>trans</i> - $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (108)	...50	-0.06
<i>trans</i> - $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]$ (109)	...75	-0.21
$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (50)	...85	-0.54
$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ (12)	...95	-0.44
$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (110)	...95	-0.45

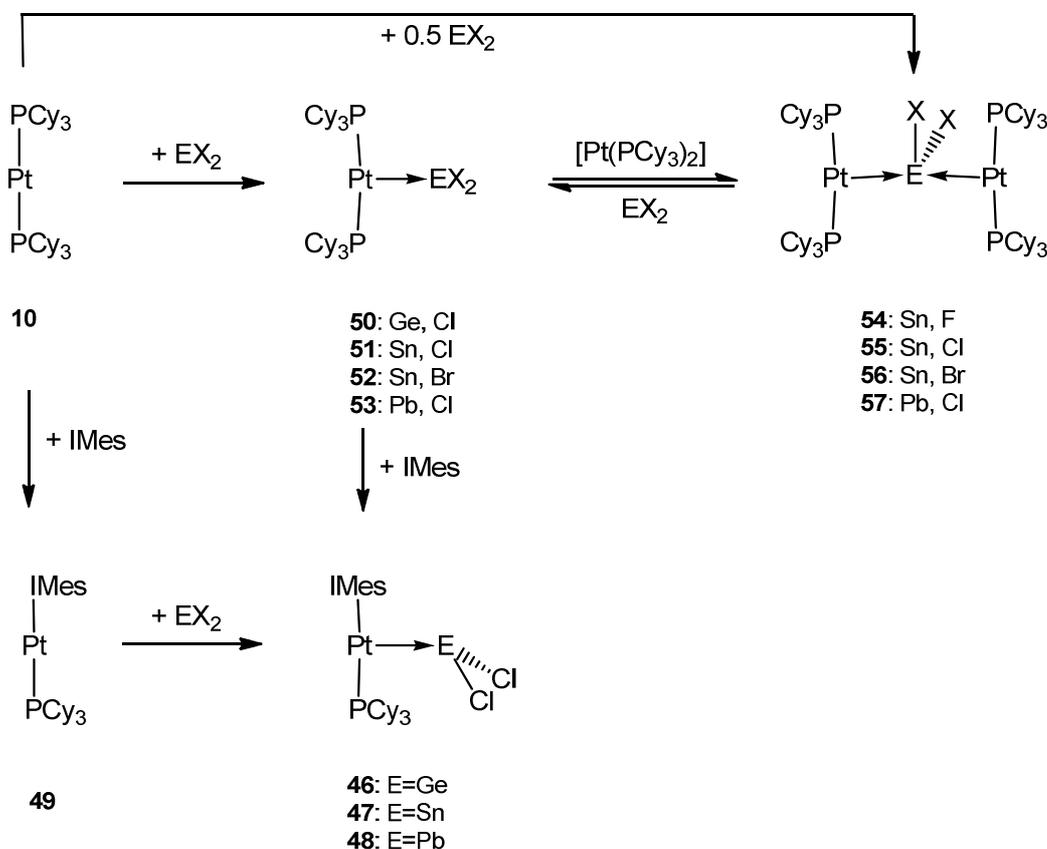
Rechnungen *Dr. J. Bauer, Dr. J. O. Jimenez-Halla.*

Die experimentell erhaltenen Werte der chemischen Verschiebung der Röntgenfluoreszenzausbeuten stellen ein Maß für die Änderung der elektronischen Umgebung des Platinatoms dar. Somit ist es möglich Oxidationsstufen von unbekanntem Platinverbindungen einzuordnen und sogar den Einfluss von Lewis-Säuren abzuschätzen.

IV ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Addukte zwischen dem elektronenreichen, späten Übergangsmetallkomplex Bisphosphanplatin(0) und Lewis-Säuren aus der Gruppe 14 und 15 dargestellt, sowie deren Reaktivität untersucht. Hier sind insbesondere die Darstellung und Untersuchung kationischer Komplexe zu erwähnen.

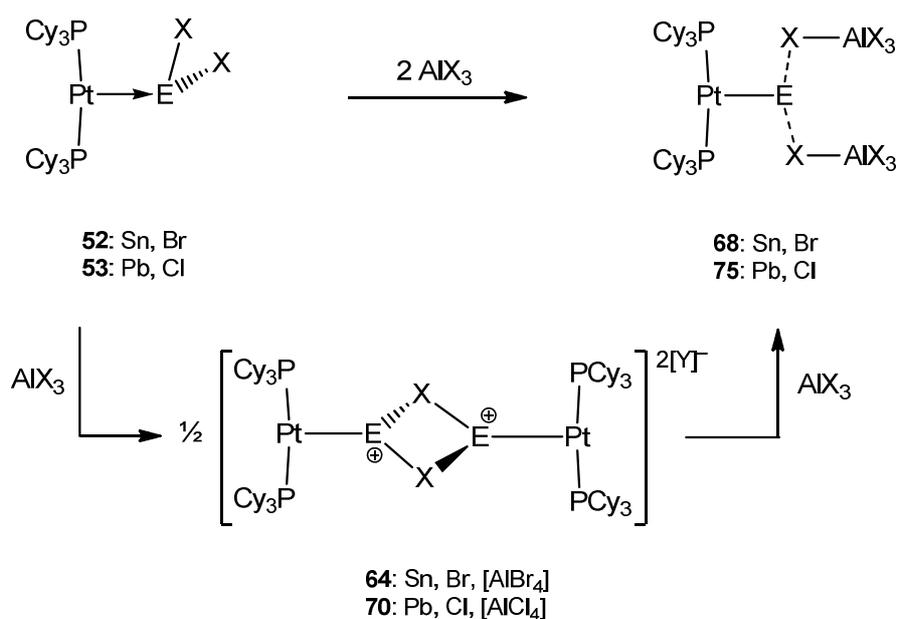
Es konnten erfolgreich Addukte zwischen homoleptischen Platin(0) und heteroleptischen Platin(0)komplexen mit divalenten Gruppe 14 Chloriden (GeCl_2 , SnCl_2 und PbCl_2) dargestellt werden (Schema 50). Die Charakterisierung der Verbindungen $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}-\text{ECl}_2]$ (**46–48**) und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{EX}_2]$ (**50–53**) erfolgte über multinukleare NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie. Für die Stannylen- und Plumbylenaddukte konnten ebenfalls Diplatinaddukte $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu_2-\text{EX}_2)$ (**54–57**) dargestellt werden. Untersuchungen der Monoplatinkomplexe mittels Röntgendiffraktometrie ergaben einen erheblichen Grad der Pyramidalisierung um die Gruppe 14 Zentren. Das Germilyenaddukt ist dabei der am höchsten pyramidalisierte $\text{Pt}=\text{EX}_2$ Komplex, der bisher strukturell untersucht wurde.



Schema 50. Darstellung der neutralen Germilyen, Stannylen und Plumbylen Platin(0)-Addukte

Die Koordination der Pt(0)Einheiten in den Diplatinkomplexen wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie bei variablen Temperaturen sowie DFT Rechnungen untersucht. Während im Diplatin-Stannylenkomplex **55** beide Pt–Sn-Bindungen stabil sind, verliert der Diplatin-Plumbylenkomplex **57** reversibel ein Pt(0)-Fragment bei hohen Temperaturen (RT). Die quantenchemischen DFT-Analysen des Plumbylens **53** ergaben, dass die berechnete σ -Hinbindung in der Richtung Pt→Pb deutlich stärker ausgeprägt ist und die σ -Rückbindung in der Richtung Pt←Pb kaum Bindungsanteile ausmacht. Somit entspricht der Bindungscharakter in Verbindung **53**, wenn überhaupt, nur partiell dem einer Doppelbindung. Die vorherrschende Wechselwirkung ist die Pt→Pb σ -Donation. Transferexperimente bewiesen die erhöhte Lewis-Basizität im heteroleptischen Platin(0)fragment, außerdem konnte erfolgreich in einem Addukt der Ligand (PCy₃ vs. IMes) ausgetauscht werden, was die Stabilität der Pt–E-Bindung beweist (Schema 50).

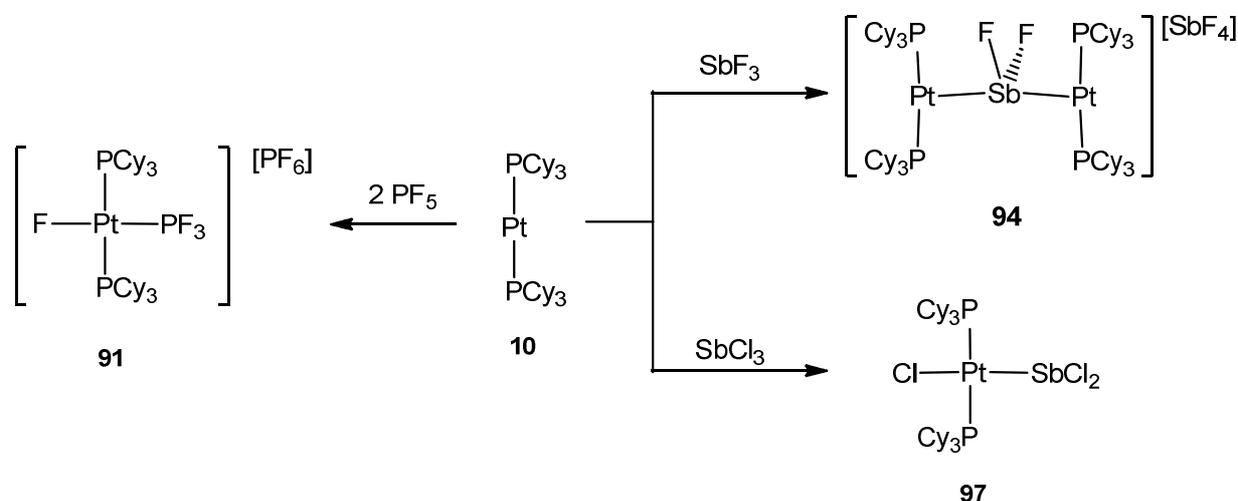
Der synthetische Zugang zu niedrig koordinierten Sn- und Pb- Mono- und Dikationen wird allgemein durch die schlechte Löslichkeit und die hohe elektrophile Natur dieser Teilchen eingeschränkt. Durch die Reaktion der Germyle, Stannylen und Plumbylen Monoplatinaddukte (**50–53**) mit Aluminiumtrihalogeniden gelang es jedoch, solche niedrig koordinierten Monokationen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{EX}]_2[\text{AlX}_4]_2$ (**64a** = Sn, Br; **70a** = Pb, Cl) in der Koordinationssphäre von Platin(0) darzustellen. Durch Abstraktion eines weiteren Halogenides mittels AlX_3 konnten sogar bisher unbekannte niedervalente Komplexe $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{E}][\text{AlX}_4]_2$ (**68** = Sn, Br; **75** = Pb, Cl) mit einem dikationischen Zinn- beziehungsweise Bleizentrum in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalle isoliert werden (Schema 51).



Schema 51. Darstellung der mono- und dikationischen Pt(0) Stannylene und Plumbylene

Eine Energiedekompositionsanalyse (engl. Abk.: EDA-NOCV = *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*) wurde an den mono- und dikationischen Bleikomplexen durchgeführt um die Natur der Pt–Pb- und der Pb–Cl-Bindungen zu analysieren. Die Resultate zeigen, dass im Gegensatz zum neutralen Vorgänger keine dative Bindung, sondern eine Elektronenpaarbindung zwischen dem Pt- und dem Pb-Atom vorherrscht. Die ionischen (elektrostatischen) Wechselwirkungen sind stets stärker als die kovalenten (orbitalen) Wechselwirkungen. Die Rechnungen zeigen, dass die Dispersionswechselwirkungen einen erheblichen Anteil zur thermodynamischen Stabilität beitragen. Die Reaktivität gegenüber Halogenidaustausch oder Basenanlagerung der kationischen Komplexe wurde ebenfalls untersucht. Weiterhin gelang es einen anionischen Platin(0)-Zinnkomplex (**78**) darzustellen.

Da durch die Stellung im Periodensystem kein vakantes *p*-Orbital vorhanden ist, reagieren Elementverbindungen der Gruppe 15 normalerweise nicht als Lewis-Säuren. Eine Reaktivitätsuntersuchung von hypervalenten Lewis-Säuren aus der späten Hauptgruppe mit elektronenreichen späten Übergangsmetallverbindungen stand daher noch aus. Es gelang eine Lewis-Säuren-unterstützte Transformation von Platin(0) und Phosphor(V)fluorid in eine Pt(II)/P(III)-Verbindung der Form *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{F})(\text{PF}_3)][\text{PF}_6]$ (**91**) (Schema 52). Die Bildung einer stabilen Pt–PF₃ Einheit mit starken σ -/ π -Bindungen liefert die Triebkraft der Reaktion.

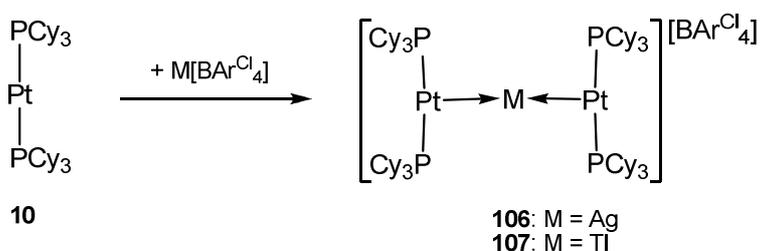


Schema 52. Reaktivität von Gruppe 15 Elementverbindungen mit Pt(0).

Die Reaktivitätsstudien von Antimon(III)halogeniden mit Platin(0)-Komplex ergaben sowohl die Bildung eines zweifach Pt(0)-basenstabilisierten Stiboniumkations, als auch das Produkt der oxidativen Addition. Beide Reaktionen wurden per multinuklearer NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie bestätigt. Die Bildung des Diplatin-Stiboniumkations $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SbF}_2)]^+$ (**94**) ist das erste Beispiel für ein MOLP mit einer antimonzentrierten

Lewis-Acidität, wohingegen die Bildung des oxidativen Dihalostibanylkomplexes *trans*-[PtCl(SbCl₂)(PCy₃)₂] (**97**) das erste Beispiel einer oxidativen Addition einer Sb–X-Bindung an ein Übergangmetallzentrum ist (Schema 52).

Die Isolierung kationischer Platinkomplexe führte uns zur Untersuchung der direkten Darstellung Metall-zentrierter Lewis-Paare zwischen „nackten“ Metallkationen und späten Übergangsmetallkomplexen. Die Reaktion von Platin(0) mit Salzen der Form M[BAr^{Cl}₄] (M = Ag, Tl; Ar^{Cl} = 3,5-C₆H₃Cl₂) resultierte in den nicht-unterstützten, Metallkationen-verbrückten, Diplatinkomplexen [{"(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-M)] [BAr^{Cl}₄] (**106**) und [{"(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Tl)] [BAr^{Cl}₄] (**107**) (Schema 53). Die Eigenschaften wurden per multinuklearer NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung untersucht. Beide Verbindungen sind seltene Beispiele für diskrete trimetallische Komplexe, die nur durch dative Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden.

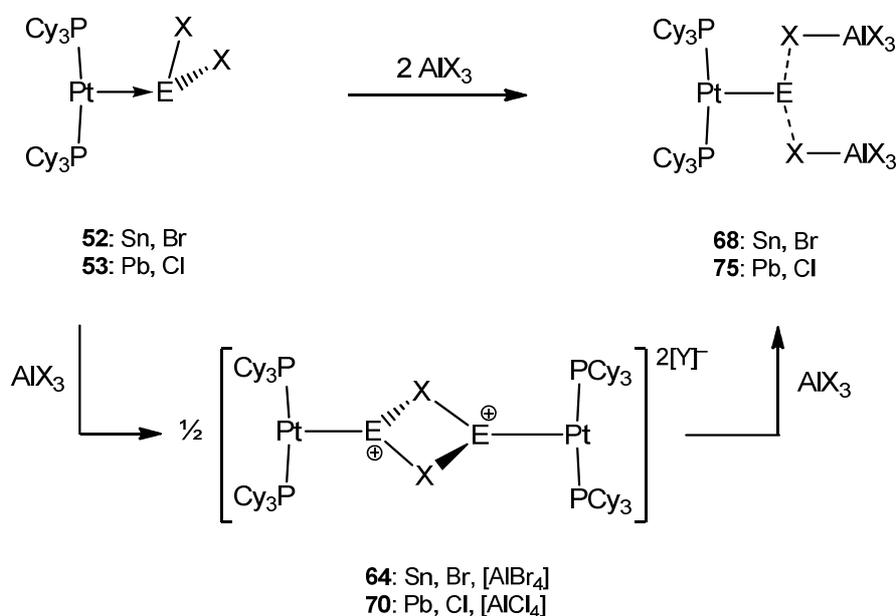


Schema 53. Darstellung der kationischen trimetallischen Komplexe

The addition of a second platinum moiety was studied by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy and UV-Vis spectroscopy at variable temperatures as well as DFT calculations. The Pt-Sn bond of the bisplatinum stannylene complex **55** is robust. Nevertheless, the bisplatinum plumblyene compound complex **57** loses reversibly one Pt fragment at high temperature (RT).

DFT calculations of the plumblyene compound **53** showed, that the calculated Pt→Pb σ -bond is much stronger than the calculated Pt←Pb σ -back-bond. Thus the character of the Pt-Pb bonding in the compound **53** corresponds if at all, only partially with that of a double bond. The predominant binding interaction is the Pt→Pb σ -donation. Transfer experiments revealed the higher Lewis-basicity of the heteroleptic platinum(0) vs that of the homoleptic platinum(0) fragments. The stability of the Pt-E bond was confirmed by the ligand exchange PCy₃ vs IMes on the adduct compounds.

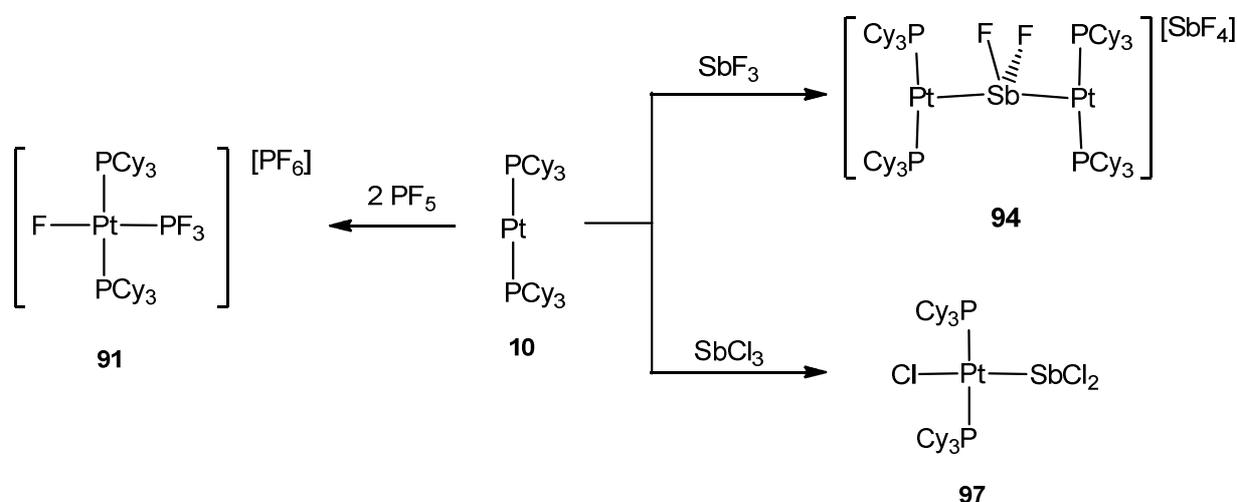
Synthetic access to low-coordinate Pb mono- and dications is in general impeded due to their poor solubility and highly electrophilic nature. However, the electrophilicity of these cations can be tamed by attaching them to electron-rich transition metals. Monostannylene and -plumblyene complexes were treated with AlX₃ to afford the cationic platinum complexes [(Cy₃P)₂Pt-EX]₂[AlX₄]₂ (**64a** = Sn, Br; **70a** = Pb, Cl). The abstraction of another halide with AlX₃ led to the isolation of the unprecedented low-valent compounds [(Cy₃P)₂Pt-E][AlX₄]₂ (**68** = Sn, Br; **75** = Pb, Cl) containing a dicationic tin or lead centre.



Scheme 2. Formation of the mono- and dicationic stannylenes and plumblyenes.

An energy decomposition analysis (EDA–NOCV) was performed on the mono- and dicationic compounds to investigate the nature of Pt–Pb and Pb–Cl bonding. The results show that the Pt–Pb bonds are electron-sharing in nature, whereas that of the neutral precursor is a dative bond. The breakdown of attractive interactions reveals that the ionic interactions in the analyzed Pt–Pb and Pb–Cl bonds are always stronger than the covalent ones. The calculated dispersion energies show that dispersion interactions play a key role in the thermodynamic stability. Further reactivity studies of the cationic compounds were done using main group bases or other halide exchange compounds (Scheme 2). The formation of an unknown anionic tin compound was successfully carried out.

Since no vacant *p*-orbital is available, through the position in the periodic table, group 15 compounds react normally not as Lewis-acids. Hence, the reactivity of hypervalent Lewis-acids from the late main group with electron-rich late transition metal complexes are still under investigation. The Lewis-acid supported transformation of bisphosphineplatinum(0) and phosphorus(V)fluoride into the mixed Pt(II)/P(III) compound *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(F)(PF₃)] [PF₆] (**91**) was successfully carried out (Scheme 3). The formation of a stable Pt–PF₃ unit with strong σ -/ π -bonds provides the driving force for the reaction.

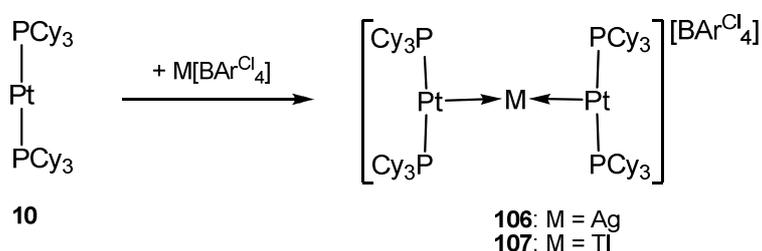


Scheme 3. Reactivity of group 15 compounds with Pt(0).

Extended studies towards the antimony trihalides with platinum(0), revealed the first example of unambiguous, unsupported MOLP chemistry of antimony-centered ligands, as well as the first evidence of an oxidative addition. Both reactions were studied by multinuclear NMR spectroscopy as well as X-ray diffraction analysis. The formation of the cationic stibonium complex $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SbF}_2)]^+$ (**94**), is the first example for an unsupported metal-only Lewis pair containing an antimony-centered Lewis acid. In contrast, the dihalostibanyl complex *trans*-

[PtCl(SbCl₂)(PCy₃)₂] (**97**), is the first example of an oxidative addition of an antimony-halide bond to a transition metal (Scheme 3).

The isolation of cationic platinum compounds led us to investigate the direct synthesis of “naked” cationic MOLP’s. Stirring Lewis-basic transition metal complexes with the salts M[BAr^{Cl}₄] (M = Ag, Tl; Ar^{Cl} = 3,5-C₆H₃Cl₂) afforded the unsupported metal-cation-bridged complexes [{"(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄] (**106**) and [{"(Cy₃P)₂Pt}₂(μ-Tl)][BAr^{Cl}₄] (**107**). Their properties were investigated by multinuclear NMR spectroscopy, as well as X-ray diffraction analysis (Scheme 4). The complexes prepared herein are very rare examples of discrete, trimetallic complexes held together by unambiguous and unsupported metal-metal dative bonds.



Scheme 4. Formation of cationic trimetallic compounds.

VI EXPERIMENTALTEIL

1. Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen, unter inerten Bedingungen (Argon 5.0) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde die Standard Schlenk-Technik, beziehungsweise Glovebox-Technik angewandt. Lösungsmittel wurden durch Destillation von den entsprechenden Trocknungsmitteln (Natrium, Kalium, beziehungsweise Na/K Legierung) absolutiert und unter Argon über Molsieben (4 Å, beziehungsweise 3 Å für Aceton) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , D_8 -Toluol, CD_2Cl_2 , D_8 -THF) wurden durch Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und über Molsieben zur Trocknung gelagert.

1.2 Analytik

Die Messung der NMR Spektren wurde auf folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker AMX 400 (1H : 400.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, $^{19}F\{^1H\}$: 376.5 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz, ^{119}Sn : 149.2 MHz, $^{195}Pt\{^1H\}$: 86.0 MHz) und Bruker Avance 500 (1H : 500.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, ^{27}Al : 130.3 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 202.5 MHz, $^{195}Pt\{^1H\}$: 107.5 MHz). Die Proben temperatur lag bei Raumtemperatur, also zwischen 294 und 297 K.

Die Messungen wurden gegen einen externen Standard durchgeführt. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf $SiMe_4$ (1H , ^{13}C), $[BF_3 \cdot OEt_2]$ (^{11}B), Cl_3CF (^{19}F), $Al(NO_3)_3$ in D_2O (^{27}Al), 85% H_3PO_4 (^{31}P), $SnMe_4$ (^{119}Sn), $Na_2[PtCl_6]$ in D_2O (^{195}Pt). Alle ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{119}Sn und ^{195}Pt NMR-Spektren sind Protonen-Breitband entkoppelt.

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem vario MICRO cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Verbindungen deren Halogengehalt mehr als 25% beziehungsweise alle Fluor-haltigen Verbindungen wurden mit einem EuroEA3000 Elementaranalysator der Firma EuroVector durchgeführt.

Die UV/Vis Spektren wurden an einem JASCO V-660 UV/Vis Spektrometer aufgenommen. Dazu wurde eine Lösung der jeweiligen Verbindung ($c = \sim 10^{-4}$ mol/l) in Toluol in einer Standard UV/Vis Küvette mit Schraubkappe eingebracht. Die Küvette wurde nun auf -70 °C gekühlt. Vor der Messung wurde die Küvette mit kaltem Ethanol überzogen um der Kondensation von Wasser auf der Küvettenoberfläche während der Messung vorzubeugen.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**),^[315] IMes,^[323] $[\{\text{MesNacNacMg}\}_2]$,^[324] Na[BArCl₄],^[325] Cs[SnCl₃],^[326] GeCl₂·dioxan,^[327]

Folgende Substanzen wurden käuflich erworben und durch Destillation/Sublimation oder Trocknung im Hochvakuum gereinigt:

Aluminium(III)bromid, Aluminium(III)chlorid, Antimon(III)chlorid, Antimon(III)fluorid, Benzaldehyd, Blei(II)bromid, Blei(II)chlorid, Diphenylacetylen, Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Antimon(III)fluorid, Antimon(III)chlorid, Natriumbromid, Natriumchlorid, Natriumhydrid, Natriumiodid, Schwefel, Tetra-*n*-butylammoniumbromid, *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin, Zinn(II)bromid, Zinn(II)chlorid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(II)fluorid, 4-(Dimethylamino)-pyridin, 4-Picolin,

Folgende Substanzen wurden käuflich erworben und wie erhalten verwendet:

Acetylen, Paraformaldehyd, Diphenyldisulfid, Di-*n*-Butylmagnesium, *tert*-Butylisonitril, Distickstoffoxid, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Pentafluorphosphan,

Folgende Substanzen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

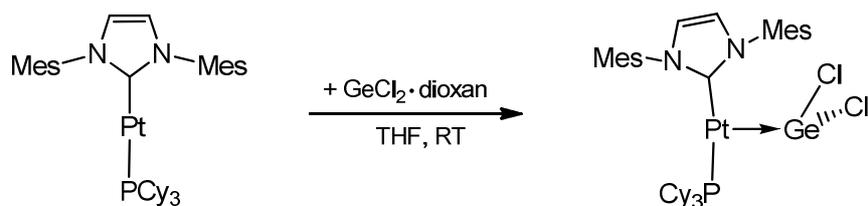
AuCl·(SMe₂) (*T. Kramer*), Ag[Al{OC(CF₃)₃}]₄, [Cp₂Co] u. [Cp*₂Co] (*C. Hörl*), CuCl·(SMe₂) (*T. Kramer*), [Cu(C₆F₅)₄] (*B. Pfaffinger*), K[BHEt₃] (*K. Dück*), Li[Al{OC(CF₃)₃}]₄ (*P. Brenner*), Li[AlH₄], Li[BH₄], Methyllithium (*N. Arnold*), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, Na[B₁₂Cl₁₂] (*P. Brenner*), Phenyllithium (*S. Bertsch*), Ti{N(Ph)(*t*Bu)}₃ (*J. Wahler*).

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ (**12**),^[33] *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]$ (**109**)^[316] und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Au}(\text{PCy}_3)\}]$ [BArCl₄] (**110**)^[316] (*J. Bauer*)

2. Experimentelle Arbeiten und spektroskopische Daten

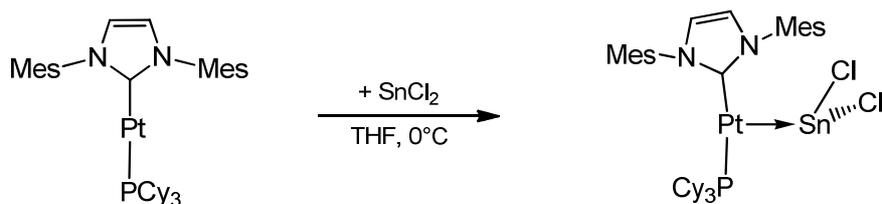
2.1 Synthese von „heteroleptischen“ Gruppe 14 Komplexen

2.1.1 Darstellung von [(IMes)(Cy₃P)Pt-GeCl₂] (46)



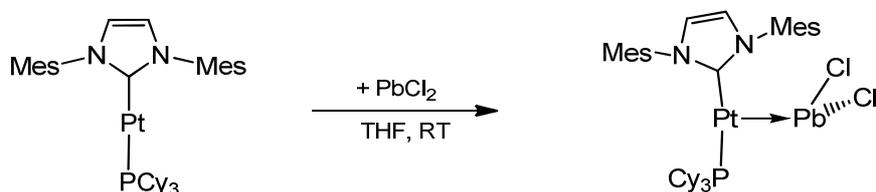
In einem Schlenkrohr wurde GeCl₂-dioxane (29.7 mg, 128 μmol) zu einer Lösung von [(IMes)(Cy₃P)Pt] (**49**) (100.0 mg, 128 μmol) in THF (4.0 mL) gegeben, wobei sich die Lösung dunkelgelb verfärbte. Die Reaktionslösung wurde für circa 20h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der entstandene grüne Feststoff wurde mit kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **46** rein zu erhalten (100 mg, 108 μmol, 83%). Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden aus THF bei RT nach einem Zeitraum von 24h erhalten. **¹H-NMR** (500.1 MHz, d₈-THF): δ = 7.4 (s, 2H, NCHCHN), 7.0 (s, 4H, Ar), 2.3 (s, 18H, CH₃), 2.1–0.8 (m, 33H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, d₈-THF): δ = 193.0 (d, ²J_{C-P} = 107 Hz, NCN), 139.2 (s, *ipso*-C_{ar}, Mes), 137.0 (s, *p*-C_{ar}, Mes), 136.4 (s, *o*-C_{ar}, Mes), 129.8 (s, *m*-C_{ar}, Mes), 123.2 (d, NCHCHN, ⁴J_{C-P} = 4 Hz), 36.5 (vt, N=|¹J_{C-P}+³J_{C-P}|=24 Hz, *ipso*-CH, Cy), 31.9 (s, *o*-CH₂, Cy), 28.2 (vt, N=|²J_{C-P}+⁴J_{C-P}|=11 Hz, *m*-CH₂, Cy), 27.0 (d, ⁴J_{C-P} = 1 Hz, *p*-CH₂, Cy), 20.9 (s, *p*-CH₃, Mes), 19.3 (s, *o*-CH₃, Mes) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, d₈-THF): δ = 45.7 (¹J_{P-Pt} = 3445 Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (107.5 MHz, d₈-THF): δ = -4944 (d, ¹J_{Pt-P} = 3445 Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₃₉H₅₇Cl₂GeN₂PPt: C 50.72, H 6.22, N 3.03; erhalten: C 50.31, H 6.30, N 2.80.

2.1.2 Darstellung von [(IMes)(Cy₃P)Pt-SnCl₂] (47)



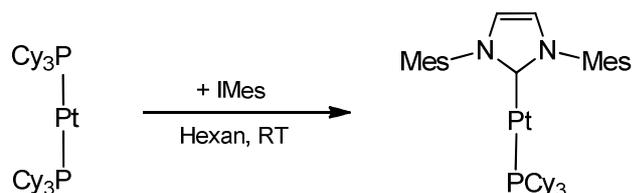
Zu einer Lösung von [(IMes)(Cy₃P)Pt] (**49**) (100 mg, 128 μmol) in THF (4.0 mL) bei 0 °C, wurde SnCl₂ (24.3 mg, 128 μmol) gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung nach rot änderte. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **47** sauber zu erhalten (101 mg, 108 μmol, 88%). Einkristalle geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten, nach lösen in THF und folgender Kristallisation nach 24 h erhalten werden. **¹H-NMR** (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.8 (s, 4H, Ar), 6.2 (s, 2H, NCHCHN), 2.3 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.1 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.9–0.8 (m, 33H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 192.5 (d, ²J_{C-P} = 107 Hz, NCN), 139.2 (s, *ipso*-C_{ar}, Mes), 136.4 (s, *p*-C_{ar}, Mes), 135.9 (s, *o*-C_{ar}, Mes), 129.7 (s, *m*-CH, Mes), 121.8 (d, ⁴J_{C-P} = 3 Hz, NCHCHN), 36.4 (vt, N=|¹J_{C-P}+³J_{C-P}|=23 Hz, C¹, Cy), 32.0 (s, C²+C⁶, Cy), 27.9 (vt, N=|²J_{C-P}+⁴J_{C-P}|=11 Hz, C³+C⁵, Cy), 26.8 (d, ⁴J_{C-P} = 1 Hz, C⁴, Cy), 21.0 (s, *p*-CH₃, Mes), 19.3 (s, *o*-CH₃, Mes) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, d₈-THF): δ = 45.1 ppm (¹J_{P-Pt} = 3318 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (107.5 MHz, d₈-THF): δ = -4882 (dd, ¹J_{Pt-P} = 3318 Hz, ¹J_{PtSn} = 3869 Hz) ppm. **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (186.5 MHz, d₈-THF): δ = -490 (¹J_{Sn-Pt} = 3869 Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₃₉H₅₇Cl₂N₂PPtSn: C 48.31, H 5.93, N 2.89; erhalten: C 48.96, H 6.39, N 2.88.

2.1.3 Darstellung von [(IMes)(Cy₃P)Pt-PbCl₂] (**48**)



In ein Schlenk-Rohr wurden (100.0 mg, 130 μmol) [(IMes)(Cy₃P)Pt] (**49**) und (5.3 mg, 130 μmol) PbCl₂ vorgelegt und in 4.0 ml THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der orangefarbene Feststoff wurde dreimal mit 3.0 ml kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um **48** zu erhalten (144 mg, 108 μmol, 83%). Einkristalle geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, wurden aus Lösung in THF nach 24 h bei RT erhalten. **¹H-NMR** (400.1 MHz, d₈-THF): δ = 7.4 (s, 2H, NCHCHN), 7.1 (s, 4H, H_{ar}), 2.4 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.3 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.8–1.2 (m, 33H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, d₈-THF): δ = 139.9 (s, *ipso*-C, Mes), 136.9 (s, *p*-C, Mes), 136.6 (s, *o*-C, Mes), 130.0 (s, *m*-CH, Mes), 123.3 (d, NCHCHN, ⁴J_{C-P} = 3 Hz), 36.4 (vt, N=|¹J_{C-P}+³J_{C-P}|=23 Hz, C¹, Cy), 32.7 (s, C²+C⁶, Cy), 28.1 (vt, N=|²J_{C-P}+⁴J_{C-P}|=11 Hz, C³+C⁵, Cy), 27.1 (s, C⁴, Cy), 20.9 (s, *p*-CH₃, Mes), 19.1 (s, *o*-CH₃, Mes) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (161.9 MHz, d₈-THF): δ = 40.0 (¹J_{P-Pt} = 3290 Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (86.0 MHz, d₈-THF): δ = -3482 (d) (¹J_{Pt-P} = 3303 Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₃₉H₅₇Cl₂N₂PPbPt: C 44.27, H 5.43, N 2.65; gefunden: C 44.31, H 5.52, N 2.47.

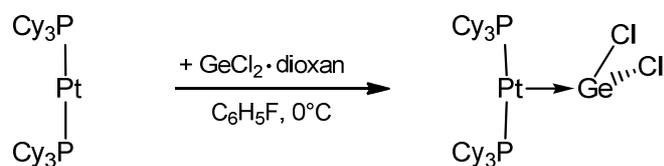
2.1.4 Darstellung von [(IMes)(Cy₃P)Pt] (**49**)



[(Cy₃P)₂Pt] (**10**) (200 mg, 0.265 mmol) und IMes (81.0 mg, 0.265 mmol) wurden bei RT für 18h in Hexan (4.0 mL) gerührt, wobei sich die farblose Lösung gelb färbte. Die Lösung wurde für 6 h bei -30 °C aufbewahrt und die entstandenen gelben Kristalle von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Hexan gewaschen (150 mg, 0.191 mmol, 92%). **¹H-NMR** (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.85 (s, 4H, Ar), 6.22 (s, 2H, NCHCHN), 2.37 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.20 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.98 (br d, ³J_{H-H} = 13 Hz, 6H, Cy), 1.79–1.71 (br, 6H, Cy), 1.66–1.58 (br m, 6H, Cy), 1.48–1.38 (br m, 6H, Cy), 1.21–1.12 (br m, 9H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 201.7 (d, ²J_{C-P} = 107 Hz, NCN), 138.3 (s, *ipso*-C_{ar}, Mes), 137.3 (s, *p*-C_{ar}, Mes), 135.7 (s, *o*-C_{ar}, Mes), 128.8 (s, *m*-C_{ar}, Mes), 119.1 (d, NCHCHN, ⁴J_{C-P} = 4 Hz), 35.7 (vt, N=|¹J_{C-P}+³J_{C-P}|=26 Hz, C¹, Cy), 31.8 (d, ⁴J_{C-P} = 3 Hz, C³+C⁵, Cy), 27.9 (vt, N=|²J_{C-P}+⁴J_{C-P}|=12 Hz, C²+C⁶, Cy), 27.2 (d, ⁵J_{C-P} = 1 Hz, C⁴, Cy), 21.3 (s, *p*-CH₃, Mes), 18.9 (s, *o*-CH₃, Mes) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 57.9 (¹J_{P-Pt} = 3848 Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (86.0 MHz, C₆D₆): δ = -6250 (d, ¹J_{PtP} = 3849 Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₃₉H₅₇N₂PPt: C 60.06, H 7.37, N 3.59; gefunden: C 60.28, H 7.27, N 3.67.

2.2 Synthese von Gruppe 14 Monoaddukten

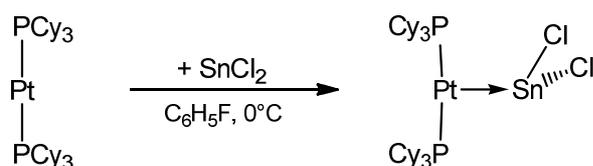
2.2.1 Darstellung von [(Cy₃P)₂Pt-GeCl₂] (**50**)



GeCl₂·dioxan (30.0 mg, 130 μmol) und [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) (100 mg, 132 μmol) wurden bei -40 °C vorgelegt und über 1 h in Fluorbenzol (3.0 mL) langsam aufgetaut, wobei sich die farblose Lösung gelbgrün färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der gelbe Feststoff mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **50** zu isolieren (100 mg, 111 μmol, 84%). Geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse wurden mittels Diffusionskristallisation aus Toluol / Hexan bei -30 °C erhalten. **¹H-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.40–2.30 (m, 6H, Cy), 2.20–1.15 (m, 60H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 35.3 (vt,

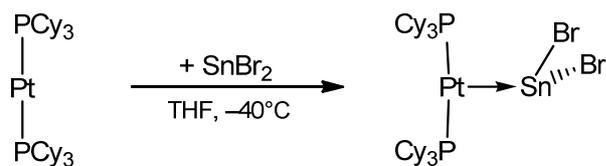
$N=|^1J_{C-P}+^3J_{C-P}|=26$ Hz, C¹, Cy), 30.1 (s, C³+C⁵, Cy), 26.5 (vt, $N=|^2J_{C-P}+^4J_{C-P}|=12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 25.3 (s, C⁴, Cy) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 51.1$ ($^1J_{P-Pt} = 3648$ Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (107.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -5037$ ($^1J_{Pt-P} = 3648$ Hz) ppm. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda(\epsilon) = 415$ nm (5376 L/mol·cm), 372 nm (3348 L/mol·cm), 309 nm (7650 L/mol·cm). **Elementaranalyse (%)** berechnet für C₃₆H₆₆GeCl₂P₂Pt·0.5(C₆H₆): C 49.75, H 7.71; gefunden: C 49.79, H 7.63.

2.2.2 Darstellung von [(Cy₃P)₂Pt-SnCl₂] (51)



Zu einer Lösung von [(Cy₃P)₂Pt] (**10**) (100 mg, 132 μ mol) in Fluorbenzol (3.0 mL) wurde bei -40 °C SnCl₂ (25.1 mg, 132 μ mol) zugegeben und über 1 h langsam aufgetaut, wobei sich die farblose Lösung dunkelviolett färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der rote Feststoff mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **51** rein zu isolieren (101 mg, 107 μ mol, 81%). Rote Einkristalle geeignet für die Strukturanalyse wurden nach 24 h aus Toluol bei -30 °C erhalten. **¹H-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.27$ (br, 6H, Cy), 2.04 (br d, $^3J_{H-H} = 10$ Hz, 12H, Cy), 1.66 (br d, $^3J_{H-H} = 15$ Hz, 12H, Cy), 1.59–1.48 (br m, 18H, Cy), 1.24–1.11 (br m, 18H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 37.1$ (vt, $N=|^1J_{C-P}+^3J_{C-P}|=26$ Hz, C¹, Cy), 31.7 (s, C³+C⁵, Cy), 27.9 (vt, $N=|^2J_{C-P}+^4J_{C-P}|=11$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.7 ppm (s, C⁴, Cy) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 51.2$ ($^1J_{P-Pt} = 3506$ Hz, $^2J_{P-Sn}=110$ Hz) ppm. **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (149.2 MHz, C₆D₆): $\delta = -479$ (t, $^2J_{Sn-P} = 110$ Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (107.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -5065$ ($^1J_{Pt-P} = 3520$ Hz) ppm. **UV/Vis** (Toluol): $\lambda(\epsilon) = 410$ nm (5831 L/mol·cm), 382 nm (4533 L/mol·cm), 316 nm (5691 L/mol·cm). **Elementaranalyse (%)** berechnet für C₃₆H₆₆SnCl₂P₂Pt: C 45.73, H 7.04; gefunden: C 45.37, H 6.75.

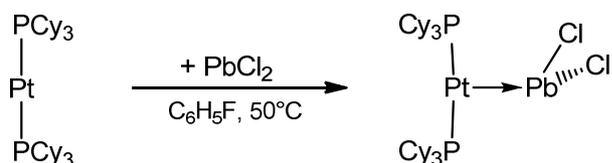
2.2.3 Darstellung von [(Cy₃P)Pt-SnBr₂] (52)



In einem Schlenkrohr wurden [(Cy₃P)₂Pt] **10** (200 mg, 260 μ mol, 1 Äq.) und SnBr₂ (74 mg 260 μ mol, 1. Äq.) vorgelegt und bei -40 °C THF zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im

Hochvakuum entfernt und der purpurne Feststoff mehrere Male mit Pentan bei RT gewaschen um **52** sauber zu isolieren (248 mg, 240 μ mol, 91%). Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung in THF bei -40 °C erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.36–2.26 (br m, 6H, Cy), 2.08 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.84 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.72 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 10$ Hz, 12H, Cy), 1.66–1.55 (br m, 12H, Cy), 1.37–1.25 (br m, 18H, Cy) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 36.8 (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C¹, Cy), 31.6 (s, C³+C⁵, Cy), 28.0 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.7 (s, C⁴, Cy) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 49.7 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3421$ Hz) ppm. **$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (86.0 MHz, CDCl_2): δ = -4903 (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3421$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{P}_2\text{PtSn}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C 43.42, H 6.74; gefunden: C 43.55, H 6.53.

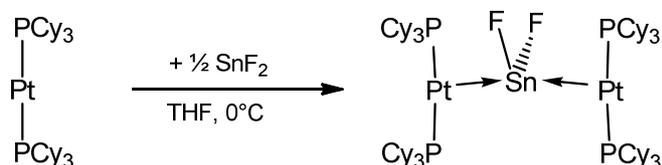
2.2.4 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-PbCl}_2]$ (**53**)



Im Schlenkrohr wurden PbCl_2 (36.7 mg, 0.13 mmol) und $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ (**10**) (100 mg, 0.13 mmol) in Fluorobenzol (1.0 mL) bei 50 °C für 24 h gerührt. Weißes PbCl_2 wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orange Feststoff wurde mit Hexan gewaschen um das Produkt **53** rein zu erhalten (95.7 mg, 0.09 mmol, 70%). Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei RT mittels Diffusionskristallisation aus Toluol / Hexan erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.40 (br m, 6H, Cy), 2.15 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12 H, Cy), 1.79 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12 H, Cy), 1.71–1.57 (br m, 18H, Cy), 1.42–1.16 (br m, 18H, Cy) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 36.9 (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C1, Cy), 32.1 (s, C3 and C5, Cy), 27.9 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C2 and C6, Cy), 26.7 (s, C4, Cy) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.5 MHz, C_6D_6): δ = 48.6 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3450$ Hz) ppm. **$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (107.7 MHz, C_6D_6): δ = -4025 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3450$ Hz) ppm. **UV/Vis** (Toluol): $\lambda(\epsilon) = 380$ nm (3497 L/mol·cm), 315 nm (4733 L/mol·cm), 295 nm (4010 L/mol·cm). **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{PbCl}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C 41.82, H 6.43; gefunden: C 41.95, H 6.43.

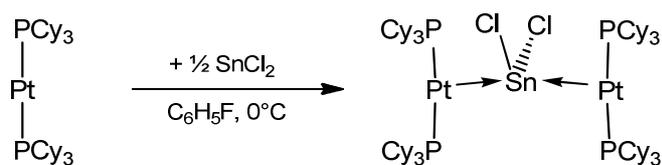
2.3 Synthese von Gruppe 14 Bisaddukten

2.3.1 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SnF}_2)$ (**54**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurden $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) (30 mg, 40 μmol) und SnF_2 (3.1 mg, 20 μmol) in 0.6 ml THF vorgelegt 30 min. im Ultraschallbad behandelt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt um **54** als einen pinken Feststoff zu erhalten (28 mg, 17 μmol , 84%). Für die Röntgenstruktur geeignete Einkristalle werden aus einer THF-Lösung von durch Abkühlen auf -40°C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.36\text{--}2.22$ (br m, 18H, Cy), 1.89 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 2.58–1.68 (br m, 24H, Cy), 1.49–1.33 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.5$ (br m, C^1 , Cy), 31.5 (s, C^3+C^5 , Cy), 28.2 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=11$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 27.2 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, C_6D_6) = -82.6 ($^1J_{\text{F-Sn}} = 3034$, 3175 Hz) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.6$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4357$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.0 MHz, CDCl_2): $\delta = -5342$ (d) ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4349$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{F}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Sn}$: C 51.83, H 7.97; gefunden: C 52.28, H 8.17.

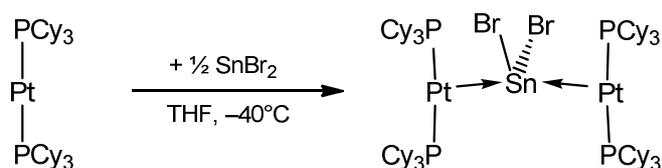
2.3.2 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SnCl}_2)$ (**55**)



SnCl_2 (4 mg, 0.020 mmol) wurde bei 0°C zu einer farblosen Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) (30 mg, 0.040 mmol) in Benzol gegeben (1.0 mL) und bei dieser Temperatur für 24 h gehalten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene purpurne Feststoff mit Hexan gewaschen (28 mg, 0.017 mmol, 83%). Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden bei RT mittels Diffusionskristallisation aus Toluol / Hexan erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.43$ (br, 6H, Cy), 2.31 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12 H, Cy), 1.90 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12 H, Cy), 1.86–1.70 (br m, 18H, Cy), 1.54–1.30 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.4$ (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C^1 , Cy), 31.4 (s, C^3+C^5 , Cy), 28.2 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 27.1 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz,

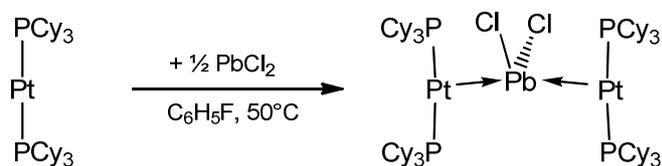
C_6D_6): $\delta = 52.8$ ($^1J_{P-Pt} = 4240$ Hz, $^2J_{P-Sn} = 410$ Hz) ppm. $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -473$ ppm. $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR (106.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -5259$ ($^1J_{Pt-P} = 4240$ Hz) ppm. UV/Vis: $\lambda(\epsilon) = 553$ nm (28754 L/mol·cm), 410 nm (7778 L/mol·cm), 395 nm (7597 L/mol·cm), 316 nm (21866 L/mol·cm). **Elementaranalyse** (%) berechnet für $C_{72}H_{132}Cl_2P_4Pt_2Sn$: C 50.82, H 7.82; gefunden: C 51.70, H 7.82.

2.2.3 Darstellung von $[(Cy_3P)_2Pt]_2(\mu-SnBr_2)$ (**56**)



In einem Schlenkrohr wurden $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**10**) (200 mg 264 μ mol) und $SnBr_2$ (37 mg, 132 μ mol, 1. Äq.) bei -40 °C vorgelegt und kaltes THF hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde nach einer halben Stunde im Hochvakuum entfernt und der entstandene purpurne Feststoff direkt isoliert (**56**: 223 mg, 124 μ mol, 94%). Geeignete Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus THF bei -40 °C erhalten. 1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.52$ – 2.36 (br m, 6H, Cy), 2.32 (br d, $^3J_{H-H} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.89 (br d, $^3J_{H-H} = 13$ Hz, 12H, Cy), 1.82 (br d, $^3J_{H-H} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78–1.68 (br m, 12H, Cy), 1.52–1.30 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 37.0$ (br m, C1, Cy), 31.6 (s, C^3+C^5 , Cy), 28.1 (vt, $N=|^2J_{C-P}+^4J_{C-P}|=11$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 27.1 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.6$ ($^1J_{P-Pt} = 4251$ Hz) ppm. $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR (86.0 MHz, $CDCl_2$): $\delta = -5239$ (d, $^1J_{Pt-P} = 4251$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $C_{72}H_{132}Br_2P_4Pt_2Sn$: C 48.30, H 7.43; gefunden: C 48.27, H 7.28.

2.2.4 Darstellung von $[(Cy_3P)_2Pt]_2(\mu-PbCl_2)$ (**57**)

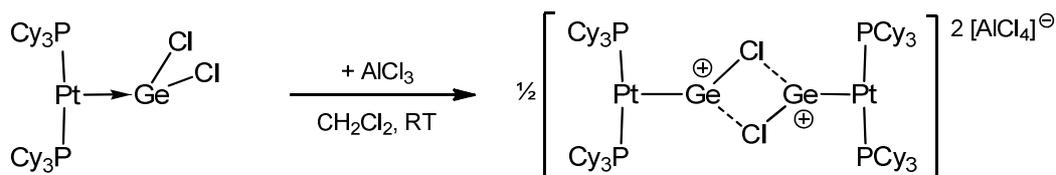


Im Schlenkrohr wurden $PbCl_2$ (0.018 g, 0.07 mmol) und $[(Cy_3P)Pt]$ (**10**) (0.100 g, 0.13 mmol) in Fluorbenzol (1.0 mL) bei 50 °C für 24 h gerührt. Weißes $PbCl_2$ wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde mit Hexan gewaschen um das Produkt **57** rein zu erhalten (82.8 mg, 0.05 mmol, 70%). Für die Strukturanalyse geeignete

Einkristalle wurden mittels Diffusionskristallisation aus Toluol / Hexan bei RT erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, d_8 -Tol, 233 K): $\delta = 2.23$ (br m, 6H, Cy), 2.19 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.81 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.75–1.61 (br m, 18H, Cy), 1.40–1.19 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, d_8 -Tol, 233 K): $\delta = 36.7$ (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C¹, Cy), 31.5 (s, C³+C⁵, Cy), 28.2 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 27.2 (s, C⁴, Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, d_8 -Tol, 233 K): $\delta = 50.4$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4032$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.7 MHz, d_8 -Tol, 233 K): $\delta = -5039$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4032$ Hz) ppm. UV/Vis (Toluol): $\lambda(\epsilon) = 497$ nm (11210 L/mol-cm), 387 nm (2003 L/mol-cm), 315 nm (27366 L/mol-cm). **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Pb}$: C 48.31, H 7.43; gefunden: C 48.43, H 7.31.

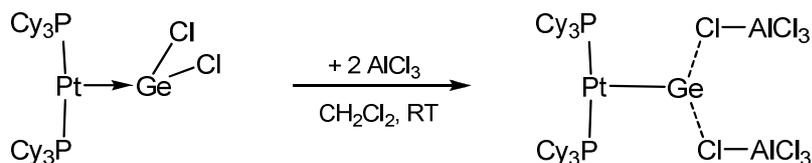
2.4 Synthese von kationischen Germaniumaddukten

2.4.1 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-GeCl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ (**61**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-GeCl}_2]$ (**50**) (20 mg, 20 μmol) in circa 0.6 ml DCM vorgelegt und bei 0 °C AlCl_3 (3.0 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung ins dunkelgelbe veränderte. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der dunkelgelbe Feststoff wurde anschließend mit Hexan gewaschen um **61** zu sauber isolieren (18 mg, 17 μmol , 78%). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.19$ –2.09 (br m, 6H, Cy), 2.02 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.93 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.80 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 10$ Hz, 12H, Cy), 1.57–1.45 (br m, 12H, Cy), 1.39–1.29 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 35.7$ (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C¹, Cy), 31.4 (s, C³+C⁵, Cy), 27.5 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.2 (s, C⁴, Cy) ppm. $^{27}\text{Al-NMR}$ (104.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 103.7$ (s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 51.9$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3039$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86.0 MHz, CDCl_2): $\delta = -3676$ (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3039$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlCl}_5\text{P}_2\text{GePt}$: C 41.87, H 6.44; gefunden: C 41.22, H 6.47.

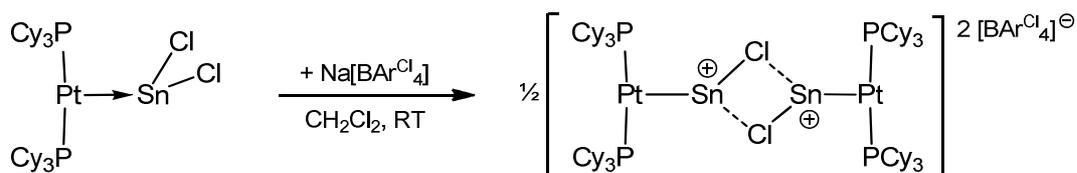
2.4.2 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{Ge}][\text{AlCl}_4]_2$ (**62**)



Zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{GeCl}_2]$ (**50**) (30 mg, 30 μmol) in circa 0.6 ml DCM wurde bei 0 °C AlCl_3 (9 mg, 60 μmol) gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung ins dunkelgelbe verändert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Anschließend wurde der dunkelgelbe Feststoff mit Hexan gewaschen und getrocknet, um **62** sauber zu erhalten (30 mg, 26 μmol , 77%). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.22–2.10 (br m, 6H, Cy), 2.02 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.93 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.80 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 10$ Hz, 12H, Cy), 1.58–1.45 (br m, 12H, Cy), 1.43–1.29 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 35.7 (vt, $N=|J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=27$ Hz, C^1 , Cy), 31.5 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.5 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.2 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{27}\text{Al-NMR}$ (104.2 MHz, CD_2Cl_2): δ = 103.8 (s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 53.0 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3007$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.0 MHz, CDCl_2): δ = -3641 (d) ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3007$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{P}_2\text{GePt}$: C 37.08, H 5.70; gefunden: C 36.64, H 5.62.

2.5 Synthese von kationischen Zinnaddukten

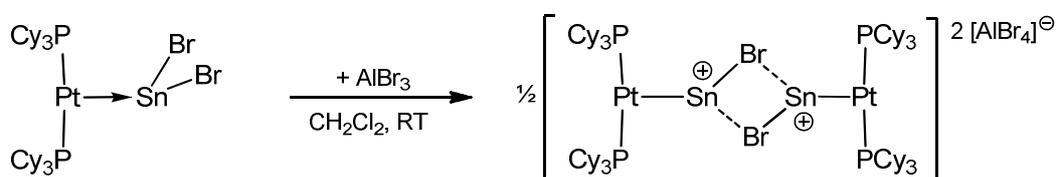
2.5.1 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnCl}]_2[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**63**)



$\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (26.1 mg, 42.3 μmol) wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SnCl}_2]$ (**51**) (40.0 mg, 42.3 μmol) in Dichlormethan (0.6 mL) bei RT gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange änderte und ein weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Nach waschen des orangenen Feststoffes mit Hexan und trocknen im Hochvakuum konnte **63** sauber isoliert werden (51.6 mg, 34.0 μmol , 81%). Aus einer Lösung in Toluol bei -30 °C konnten nach 24 h Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.05–7.02 (m, 8H, *o*-CH, Ar), 7.01–6.99 (m, 4H, *p*-CH, Ar), 2.20–2.11 (br m, 6H, Cy), 2.03 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.90 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), 1.57–1.47 (br m, 12H, Cy), 1.39–1.25 (br m, 18H,

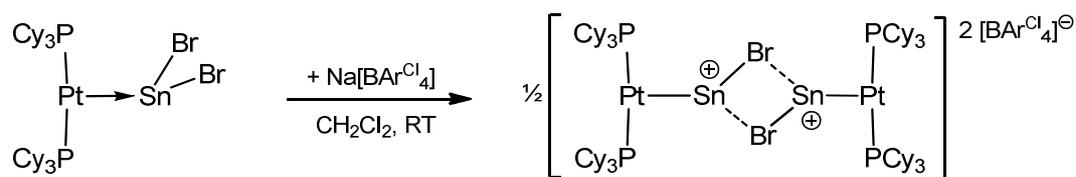
Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.8$ ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.1$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49$ Hz, *ipso*- C_{ar} , Ar), 133.6–133.4 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, *o*- C_{ar} , Ar), 133.3 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, *m*- C_{ar} , Ar), 123.4 (s, *p*- C_{ar} , Ar), 36.3 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 31.9 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.7 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.4 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 51.2$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3003$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ -NMR (106.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3665$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3003$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{BCl}_9\text{P}_2\text{SnPt}$: C 47.89, H 5.22; gefunden: C 48.26, H 5.16.

2.5.2 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnBr}_2][\text{AlBr}_4]_2$ (**64a**)

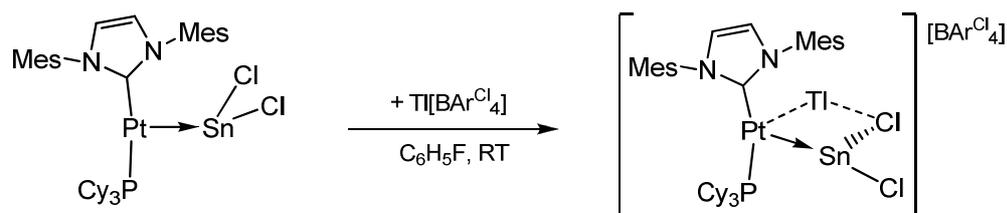


In einem J-Young-NMR-Rohr wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnBr}_2)]$ (**52**) (20 mg, 20 μmol) in circa 0.6 ml DCM bei 0 °C AlBr_3 (5.2 mg, 20 μmol) gegeben, wobei sich die hellgelbe Farbe der Lösung ins dunkelgelbe veränderte. Die Reaktionsmischung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne unter Vakuum entfernt, sodass **64a** als ein dunkelgelbes Pulver anfiel (**64a**: 21 mg, 16 μmol , 83%). Aus seiner Lösung in Dichlormethan konnten nach 3 h bei RT geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie gewonnen werden. ^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.24$ –2.14 (br m, 6H, Cy), 2.06 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.90 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.77 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 12H, Cy), 1.63–1.51 (br m, 12H, Cy), 1.42–1.28 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.5$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 28$ Hz, C^1 , Cy), 31.8 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.7 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 14$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.4 (s, C^4 , Cy) ppm. ^{27}Al -NMR (104.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 80.1$ (s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 49.9$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3130$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlBr}_5\text{P}_2\text{PtSn}$: C 33.23, H 5.11; gefunden: C 33.73, H 5.37.

Anstelle von $\text{Na}[\text{BARCl}_4]$ ist die analoge Reaktion mit folgenden Reagenzien ebenfalls möglich: $\text{Na}[\text{BARF}_4]$, $\text{Tl}[\text{BARCl}_4]$, $\text{K}[\text{BPf}_4]$. Keine Reaktion findet statt mit: $\text{Li}[\text{BARCl}_4]$, $\text{K}[\text{BARCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$, $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$.

2.5.3 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnBr}_2][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**64b**)


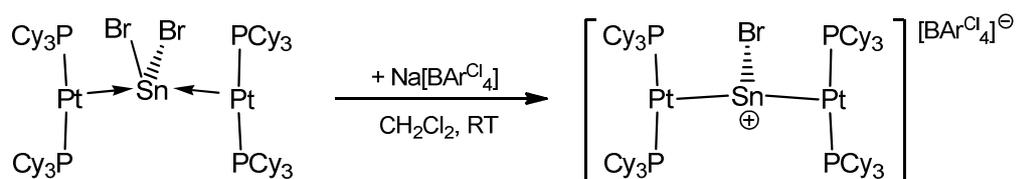
$\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (11.9 mg, 19.6 μmol) wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnBr}_2)]$ (**52**) (20.0 mg, 19.6 μmol) in Dichlormethan (0.6 mL) bei RT gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange änderte und ein weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Nach waschen des orangenen Feststoffes mit Hexan und trocknen im Hochvakuum konnte **64b** sauber isoliert werden (25.6 mg, 15.9 μmol , 81%). Aus einer Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach 3 h Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.05\text{--}7.02$ (m, 8H, *o*-CH, Ar), $7.01\text{--}6.99$ (m, 4H, *p*-CH, Ar), $2.19\text{--}2.09$ (br m, 6H, Cy), 2.04 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.92 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), $1.57\text{--}1.47$ (br m, 12H, Cy), $1.39\text{--}1.25$ (br m, 18H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.0$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.1$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49$ Hz, *ipso*- C_{ar} , Ar), 133.5 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, *o*- C_{ar} , Ar), 133.3 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, *m*- C_{ar} , Ar), 123.4 (s, *p*- C_{ar} , Ar), 36.3 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 31.9 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.7 (m, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.4 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 49.4$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3104$ Hz) ppm.

 2.5.4 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{IMes})\text{Pt}(\text{TI})(\text{SnCl}_2)][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**65**)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $\text{TI}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (16 mg, 0.026 mmol) zu einer Lösung von $[(\text{IMes})(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt-SnCl}_2]$ (**47**) (25 mg, 0.026 mmol) in THF (0.6 mL) bei RT gegeben, wobei sich die Lösung von gelb nach rot verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der orange Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **65** sauber zu erhalten (35 mg, 0.023 mmol, 88%). Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden aus einer Fluorbenzol Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach 24 h erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = 7.05\text{--}7.02$ (m, 8H, *o*-CH, Ar), $7.01\text{--}6.99$ (m, 4H, *p*-CH, Ar), $2.20\text{--}2.11$ (br m, 6H, Cy), 2.03 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.90 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), $1.57\text{--}1.47$ (br m, 12H, Cy), $1.39\text{--}1.25$ (br m, 18H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): $\delta = -7.8$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$

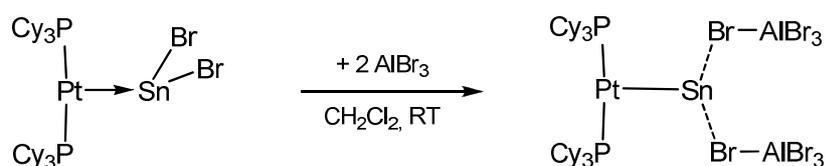
(125.8 MHz, d_8 -THF): δ = 194.9 (s, NCN), 165.1 (q, $^1J_{C-B}$ = 49 Hz, *ipso*- C_{ar} , Ar), 136.6 (s, *ipso*- C_{ar} , Mes), 135.7 (s, *p*- C_{ar} , Mes), 135.3 (s, *o*- C_{ar} , Mes), 134.0 (m, $^2J_{C-B}$ = 2 Hz, *o*- C_{ar} , Ar), 133.8 (q, $^3J_{C-B}$ = 4 Hz, *m*- C_{ar} , Ar), 130.6 (s, *m*- C_{ar} , Mes), 123.8 (d, $^4J_{C-P}$ = 7 Hz, NCHCHN), 123.7 (s, *p*- C_{ar} , Ar), 36.2 (vt, $N=|^1J_{C-P}+^3J_{C-P}|=26$ Hz, C^1 , Cy), 31.7 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.8 (vt, $N=|^2J_{C-P}+^4J_{C-P}|=11$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.6 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, d_8 -THF): δ = 42.5 ($^1J_{P-Pt}$ = 3088 Hz) ppm.

2.5.5 Darstellung von $[(Cy_3P)_2Pt]_2(\mu-SnBr)[BAR^{Cl}_4]$ (**67**)



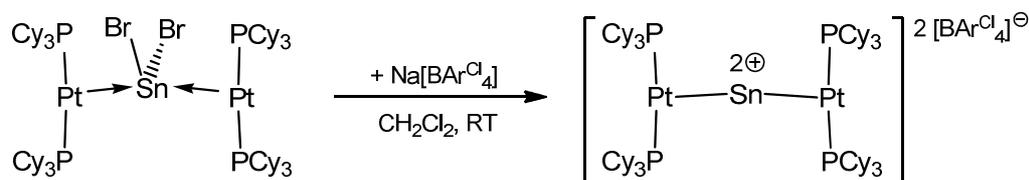
Im J.-Young-NMR-Rohr wurde $[NaBAR^{Cl}_4]$ (7 mg, 10 μ mol) zu einer Dichlormethan Lösung $[(Cy_3P)_2Pt]_2(\mu-SnBr_2)$ (**56**) (20 mg 10 μ mol) gegeben, wobei sich die dunkel violett Lösung etwas aufhellte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Nach Waschen und Trocknen des violetten Feststoffes wurde **67** in guten Ausbeuten isoliert (23 mg, 8 μ mol, 73%). 1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.06–7.03 (m, 8H, Ar^{Cl}), 7.01–7.00 (m, $^4J_{H-H}$ = 4Hz, 4H, Ar^{Cl}), 2.20–2.13 (br m, 12H, Cy), 2.06 (br d, $^3J_{H-H}$ = 12 Hz, 24H, Cy), 1.86 (br d, $^3J_{H-H}$ = 11 Hz, 24H, Cy), 1.75 (br d, $^3J_{H-H}$ = 9 Hz, 12H, Cy), 1.59–1.51 (br m, 24H, Cy), 1.35–1.26 (br m, 36H, Cy) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.01 (s, $[BAR^{Cl}_4]^-$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 165.1 (q, $^1J_{C-B}$ = 49 Hz, C^1 , Ar^{Cl}), 133.5 (m, $^2J_{C-B}$ = 2 Hz, C^3+C^5 , Ar^{Cl}), 133.3 (q, $^3J_{C-B}$ = 4 Hz, C^2+C^6 , Ar^{Cl}), 123.4 (s, C^4 , Ar^{Cl}), 37.0 (vt, $N=|^1J_{C-P}+^3J_{C-P}|=25$ Hz, C^1 , Cy), 31.4 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.9 (vt, $N=|^2J_{C-P}+^4J_{C-P}|=11$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.6 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 54.6 ($^1J_{P-Pt}$ = 3927 Hz, $^2J_{P-Sn}$ = 188 Hz) ppm. $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR (86.0 MHz, $CDCl_2$): δ = -4585 (d) ($^1J_{Pt-P}$ = -3927 Hz, $^1J_{Pt-Sn}$ = 3927Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $C_{96}H_{144}BBrCl_8P_4Pt_2Sn$: C 50.02, H 6.30; gefunden: C 49.88, H 6.25.

2.5.6 Darstellung von $[(Cy_3P)_2Pt-Sn][AlBr_4]_2$ (**68**)



Zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-SnBr}_2]$ (**52**) (20 mg, 20 μmol) in Dichlormethan wurde im J.-Young-NMR-Rohr AlBr_3 (10.4 mg, 40 μmol) gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von violett nach orange verfärbte. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der entstandene orange Feststoff mit kaltem Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **68** in guten Ausbeuten zu erhalten (24 mg, 15 μmol , 79%). Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Dichlormethan Lösung bei -30°C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.24\text{--}2.17$ (br m, 6H, Cy), 2.06 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.93 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.79 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 9$ Hz, 12H, Cy), 1.62–1.50 (br m, 12H, Cy), 1.41–1.27 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.4$ (vt, $N=|^1J_{\text{CP}}+^3J_{\text{CP}}|=26$ Hz, C^1 , Cy), 32.0 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.7 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.3 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{27}\text{Al-NMR}$ (104.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 80.8$ (s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.1$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3021$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.0 MHz, CDCl_2): $\delta = -3597$ (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3021$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Al}_2\text{Br}_8\text{P}_2\text{PtSn}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{1.5}$: C 30.09, H 4.72; gefunden: C 30.11, H 4.71.

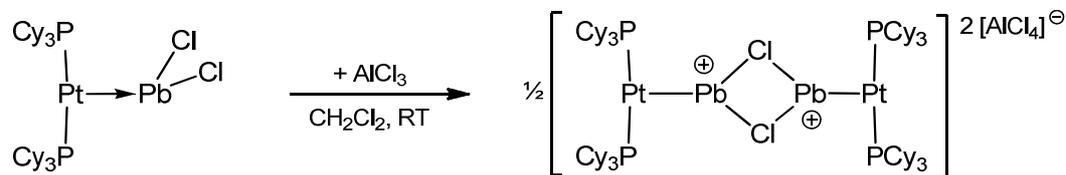
2.5.7 Darstellung von $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-Sn})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]_2$ (**69**)



Zu einer Lösung von $[\{(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_2(\mu\text{-SnBr}_2)]$ (**56**) (20 mg 10 μmol) in Dichlormethan wurde $[\text{NaBAr}^{\text{Cl}}_4]$ (14 mg, 20 μmol), wobei sich die dunkel violett Lösung etwas aufhellte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Waschen und Trocknen des violetten Feststoffes wurde **69** in guten Ausbeuten isoliert (27 mg, 9 μmol , 80%). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.06\text{--}7.03$ (m, 16H, Ar^{Cl}), 7.01–7.00 (vt, $^4J_{\text{H-H}} = 4$ Hz, 8H, Ar^{Cl}), 2.20–2.13 (br m, 12H, Cy), 2.06 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 24H, Cy), 1.86 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 24H, Cy), 1.75 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 9$ Hz, 12H, Cy), 1.59–1.51 (br m, 24H, Cy), 1.35–1.26 (br m, 36H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.04$ (s, $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.1$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49$ Hz, C^1 , Ar^{Cl}), 133.5 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, C^3+C^5 , Ar^{Cl}), 133.3 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, C^2+C^6 , Ar^{Cl}), 123.4 (s, C^4 , Ar^{Cl}), 37.1 (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=25$ Hz, C^1 , Cy), 32.0 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.7 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=11$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.3 (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58.9$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3339$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.0 MHz, CDCl_2): $\delta = -3880$ (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3339$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{120}\text{H}_{156}\text{B}_2\text{Cl}_{16}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Sn}$: C 51.11, H 5.58; gefunden: C 51.09, H 5.32.

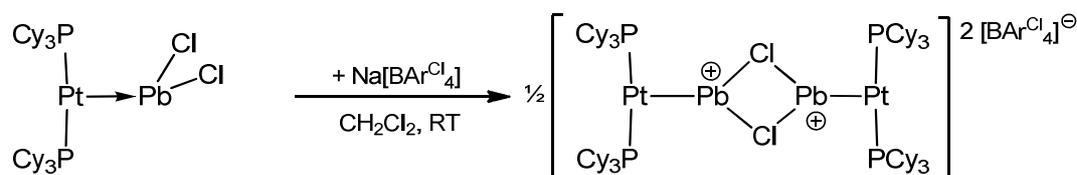
2.6 Synthese von kationischen Bleiaddukten

2.6.1 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbCl})]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**70a**)



In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde AlCl_3 (4.0 mg, 30 μmol) zu einer Dichlormethan Lösung (0.6 mL) von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$ (**53**) (30 mg, 30 μmol) gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von orangerot nach dunkelgelb färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der orange Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **70a** sauber zu erhalten (29 mg, 26 μmol , 86%). Aus seiner Lösung in Toluol konnten nach 24 h bei -30°C geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.40\text{--}2.32$ (br m, 6H, Cy), 2.07 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.92 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), 1.65–1.53 (br m, 12H, Cy), 1.43–1.30 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.5$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C¹, Cy), 32.5 (s, C³+C⁵, Cy), 27.8 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.5 ppm (s, C⁴, Cy) ppm. $^{27}\text{Al-NMR}$ (130.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 103.6$ (br s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 46.6$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3099$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{AlCl}_5\text{P}_2\text{PbPt}$: C 37.04, H 5.70; erhalten: C 37.32, H 5.69.

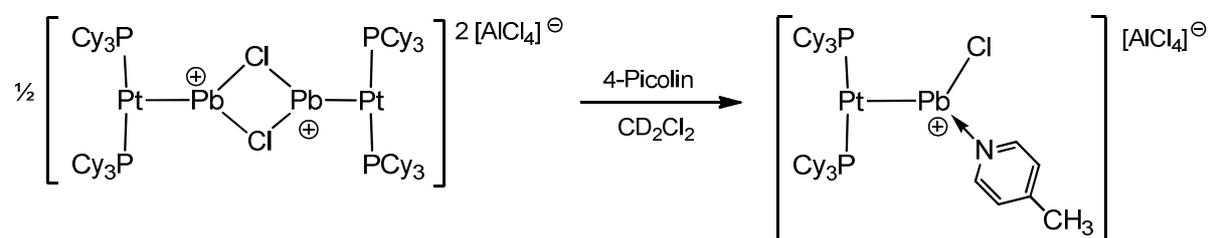
2.6.2 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbCl})]_2[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]_2$ (**70b**)



In einem Schlenkrohr wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{PbCl}_2]$ (**53**) (95 mg, 92 μmol) in Dichlormethan (2.0 mL) $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$ (57 mg, 92 μmol) zugegeben, wobei sich die Lösung von orangerot nach gelb verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der orange Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **70b** sauber zu erhalten (120 mg, 75 μmol , 82%). Aus einer Dichlormethan Lösung bei -30°C konnten nach 24 h Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.05\text{--}7.02$ (m, 8H, *o*-CH, Ar), 7.01–6.99 (m, 4H, *p*-CH, Ar), 2.38–2.28 (br m, 6H, Cy), 2.05 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy),

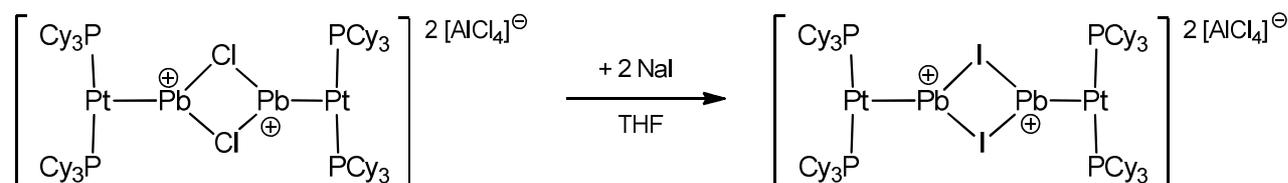
1.88 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.77 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), 1.63–1.50 (br m, 12H, Cy), 1.40–1.22 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.0$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.1$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49$ Hz, *ipso*-CH, Ar), 133.5 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, *o*-CH, Ar), 133.3 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, *m*-CH, Ar), 123.4 (s, *p*-CH, Ar), 36.6 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 32.4 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.9 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.5 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 46.7$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3115$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{BCl}_9\text{P}_2\text{PbPt}$: C 45.23, H 4.93; gefunden: C 45.75, H 5.43.

2.6.3 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbCl})(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})][\text{AlCl}_4]$ (71)



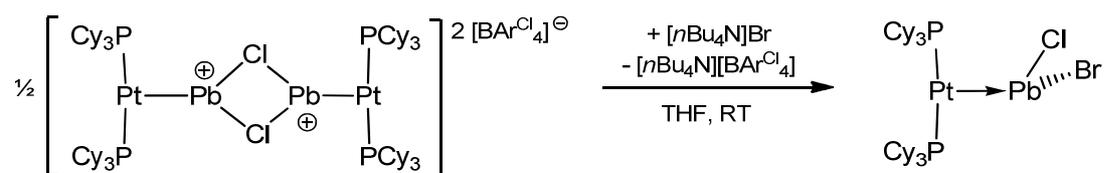
Zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-PbCl}]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (**70a**) (20 mg, 10 μmol) in Dichlormethan bei RT wurden einige Tropfen 4-Picolin gegeben, wobei sich die gelbe Lösung tiefrot färbte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt, und anschließend der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet, um **71** zu erhalten. Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. ^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.49$ (br s, 2H, Ar) 7.27 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ Hz, 2H, Ar), 2.37–2.28 (br m, 6H, Cy), 2.35 (br s, 3H, Ar-Me), 2.08 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.84 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.77 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), 1.65–1.55 (br m, 12H, Cy), 1.37–1.26 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.4$ (s, CH, Ar), 148.4 (s, C_q , Ar), 125.9 (s, CH, Ar), 36.8 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 32.1 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 28.0 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.7 ppm (s, C^4 , Cy), 21.2 (s, Me) ppm. ^{27}Al -NMR (130.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 103.7$ (br s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.1$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3350$ Hz) ppm.

2.6.4 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbI})]_2[\text{AlCl}_4]_2$ (72)

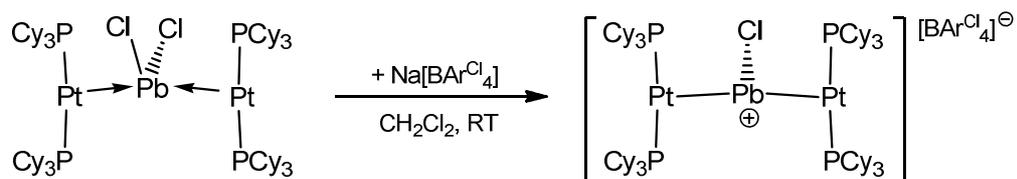


NaI (2 mg, 15 μmol) wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbCl})][\text{AlCl}_4]$ (**70a**) (15 mg, 15 μmol) in Dichlormethan, wobei sich die Farbe der Lösung von orangerot nach hellrot änderte. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der orange Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **72** sauber zu erhalten (10 mg, 12 μmol , 81%). Aus einer Toluol Lösung bei -30°C konnten nach 24 h Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.38\text{--}2.27$ (br m, 6H, Cy), 2.11 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.96 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.84 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), 1.68–1.57 (br m, 12H, Cy), 1.48–1.37 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.3$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C1, Cy), 32.5 (s, C3+C5, Cy), 27.6 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C2+C6, Cy), 26.3 ppm (s, C4, Cy) ppm. $^{27}\text{Al-NMR}$ (130.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 103.4$ (br s, $[\text{AlCl}_4]^-$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 45.5$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3130$ Hz) ppm.

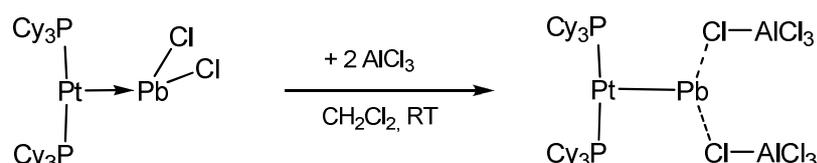
2.6.5 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbClBr})]$ (**73**)



$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ (2 mg, 6 μmol) wurde zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PbCl})][\text{BARCl}_4]$ (**70b**) (10 mg, 6 μmol) in THF (1.0 mL) gegeben. Nach 1 h im Ultraschallbad färbte sich die gelbe Lösung rot und ein weißer Feststoff fiel aus ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BARCl}_4]$). Die Reaktionsmischung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der rote Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **73** sauber zu erhalten (5 mg, 4 μmol , 76%). Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.42\text{--}2.30$ (br m, 6H, Cy), 2.17 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.82 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.71–1.61 (br m, 18H, Cy), 1.45–1.26 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.9$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C1, Cy), 32.2 (s, C3+C5, Cy), 27.9 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C2+C6, Cy), 26.7 ppm (s, C4, Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 48.2$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3520$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (107.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -3980$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3550$ Hz) ppm.

2.6.7 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\text{PbCl})[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]$ (**74**)


In einem J.-Young-NMR-Rohr wurde $\text{NaBAR}^{\text{Cl}}_4$ (12 mg, $19 \mu\text{mol}$) zu eine Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl}_2)$ (**57**) (35 mg, $19 \mu\text{mol}$) (1.0 mL) in Dichlormethan gegeben, wobei sich die orangefarbene Lösung etwas aufhellte und ein farblos Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Nach Waschen und Trocknen des orangefarbenen Feststoffes wurde **74** in guten Ausbeuten isoliert (36 mg, $16 \mu\text{mol}$, 81%). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.05\text{--}7.02$ (m, 8 H, *o*-CH, Ar), $7.01\text{--}6.99$ (m, 4 H, *m*-CH, Ar), $2.23\text{--}2.13$ (br m, 6H, Cy), 2.05 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12 H, Cy), 1.86 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12 H, Cy), 1.75 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6 H, Cy), $1.64\text{--}1.50$ (br m, 12H, Cy), $1.42\text{--}1.28$ (br m, 18H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.0$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.0$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 49$ Hz, *ipso*-CH, Ar), 133.5 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, *o*-CH, Ar), 133.3 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, *m*-CH, Ar), 123.4 (s, *p*-CH, Ar), 36.7 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C1, Cy), 31.5 (s, C³+C⁵, Cy), 27.9 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.6 ppm (s, C⁴, Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 51.8$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3768$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (107.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3864$ ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3780$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{BCl}_9\text{P}_4\text{PbPt}_2$: C 49.08, H 6.18; gefunden: C 49.54, H 6.37.

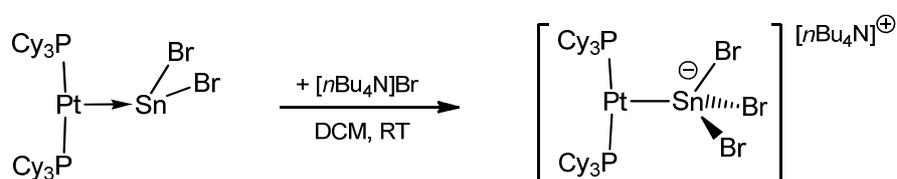
 2.6.6 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Pb})][\text{AlCl}_4]_2$ (**75**)


In einem J.-Young-NMR Rohr wurde AlCl_3 (9.0 mg, $68 \mu\text{mol}$) zu einer Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt-PbCl}_2]$ (**53**) (35 mg, $34 \mu\text{mol}$) in Dichlormethan bei RT gegeben und im Ultraschallbad circa 1 h zur Reaktion gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der orange Feststoff mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, um **75** sauber zu erhalten (35 mg, $27 \mu\text{mol}$, 80%). Einkristalle geeignet für die Strukturanalyse konnten aus einer Dichlormethan Lösung bei RT erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.41\text{--}2.29$ (br m, 6H, Cy), 2.07 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 11$ Hz, 12H, Cy), 1.94 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.80 (br d, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 6H, Cy), $1.67\text{--}1.53$ (br m, 12H, Cy), $1.45\text{--}1.28$ (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.2$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C¹, Cy), 32.6 (s, C³+C⁵, Cy), 27.5 (vt, $N = |^2J_{\text{C-}}$

${}_{\text{P}}+{}^4J_{\text{C-P}}=12$ Hz, C²+C⁶, Cy), 26.2 ppm (s, C⁴, Cy) ppm. **²⁷Al-NMR** (130.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 103.6$ (br s, [AlCl₄]⁻) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 47.5$ (${}^1J_{\text{P-Pt}} = 2950$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₃₆H₆₆Al₂Cl₈P₂PbPt: C 33.24, H 5.11; gefunden: C 32.42, H 5.13.

2.7 Synthese von anionischen Zinnkomplexen

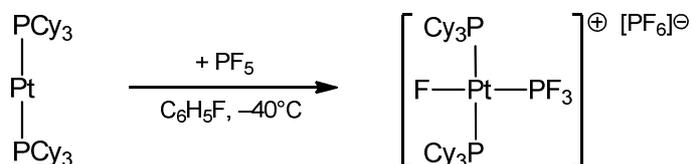
2.7.1 Darstellung von [(Cy₃P)₂Pt(SnBr₃)]⁻[N(nBu)₄]⁺ (**78**)



Zu einer Lösung von [(Cy₃P)₂Pt-SnBr₂] (**52**) (20 mg, 20 μmol , 1 Äq.) in Dichlormethan (0.6 ml) in einem J.-Young-NMR-Rohr wurde [nBu₄N]Br (7 mg, 20 μmol , 1 Äq.) gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von violett nach dunkelrot veränderte. Die Lösung wurde filtriert und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet, um **78** in guten Ausbeuten zu isolieren (21 mg, 15 μmol , 80%). **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 3.45\text{--}3.39$ (m, 8H, nBu₄), 2.22–2.12 (br m, 6H, Cy), 2.06 (br d, ${}^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 12H, Cy), 1.78–1.68 (br m, 12H, Cy; 8H, nBu₄), 1.59 (br d, ${}^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz, 18H, Cy), 1.45 (q, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, nBu₄), 1.37–1.26 (br m, 18H, Cy) ppm, 0.98 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 14$ Hz, 12H, nBu₄). **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 59.3$ (s, N-CH₂, nBu₄) 38.3 (vt, N= ${}^1J_{\text{C-P}}+{}^3J_{\text{C-P}}$ =24 Hz, C¹, Cy), 31.9 (s, C³+C⁵, Cy), 28.3 (vt, N= ${}^2J_{\text{C-P}}+{}^4J_{\text{C-P}}$ =11 Hz, C²+C⁶, Cy), 27.3 (s, C⁴, Cy) ppm, 24.9 (s, -CH₂-, nBu₄), 20.5 (s, -CH₂-Me, nBu₄), 14.0 (s, Me, nBu₄) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 56.5$ (${}^1J_{\text{P-Pt}} = 4634$ Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (86.0 MHz, CDCl₂): $\delta = -5226$ (d, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 4634$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₅₂H₁₀₂Al₂Br₃NP₂PtSn: C 46.03, H 7.58, N 0.98; gefunden: C 46.92, H 7.85, N 1.39.

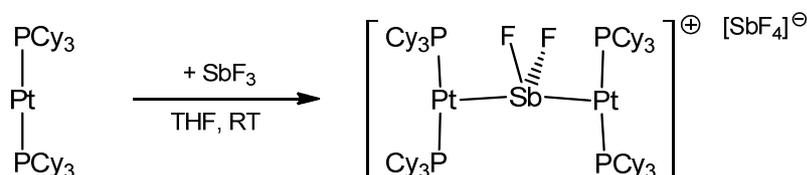
2.8 Synthese von Gruppe 15 Komplexen

2.8.1 Darstellung von *trans*-[[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{F})(\text{PF}_3)$][PF_6] (**91**)



Gasförmiges PF_5 (200 mbar, 270 μmol) wurde bei -40°C auf eine gefrorene Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**10**) (100 mg, 132 μmol) in Fluorbenzol (3.0 mL) einkondensiert. Bei vorsichtigem Erwärmen auf RT veränderte sich die Farbe der Lösung von hellgelb zu hell rosa. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt und der schwach rosa Feststoff wurde mit Toluol gewaschen. Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden mittels Kristallisation aus Dichlormethan bei -30°C über 24 h dargestellt (**91**: 120 mg, 119 μmol , 90%). $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.40\text{--}2.32$ (br m, 6H, Cy), 2.07 (br d, $^3J_{\text{HH}}=11$ Hz, 12H, Cy), 1.92 (br d, $^3J_{\text{HH}}=12$ Hz, 12H, Cy), 1.78 (br d, $^3J_{\text{HH}}=12$ Hz, 6H, Cy), 1.65–1.53 (br m, 12H, Cy), 1.43–1.30 (br m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.5$ (vt, $N=|^1J_{\text{C-P}}+^3J_{\text{C-P}}|=26$ Hz, C^1 , Cy), 32.5 (s, C^3+C^5 , Cy), 27.8 (vt, $N=|^2J_{\text{C-P}}+^4J_{\text{C-P}}|=12$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.5 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -25.9$ (dd, $^1J_{\text{F-P}} = 1240$ Hz, $^3J_{\text{F-P}} = 832$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 43$ Hz, PF_3), -72.3 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 710$ Hz, PF_6), -244.8 (br d, $^1J_{\text{F-P}} = 250$ Hz, F) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 73.3$ (tdq, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1840$ Hz, $^1J_{\text{P-F}} = 1240$ Hz, $^2J_{\text{P-F}} = 249$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 50$ Hz, PF_3), 46.4 (t, $^1J_{\text{P-Pt}} = 1840$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 50$ Hz, PCy_3), -143.9 (sep, $^1J_{\text{P-F}} = 710$ Hz, PF_6) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{71}\text{F}_{11}\text{P}_4\text{Pt}$: C 45.69, H 6.48; gefunden: C 45.98, H 6.81.

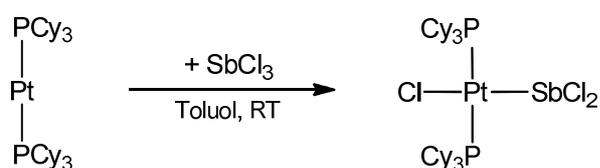
2.8.2 Darstellung von $[[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SbF}_2)][\text{SbF}_4]$ (**94**)



Zu einer hellgelben Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ (**10**) (20 mg, 26 μmol) in THF (0.6 mL) wurde bei RT Antimon(III)fluorid (5 mg, 26 μmol) gegeben wobei sich die Lösung rosa färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene hellrote Feststoff mit Hexan gewaschen. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden bei RT mittels Diffusionskristallisation aus Toluol / Hexan erhalten (**94**: 22 mg, 12 μmol , 89%). $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.23$ (br d, $^3J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 24H, Cy), 2.19–2.11 (br m, 12H, Cy), 1.87 (br

d, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 24H, Cy), 1.79–1.72 (m, 12H, Cy), 1.72–1.62 (m, 24H, Cy), 1.41–1.25 (br m, 36H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.9$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 25$ Hz, C^1 , Cy), 31.2 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.9 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 11$ Hz, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.7 ppm (s, C^4 , Cy). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -86.0$ (v br s, SbF_4), -70.5 (br s, SbF_2) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 53.9$ ppm ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3858$ Hz). $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -4679$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3858$ Hz). **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{138}\text{F}_6\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Sb}_2$: C 48.10, H 7.14; gefunden: C 48.04, H 7.22.

2.8.3 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{SbCl}_2)]$ (**97**)



Zu einer hellgelben Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ (**10**) (29 mg, 39 μmol) in Toluol (0.6 mL) wurde bei RT Antimon(III)chlorid (7.0 mg, 39 μmol) gegeben. Die Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und das entstehende rote Öl in Hexan gelöst, woraus ein gelber Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und getrocknet, um das Produkt **97** rein zu isolieren (35 mg, 36 μmol , 98%). ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.02$ (br m, 6H, Cy), 2.11 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 12 H, Cy), 1.62 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 24 H, Cy), 1.51 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 6H, Cy), 1.29–0.99 ppm (br m, 18H, Cy). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.0$ (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 30.9 (s, $\text{C}^3 + \text{C}^5$, Cy), 27.9 (m, $\text{C}^2 + \text{C}^6$, Cy), 26.9 ppm (s, C^4 , Cy). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.7$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2540$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{74}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{PtSb}$: C 48.10, H 7.14; gefunden: C 47.99, H 6.93.

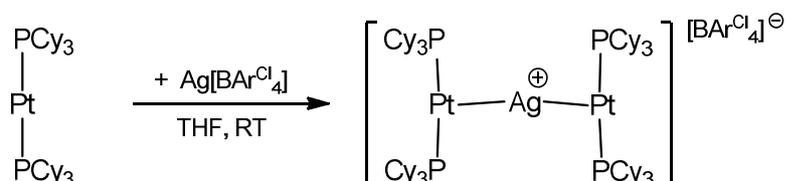
2.9 Synthese von kationischen Metallsäuren Komplexen

2.9.1 Darstellung von $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}_4}]$

Es wurde eine heiß gesättigte $\text{NaBAr}^{\text{Cl}_4}$ (2.70 g, 4.37 mmol, 1 Äq.) Lösung in 150 ml Wasser hergestellt und in ein dunkles Schlenk-Rohr filtriert. Zur heißen Lösung wurde AgNO_3 (2.20 g, 12.9 mmol, 3Äq.) gegeben wobei sofort ein farbloser, lichtempfindlicher Niederschlag entstand. Die Reaktionslösung wurde im dunklen mittels einer Filterfritte abfiltriert und der Feststoff dreimal mit circa 10 ml heißem Wasser gewaschen. Der äußerst lichtempfindliche Feststoff wurde in Aceton gelöst, das Lösungsmittel unter Vakuum bis zur Trockne eingengt und die

Substanz weitere zwei Tage bei 120 °C im Hochvakuum Vakuum getrocknet (2.49 g, 3.49 mmol, 80%).

2.9.2 Darstellung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-Ag})[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**106**)

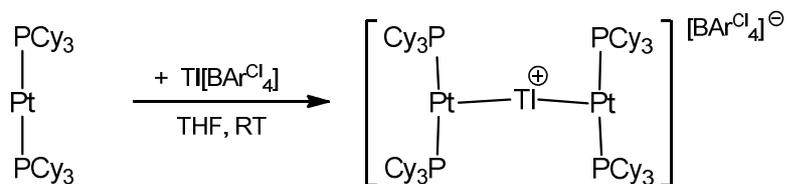


In einem dunklen J.-Young-NMR-Rohr wurden zu einer hellgelben Lösung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}]$ (**10**) (20 mg, 26 μmol) in THF (0.6 mL) bei 0 °C $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (11 mg, 13 μmol) gegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene rote Feststoff mit Hexan gewaschen. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden bei -30 °C mittels Diffusionskristallisation aus THF erhalten (**106**: 28 mg, 23 μmol , 90%). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = 7.05\text{--}7.02$ (m, 8H, C^2+C^6 , Ar), 6.96–6.94 (m, 4H, C^4 , Ar), 2.23 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 11$ Hz, 24H, Cy), 2.19–2.11 (br m, 12H, Cy), 1.87 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 12$ Hz, 24H, Cy), 1.79–1.72 (m, 12H, Cy), 1.72–1.62 (m, 24H, Cy), 1.41–1.25 (br m, 36H, Cy) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = -7.8$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = 165.4$ (q, $^1J_{\text{C-B}} = 50$ Hz, C^1 , Ar), 133.9 (m, $^2J_{\text{C-B}} = 2$ Hz, C^2+C^6 , Ar), 133.5 (q, $^3J_{\text{C-B}} = 4$ Hz, C^3+C^5 , Ar), 123.5 (s, C^4 , Ar), 36.8 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 26$ Hz, C^1 , Cy), 32.4 (s, C^3+C^5 , Cy), 28.2 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 12$ Hz, C^2+C^6 , Cy), 26.9 ppm (s, C^4 , Cy) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = 57.4$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3174$ Hz, $^2J_{\text{P-Ag}} = 3$ Hz) ppm. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (86.02 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = -4853$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 3174$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{AgBCl}_8\text{P}_4\text{Pt}_2$: C 52.07, H 6.55; gefunden: C 51.95, H 6.34.

2.9.3 Darstellung von $\text{Ti}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$

Es wurde eine heiß gesättigte Lösung aus (2.70 g, 4.37 mmol, 1 Äq.) $\text{NaBAr}^{\text{Cl}}_4$ in 150 ml Wasser hergestellt und abfiltriert. Zur heißen Lösung wurden (2.20 g, 4.38 mmol, 1 Äq.) Ti_2SO_4 gegeben wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Die Reaktionslösung wurde für eine halbe Stunde unter Rühren erhitzt und der farblose Niederschlag mittels einer Filterfritte isoliert und viermal mit circa 10 ml heißem Wasser gewaschen. Der farblose pulverige Feststoff wurde in Aceton gelöst, das Lösungsmittel unter Vakuum bis zur Trockne eingengt und die Substanz weitere zwei Tage bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet (2.44 g, 3.06 mmol, 70%).

2.9.4 Darstellung von $[[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-Ti})][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**107**)



Ti[BAr^{Cl}₄] (11 mg, 13 μmol) wurde bei RT in einem dunklen J.-Young-NMR Rohr zu einer hellgelben Lösung von [(Cy₃P)Pt] (**10**) (20 mg, 26 μmol) in THF (0.6 mL) gegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene braunrote Feststoff mit Pentan gewaschen. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden bei RT mittels Diffusionskristallisation aus THF / Hexan erhalten (**107**: 28 mg, 23 μmol, 90%). **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.05–7.02 (m, 8H, C²+C⁶, Ar), 7.01–6.99 (m, 4H, C⁴, Ar), 2.05 (br d, ³J_{H-H}=11 Hz, 24H, Cy), 1.99–1.93 (br m, 12H, Cy), 1.85 (br d, ³J_{H-H} = 12 Hz, 24H, Cy), 1.74 (br d, ³J_{H-H} = 12 Hz, 12H, Cy), 1.57–1.44 (br m, 24H, Cy), 1.35–1.22 (br m, 36H, Cy) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.0 ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 165.1 (q, ¹J_{C-B} = 49 Hz, C¹, Ar), 133.5 (m, ²J_{C-B} = 2 Hz, C²+C⁶, Ar), 133.3 (q, ³J_{C-B} = 4 Hz, C³+C⁵, Ar), 123.4 (s, C⁴, Ar), 37.5 (vt, N=|¹J_{C-P}+³J_{C-P}|=26 Hz, C¹, Cy), 31.5 (s, C³+C⁵, Cy), 27.9 (vt, N=|²J_{C-P}+⁴J_{C-P}|=12 Hz, C²+C⁶, Cy), 26.8 ppm (s, C⁴, Cy) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 57.9 (¹J_{P-Pt} = 4040 Hz) ppm. **¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR** (86.02 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4697 (¹J_{P-Pt} = 4040 Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉₆H₁₄₄BCl₈P₄Pt₂Tl: C 49.89, H 6.28; gefunden: C 49.79, H 5.91.

3. ANHANG ZU DFT STUDIEN

3.1 Allgemeine Ausführungen

DFT Rechnungen von Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla

Die Geometrieoptimierung in der Gas-Phase wurde mittels Gaussian 09 (rev B.01) und den dazugehörigen Programmen durchgeführt.^[1] Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem LC- ω PBE Level der Dichtefunktionaltheorie zusammen mit einem Mix aus Basissets durchgeführt.^[2] Benutzt wurden LANL2DZ ECPs für Platin und Blei, 6-31G(d) für Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor und 6-31G(2d) für Phosphor.^[3] Die TD-DFT Rechnungen für die simulierten UV/Vis Spektren wurden ebenfalls mit diesem Niveau an Theorie berechnet.

Die berichteten Energiewerte beinhalten Nullpunktsenergien (ZPE) und thermische Korrekturen sowie die Solvatisierungsenergien. Diese wurden durch sogenannte *single-point* Berechnungen ausgehend von den optimierten Geometrien durchgeführt. Dazu wurde das sogenannte conductor-like Polarisierungs-Kontinuums-Modell (cPCM) benutzt, bei welchem eine Solvatisierungshülle bestehend aus einer Oberfläche aus konstanter Ladungsdichte mit einem UAKS Radius und einer Dielektrischen Konstante (8.93 für Dichloromethan) um das Molekül gelegt wird.^[4]

DFT Rechnungen von Dr. Mehmet Ali Celik

Die Geometrieoptimierung der Komplexe wurde auf dem BP86^[5] Level mittels Turbomol 6.5^[6] und den dazugehörigen Programmen durchgeführt, wobei ein Mix aus verschiedenen Basissätzen verwendet wurde. Dazu wurde def2-TZVP^[7] für die Nichtmetalle und def2-QZVP^[7] für Pt und Pb genutzt. DFT-D3^[8] wurde benutzt um die van der Waals Kräfte einzubeziehen, außerdem wurde die Becke–Johnson Dämpfung einberechnet (BJ).^[9] Abgekürzt nennt sich dieses Level an Theorie D3(BJ)+BP86/TZ2P//RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP.

Die NBO Ladungen wurden mit dem gleichen theoretischen Level berechnet.^[10] Alle Verbindungen wurden als Minima der berechneten Vibrationsfrequenzen charakterisiert, wobei die *resolution-of-identity* (RI) Methode genutzt wurde.^[11]

Die Energiedekompositionsanalyse (engl. Abk.: EDA-NOCV = *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*)^[12] wurde mittels des Programmpakets ADF 2013.01^[13] auf dem BP86 Level durchgeführt, dabei wurde der *triple- ζ -quality* Basissatz TZ2P^[14] genutzt, der relativistische Effekte mit der ZORA Annäherung berücksichtigt.^[15]

In der EDA wird die Bindungsdissoziationsenergie D_e eines Moleküls AB aufgeteilt in die Präparierungsenergie ΔE_{prep} und die intrinsische Energie ΔE_{int} :

$$\Delta E (= -D_e) = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}} \quad (1)$$

Weiterhin wird die intrinsische Energie ΔE_{int} in vier Komponenten aufgeteilt:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2)$$

Der ΔE_{elstat} Parameter beschreibt die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen den Fragmenten, berechnet mit einer eingefrorenen elektronischen Dichteverteilung der Fragmente in der Geometrie des Moleküls. ΔE_{disp} beschreibt die intramolekulare Dispersionsenergie. Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten wird durch ΔE_{Pauli} beschrieben. Dies beinhaltet destabilisierende Interaktionen zwischen besetzten Orbitalen und sterische Abstoßungen der Fragmente. Der stabilisierende Orbital-Interaktions-Term ΔE_{orb} wird zum Schluss der Energieseparierung berechnet, wenn die Kohn–Sham Orbitale zu ihrer optimalen Form relaxiert sind.

3.2 Absolute Energien der berechneten Verbindungen

Tabelle 13. EDA-NOCV Resultate der Analyse der Pt–Pb Bindungen der Verbindungen **53**, **70a** und **75** auf dem D3(BJ)+BP86/TZ2P//RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP Niveau (kcal·mol⁻¹).

Compound	2	2	70a	70a	75	75
Fragmentation pattern	D ^[c]	E ^[c]	D ^[c]	E ^[c]	D ^[c]	E ^[c]
Fragment 1	[(Cy ₃ P) ₂ Pt]	[Cy ₃ P] ₂ Pt ⁺	[(Cy ₃ P) ₂ Pt]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt] ⁺	[(Cy ₃ P) ₂ Pt]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt] ⁺
Fragment 2	[PbCl ₂ -PbCl ₂ -Pt(PCy ₃) ₂]	[PbCl ₂ -PbCl ₂ -Pt(PCy ₃) ₂]	[PbCl-PbCl-Pt(PCy ₃) ₂] ²⁺	[PbCl-PbCl-Pt(PCy ₃) ₂] ⁺	[Cl ₄ Al-Pb-AlCl ₄]	[Cl ₄ Al-Pb-AlCl ₄] ⁻
ΔE _{int}	-68.3	-176.0	-128.1	-77.1	-120.5	-163.9
ΔE _{pauli}	146.9	169.5	173.7	192.9	200.5	249.7
ΔE _{elstat} ^[a]	-104.7 (48.7%)	-183.1 (53.0%)	-124.2 (41.2%)	-112.7 (41.7%)	-139.9 (43.6%)	-246.5 (59.6%)
ΔE _{disp} ^[a]	-44.7 (20.8%)	-44.7 (12.9%)	-50.1 (16.6%)	-50.1 (18.5%)	-49.8 (15.5%)	-49.8 (12.0%)
ΔE _{orb} ^[a]	-65.7 (30.5%)	-117.7 (34.1%)	-127.5 (42.2%)	-107.3 (39.7%)	-131.4 (40.9%)	-117.4 (28.4%)
ΔE _σ ^[b] Pt→Pb	-32.6 (49.6%)	-	-65.1 (51.1%)	-	-60.2 (45.8%)	-
ΔE _σ ^[b] Pt–Pb	-	-87.2 (74.1%)	-	-67.5 (62.9%)	-	-70.1 (59.7%)
ΔE _π ^[b] Pt→Pb	-7.1 (10.8%)	-2.4 (2.0%)	-9.7 (7.6%)	-10.6 (9.9%)	-9.7 (7.4%)	-17.2 (14.7%)
ΔE _{π-L} ^[b] Pt→Pb	-4.8 (7.3%)	-4.8 (4.1%)	-15.4 (12.1%)	-6.2 (5.8%)	-25.4 (19.3%)	-6.4 (5.5%)
ΔE _σ ^[b] Pb→Pt	-3.8 (5.8%)	-	-5.3 (4.2%)	-	-4.0 (3.0%)	-
Rest ^[b]	-17.4 (26.5%)	-23.3 (19.8%)	-32.0 (25.0%)	-23.0 (21.4%)	-32.1 (24.5%)	-23.6 (20.2%)
ΔE _{prep}	12.9	5.1	37.5	17.3	52.9	12.3
-D _e	-55.4	-170.9	-90.6	-59.8	-67.6	-151.6

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten attraktiven Wechselwirkungen an: ΔE_{elstat} + ΔE_{disp} + ΔE_{orb}. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten Orbitalwechselwirkungen an: ΔE_{orb}. [c] D: Donor–Akzeptor Bindungsmodell; E: Elektronenpaar-Bindungsmodell.

Tabelle 14. EDA-NOCV Resultate der Analyse der Pb–Cl-Bindungen der Verbindungen **53**, **70a** und **75** auf dem D3(BJ)+BP86/TZ2P//RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP Niveau (kcal·mol⁻¹).

Compound	53	70a	75
Fragment 1	[(Cy ₃ P) ₂ Pt-PbCl ₂]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt-PbCl] ⁺	[(Cy ₃ P) ₂ Pt-Pb] ²⁺
Fragment 2	[(Cy ₃ P) ₂ Pt-PbCl ₂]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt-PbCl] ⁺	[AlCl ₄ ...AlCl ₄] ²⁻
ΔE _{int}	-40.5	-29.9	-290.2
ΔE _{pauli}	61.1	129.7	76.3
ΔE _{elstat} ^[a]	-43.0 (42.3%)	-48.7 (30.5%)	-257.6 (70.3%)
ΔE _{disp} ^[a]	-32.0 (31.5%)	-43.2 (27.1%)	-39.1 (10.7%)
ΔE _{orb} ^[a]	-26.6 (26.2%)	-67.7 (42.4%)	-69.9 (19.0%)
ΔE _σ ^[b] Cl→Pb	-13.6 (51.1%)	-39.1 (57.8%)	-25.8 (36.9%)
ΔE _σ ^[b] Pb→Cl	-1.3 (4.9%)	-7.5 (11.1%)	1.2 (1.7%)
ΔE _{π-L} ^[b] Cl→Pb	-1.5 (5.6%)	-7.1 (10.5%)	2.0 (2.9%)
ΔE _σ ^[b] (Cl ₂ , Cl ₆)→Pb	-	-	-11.9 (17.0%)
Rest ^[b]	-10.2 (38.3%)	-14.0 (20.7%)	-29.0 (41.5%)
ΔE _{prep}	3.8	12.0	50.4
-D _e	-36.7	-17.9	-239.8

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten attraktiven Wechselwirkungen an: ΔE_{elstat} + ΔE_{disp} + ΔE_{orb}. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten Orbitalwechselwirkungen an: ΔE_{orb}.

3.3 Literatur zu den DFT Rechnungen

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [2] (a) Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425-8433; (b) O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109–234117; (c) O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074106–074114; (d) O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109–154117.
- [3] (a) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298; (b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [4] (a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; (b) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9100–9108; (c) A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2* **1993**, *2*, 799–805; (d) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [5] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- [6] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Karlsruhe, **2013** <http://www.turbomole.com>.
- [7] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297–3305.
- [8] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.
- [9] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **2011**, *32*, 1456–1465.
- [10] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899–926.
- [11] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *242*, 652.
- [12] a) M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, *5*, 962; b) T. Ziegler and A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *46*, 1.
- [13] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 931–967.
- [14] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernoojs, *At. Data Nucl. Data Tables*, **1982**, *26*, 483.
- [15] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597–4610.

4. ANHANG ZUR EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

4.1 Allgemeine Ausführungen

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem Bruker Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder einem Bruker D8-QUEST Diffraktometer mit einem CCD Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=71.073$ pm) gesammelt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden durch Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* mit dem Shelx-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[328] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturaktoren einbezogen. Kristallographische Daten (CIFs) der veröffentlichten Verbindungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt und können kostenfrei unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden.

Im Folgenden sind wichtige Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie, falls vorhanden, CCDC Nummern der untersuchten Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

4.2 Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

Tabelle 4.1: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **50**, **51** und **52**.

Verbindung	[(Cy₃P)₂Pt-GeCl₂]	[(Cy₃P)₂Pt-SnCl₂]	[(Cy₃P)₂Pt-SnBr₂]
Empirische Formel	C ₄₆ H ₆₅ Cl ₂ GeN ₂ P ₂ Pt	C ₄₂ H ₇₂ Cl ₂ P ₂ PtSn	C _{46.50} H ₇₈ Br ₂ P ₂ PtSn
M (g·mol ⁻¹)	1015.55	1023.62	1172.63
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	10.396(3)	9.6785(10)	9.682(3)
<i>b</i> (Å)	20.883(5)	29.630(3)	10.920(3)
<i>c</i> (Å)	22.540(5)	15.2068(15)	22.552(8)
α (°)	115.395(6)	90.00	96.679(13)
β (°)	91.263(7)	100.252(4)	90.154(15)
γ (°)	92.899(10)	90.00	96.092(12)
Volume (Å ³)	4409.7(19)	4291.2(8)	2354.7(12)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.530	1.584	1.654
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.042	4.065	5.293
<i>F</i> (000)	2056	2064	1170
Beugungsbereich	1.00 bis 26.37°	1.37 bis 28.32°	2.46 bis 26.84°
Gemessene Reflexe	84151	89834	34901
Unabhängige Reflexe	17997	10623	9965
Minimale / maximale Transmission	0.5803/0.7454	0.5395/0.7457	0.4356/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	17997 / 968 / 282	10623 / 393 / 0	9965 / 517 / 99
GOF von <i>F</i> ²	1.049	1.155	1.069
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0434	R ₁ = 0.0310, wR ² = 0.0608	R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0743
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0447	R ₁ = 0.0383, wR ² = 0.0626	R ₁ = 0.0379, wR ² = 0.0763
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.183 / -0.513	1.667 / -1.676	1.598 / -1.178

Tabelle 4.2: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **46**, **47** und **48**.

Verbindung	[(IMes)(Cy ₃ P)Pt -GeCl ₂]	[(IMes)(Cy ₃ P)Pt -SnCl ₂]	[(IMes)(Cy ₃ P)Pt -PbCl ₂]
Empirische Formel	C ₄₆ H ₆₅ Cl ₂ GeN ₂ PPt	C ₃₉ H ₅₇ Cl ₂ N ₂ PPtSn	C ₄₁ H ₆₁ Cl ₂ N ₂ O _{0.50} PPbPt
M (g·mol ⁻¹)	1015.55	969.52	1094.06
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	C2/c	P-1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	10.396(3)	41.3898(18)	15.815(5)
<i>b</i> (Å)	20.883(5)	10.9945(5)	16.821(5)
<i>c</i> (Å)	22.540(5)	19.2629(9)	19.116(6)
α (°)	115.395(6)	90.00	104.851(16)
β (°)	91.263(7)	103.3530(10)	114.210(13)
γ (°)	92.899(10)	90.00	101.323(14)
Volume (Å ³)	4409.7(19)	8528.8(7)	4213(2)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.530	1.510	1.725
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.042	4.052	7.504
F(000)	2056	3856	2136
Beugungsbereich	1.00 bis 26.37°	1.01 bis 26.78°	2.368 bis 26.373°
Gemessene Reflexe	84151	9064	68099
Unabhängige Reflexe	17997	9064	16853
Minimale / maximale Transmission	0.5803/0.7454	0.5870/0.7454	0.5804/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	17997 / 968 / 282	9064 / 421 / 0	16853 / 886 / 0
GOF von F ²	1.049	1.042	1.000
Finale R-Werte [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0434	R ₁ = 0.0194, wR ² = 0.0463	R ₁ = 0.0271, wR ² = 0.0620
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0447	R ₁ = 0.0230, wR ² = 0.0473	R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.0680
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.183 / -0.513	0.866 / -0.539	1.814 / -1.404

Tabelle 4.3: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **54**, **55** und **56**.

Verbindung	[Pt(SnF ₂)Pt]	[Pt(SnCl ₂)Pt]	Pt(SnBr ₂)Pt
Empirische Formel	C ₈₄ H ₁₅₆ F ₂ O ₃ P ₄ Pt ₂ Sn	C ₇₂ H ₁₃₂ Cl ₂ P ₄ Pt ₂ Sn	C ₇₂ H ₁₃₂ Br ₂ P ₄ Pt ₂ Sn
M (g·mol ⁻¹)	1884.83	1701.43	1790.35
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	13.4582(7)	14.0053(5)	13.9687(7)
<i>b</i> (Å)	14.6325(8)	21.0624(7)	14.2448(7)
<i>c</i> (Å)	21.2941(10)	25.9244(10)	21.1628(15)
α (°)	90.109(2)	76.420(2)	96.439(2)
β (°)	90.204(2)	85.749(2)	101.900(2)
γ (°)	94.536(2)	77.860(2)	114.878(2)
Volume (Å ³)	4180.2(4)	7264.8(5)	3643.1(4)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.497	1.556	1.632
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3.761	4.384	5.394
F(000)	1936	3456	1800
Beugungsbereich	2.197 bis 26.372°	1.43 bis 26.79°	1.62 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	72818	311932	14914
Unabhängige Reflexe	16779	30776	14914
Minimale / maximale Transmission	0.6277/0.7454	0.6400/0.7454	0.6369/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	16779 / 865 / 213	30776 / 1459 / 0	14914 / 888 / 972
GOF von F ²	1.050	1.035	0.993
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0300, wR ² = 0.0715	R ₁ = 0.0226, wR ² = 0.0456	R ₁ = 0.0347, wR ² = 0.0659
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0452, wR ² = 0.0759	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0506	R ₁ = 0.0612, wR ² = 0.0719
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	2.316 / -1.150	1.829 / -1.074	1.570 / -1.746

Tabelle 4.4: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **53**, **57** und **63**.

Verbindung	[(Cy ₃ P) ₂ Pt–PbCl ₂]	[Pt(PbCl ₂)Pt]	[(Cy ₃ P) ₂ Pt–SnCl] ₂ [BAr ^{Cl} ₄] ₂
Empirische Formel	C ₈₄ H ₁₄₂ Cl ₄ F ₂ P ₄ Pb ₂ Pt ₂	C ₇₂ H ₁₃₂ Cl ₂ P ₄ PbPt ₂	C ₆₁ H ₈₀ BCl ₁₁ P ₂ PtSn
M (g·mol ⁻¹)	2260.22	1789.93	1589.73
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1	P-1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	14.3019(5)	14.050(3)	13.2850(7)
<i>b</i> (Å)	9.7509(3)	21.093(4)	15.0748(7)
<i>c</i> (Å)	30.2920(9)	25.981(4)	19.0980(9)
α (°)	90.00	76.586(7)	97.091(2)
β (°)	92.6440(10)	85.326(7)	106.479(2)
γ (°)	90.00	78.035(8)	98.435(2)
Volume (Å ³)	4219.9(2)	7322(2)	3572.6(3)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.779	1.624	1.478
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7.531	6.304	2.796
F(000)	2224	3584	1592
Beugungsbereich	1.55 bis 26.78°	1.01 bis 26.43°	1.13 to 26.37°
Gemessene Reflexe	62980	311318	14615
Unabhängige Reflexe	8992	29727	14615
Minimale / maximale Transmission	0.4476/0.7454	0.6276/0.7454	0.6489/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8992 / 442 / 0	29727 / 1514 / 246	14615 / 704 / 0
GOF von F ²	1.070	1.038	1.060
Finale R-Werte [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0213, wR ² = 0.0459	R ₁ = 0.0281, wR ² = 0.0537	R ₁ = 0.0310, wR ² = 0.0727
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0246, wR ² = 0.0469	R ₁ = 0.0459, wR ² = 0.0589	R ₁ = 0.0347, wR ² = 0.0744
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.483 / -0.782	2.330 / -1.416	2.614 / -1.792

Tabelle 4.5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **64a**, **64b** und **65**.

	[(Cy₃P)₂Pt-SnBr]₂ [AlBr₄]₂	[(Cy₃P)₂Pt-SnBr]₂ [BAr^{Cl}₄]₂	[(Cy₃P)(IMes)Pt(Tl) (SnCl₂)] [BAr^{Cl}₄]
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₆ AlBr ₅ P ₂ PtSn	C ₆₀ H ₇₈ BBrCl ₈ P ₂ PtSn	C ₆₄ H ₇₁ BCl ₁₂ N ₂ PPtSnTl
M (g·mol ⁻¹)	1301.13	1549.26	1853.56
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	11.5394(6)	13.5049(8)	14.339(4)
<i>b</i> (Å)	12.4690(7)	15.4437(9)	15.190(4)
<i>c</i> (Å)	17.7000(10)	15.6528(8)	17.963(5)
α (°)	105.191(2)	82.203(2)	99.012(9)
β (°)	100.053(2)	78.913(2)	104.070(8)
γ (°)	107.994(2)	85.651(2)	98.167(9)
Volume (Å ³)	2245.2(2)	3169.9(3)	3681.5(18)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.925	1.623	1.672
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	8.232	3.653	4.910
<i>F</i> (000)	1256	1544	1804
Beugungsbereich	2.105 bis 26.372°	2.413 bis 26.371°	1.19 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	40416	35908	15028
Unabhängige Reflexe	9176	12214	15028
Minimale / maximale Transmission	0.1768/0.2607	0.6720/0.7454	0.6299/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9176 / 415 / 0	12214 / 667 / 0	15028 / 722 / 306
GOF von <i>F</i> ²	1.061	1.101	0.931
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0313, wR ² = 0.0805	R ₁ = 0.0369, wR ² = 0.0805	R ₁ = 0.0291, wR ² = 0.0713
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0359, wR ² = 0.0824	R ₁ = 0.0477, wR ² = 0.0876	R ₁ = 0.0328, wR ² = 0.0730
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	3.627 / -2.410	1.922 / -1.773	3.120 / -1.751

Tabelle 4.6: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **70a**, **70b**, **72**.

	[(Cy₃P)₂Pt-PbCl]₂ [AlCl₄]₂	[(Cy₃P)₂Pt-PbCl]₂ [BAr^{Cl₄]₂}	[(Cy₃P)₂Pt-PbI]₂ [AlCl₄]₂
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₆ AlCl ₅ P ₂ PbPt	C ₁₂₀ H ₁₅₆ B ₂ Cl ₁₈ P ₄ Pb ₂ Pt ₂	C ₃₆ H ₆₆ AlCl ₄ IP ₂ PbPt
M (g·mol ⁻¹)	1167.34	3186.61	1258.79
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	orthorombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Abmessung Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	25.2527(4)	10.5092(6)	13.381(4)
<i>b</i> (Å)	13.9068(2)	15.3892(10)	13.612(4)
<i>c</i> (Å)	24.7327(5)	20.0776(12)	13.987(3)
α (°)	90.00	109.785(2)	92.698(10)
β (°)	90.00	90.439(2)	111.864(13)
γ (°)	90.00	90.796(2)	101.984(10)
Volume (Å ³)	8685.7(3)	3054.9(3)	2290.9(10)
Z	8	1	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.785	1.732	1.825
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7.515	5.523	7.739
<i>F</i> (000)	4560	1572	1212
Beugungsbereich	1.67 bis 26.37°	1.08 bis 26.37°	2.25 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	57512	58065	9338
Unabhängige Reflexe	13230	12492	9338
Minimale / maximale Transmission	0.5992/0.7456	0.6086/0.7456	0.4356/0.5401
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	13230 / 829 / 16	12492 / 677 / 18	9338 / 461 / 68
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.049	0.950
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0418, wR ² = 0.0920	R ₁ = 0.0209, wR ² = 0.0435	R ₁ = 0.0507, wR ² = 0.1397
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0481, wR ² = 0.0946	R ₁ = 0.0275, wR ² = 0.0454	R ₁ = 0.0575, wR ² = 0.1442
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	4.142 / -2.995	1.068 / -0.798	3.376 / -6.349

Tabelle 4.7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **68**, **75** und **78**.

	[(Cy₃P)₂Pt-Sn] [AlBr₄]₂	[(Cy₃P)₂Pt-Pb] [AlCl₄]₂	[(Cy₃P)₂Pt-SnBr₃] [nBu₄N]
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₆ Al ₂ Br ₈ P ₂ PtSn	C ₃₆ H ₆₆ Al ₂ Cl ₈ P ₂ PbPt	C ₅₆ H ₁₁₀ Br ₃ NOP ₂ PtSn
M (g·mol ⁻¹)	1567.84	1300.67	1428.89
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c	P-1
Abmessung der Einheitszelle			
a (Å)	13.2989(18)	20.719(2)	15.687(3)
b (Å)	22.907(3)	10.6901(9)	20.715(4)
c (Å)	16.964(4)	23.859(2)	21.567(3)
α (°)	90	90.00	75.297(9)
β (°)	99.008(7)	111.311(4)	82.231(8)
γ (°)	90	90.00	78.538(11)
Volume (Å ³)	5104.0(14)	4923.2(8)	6617(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	2.040	1.755	1.434
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	9.611	6.813	4.383
F(000)	2984	2536	2896
Beugungsbereich	2.020 bis 26.371°	2.11 bis 26.37°	2.269 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	44416	20613	133022
Unabhängige Reflexe	10437	5044	27011
Minimale / maximale Transmission	0.0772/0.1683	0.5233/0.7456	0.5980/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10437 / 649 / 0	5044 / 227 / 0	27011 / 1179 / 0
GOF von F ²	1.035	1.009	1.047
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0669	R ₁ = 0.0213, wR ² = 0.0417	R ₁ = 0.0235, wR ² = 0.0545
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0693	R ₁ = 0.0265, wR ² = 0.0431	R ₁ = 0.0307, wR ² = 0.0568
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.292 / -1.415	1.359 / -1.004	2.322 / -1.150

Tabelle 4.8: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **92**, **94** und **97**.

	<i>trans</i>-(F) (PF₃)Pt(PCy₃)₂][PF₆]	[Pt(SbF₂)Pt][SbF₄]	<i>trans</i>-(Cl) (SbCl₂)Pt(PCy₃)₂]
Empirische Formel	C ₄₂ H ₇₁ F ₁₁ P ₄ Pt	C ₃₆ H ₆₄₊₅₀ Cl ₀ F ₃ P ₂ PtSb	C ₄₃ H ₇₄ Cl ₃ P ₂ PtSb
M (g·mol ⁻¹)	1103.96	933.16	1076.15
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	9.8880(4)	13.424(3)	11.946(6)
<i>b</i> (Å)	17.2400(6)	16.069(4)	14.089(6)
<i>c</i> (Å)	27.1827(10)	22.654(5)	14.155(6)
α (°)	90.00	71.311(8)	79.078(17)
β (°)	99.7140(10)	80.228(8)	88.369(9)
γ (°)	90.00	65.731(7)	78.159(12)
Volume (Å ³)	4567.4(3)	4216.0(17)	2289.3(18)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.605	1.470	1.561
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3.287	4.065	3.915
<i>F</i> (000)	2240	1866	1084
Beugungsbereich	1.40 bis 26.37°	1.45 to 26.37°	1.47 to 26.37°
Gemessene Reflexe	73924	17219	42888
Unabhängige Reflexe	9346	17219	9377
Minimale / maximale Transmission	0.6619/0.7456	0.5274/0.7454	0.6154/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	9346 / 523 / 0	17219 / 775 / 313	9377 / 480 / 123
GOF von <i>F</i> ²	1.046	1.078	1.034
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0247, wR ² = 0.0568	R ₁ = 0.0805, wR ² = 0.2082	R ₁ = 0.0212, wR ² = 0.0467
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0283, wR ² = 0.0584	R ₁ = 0.0918, wR ² = 0.2142	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0480
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.525 / -0.867	2.840 / -6.321	0.896 / -0.558

Tabelle 4.9: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **106** und **107**.

	[PtAgPt][BAr^{Cl}₄]	[PtTlPt][BAr^{Cl}₄]
Empirische Formel	C ₁₀₃ H ₁₅₈ AgBCl ₈ OP ₄ Pt ₂	C ₉₆ H ₁₄₄ BCl ₈ P ₄ Pt ₂ Tl
M (g·mol ⁻¹)	2328.63	2310.94
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Abmessung Einheitszelle		
<i>a</i> (Å)	23.5269(9)	20.429(7)
<i>b</i> (Å)	16.7472(7)	17.201(6)
<i>c</i> (Å)	27.9343(11)	27.925(10)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	111.5480(10)	99.446(9)
γ (°)	90.00	90.00
Volume (Å ³)	10237.1(7)	9680(6)
Z	4	4
Berechnete Dichte (g·m ⁻³)	1.511	1.586
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3.233	4.875
F(000)	4752	4632
Beugungsbereich	1.50 bis 26.37°	1.010 bis 26.372°
Gemessene Reflexe	96564	179848
Unabhängige Reflexe	20925	19803
Minimale / maximale Transmission	0.6353/0.7457	0.5387/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	20925 / 1127 / 202	19803 / 1165 / 768
GOF von F ²	1.025	1.032
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0237, wR ² = 0.0502	R ₁ = 0.0282, wR ² = 0.0605
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0317, wR ² = 0.0526	R ₁ = 0.0383, wR ² = 0.0637
Maximale / minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.033 / -0.814	2.522 / -1.725

VII LITERATUR

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, **1923**.
- [2] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 101–129.
- [3] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie*, 2nd ed., W. de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [4] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [5] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, 4th ed., W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [7] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4th ed., W. de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [8] W. Hieber, F. Sonnekalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1928**, *61B*, 558–565.
- [9] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1–28.
- [10] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [11] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
- [12] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [13] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679–680.
- [14] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, 267–268.
- [15] J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5176–5189.
- [16] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335–344.
- [17] J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 53–94.
- [18] L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 295–300.
- [19] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386–392.
- [20] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 231–238.
- [21] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [22] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [23] H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 177–188.
- [24] I. W. Nowell, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2393–2395.
- [25] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *27*, 927–949.
- [26] H. Werner, K. Dey, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 823–833.
- [27] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097–1105.
- [28] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.
- [29] M. Amati, F. Lelj, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1406–1414.
- [30] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55–62.
- [31] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [32] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241.
- [33] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784.
- [34] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597.
- [35] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 913–915.
- [36] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71–C79.
- [37] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.

- [38] C. Goedecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1470–1479.
- [39] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [40] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [41] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [42] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [43] G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5290–5297.
- [44] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8797–8805.
- [45] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437–3440.
- [46] A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, *25*, 3647–3658.
- [47] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737.
- [48] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 183–194.
- [49] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [50] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [51] R. A. Kelly, III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [52] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766.
- [53] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4249–4258.
- [54] T. Droge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [55] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [56] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [57] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [58] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [59] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [60] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [61] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [62] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [63] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [64] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Organic Letters* **1999**, *1*, 953–956.
- [65] L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388–1389.
- [66] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992.
- [67] R. Ros, A. Tassan, G. Laurenczy, R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 94–99.
- [68] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [69] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [70] J. Bauer, R. Bertermann, H. Braunschweig, K. Gruss, F. Hupp, T. Kramer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5617–5626.
- [71] J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5985–5992.
- [72] E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2377–2379.
- [73] H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 501–509.
- [74] A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, *Chemie in Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.
- [75] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162–6165.

- [76] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–851.
- [77] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [78] G. B. Schuster, *Advances in Physical Organic Chemistry* **1986**, *22*, 311–361.
- [79] H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315–321.
- [80] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [81] C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer, III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106–7110.
- [82] K. K. Irikura, W. A. Goddard, III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
- [83] L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688–689.
- [84] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [85] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [86] D. Martin, Y. Canac, V. Lavallo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023–5030.
- [87] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11b*, 423–424.
- [88] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J.C.S. Dalton* **1976**, 2268–2274.
- [89] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J.C.S. Dalton* **1976**, 2275–2286.
- [90] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silvet, *J.C.S. Dalton* **1976**, 2286–2290.
- [91] M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 51–57.
- [92] R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201–1211.
- [93] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [94] M. Sturmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187–189.
- [95] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916–5921.
- [96] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 144–151.
- [97] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315.
- [98] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317–318.
- [99] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [100] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjelberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387–2394.
- [101] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, P. Riviere, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4529–4533.
- [102] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295
- [103] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951.
- [104] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856.
- [105] T. J. Marks, A. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 769–773.
- [106] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1988**, *7*, 155–158.
- [107] R. R. Aysin, P. S. Koroteev, A. A. Korlyukov, A. V. Zabula, S. S. Bukalov, L. A. Leites, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 348–360.
- [108] W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph, H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 308.
- [109] N. Kuhn, T. Kratz, D. Blaeser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.
- [110] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
- [111] F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **1999**, 1131–1132.
- [112] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [113] A. L. Balch, J. K. Nagle, D. E. Oram, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 454–462.
- [114] R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llusar, *Organometallics* **1988**, *7*, 2279–2285.
- [115] A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. E. Oram, P. E. Reedy, Jr., S. H. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4021–4028.

- [116] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1252–1258.
- [117] D. M. Chan, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 442–443.
- [118] Y. Cabon, H. Kleijn, M. A. Siegler, A. L. Spek, R. J. Klein Gebbink, B. J. Deelman, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2423–2427.
- [119] Y. Cabon, I. Reboule, M. Lutz, R. J. M. Klein Gebbink, B.-J. Deelman, *Organometallics* **2010**, *29*, 5904–5911.
- [120] P. Gualco, T. P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Perez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbai, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9892–9895.
- [121] E. Brendler, E. Wachtler, T. Heine, L. Zhechkov, T. Langer, R. Pottgen, A. F. Hill, J. Wagler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4696–4700.
- [122] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886–5890.
- [123] H.-J. Haupt, W. Schubert, F. Huber, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 213–238.
- [124] P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 687–699.
- [125] P. Rutsch, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57 b*, 25–42.
- [126] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Muck-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118–11120.
- [127] S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644–5647.
- [128] T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215.
- [129] B. Rhodes, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 1931–1933.
- [130] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* **2008**, *322*, 1360–1363.
- [131] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139.
- [132] P. A. Rupar, R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, M. R. Stinchcombe, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, K. M. Baines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5155–5158.
- [133] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wullen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733.
- [134] M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Organometallics* **2011**, *30*, 1334–1339.
- [135] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krueger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757–769.
- [136] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [137] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1397–1398.
- [138] J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pöttgen, I. Krossing, C. Jones, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9695–9699.
- [139] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865–870.
- [140] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [141] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10979–10984.
- [142] J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pottgen, I. Krossing, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9557–9561.
- [143] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10448–10456.
- [144] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2655–2658.
- [145] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4503–4512.
- [146] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339–3341.
- [147] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2243–2247.
- [148] V. J. Catalano, B. L. Bennett, B. C. Noll, *Chem. Commun.* **2000**, 1413–1414.
- [149] A. L. Balch, E. Y. Fung, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3295–3299.

- [150] R. Uson, J. Fornies, L. R. Falvello, M. A. Uson, I. Uson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3697–3698.
- [151] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [152] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2981–2984.
- [153] F. Hupp, M. Mao, F. Kroll, J. O. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2014**, DOI: 10.1002/chem.201404342.
- [154] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [155] A. G. Gershikov, E. Z. Zasorin, A. V. Demidov, V. P. Spiridonov, *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, 375–378.
- [156] P. Pyykko, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [157] I. Abrahams, D. Z. Demetriou, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 28–32.
- [158] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10410–10412.
- [159] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10864–10875.
- [160] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [161] W. H. Liao, P. Y. Ho, M. D. Su, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1338–1348.
- [162] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [163] P. Parameswaran, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8807–8816.
- [164] C.-Y. Lin, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, F. Grandjean, G. J. Long, N. F. Chilton, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13584–13593.
- [165] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106–5139.
- [166] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2837–2842.
- [167] R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4164–4165.
- [168] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [169] M. F. Davis, M. Clarke, W. Levason, G. Reid, M. Webster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2773–2782.
- [170] G. R. Willey, D. R. Aris, W. Errington, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 1004–1013.
- [171] S. G. Bott, H. Prinz, A. Alvanipour, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1987**, *16*, 303–309.
- [172] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [173] C. M. Momming, E. Otten, G. Kehr, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [174] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [175] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179–7188.
- [176] R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4285–4294.
- [177] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.
- [178] R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170–176.
- [179] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [180] T. Sakkakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 2365–2387.
- [181] N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8693.
- [182] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [183] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857.
- [184] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [185] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.

- [186] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2014**, DOI: 10.1039/c1034sc02948h.
- [187] Z. Cerny, J. Machacek, J. Fusek, B. Casensky, O. Kriz, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1439–1446.
- [188] R. R. Sharp, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 5321–5330.
- [189] R. R. Sharp, J. W. Tolan, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 522–530.
- [190] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [191] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [192] Y. Sarazin, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 1811–1815.
- [193] H. Braunschweig, P. Brenner, P. Cogswell, K. Kraft, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7894–7896.
- [194] H. Braunschweig, P. Cogswell, K. Schwab, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 101–117.
- [195] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* **1989**, *8*, 1567–1569.
- [196] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krueger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 53–60.
- [197] R. M. Hawk, R. R. Sharp, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1009–1017.
- [198] R. M. Hawk, R. R. Sharp, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1522–1527.
- [199] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Doering, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563–2567.
- [200] W. Frank, F. G. Wittmer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1731–1732.
- [201] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2429–2434.
- [202] D. Weber, S. H. Hausner, A. Eisengraeber-Pabst, S. Yun, J. A. Krause-Bauer, H. Zimmer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 125–134.
- [203] S. Baba Haj, M. Schuermann, L. Iovkova-Berends, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Organometallics* **2012**, *31*, 4716–4721.
- [204] J. Goodman, S. A. Macgregor, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1295–1306.
- [205] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [206] F. P. Gabbai, *Science* **2013**, *341*, 1348–1349.
- [207] H. Moissan, *Bull. Chem. Soc. Chim. Fr.* **1891**, *5*, 454.
- [208] J. Chatt, *Nature* **1950**, *165*, 637–638.
- [209] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5501–5502.
- [210] J. Chatt, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3061–3067.
- [211] J. F. Nixon, J. R. Swain, *Platinum Metals Rev.* **1975**, *19*, 22–29.
- [212] T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1469–1481.
- [213] E. L. Muetterties, T. A. Bither, M. W. Farlow, D. D. Coffman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *16*, 52–59.
- [214] L. Kolditz, W. Rehak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 32–40.
- [215] S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1967**, *47*, 605–609.
- [216] A. F. Janzen, X. Ou, M. G. Sowa, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *83*, 27–30.
- [217] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1402–1405.
- [218] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [219] T. Böttcher, O. Shyshkov, M. Bremer, B. S. Bassil, G.-V. Rösenthaller, *Organometallics* **2012**, *31*, 1278–1280.
- [220] E. A. V. Ebsworth, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, J. H. Holloway, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 630–631.
- [221] A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, J. H. Holloway, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 143–146.
- [222] K. Kubo, K. Bansho, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1999**, *18*, 4311–4316.

- [223] H. Nakazawa, K. Kubo, K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2255–2267.
- [224] L. Zámostná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2745–2749.
- [225] P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2750–2753.
- [226] C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, arsine, and stibine complexes of the transition elements*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, New York **1979**.
- [227] N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 115–217.
- [228] W. Levason, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2565–2594.
- [229] N. C. Norman, P. M. Webster, L. F. Farrugia, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 205–219.
- [230] M. Manger, J. Wolf, M. Laubender, M. Teichert, D. Stalke, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1442–1450.
- [231] S. L. Benjamin, W. Levason, G. Reid, R. P. Warr, *Organometallics* **2012**, *31*, 1025–1034.
- [232] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *Chem. Ind.* **1958**, 1366.
- [233] J. M. F. Braddock, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3208–3211.
- [234] N. L. Kilah, M. L. Weir, S. B. Wild, *Dalton Trans.* **2008**, 2480–2486.
- [235] K. A. Porter, A. C. Willis, J. Zank, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6380–6386.
- [236] M. L. Weir, I. A. Cade, N. L. Kilah, X. Zhou, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7482–7490.
- [237] M. L. Coote, E. H. Krenske, K. A. Porter, M. L. Weir, A. C. Willis, X. Zhou, S. B. Wild, *Organometallics* **2008**, *27*, 5099–5107.
- [238] N. L. Kilah, S. Petrie, R. Stranger, J. W. Wielandt, A. C. Willis, S. B. Wild, *Organometallics* **2007**, *26*, 6106–6113.
- [239] N. L. Kilah, S. B. Wild, *Organometallics* **2012**, *31*, 2658–2666.
- [240] L. F. Dahl, T. Trinh, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2654–2666.
- [241] H. Schumann, L. Eguren, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 887–895.
- [242] I.-S. Ke, J. S. Jones, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2633–2637.
- [243] I. S. Ke, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7145–7151.
- [244] J. S. Jones, C. R. Wade, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8876–8879.
- [245] R. Fernandez-Galan, B. R. Manzano, A. Otero, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309–2312.
- [246] P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2043–2048.
- [247] J. Fawcett, D. A. Harding, E. G. Hope, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5827–5832.
- [248] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2014**, submitted.
- [249] E. V. Kovaleva, L. A. Zemnukhova, V. V. Kon'shin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 758–760.
- [250] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10457–10460.
- [251] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [252] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Gruetzmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648–6655.
- [253] A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5343–5346.
- [254] P. Hackett, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1606–1609.
- [255] P. Chini, S. Martinengo, G. Longoni, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 203–204.
- [256] B. D. Alexander, B. J. Johnson, S. M. Johnson, P. D. Boyle, N. C. Kann, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3506–3513.
- [257] P. I. Van Vliet, G. Van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 105–115.
- [258] H.-B. Song, Z.-Z. Zhang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5928–5933.
- [259] S.-L. Li, T. C. W. Mak, Z.-Z. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3475–3483.
- [260] D. J. Liston, C. A. Reed, C. W. Eigenbrot, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2739–2740.
- [261] N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1879–1885.
- [262] N. G. Connelly, A. R. Lucy, A. M. R. Galas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 43–44.
- [263] P. Malinowski, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201408019.

- [264] V. J. Catalano, B. L. Bennett, R. L. Yson, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10056–10062.
- [265] A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4123–4124.
- [266] G. J. Arsenault, C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1988**, *7*, 2094–2097.
- [267] J. K. Nagle, A. L. Balch, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 319–321.
- [268] J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1995**, *14*, 3584–3587.
- [269] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7405–7406.
- [270] M. Kim, T. J. Taylor, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6332–6333.
- [271] R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, R. Garde, R. I. Merino, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1383–1387.
- [272] R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, R. Garde, P. J. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1837–1838.
- [273] L. R. Falvello, J. Fornies, R. Garde, A. Garcia, E. Lalinde, M. T. Moreno, A. Steiner, M. Tomas, I. Uson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2543–2552.
- [274] O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 924–945.
- [275] L. Hao, J. Xiao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, A. A. Torabi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 658–666.
- [276] L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3573–3575.
- [277] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6560–6561.
- [278] V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 173–174.
- [279] B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 451–452.
- [280] R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2482–2483.
- [281] A. Albinati, K. H. Dahmen, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 766–767.
- [282] P. Pyykkoe, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [283] M. Ma, A. Sidiropoulos, L. Ralte, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 48–50.
- [284] P. K. Baker, K. Broadley, N. G. Connelly, B. A. Kelly, M. D. Kitchen, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1710–1715.
- [285] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884–1895.
- [286] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 743–744.
- [287] E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.* **2007**, 1969–1981.
- [288] A. C. Tsipis, G. N. Gkekas, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2201–2212.
- [289] F. W. B. Einstein, R. H. Jones, X. Zhang, D. Sutton, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1832–1836.
- [290] A. Sykes, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8252–8253.
- [291] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *28*, 748–750.
- [292] J. Fornies, R. Navarro, M. Tomas, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **1993**, *12*, 940–943.
- [293] A. Martin, U. Belio, S. Fuertes, V. Sicilia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2231–2247.
- [294] M. P. Lanci, M. S. Remy, W. Kaminsky, J. M. Mayer, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15618–15620.
- [295] I. Krossing, L. Van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700–711.
- [296] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15685–15688.
- [297] J. F. Morar, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1987**, *B24-25*, 410–413.
- [298] P. Frank, R. M. K. Carlson, E. J. Carlson, K. O. Hodgson, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 31–39.
- [299] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, T. Hattori, *Phys. Scripta* **2005**, *T115*, 813–815.
- [300] M. D. Hall, G. J. Foran, M. Zhang, P. J. Beale, T. W. Hambley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7524–7525.
- [301] M. Brown, R. E. Peierls, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 738–744.
- [302] G. H. M. Dias, N. F. da Fonseca, M. H. Herbst, *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 32–38.
- [303] E. Wendel, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2010**.

- [304] J. H. Onuferko, D. R. Short, M. J. Kelley, *Applications of Surface Science (1977-1985)* **1984**, 19, 227–249.
- [305] D. C. Koningsberger, R. Prins, *Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis, Vol. 92*, John Wiley & Sons, Weinheim, **1988**.
- [306] R. A. Bair, W. A. Goddard, III, *Phys. Rev. B* **1980**, 22, 2767–2776.
- [307] P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan, C. N. R. Rao, *J. Phys. C Solid State* **1979**, 12, 2439–2445.
- [308] G. L. Glen, C. G. Dodd, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 5372–5377.
- [309] B. K. Agarwal, *Optical Science Vol. 15*, Springer, Berlin, New York, **1979**.
- [310] M. Brzhezinskaya, *Operation Manual KMC-2*, Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, **2012**.
- [311] H. Baumgaertel, *Chemie in Unserer Zeit* **1994**, 28, 6–18.
- [312] A. Erko, I. Packe, C. Hellwig, M. Fieber-Erdmann, O. Pawlitzki, M. Veldkamp, W. Gudat, *AIP Conference Proceedings* **2000**, 521, 415–418.
- [313] P. Petrashen, A. Erko, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2001**, 467-468, 358–361.
- [314] A. I. Erko, I. Packe, W. Gudat, N. V. Abrosimov, A. A. Firsov, *Proc. SPIE* **2001**, 4145, 122–128.
- [315] T. Yoshida, S. Otsuka, T. Matsuda, in *Inorganic Synthesis, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, **1990**, pp. 113–123.
- [316] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10030–10033.
- [317] *IGOR PRO, Version 6.22A*, Wavemetrics, **2011**.
- [318] Y. G. Choi, *Met. Mater. Int.* **2009**, 15, 993–999.
- [319] A. N. Mansour, J. W. Cook, Jr., D. E. Sayers, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2330–2334.
- [320] J. A. Horsley, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1451–1458.
- [321] E. Rühl, R. Flesch, H. Braunschweig, F. Hupp, J. Bauer, *gemeinsame Kooperation*, Würzburg, Berlin, **2014**.
- [322] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 802–806.
- [323] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
- [324] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 938–955.
- [325] R. Anulewiczostrowska, T. Klis, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7329–7331.
- [326] D. E. Scaife, P. F. Weller, W. G. Fisher, *J. Solid State Chem.* **1974**, 9, 308–314.
- [327] J. Kouvetakis, A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, G. V. Girichev, V. I. Sokolov, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6738–6744.
- [328] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Synthese und Reaktivität
ausgewählter Platin(0)-Addukte
von Gruppe 14/15 Halogeniden**

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Zudem wurde bei Abbildungen aus Journalen das Copyright von den Verlagen eingeholt.

Würzburg, den 04.12.14

Florian Hupp

