

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

**REAKTIVITÄT VON BORANEN GEGENÜBER  
ÜBERGANGSMETALL-LEWIS-BASEN**

**DISSERTATION**

vorgelegt von

**Nicole Arnold**

aus Münchberg

Würzburg 2015





JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

**REAKTIVITÄT VON BORANEN GEGENÜBER  
ÜBERGANGSMETALL-LEWIS-BASEN**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades



vorgelegt von

**Nicole Arnold**

aus Münchberg

Würzburg 2015



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians Universität

Würzburg am: 04.12.2015

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 22.01.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Meinen Lieblingsmenschen.



DO NOT  
TRUST ATOMS,  
THEY MAKE UP  
EVERYTHING!



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2012 bis September 2015 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig selbstständig durchgeführt.



**DIE VORLIEGENDE ARBEIT WURDE AUSZUGSWEISE VERÖFFENTLICHT UNTER:**

**Investigation of Steric Factors Involved in the Formation of Terminal Cationic Platinum Arylborylene Complexes**

N. Arnold, H. Braunschweig,\* P. Brenner, R. Dewhurst, T. Kramer, K. Radacki, *Organometallics* **2015**, *34*, 2343–2347.

**Correlations and Contrasts in Homo- and Heteroleptic CAAC-Containing Pt<sup>0</sup> Complexes**

N. Arnold, H. Braunschweig,\* P. Brenner, M. Celik, R. Dewhurst, T. Kramer, I. Krummenacher, T. Marder, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 12357–12362.

**Aryldihydroborane Coordination to Iridium and Osmium Hydrido Complexes**

N. Arnold, Silvia Mozo, Ursula Paul, Udo Radius,\* H. Braunschweig,\* *Organometallics* **2015**, *accepted*.

**Unprecedented Borane, Diborane(3), Diborene and Borylene Ligands via Pt-Mediated Borane Dehydrogenation**

N. Arnold, H. Braunschweig,\* R. Dewhurst, W. Ewing, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *in revision*.

## DANKSAGUNG

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** danken. Holger, Du hast es mir ermöglicht, unter wunderbaren Bedingungen an meiner Doktorarbeit zu werkeln, an zahlreichen nationalen wie internationalen Konferenzen teilzunehmen und hast mich, als die Dihydroborane mal wieder gemacht haben was sie wollten, mit deiner Begeisterung für Chemie an meine eigene Hartnäckigkeit erinnert, bis es sich die Mühe gelohnt hat.

Vielen Dank **Dr. Peter Brenner**! Du hast mir nicht nur das Handwerkszeug beigebracht, sondern auch die Fähigkeit besondere Sichtweisen für Dinge zu entwickeln, und begeistert für scheinbar aussichtslose Projekte zu kämpfen. „Alles Chlor!“ An dieser Stelle möchte ich mich auch bei **Dr. Justin Wolf** bedanken, mit Dir hat man neben Phosphansynthesen auch was über's Schwefeln von Kartoffeln gelernt!

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen aus dem **Labor 207**, **Peter Brenner**, **Thomas Steffenhagen**, und **Alexandra Trumpp**! Danke für die schöne Zeit, die Toleranz bei musikalischen Ausflügen, die zahlreichen Frühstücksschnecken und Feierabendapfelsaftschorlen...

Ein großer Dank geht an **Dr. Thomas Kupfer**, **Dipl. Biol. Christina Bornschein**, **Dr. Rian Dewhurst** und **Dr. Justin Wolf** für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit und die richtigen Worte an Stellen wo sie mir fehlten. Ich danke Euch!

Vielen Dank **Krzys** für zahlreiche Seminare zum Thema: „Lernen durch stete Überforderung“, die Geduld bei den ersten Versuchen Kristalle aufzusetzen und die Hilfe beim Lösen von hartnäckigen Strukturen. **Dr. Krzysztof Radacki** und **Dr. Thomas Kramer** danke ich für die Anfertigung von Messungen. **Christoph Schneider**, **Thomas Kramer**, **Lisa Mailänder** und **Florian Hupp**: Danke für die oft sehr phantasiereichen Diskussionen und den regen Austausch über Probleme, wie man sie als X-Minion eben so hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt **Dr. Rian Dewhurst** für die große Unterstützung beim Erstellen von Manuskripten und das Korrekturlesen von (fränkisch-)englischen Texten aller Art. Und ebenso möchte ich mich bei **Dr. Silvia Mozo**, **Dipl. Chem. Ursula Paul** und **Prof. Dr. Udo Radius** für die angenehme und unkomplizierte Zusammenarbeit an unserer stockwerksübergreifenden Kooperation bedanken, ebenso bei **Prof. Dr. Todd Marder**.

**Dr. Mehmet Ali Celik** und **Dr. William Ewing** danke ich für das Anfertigen und Auswerten von quantenchemischen Rechnungen. **Dr. Ivo Krummenacher** für das Durchführen von CV-Messungen und ESR-Experimenten sowie deren Auswertung und **M. Sc. Christoph Schneider** für die Aufnahme von IR-Spektren, **Dr. Carsten Kollann** für NMR-Diskussionen sowie meiner Praktikantin **Maria Krebs**.

*Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Sekretariate* gebührt ein herzliches Dankeschön! Dazu gehören die analytischen Abteilungen (*Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer, Sabine Timmroth* und *Liselotte Michels*), die Laboranten (*Sascha Stellwag-Konertz, Kai Hammond, Christine Werner* und *Felix Weißenberger*), die technischen Abteilungen (*Alfred Schertzer, Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Alois Ruf, Manfred Reinhardt*) und die Sekretariate (*Birgit Zepke, Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter*).

Beim *Arbeitskreis Braunschweig* mit allen aktuellen wie ehemaligen Mitgliedern möchte ich mich ganz herzlich für die schöne Zeit bedanken, besonders bei *Annika Gackstatter* (es \*\*\*\*\*), *Silvia Mozo* (verrückte Liebblingsspanierin), *Alexandra Trumpp* (!die! Alex), *Christina Claes* (Chrischttiiina), *Christoph Schneider* (der Snider), *Stefanie Bertsch*, *Thomas Steffenhagen* (Herdmännchen), *Lisa Mailänder*, *Benedikt Wennemann* (Wink-Buddy) und *Krzysztof Radacki* für gemeinsame Mittagessen, (manchmal auch zielführende) Diskussionen, aber vor allem dafür, wo diese meist endeten: .....beim Spargel kochen, Sushi-Essen, „Ausfahrten“, Kino-Besuchen, Nähdates, Grillfeiern, Weinproben und Weinfesten aller Art, aufm Weihnachtsmarkt, in Weyersfeld (jetzt wissen wir immer wo wir nachschauen müssen ☺), beim Pilze sammeln, Rad- (und Vesper)-Touren... Ich danke Euch für Alles!

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Freunden, besonders bei *Miriam Eckhardt, Annika Gackstatter, Franziska Brede, Jana Gershberg, Silvia Mozo, Christoph Schneider, Christina & Felix Bornschein, Alexandra Trumpp, Christina Claes*, und meinen Nachbarn *den Lembachs* bedanken. Ihr begleitet mich alle schon eine ganze Weile und seid mir in verschiedenster Weise eine große Stütze! Danke, *Mümi*, dass es dich seit dem Kindergarten gibt und Du immer für mich da bist! Ich finde, es wird Zeit sich mal wieder einen Pony zu schneiden ;)

Ich danke meiner *Familie* für den Rückhalt den Ihr mir gebt, besonders meiner *Uroma Irma*, meiner *Patin Stefanie*, den *Nochbern vo derham*, den *Leicherzern* und meinem *Patenkind Lara*! Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern *Barbara & Udo Arnold* bedanken. Danke, dass Ihr mich immer unterstützt und ermutigt meinen Weg zu gehen, ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!

***Danke!***



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>Å</b>	Angström	<b>J</b>	Kopplungskonstante
<b>Ad</b>	Adamantyl	<b>K</b>	Kelvin
<b>Ar</b>	Aryl	<b>L</b>	Ligand
<b>Ar<sup>f</sup><sub>4</sub></b>	3,5-(Trifluoromethyl)phenyl	<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>br</b>	breit	<b>MOLP</b>	Metal Only Lewis-Pair
<b>Bu</b>	Butyl	<b>NacNac</b>	[(NCMe) <sub>2</sub> CH] <sup>-</sup>
<b>cAAC</b>	cyclisches (Alkyl)(Amino)Carben	<b>nbe</b>	Norbornen
<b>cal</b>	Kalorien	$\lambda$	Wellenlänge
<b>Cat</b>	Catechol	<b>m</b>	Multiplett
<b>CCDC</b>	Cambridge Crystallographic Data Centre	<b>M</b>	Metall
<b>cif</b>	Crystallographic Information File	<b>Me</b>	Methyl
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>Mes</b>	Mesityl; 1,3,5-Trimethylphenyl
<b>Cp*</b>	Pentamethylcyclopentadienyl	<b>mL</b>	Milliliter
<b>Cy</b>	Cyclohexyl	<b>mol</b>	Mol
$\delta$	Chemische Verschiebung	<b>NHC</b>	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<b>d</b>	Dublett	<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance; Kernspinresonanz
<b>D</b>	Donor	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>DCM</b>	Dichlormethan	<b>Pin</b>	Pinakol
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie	<b>ppm</b>	parts per million
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid	<b>q</b>	Quartett
<b>dppm</b>	Bis(diphenylphosphino)methan	<b>R</b>	Substituent
<b>Dur</b>	Duryl; 1,2,4,5-Tetramethylphenyl	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>E</b>	Element	<b>s</b>	Singulett
<b>Fc</b>	Ferrocenyl	<b>SIMes</b>	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin
<b>g</b>	Gramm	<b>t</b>	Triplett
<b>h</b>	Stunde	<i>t</i>	<i>tert</i>
<b>Hal/X</b>	Halogen	<sup><i>t</i>Ad</sup> <b>PCP</b>	$\kappa^3$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -1,3-[CH <sub>2</sub> P(Ad) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital	<sup><i>t</i>Bu</sup>	<i>tert</i> -Butyl
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single Bond Coherence	<sup><i>t</i>Bu</sup> <b>PCP</b>	$\kappa^3$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -1,3-[CH <sub>2</sub> P( <sup><i>t</i>Bu</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
<b>Hz</b>	Hertz	<b><math>\nu</math></b>	Wellenzahl
<i>i</i>	<i>iso</i>	<b>VT</b>	variable Temperatur
<i>i</i> <b>Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl	<b>Thx</b>	Thexyl, 1,1,2-Trimethylpropyl
<b>J</b>	Joule	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
		<b>Tipp</b>	2,4,6-Triisopropylphenyl

## VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN

- 1 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 2 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 3 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]
- 4 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-<sup>t</sup>Bu)}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 5 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-<sup>t</sup>Bu)}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]
- 6 *trans*-[Pt(BDur)Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]
- 7 *trans*-[Pt(BDur)Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]
- 8 *trans*-[Pt{BDur}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]
- 9 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-<sup>t</sup>Bu)}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]
- 10 [Pt(nbe)<sub>3</sub>]
- 11 [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]
- 12 [cAAC<sup>Me</sup>H][BBr<sub>4</sub>]
- 13 [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)]
- 14 [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)]
- 15 [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)]
- 16 [Pt(nbe)<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}]
- 17 [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PiPr)<sub>3</sub>]
- 18 [Pt(BBr<sub>2</sub>)Br(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)]
- 19 [Pt(BBrPh)Br(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)]
- 20 [Pt(I)(PiPr)(μ-I)]<sub>2</sub>
- 21 [(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)Pt→GaCl<sub>3</sub>]
- 22 [(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)Pt→GaCl<sub>3</sub>]
- 23 [Pt(HgCl)Cl(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)]
- 24 [Pt(BBr<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)]BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]
- 25 [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)(PCy<sub>3</sub>)]
- 26 [(<sup>t</sup>BuPCP)IrH<sub>2</sub>]
- 27 [(<sup>Ad</sup>PCP)IrH<sub>2</sub>]
- 28 [(<sup>t</sup>BuPCP)IrH(κ<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>B(H)Dur)]
- 29 [(<sup>Ad</sup>PCP)IrH(κ<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>B(H)Dur)]
- 30 [(<sup>t</sup>BuPCP)IrH(κ<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>B(H)Thx)]

- 31 [ $(t^{\text{Bu}}\text{POCOP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})$ ]  
32 [ $\text{OsH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ ]  
33 [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2$ ]<sub>2</sub>  
34 [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{Cl})\text{Dur})$ ]  
35  $\text{H}_2\text{BDur}$   
36 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_3(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)$ ]  
37 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_4(\mu^2\text{-BDur})_2(\mu^4\text{-BDur})$ ]  
38 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})$ ]  
39 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
40 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Mes}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
41 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Tipp}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
42 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Thx}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
43 [ $\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
44 [ $\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})$ ]  
45 [ $\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Mes}_2(\mu\text{-H})\}$ ]  
46 [ $\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BMes})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Mes})$ ]  
47 [ $\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pd}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})$ ]  
48  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$   
49  $i\text{Pr}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$   
50 [ $\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3$ ]  
51 [ $\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BPh})$ ]  
52 [ $\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BMes})$ ]  
53 [ $\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BDur})$ ]  
54 [ $\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BFc})$ ]

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1	Bor – ein Element mit Sonderstellung .....	1
1.2	Platin – Eigenschaften und Forschungsinteresse .....	3
1.3	Liganden in Übergangsmetallkomplexen.....	5
1.4	Übergangsmetallkomplexe mit borzentrierten Liganden.....	7
1.5	Bindungssituation in Boryl- und Borylenkomplexen .....	16
1.6	Dehydrokupplung.....	18
<b>2</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>21</b>
2.1	<b>Darstellung und Reaktivität von Borylplatinkomplexen</b> .....	<b>21</b>
2.1.1	Darstellung von Borylplatinkomplexen mit systematisch variiertem sterischen Anspruch der Phosphanliganden und verschiedenen Arylsubstituenten am Boratom .	21
2.1.2	Reaktivität der Borylplatinkomplexe .....	28
2.2	<b>Synthese und Reaktivität von homo- und heteroleptischen Platinkomplexen mit cyclischen (Alkyl)(Amino)Carbenen</b> .....	<b>33</b>
2.2.1	Darstellung und Reaktivität von $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ .....	33
2.2.2	Darstellung heteroleptischer (cAAC)(phosphan)Platinkomplexe.....	36
2.2.3	Reaktivität von $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ gegenüber Dibromboranen.....	39
2.2.4	Reaktivität der cAAC-Komplexe 11 - 14 gegenüber Lewis-Säuren .....	42
2.2.5	Elektrochemische Studien an 11 - 14 .....	47
2.2.6	UV/Vis-Spektroskopie und quantenchemische Untersuchungen .....	49
2.2.7	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PR}_3)]$ -Komplexen.....	54
2.3	<b>Reaktivität von <math>\text{H}_2\text{BDur}</math> gegenüber späten Übergangsmetallen</b> .....	<b>57</b>
2.3.1	Reaktivität von $\text{H}_2\text{BDur}$ gegenüber Rhodiumverbindungen.....	59
2.3.2	Reaktivität von $\text{H}_2\text{BDur}$ gegenüber Goldverbindungen.....	60
2.3.3	Reaktivität von $\text{H}_2\text{BDur}$ gegenüber Iridiumverbindungen.....	60
2.3.4	Reaktivität von $\text{H}_2\text{BDur}$ gegenüber Platinverbindungen .....	68

2.4	Darstellung und Charakterisierung zweier Phosphan→Boran-Addukte .....	87
2.5	Darstellung und Reaktivität von $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$ .....	89
3	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>95</b>
4	<b>SUMMARY</b> .....	<b>103</b>
5	<b>EXPERIMENTELLE ARBEITEN</b> .....	<b>111</b>
5.1	<b>Allgemeine Verfahren</b> .....	<b>111</b>
5.1.1	Arbeitstechniken .....	111
5.1.2	Analytik .....	111
5.1.3	Ausgangsverbindungen .....	112
5.2	<b>Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten</b> .....	<b>113</b>
5.2.1	H <sub>2</sub> BDur .....	113
5.2.2	Synthese von Borylplatinkomplexen .....	114
5.2.3	Darstellung von kationischen Borylkomplexen .....	116
5.2.4	Darstellung von kationischen Borylenplatinkomplexen .....	118
5.2.5	Darstellung von homo- und heteroleptischen (cAAC)Platinkomplexen .....	119
5.2.6	Darstellung von Bis(norbornen)(phosphan)platinkomplexen .....	121
5.2.7	Reaktivität der (cAAC)-haltigen Platinkomplexe .....	123
5.2.8	Darstellung von Iridiumboratkomplexen .....	127
5.2.9	Äquimolare Reaktion von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ und H <sub>2</sub> BDur .....	129
5.2.10	Verbindungen des Typs $[\{(R_3P)M\}_2(\mu\text{-BR}')(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB(H)R}')] .....$	130
5.2.11	Verbindungen des Typs $[\{(R_3P)HPT\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2R'_2(\mu\text{-H})\}] .....$	132
5.2.12	Phosphan→Boran-Addukte .....	134
5.2.13	$[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$ (50) .....	136
5.2.14	Reaktivität von $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$ gegenüber Br <sub>2</sub> BR' .....	136
5.3	<b>Kristallographischer Anhang</b> .....	<b>138</b>
5.4	<b>Quantenchemischer Anhang</b> .....	<b>149</b>
5.5	<b>UV-Vis Spektren von 11, 13, 14, <math>[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]</math> und <math>[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]</math></b> .....	<b>154</b>
6	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>155</b>

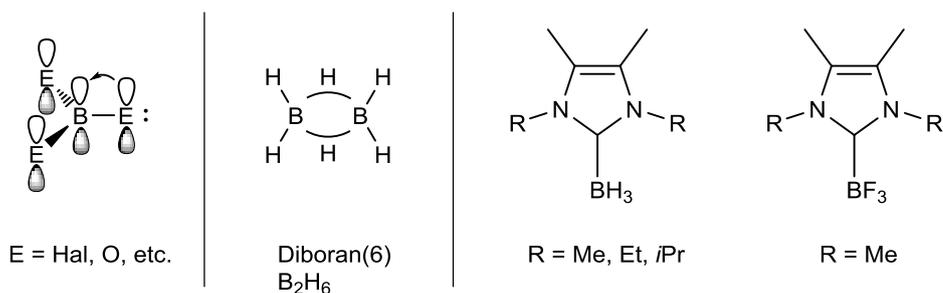


# 1 Einleitung

## 1.1 Bor – ein Element mit Sonderstellung

Das Element Bor hat in vielerlei Sicht eine Sonderstellung inne. Im Periodensystem ist es das einzige Element seiner Gruppe mit Halbleitereigenschaften und ist den Nachbarn Kohlenstoff und Silizium ähnlicher als seinen schwereren Homologen.<sup>[1]</sup> Hauptgruppenelemente mit weniger als vier Elektronen kristallisieren in Metallgittern, nicht aber Bor. Aufgrund der hohen Ionisierungsenergie, der Elektronegativität und der geringen Größe ist die kovalente Bindung bevorzugt. Durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen wird die ursprüngliche Elektronenkonfiguration  $s^2p$  aufgehoben und durch Ausbilden von  $sp^2$ -Hybridorbitalen die trigonalplanare Anordnung bevorzugt, wobei es sich um Elektronenmangelverbindungen handelt.<sup>[2]</sup> Dieses Elektronendefizit kann auf verschiedene Arten kompensiert werden (**Abbildung 1**).<sup>[3]</sup> Ein Beispiel dafür sind  $\pi$ -Wechselwirkungen ausgehend von den nicht-bindenden Elektronenpaaren des Substituenten in das leere  $p_z$ -Orbital des Bors, wie es bei Trihalogenboranen  $BX_3$  der Fall ist. Stehen jedoch keine freien Elektronenpaare zur Verfügung, kommt es häufig zu Mehrzentrenbindungen wie in  $BH_3$ . Diese Verbindung ist monomer nicht stabil und bildet mit einem zweiten Molekül das Diboran(6)  $B_2H_6$  mit Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen aus, wodurch jedes Boratom formal ein Elektronenoktett besitzt. Diese Art der Kompensation des Elektronenmangels zeigen viele B–H-haltige Verbindungen. Eine weitere Möglichkeit zur Erreichung des Elektronenoktetts ist die Koordination von Donoren mit einem freien Elektronenpaar, wie z.B. *N*-heterocyclische Carbene (NHC) wodurch das freie p-Orbital des Borzentrums besetzt wird. Demzufolge ist dem Boratom nur eine  $sp^3$ -Hybridisierung zuzuschreiben.<sup>[4]</sup>

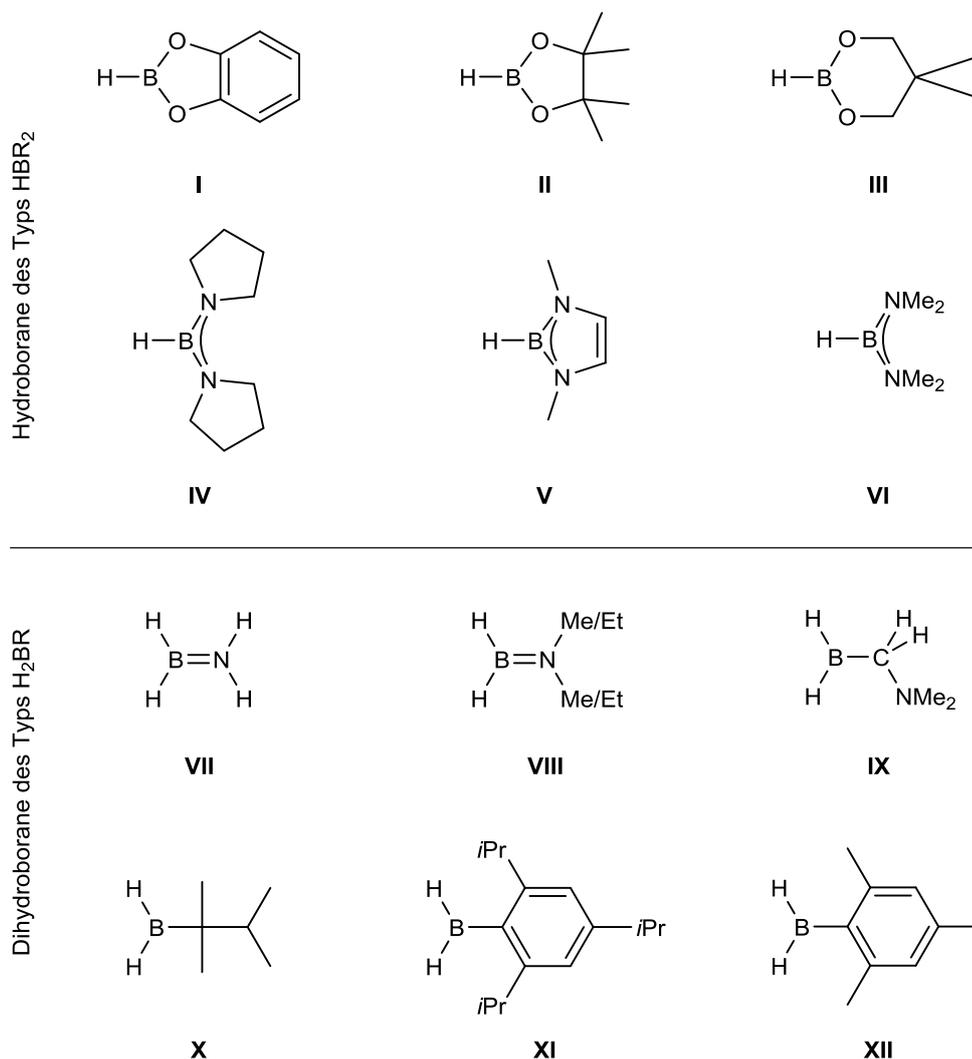
Reine Hydroborane sind schon seit vielen Jahren bekannt und erforscht. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse kam erstmals während des zweiten Weltkrieges auf, wobei an Verbindungen des Urans geforscht wurde. 1953 begannen *Brown et al.* eine Serie von chemischen Studien zu Hydroboranen zu veröffentlichen.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 1:** Erreichen des Elektronenoktetts am Boratom durch  $\pi$ -Rückbindung vom Substituenten (links), Ausbildung von Mehrzentrenbindungen (Mitte) oder Koordination von *N*-heterocyclischen Carbenen (rechts).

Hydroborane und Dihydroborane des Typs  $\text{HBR}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{BR}$  mit Alkyl-, Aryl- oder Aminosubstituenten ( $\text{R}$ ) sind deutlich weniger gut untersucht. Die wohl bekanntesten und am häufigsten eingesetzten Hydroborane sind HBCat und HBPIn. Neben sauerstoffs substituierten Hydroboranen (**I-III**, **Abbildung 2**) sind auch (a)cyclische, stickstoffs substituierte Hydroborane (**IV-VI**) bekannt.<sup>[6-12]</sup> HBCat und HBPIn können leicht durch Reaktion von  $\text{BH}_3$ -Addukten mit dem entsprechenden Diol unter Freisetzung von Diwasserstoff synthetisiert werden.<sup>[12-16]</sup>

Im Jahr 1948 berichteten *Wiberg et al.* von aminosubstituierten Dihydroboranen ( $\text{H}_2\text{BNR}_2$ ) und deren Darstellung ausgehend von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{NHR}_2$  (**VIII**,  $\text{R} = \text{Me, Et}$ , **Abbildung 2**).<sup>[17, 18]</sup> Einige Jahre später wurde ein experimenteller Zugang zu  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  (**VII**) durch Umsetzung von Lithiumamid mit Diboran(6)<sup>[19]</sup> sowie erste Rechnungen zur Bindungssituation<sup>[20]</sup> in Aminoborane publiziert. Einer der ersten Vertreter von Dihydroboranen mit Kohlenstoffsubstitution am Bor ist das Dimer von  $\text{H}_2\text{B}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**IX**), welches auch als heterocyclische Verbindung angesehen werden kann.<sup>[21, 22]</sup> Bekannt sind auch elektronisch weniger gesättigte Dihydroborane wie das aliphatische Thexylboran (**X**,  $\text{H}_2\text{BThx}$ ,  $\text{Thx} = 1,1,2$ -Trimethylpropyl), welches nicht über längere Zeit lagerbar ist. Stabilere Vertreter der Dihydroborane stellen das *Triisopropylphenyl*- (**XI**:  $\text{H}_2\text{BTipp}$ :  $\text{Tipp} = 2,4,6$ -*Triisopropylphenyl*) und das *Mesitylboran* (**XII**:  $\text{H}_2\text{BMes}$ :  $\text{Mes} = \text{Mesityl}$ ,  $2,4,6$ -Trimethylphenyl) dar.<sup>[23-28]</sup>



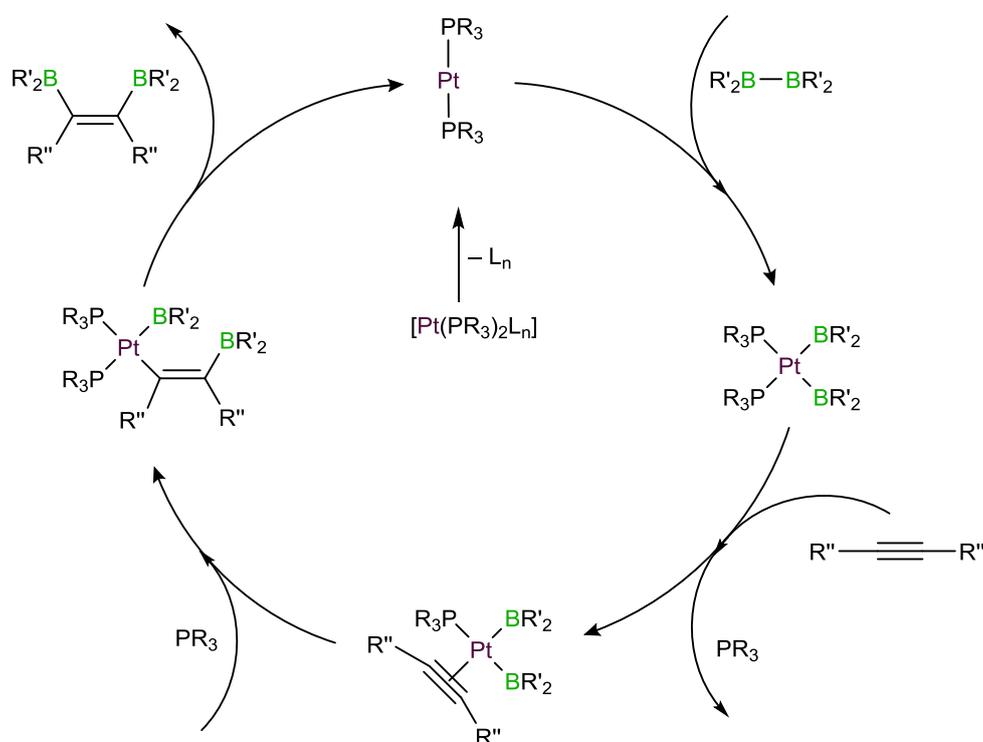
**Abbildung 2:** Sauerstoffsubstituierte und (a)cyclische, stickstoffhaltige Hydroborane ( $\text{HBR}_2$ , oben). Monomere Einheiten von ausgewählten amino-, alkyl- und arylsubstituierten Dihydroboranen ( $\text{H}_2\text{BR}$ , unten).

## 1.2 Platin – Eigenschaften und Forschungsinteresse

Platin ist ein d-Block-Element der 10. Gruppe. Das Metall ist Namensgeber der Platinmetalle, welchen Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium sowie Osmium angehören.<sup>[29]</sup> Der Grundstein für das Forschungsinteresse an Platinverbindungen wurde durch das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese gelegt. Der Ammoniak wird im Anschluss großtechnisch mittels Platin- und Rhodiumkatalysatoren zu Stickoxiden und letztendlich zu Nitraten weiterverarbeitet, welche für Kunstdünger, Sprengstoffe und viele

Synthesechemikalien unabdingbar sind. Eine weitere Anwendung findet Platin in der Krebstherapie als Zytostatikum z.B. in Form des Cisplatin,  $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .<sup>[29-31]</sup>

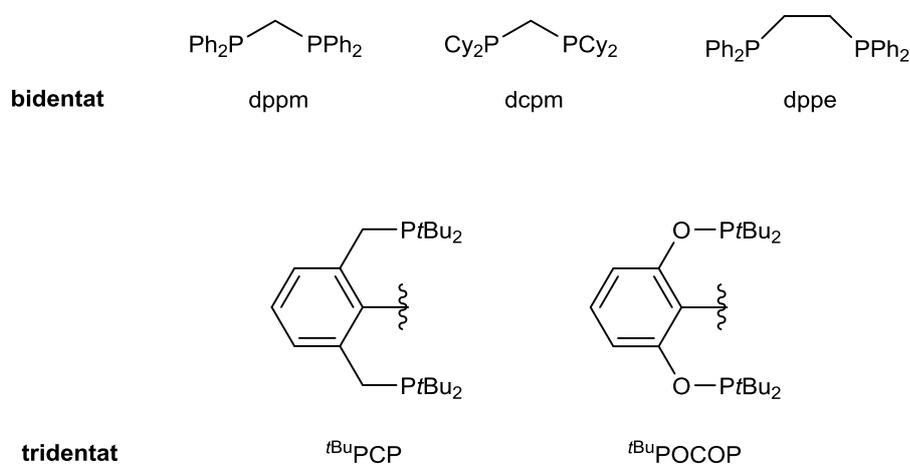
Das heutige Forschungsinteresse liegt häufig in der katalytischen Aktivität von Platin begründet, wie beispielsweise in der Platin-vermittelten Diborierung von Alkinen (Suzuki-Miyaura-Diborierung). Der theoretisch und experimentell gut erforschte Mechanismus geht von Bis(phosphan)platinkomplexen als katalytisch aktive Spezies aus (**Abbildung 3**).<sup>[32-37]</sup> Oxidative Addition der B–B-Bindung des Diborans an  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$  liefert einen *cis*-konfigurierten Bis(boryl)platinkomplex, welcher durch Abspaltung eines weiteren Liganden eine freie Koordinationsstelle für die *side-on* Koordination des Alkins schafft. Anschließend Koordination eines Phosphanliganden leitet die *syn*-selektive Insertion des Alkins in die Pt–B-Bindung ein. Der katalytische Zyklus wird durch reduktive Eliminierung des bisborylierten Alkens aus *cis*-Position und unter Regenerierung des Katalysators geschlossen. Wenig später gelang es *Marder et al.* mit Hilfe eines (Alkenyl)bis(phosphan)platinkomplexes, die katalytische Diborierung von  $\text{B}_2(\text{OR})_4$  an Alkine zu belegen.<sup>[38]</sup>



**Abbildung 3:** Vorgeschlagener Katalysezyklus der Platin-vermittelten Diborierung von Alkinen.

### 1.3 Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Wichtige Liganden der Übergangsmetalle sind Phosphane, *N*-heterocyclische Carbene (NHC) oder cyclische (Alkyl)(amino)carbene (cAAC). Neben den einfachen Phosphanen des Typs  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cy}, \text{CH}_2\text{Cy}, \text{Ph}, \text{etc.}$ ) sind auch zwei- und dreizählige Chelatliganden gut untersucht (**Abbildung 4**). Typische bidentate Liganden sind Chelatphosphane, welche über zwei Phosphoratome an ein Metallzentrum koordinieren. Dabei können die elektronischen sowie sterischen Eigenschaften durch die Substituenten der Phosphoratome oder durch die Anzahl der Atome im Rückgrat verändert werden. Durch die *cis*-Anordnung der Phosphoratome in Metallkomplexen wird die Reaktivität gegenüber *trans*-Phosphankomplexen deutlich verändert. Tridentate Liganden koordinieren über drei Atome an ein Metallzentrum und sind in der Regel symmetrisch aufgebaut. Beispiele hierfür sind PCP-Liganden wie  ${}^t\text{BuPCP}$  ( $\kappa^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{CH}_2\text{P}(\text{tBu})_2]_2$ ), welche zwei Donor-Akzeptor-Bindungen (P–M) sowie eine kovalente  $\sigma$ -Bindung (C–M) ausbilden.

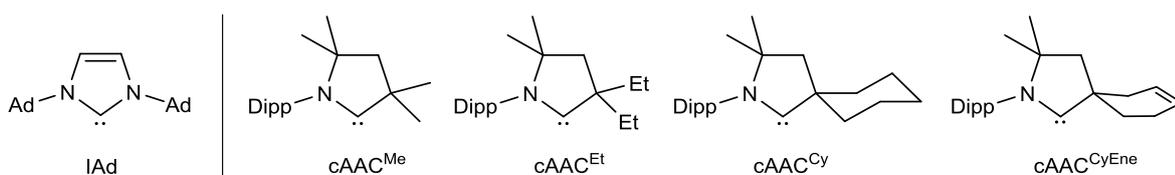


**Abbildung 4:** Beispiele bidentater und tridentater phosphorhaltiger Chelatliganden.

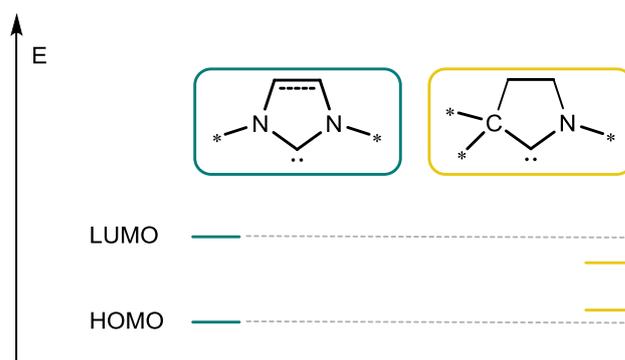
Bereits vor Anbruch des 19. Jahrhunderts wurde – unter anderem von *Dumas*, *Staudinger*, *Breslow*, *Öfele* und *Wanzlick* – von *N*-heterocyclischen Carbenen berichtet.<sup>[39-43]</sup> Das erste stabile Carben ( $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{C}:)\text{SiMe}_3$ ) wurde 1988 von *Bertrand* beschrieben, jedoch ohne dieses strukturell charakterisieren zu können.<sup>[44-46]</sup> Der Durchbruch gelang *Arduengo* erst 1991 mit der Isolierung des ersten freien NHCs (IAd, Ad = Adamantyl, **Abbildung 5**).<sup>[47]</sup> Anschließend konnte die Bandbreite an NHCs innerhalb kürzester Zeit stark erweitert werden, wobei diese

sich in der Ringgröße, der Anzahl und Art der Heteroatome in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoff, der Zähigkeit oder des Rückgrats unterschieden.<sup>[48]</sup> Durch die enorme Vielfalt an Variablen ist es möglich, die sterischen und elektronischen Eigenschaften von NHCs gezielt zu verändern. Im Vergleich zu Phosphanen, welche als  $\sigma$ -Donoren beschrieben werden, kommen bei NHC-Liganden  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften hinzu, wodurch ein deutlich größeres Reaktivitätsspektrum möglich ist.

*Bertrand* konnte zudem zeigen, dass auch stabile cyclische (Alkyl)(amino)carbene (cAAC) realisierbar sind (**Abbildung 5**, rechts).<sup>[49-53]</sup> Diese weisen im Vergleich zu NHCs eine größere Nucleophilie sowie eine gesteigerte Elektrophilie auf, was auch aus der Betrachtung der Grenzorbitale hervorgeht (**Abbildung 6**). Durch Austausch eines N-Atoms verändert sich auch die Sterik im Vergleich zu NHCs und Phosphanen drastisch, sogar Chiralität in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoff ist möglich.



**Abbildung 5:** Erstes vollständig charakterisiertes *N*-heterocyclisches Carben IAd (links) und verschiedene cyclische (Alkyl)(amino)carbene (rechts).

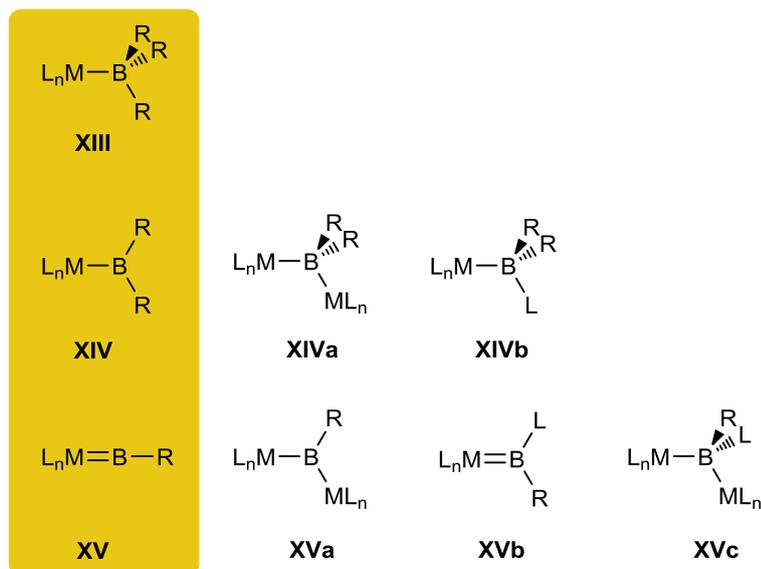


**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Grenzorbitale von NHCs und cAACs.

## 1.4 Übergangsmetallkomplexe mit borzentrierten Liganden

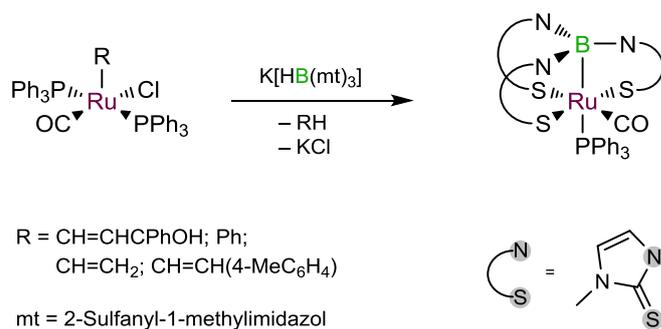
Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts begannen *Lewis* und *Stone* ein Aciditätskonzept zu entwickeln. Seit 1963 wird über das Bindungskonzept der dativen Bindung zwischen Lewis-Basen und Lewis-Säuren berichtet.<sup>[54, 55]</sup> Ein klassisches Beispiel ist die Bildung von  $\text{H}_3\text{N}:\rightarrow\text{BCl}_3$  aus Ammoniak und Trichlorboran.<sup>[1]</sup> Dieses Konzept ist nicht auf Hauptgruppenelemente beschränkt, sondern kann auch auf Übergangsmetalle übertragen werden. In  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  zum Beispiel fungiert das Übergangsmetall als Lewis-Säure und die Phosphanliganden als Lewis-Basen. Durch die Überlappung eines freien Elektronenpaares des Liganden mit einem unbesetzten Orbital des Übergangsmetalls wird eine dative Bindung ausgebildet. Diese Bindungssituation wird häufig auch als eine koordinative Bindung beschrieben, eine überholte, aber dennoch gängige Bezeichnung.<sup>[56]</sup> Die dative Bindung unterscheidet sich laut IUPAC von einer kovalenten Bindung in der hohen Polarität, einer geringeren Bindungsstärke und letztendlich einem größeren Atomabstand.<sup>[57]</sup> *Pearson* brachte durch seine Beschreibung von harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) einen weiteren Aspekt in das Konzept ein.<sup>[58]</sup> Die verschiedenen Bindungsmodi von Übergangsmetallkomplexen mit borzentrierten Liganden werden im Folgenden beschrieben.

Eine Möglichkeit, den Elektronenmangel am Boratom auszugleichen, ist die Koordination an ein Übergangsmetall. Daher gibt es eine Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen mit borzentrierten Liganden, welche in die drei Hauptgruppen der Borankomplexe, Borylkomplexe und Borylenkomplexe unterteilt werden (**Abbildung 7**, links). Des Weiteren existieren Komplexe, in denen der borzentrierte Ligand eine verbrückende Position zwischen zwei Metallen einnimmt,<sup>[59, 60]</sup> und Addukte mit Hauptgruppenelement-Lewis-Basen,<sup>[59, 61-64]</sup> die zusammen die Gruppe der basenstabilisierten, verbrückten Borylenkomplexe darstellen (**Abbildung 7**, rechts).<sup>[65]</sup>



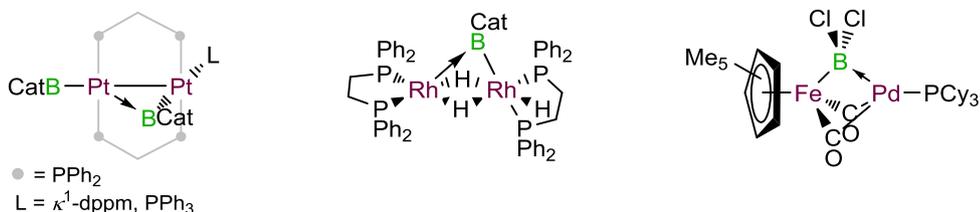
**Abbildung 7:** Bindungsmodi in Übergangsmetallkomplexen mit borzentrierten Liganden. Links die drei Hauptgruppen; rechts erweiterte Bindungsmodi.

**Borankomplexe** sind Lewis-Säure-Base-Addukte, in welchen dreifach-substituierte Borane an ein Metallfragment gebunden vorliegen.<sup>[59, 66-68]</sup> Der erste Vertreter dieser Substanzklasse, der Ruthenaboratrankomplex  $[(PPh_3)Ru(CO)\{B(mt)_3\}]$  mit einem Scorpionatligandensystem (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol), wurde 1999 von *Hill et al.* strukturell charakterisiert.<sup>[69]</sup> Vergleichbare Komplexe sind auch von Os, Rh, Ir und Pt bekannt.<sup>[67-74]</sup>

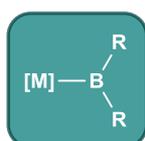


**Abbildung 8:** Darstellung des ersten Rutheniumborankomplexes.

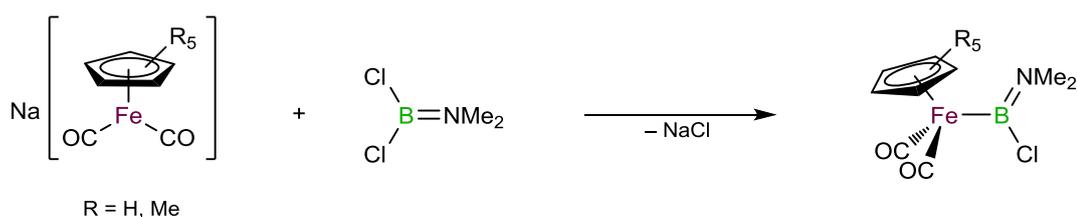
Neben diesem Strukturmotiv gibt es auch Borankomplexe, in denen eine metallierte  $\{BR_2\}$ -Einheit eine verbrückende Position zu einem weiteren Metall einnimmt. Bekannt sind die Dimetallo-Borankomplexe in **Abbildung 9**.<sup>[75-77]</sup>



**Abbildung 9:** Verschiedene Dimetallo-Borankomplexe.



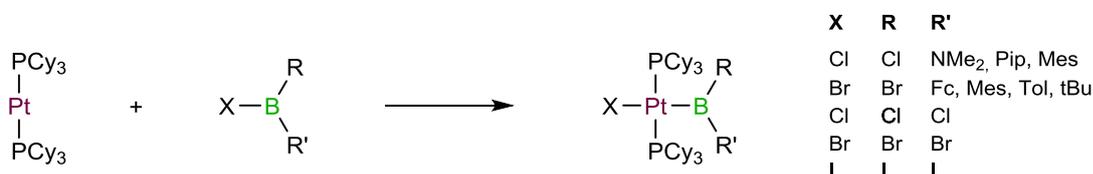
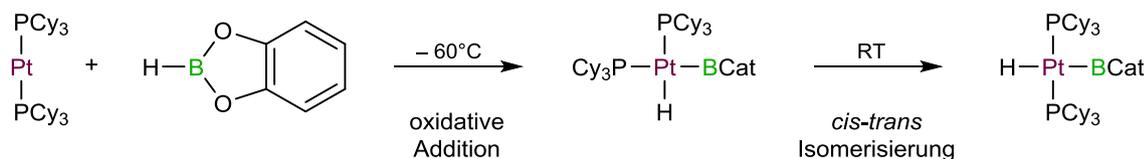
Die am intensivsten untersuchte Substanzklasse sind die **Borylkomplexe**, in denen das Boratom neben dem Metallfragment zwei weitere Substituenten trägt.<sup>[66, 78-83]</sup> Das Boratom ist hier  $sp^2$ -hybridisiert und besitzt ein leeres p-Orbital, wodurch diese Substanzklasse sehr reaktiv gegenüber Nucleophilen ist. Ein weit verbreiteter Ansatz zur Darstellung von Borylkomplexen ist die Salz-Metathese von anionischen Metallatkomplexen mit Halogenboranen (**Schema 1**).<sup>[84, 85]</sup>



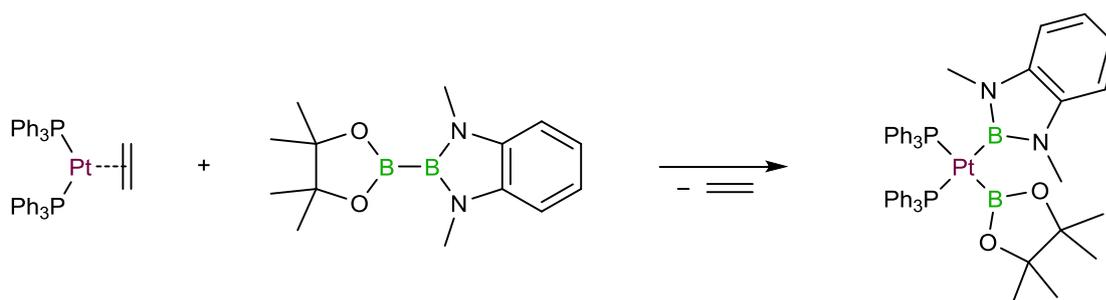
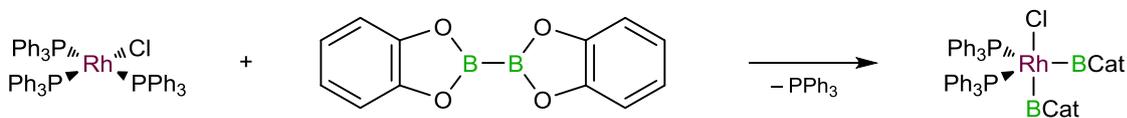
**Schema 1:** Darstellung von Borylkomplexen durch Salz-Metathese Reaktionen.

Der zweite, gängigere Zugang erfolgt durch oxidative Addition von B-H-, B-B- und B-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an niedervalente Metallfragmente.<sup>[66]</sup> In **Schema 2** ist die oxidative Addition von B-H- (oben) und B-X-Bindungen (unten) verschiedener Borane an  $[Pt(PCy_3)_2]$  gezeigt.<sup>[86-90]</sup> Die oxidative Addition von B-H-Bindungen an Rhodium- und Iridiumkomplexe wurde in Hinblick auf eine katalytische Anwendung in

Hydroborierungsreaktionen besonders intensiv untersucht.<sup>[91, 92]</sup> Es konnte zudem gezeigt werden, dass die oxidative Addition der B–H-Bindung *cis*-selektiv verläuft und erst bei höheren Temperaturen eine *cis-trans*-Isomerisierung unter Bildung von *trans*-(Boryl)(hydrido)komplexen stattfindet.<sup>[93]</sup>



**Schema 2:** Oxidative Addition von B–H- (oben) oder B–X-Bindungen (unten) an [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].



**Schema 3:** Oxidative Addition von B–B-Bindungen an Übergangsmetallkomplexe.

Die oxidative Addition von B–B-Bindungen an Übergangsmetallkomplexe wird häufig von der Abspaltung eines Liganden begleitet.<sup>[90, 94-97]</sup> *Marder et al.* haben dies 1994 mit der Umsetzung von B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> und dem Wilkinson Katalysator gezeigt (**Schema 3**, oben).<sup>[98]</sup> Neben

der oxidativen Addition von symmetrischen Diboranen wurde 2014 auch die Addition von unsymmetrischen Diboranen realisiert (**Schema 3**, unten).<sup>[99]</sup>

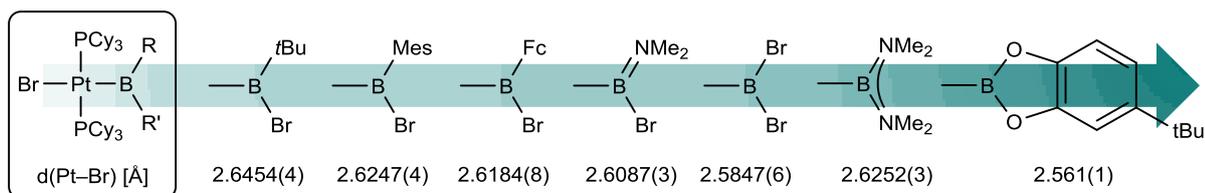
Aus dem Zusammenspiel der verschiedenen Bindungsanteile in Borylkomplexen resultiert die Stärke des *trans*-Einflusses, welcher zur Quantifizierung der Bindungsstärke verwendet werden kann.<sup>[100]</sup> Je stärker der *trans*-Einfluss eines Liganden ist, desto labiler ist die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden. Die Stärke des *trans*-Einflusses wiederum ist abhängig von der  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Liganden. Je stärker diese ausgeprägt ist und je größer der p-Charakter der  $\sigma$ -Hinbindung ist, desto stärker ist der *trans*-Einfluss.

Quantenchemischen Rechnungen zufolge üben zweifach  $\sigma$ -donorsubstituierte Borylliganden den stärksten *trans*-Einfluss aus.<sup>[101]</sup> Demnach besitzen Borylliganden wie  $\text{-BMe}_2$  einen deutlich größeren *trans*-Einfluss als beispielsweise ein Methyl- oder Hydridoligand (**Abbildung 10**).



**Abbildung 10:** Zunehmender *trans*-Einfluss verschiedener Liganden von links nach rechts.

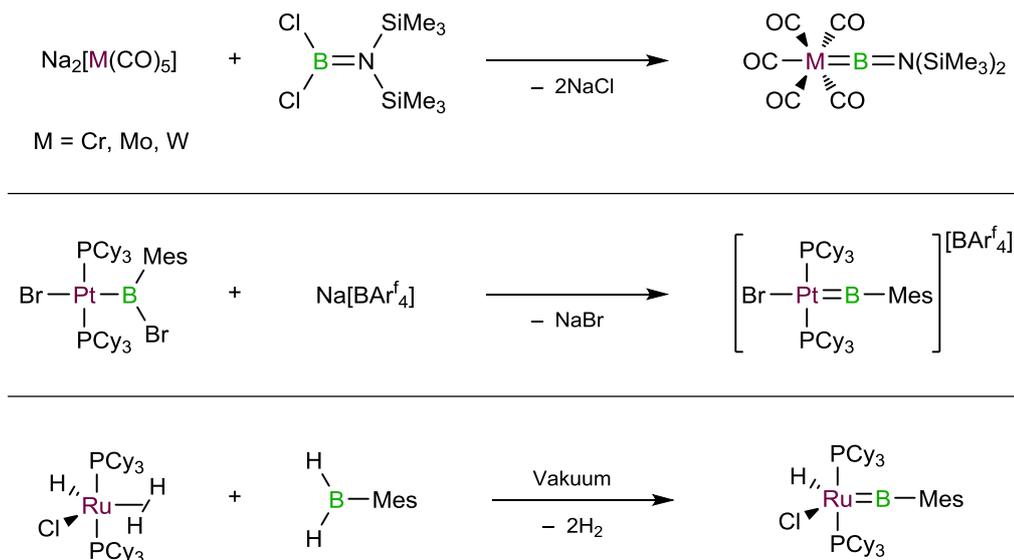
Neben den theoretischen Studien wurden auch experimentelle Untersuchungen zur Verifizierung des *trans*-Einflusses angestellt, indem die Pt–Br-Abstände in Komplexen des Typs *trans*-[Pt{BRR'}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] verglichen wurden.<sup>[86]</sup> Die experimentellen Ergebnisse bestätigten, dass z.B. Borylliganden mit Alkoxy substitution einen deutlich geringeren *trans*-Einfluss ausüben als beispielsweise  $\text{-BBr}(t\text{Bu})$ . In **Abbildung 11** sind einige von Braunschweig *et al.* untersuchte Borylliganden mit von links nach rechts zunehmendem *trans*-Einfluss dargestellt. Der bislang größte Pt–Br-Abstand wurde in dem Diboran(4)ylkomplex *trans*-[(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(Br){B(NMe<sub>2</sub>)B(Br)(NMe<sub>2</sub>)}] (2.6470(5) Å) gefunden.<sup>[102]</sup>



**Abbildung 11:** Verschiedene Borylliganden angeordnet nach zunehmendem *trans*-Einfluss sowie die zugrundeliegenden Pt–Br-Abstände.

In der Gruppe der **Borylenkomplexe** trägt das Boratom neben dem Metallkomplexfragment lediglich einen weiteren Substituenten, weshalb diese Komplexe sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigt sind.<sup>[66, 103, 104]</sup>

Die ersten Vertreter dieser Substanzklasse konnten erst 1998 in den Arbeitsgruppen von Cowley und Braunschweig isoliert und charakterisiert werden.<sup>[105, 106]</sup> So wurden die Aminoborylenkomplexe  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  dargestellt (**Abbildung 12**, oben).<sup>[105, 107, 108]</sup> Ein Zugang zu kationischen Borylenkomplexen ist die Halogenidabstraktion aus Halogenborylkomplexen mit Salzen schwachkoordinierender Anionen,<sup>[109]</sup> wodurch unter anderem der Eisenborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAR}^f_4]$  ( $\text{Ar}^f_4 = 3,5\text{-(Trifluoromethyl)phenyl}$ ) zugänglich gemacht werden konnte. 2007 konnte auf diese Weise auch der erste basenfreie Borylenkomplex des Platins, *trans*- $[\text{Pt}(\text{BMes})\text{Br}(\text{PCy}_3)_2][\text{BAR}^f_4]$ , synthetisiert und charakterisiert werden (**Abbildung 12**, Mitte).<sup>[110]</sup> Hierzu wird das platingebundene Bromatom abstrahiert, während das borgebundene Bromid auf das Platinatom übertragen wird.<sup>[111]</sup> Wenn der Substituent am Boratom sterisch weniger anspruchsvoll ist, werden hingegen kationische Borylkomplexe isoliert und es bedarf der Zugabe einer Base (z.B. 4-Methylpyridin), um die [1,2]-Migration des Halogens zu initiieren.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 12:** Darstellung von terminalen Borylenkomplexen durch Salzeliminierung (oben), Halogenidabstraktion (Mitte) und Wasserstoffabspaltung (unten).

Der jüngste Erfolg in der Synthese terminaler Borylenkomplexe gelang der Gruppe um *Sabo-Etienne* 2008 mit der Darstellung des Rutheniumkomplexes  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{BMes})]$  (**Abbildung 12**, unten).<sup>[109, 113]</sup> Die Umsetzung des Ruthenium(II)komplexes  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)]$  mit  $\text{H}_2\text{BMes}$  lieferte demnach unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung im Vakuum den ersten carbonylfreien Borylenkomplex. Bemerkenswert ist die Reversibilität dieser Reaktion unter Wasserstoffatmosphäre, was diese Spezies als Wasserstoffspeicher interessant macht.<sup>[114]</sup>

Die verbrückenden Borylenkomplexe sind im Vergleich zu den terminalen Vertretern aufgrund der Koordination an zwei Übergangsmetallfragmente häufig stabiler und auch länger bekannt. Die Darstellungsmöglichkeiten sind den bisher aufgeführten ähnlich. Zum Beispiel wurden die ersten verbrückten Borylenkomplexe vom Typ  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BR}^f)$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^f = \text{NMe}_2$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^f = \text{NMe}_2$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^f = t\text{Bu}$ ) durch Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiPhMe}_2)]$  mit verschiedenen Dichlordiboranen(4) durch doppelte Salzeliminierung und B–B-Bindungsspaltung realisiert.<sup>[60]</sup>

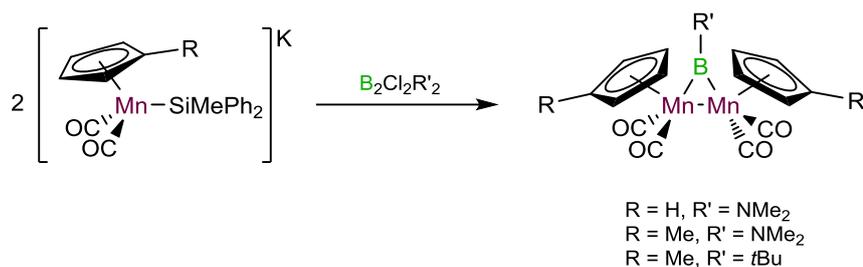


Abbildung 13: Darstellung der ersten verbrückten Borylenkomplexe.

Speziell bei Übergangsmetallkomplexen mit borzentrierten Liganden des Typs  $HBR_2$  sind **weitere Bindungsmodi** bekannt.<sup>[66, 76, 78, 115-121]</sup> Entscheidend für die Art der Koordination sind zum einen die Basizität des Metallkomplexes und zum anderen die Azidität des Borans selbst.<sup>[122-127]</sup> Mit stark Lewis-sauren Boranen wird das Strukturmotiv **XVI** (Abbildung 14) bevorzugt, wohingegen bei schwächer Lewis-sauren Boranen der Bindungsmodus **XVII** beobachtet wird. Bei stark Lewis-basischen Metallkomplexen  $ML_n$  tritt hingegen häufig oxidative Addition der B-H-Bindung ein (**XVIII**).<sup>[66, 128]</sup>

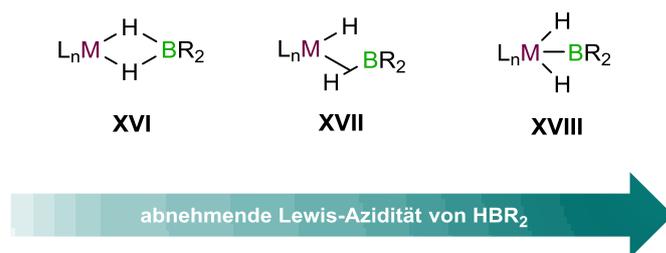
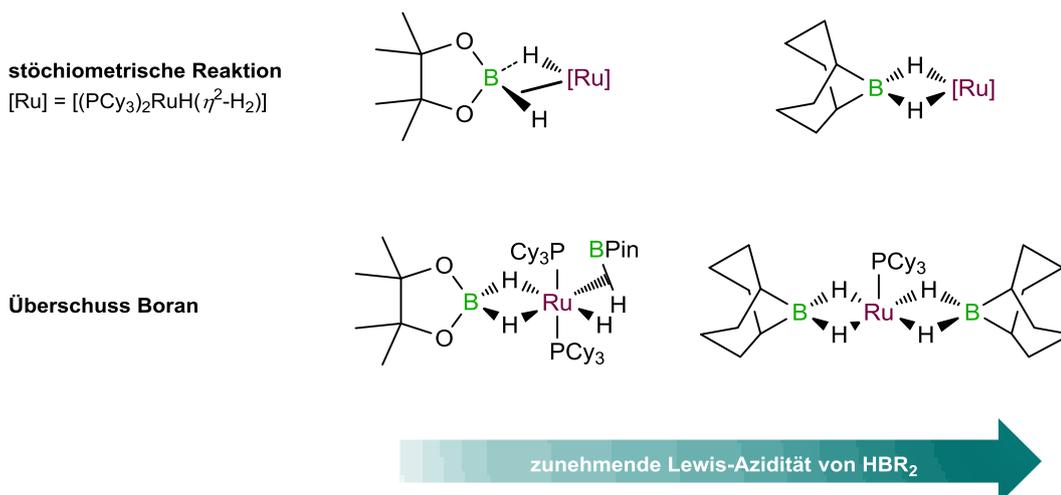


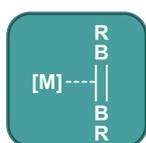
Abbildung 14: Bindungsmodi in Abhängigkeit der Lewis-Azidität der Borane  $HBR_2$ .

Ein anschauliches Beispiel für diese These kommt aus der Gruppe um *Sabo-Etienne*. Durch Umsetzung von  $[(PCy_3)_2RuH_2(\eta^2-H_2)_2]$  mit einem Überschuss HBPIn wurde ein Komplex erhalten, welcher sowohl ein  $\sigma$ -Boran-, als auch eine Dihydroboratkoordination des borzentrierten Liganden aufweist (Abbildung 15).<sup>[129-131]</sup> Bei der Reaktion mit einem Überschuss 9-BBN wurde hingegen nur ein Strukturmotiv beobachtet (Bis(dihydridoborat)-Koordination).<sup>[132]</sup>



**Abbildung 15:** Beobachtete Bindungsmodi bei der Umsetzung von  $[(\text{PCy}_3)_2\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)]$  mit Boranen verschiedener Azidität.

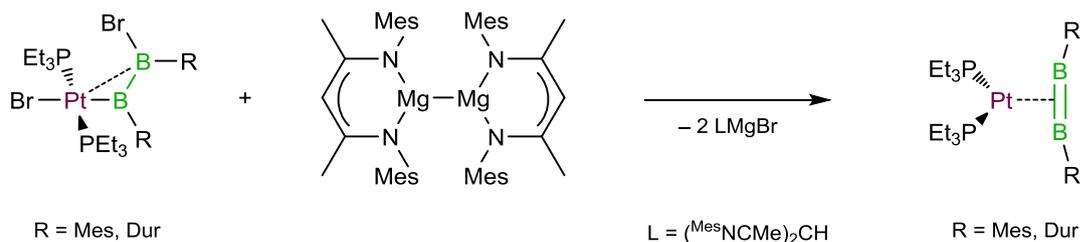
Heinekey und Goldberg gelang die Synthese der Iridiumkomplexe  $[(^t\text{BuPOCOP})\text{Ir}(\text{H})_3\text{BPin}]$  und  $[(^t\text{BuPOCOP})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{BH}_3)]$  ( $^t\text{BuPOCOP} = \kappa^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{OP}^t\text{Bu}_2]_2$ ). Bei Letzterem handelt es sich um den ersten vollständig charakterisierten Vertreter eines Übergangsmetall- $\sigma$ -Borankomplexes.<sup>[133, 134]</sup> Neben den bereits erwähnten Strukturmotiven sind auch Komplexe mit  $\eta^2\text{-BH}$  Liganden literaturbekannt.<sup>[135, 136]</sup> Neben dem Einfluss der Substituenten am Boratom ist hier natürlich auch die Natur der anderen Liganden für das resultierende Strukturmotiv entscheidend.



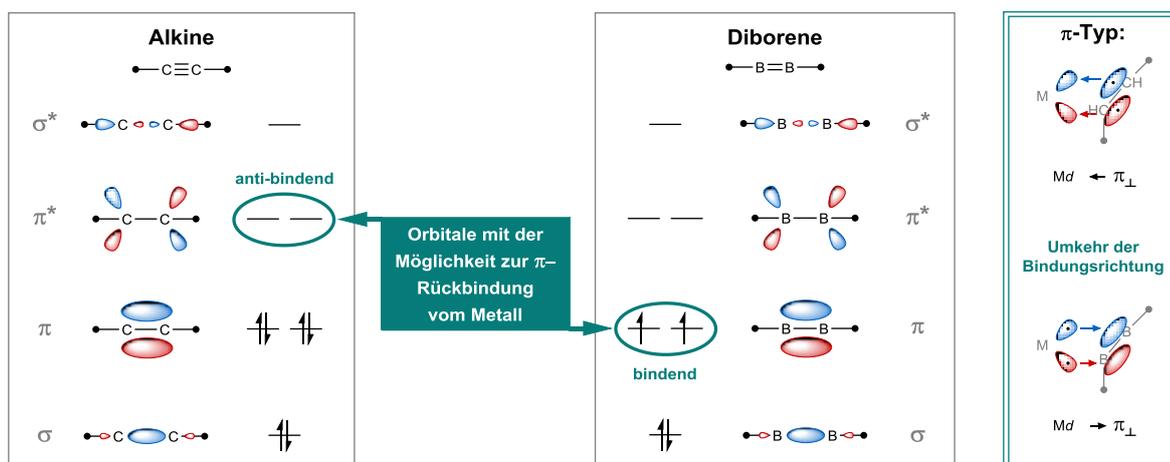
Eine besondere Art der Koordination zwischen Platin und einem borzentrierten Liganden wurde 2013 in der Arbeitsgruppe von Braunschweig beobachtet.<sup>[137]</sup>

Die Umsetzung der Diboran(4)ylkomplexe  $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{R})\text{B}(\text{R})\text{Br}\}]$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{Dur}$ ), welche eine dative  $\beta\text{-Pt-B}$ -Wechselwirkung zeigen, mit dem Zweielektronen-Reduktionsmittel  $[\text{MesNacnacMg}(\text{I})_2]$  ( $\text{MesNacnac} = (\text{MesNCMe})_2\text{CH}$ ) lieferte die lilafarbenen  $\pi$ -Diborenplatinkomplexe  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-B}_2\text{R}_2)]$  mit moderaten (38%,  $\text{R} = \text{Mes}$ ) bzw. quantitativen Ausbeuten (99%,  $\text{R} = \text{Dur}$ ). Hierbei handelt es sich um die ersten Beispiele von *side-on* gebundenen Diborenkomplexen. Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der  $\pi$ -Diborenligand im Triplett-Grundzustand vorliegt und die beiden höchstliegenden Orbitale einfach besetzt sind.  $\pi$ -Rückbindung vom Platinzentrum in die bindenden  $\pi$ -Orbitale des Diborens führt zu einer Stärkung und Verkürzung der B-B-Bindung. Diese Bindungssituation ist besonders bemerkenswert, da hierbei das Prinzip des

*Dewar-Chatt-Duncanson-Modells* umgekehrt wird. Normalerweise führt die  $\pi$ -Rückbindung zur Besetzung antibindender  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden und somit zu einer Destabilisierung und Verlängerung der E–E-Bindung wie beispielsweise in Alken- und Alkinkomplexen. Die verschiedenen Bindungssituationen in Alkinen, Diborenen und den entsprechenden *side-on* Komplexen ist in **Abbildung 16** dargestellt.<sup>[137, 138]</sup>



**Schema 4:** Reduktion der Diboran(4)ylkomplexe mit Mg(I).

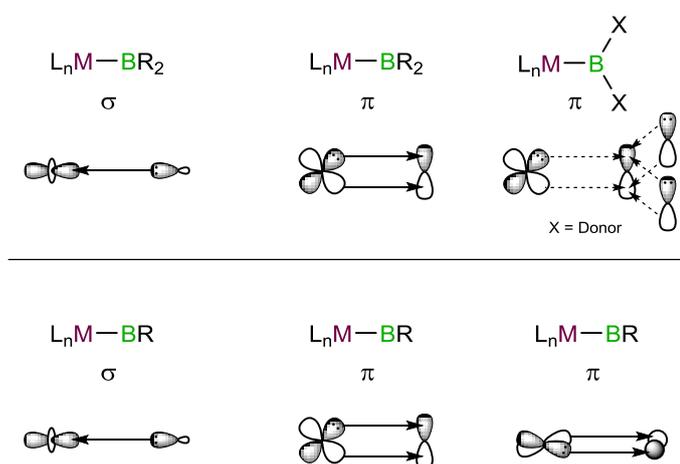


**Abbildung 16:** Darstellung der Bindungssituation in Alkinen und Diborenen (links) sowie in den entsprechenden *side-on* Komplexen (rechts).

## 1.5 Bindungssituation in Boryl- und Borylenkomplexen

Der sterische und elektronische Einfluss der Substituenten am Boratom, der Liganden am Übergangsmetall sowie die Natur des Metallzentrums haben einen großen Einfluss auf die Stabilität von Boryl- und Borylenkomplexen. Insbesondere sterisch anspruchsvolle Substituenten am Boratom wie Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, *t*Bu, Mes und Dur, oder  $\pi$ -Donorsubstituenten wie

$\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Cy}$ ) wirken stark stabilisierend.<sup>[66, 139]</sup> Die  $\text{M}-\text{B}$ -Bindung in Borylkomplexen kann in zwei Hauptkomponenten zerlegt werden (**Abbildung 17**, oben), die  $\sigma$ -Bindung vom Boratom zum Metall und die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Liganden. Den bedeutenderen Anteil nimmt die  $\sigma$ -Hinbindung eines besetzten  $\text{sp}^2$ -Orbitals des Boratoms in ein unbesetztes Orbital des Metalls ein. Eine deutlich untergeordnete Rolle spielt die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall in das freie  $\text{p}_z$ -Orbital des Borzentrums und steht in starker Konkurrenz zur  $\pi$ -Stabilisierung ausgehend von weiteren borgebundenen Substituenten mit freien Elektronenpaaren.<sup>[84, 86, 112, 140-142]</sup> In Borylenkomplexen kommen neben der starken  $\sigma$ -Hinbindung zwei zueinander orthogonale  $\pi$ -Wechselwirkungen zum Tragen (**Abbildung 17**, unten).<sup>[66, 103-105, 107]</sup>

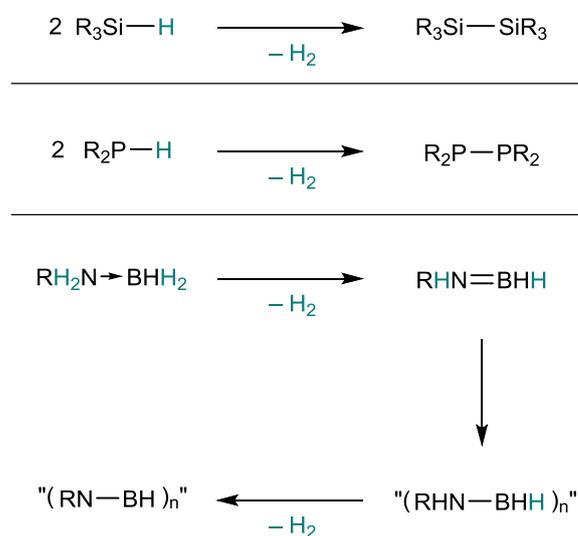


**Abbildung 17:** Bindungssituation in Borylkomplexen (oben) und Borylenkomplexen (unten).

Freie Borylene  $:\text{BR}$ , d.h. ohne Stabilisierung durch Koordination an Übergangsmetalle, sind hochreaktive Teilchen, welche im Gegensatz zu den analogen Kohlenstoffverbindungen unter Standard- bzw. Laborbedingungen nicht handhabbar sind. Lediglich in der Matrix konnten diese dargestellt und deren Reaktivität mittels Abfangreaktionen untersucht werden.<sup>[143, 144]</sup> Durch Adduktbildung mit cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen gelang es erstmals der Gruppe um *Bertrand* ein zweifach-basenstabilisiertes Borylen ohne Beteiligung eines Übergangsmetalle zu isolieren.<sup>[145]</sup>

## 1.6 Dehydrokupplung

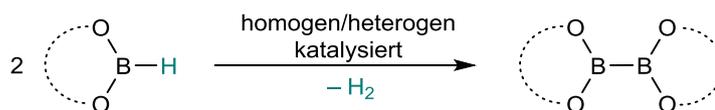
Die Dehydrokupplung ist seit einigen Jahrzehnten ein intensiv erforschter Zugang zur Knüpfung von E–E-Bindungen. Da bei diesem Reaktionstyp ( $E-H + E'-H \rightarrow E-E' + H_2$ ) neben der E–E-Bindungsknüpfung aus zwei Element–Wasserstoffbindungen nur  $H_2$  entsteht, bedarf es häufig keiner aufwändigen Aufarbeitung. Dabei können E–E-Bindungen gleicher Elemente (Homodehydrokupplung) und E–E'-Bindungen zwischen verschiedenen Elementen geknüpft werden (Heterodehydrokupplung). Die große Anzahl der Übersichtsartikel zu diesem Forschungsgebiet unterstreicht die Bedeutung und die Bandbreite der Dehydrokupplung von E–H-Bindungen. Während die stöchiometrische Metall-katalysierte Dehydrokupplung den Großteil der derzeitigen Forschung ausmacht, sind jedoch auch Nichtmetall-katalysierte Dehydrokupplungen bekannt.<sup>[146-157]</sup> Die bedeutendsten Beispiele sind die Homodehydrokupplung von Si–H- und P–H-Bindungen sowie die Heterodehydrokupplung von B–H- und N–H-Bindungen in Aminoboranen (**Abbildung 18**). Letzteres Beispiel wird in Hinblick auf eine Anwendung in der Wasserstoffspeicherung sowie als Zugang zu Polyaminoboranen erforscht.



**Abbildung 18:** Dehydrokupplung verschiedener E–H-Bindungen: Si–Si-, P–P- und N–B-Bindungsknüpfung.

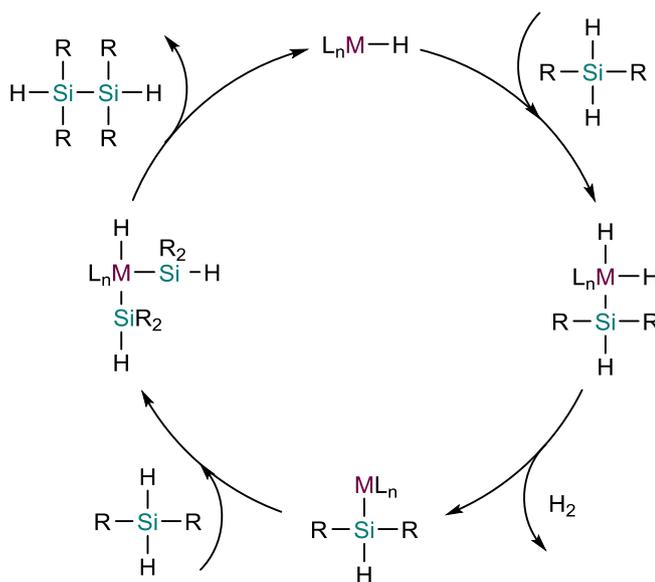
Neben der Heterodehydrokupplung von E–B-Bindungen, hauptsächlich mit  $E = N$ , wird seit 1984 von *Sneddon* und *Himmel* auch intensiv an der Homodehydrokupplung zur B–B-Bindungsknüpfung geforscht.<sup>[158-166]</sup> *Braunschweig et al.* gelang es letztendlich, sowohl die

heterogene und homogene B–B-Bindungsknüpfung auf die Synthese von großtechnisch relevanten Diboranen(4) wie Dichatecholdiboran(4) oder Dipinakoldiboran(4) zu erweitern (**Abbildung 19**), als auch die reversible Reaktion, die Hydrogenierung von Diboranen(4), zu etablieren.<sup>[93, 167-169]</sup> Durch Homodehydrokupplung gelang es auf vielfältige Weise, elektronenpräzise B–B-Bindungen zu generieren.<sup>[170]</sup>



**Abbildung 19:** Katalytische Dehydrokupplung von Boranen.

Die Si–Si-Bindungsknüpfung durch Dehydrokupplung von Si–H-Einheiten ist bisweilen die einzige Alternative zur Wurtz-Kupplung.<sup>[171, 172]</sup> Bei der Platin- oder Rhodium-katalysierten Dehydrokupplung werden häufig Hydridokomplexe eingesetzt, welche unter oxidativer Addition von Si–H-Bindungen zu Dihydrido(silyl)komplexen reagieren (**Abbildung 20**). Nach Abspaltung von H<sub>2</sub> erfolgt eine oxidative Addition eines weiteren Silans. Anschließend wird die Si–Si-Bindung durch reduktive Eliminierung geknüpft, das Disilan abgespalten und gleichzeitig der Katalysator regeneriert.<sup>[173-177]</sup>



**Abbildung 20:** Vorgeschlagerener Katalysezyklus für die Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung von Si–H-Bindungen.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung und Reaktivität von Borylplatinkomplexen

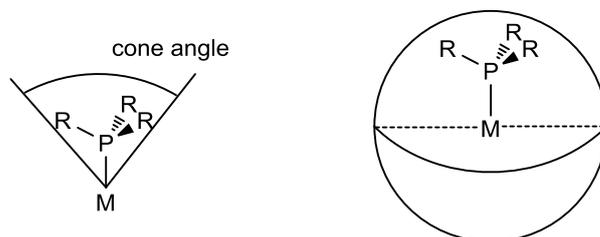
Die Reaktion von Borylplatinkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[Pt{B(R)(R')}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Salzen schwach koordinierender Anionen (weakly coordinating anion, WCA) zur Darstellung kationischer, T-förmiger Borylplatinkomplexe ist schon seit einigen Jahren bekannt. Ebenso deren Überführung in kationische, basenstabilisierte Borylenkomplexe durch Umsetzung mit Stickstoffbasen.<sup>[87, 88, 90, 111, 112, 178]</sup>

Lediglich *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] weicht von dem allgemeinen Reaktionsschema ab. Oberhalb von -80°C geht der kationische Borylkomplex *trans*-[Pt{B(Br)Mes}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, eine [1,2]-Halogenwanderung unter Bildung des kationischen Borylenkomplexes *trans*-[Pt{BMes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ein.<sup>[110, 111]</sup> Diese ungewöhnliche Reaktivität wirft zwei Fragen auf. (i) Ist der sterische Anspruch oder die elektronischen Eigenschaften des borgebundenen Arylsubstituenten in T-förmigen, kationischen Komplexen des Typs *trans*-[Pt{B(Br)R}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ausschlaggebend für die Halogenwanderung und Bildung des Borylenkomplexes? (ii) Und welchen Einfluss haben die sterischen Wechselwirkungen mit den Phosphanliganden? Um diese Fragen zu beantworten, wurden neuartige Borylplatinkomplexe dargestellt und deren Reaktivität gegenüber WCAs untersucht.<sup>[179]</sup>

#### 2.1.1 Darstellung von Borylplatinkomplexen mit systematisch variiertem sterischen Anspruch der Phosphanliganden und verschiedenen Arylsubstituenten am Boratom

Der sterische Anspruch der Phosphanliganden in Bis(phosphan)komplexen des Typs [M(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften und die Reaktivität des Metallzentrums. *Tolman* hat 1970 erste Untersuchungen an Ni(0)-Komplexen im Rahmen von Ligandenaustauschreaktionen angestellt und versucht, den sterischen Anspruch einer Reihe von Phosphanliganden, gestützt durch Atommodelle, zu quantifizieren. Demzufolge weist Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>: 118±4°) zum Beispiel einen deutlich kleineren Raumanpruch auf als Tricyclohexylphosphan (PCy<sub>3</sub>: 179±10°).<sup>[180]</sup>

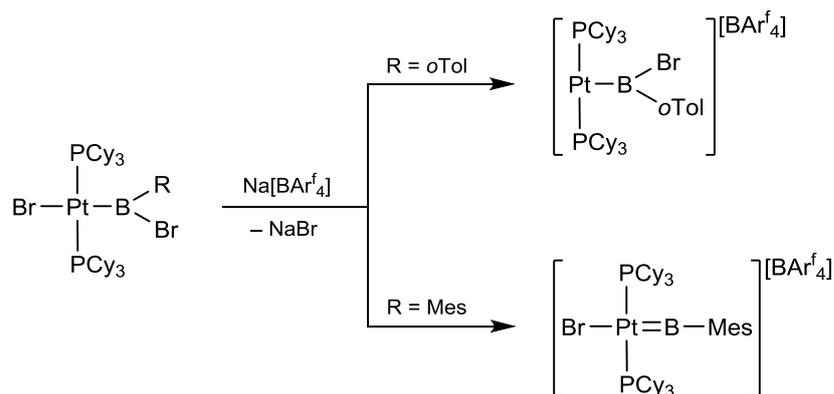
Diese Studien wurden von *Nolan* und *Cavallo* aufgenommen und durch das Konzept des prozentual verdeckten Volumens ( $\%V_{\text{bur}}$ ; „percent buried volume“) für *N*-heterocyclische Liganden erweitert.<sup>[181]</sup> Hierbei handelt es sich um das Modell einer Kugel mit definiertem Radius mit dem Metallzentrum als Mittelpunkt, aus welchem der relative Anteil des Liganden in der Sphäre bestimmt werden kann.<sup>[182, 183]</sup> Der Kugelradius (300 pm) und der Metall–Ligand-Abstand (228 pm) wurden auf Basis von theoretischen Arbeiten festgelegt. In **Abbildung 21** sind die beiden Modelle schematisch dargestellt.



**Abbildung 21:** Darstellung des Kegelwinkels ( $\Theta$ ) nach *Tolman* (links) und des prozentual verdeckten Volumens ( $\%V_{\text{bur}}$ , rechts).

Da  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ - und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -basierte Systeme nicht für eine außergewöhnliche Stabilität bekannt sind, wurde für die systematische Untersuchung des sterischen Einflusses des Phosphanliganden das flexible *Triisopropylphosphan* ( $\text{PiPr}_3$ ), das sterisch anspruchsvolle *Tricyclohexylphosphan* ( $\text{PCy}_3$ ) und um die Flexibilität als auch den sterischen Anspruch von  $\text{PiPr}_3$  und  $\text{PCy}_3$  zu kombinieren, auch das tertiäre Phosphan mit Cyclohexylmethyl-Substituenten ( $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy}_3)_3$ ) gewählt.

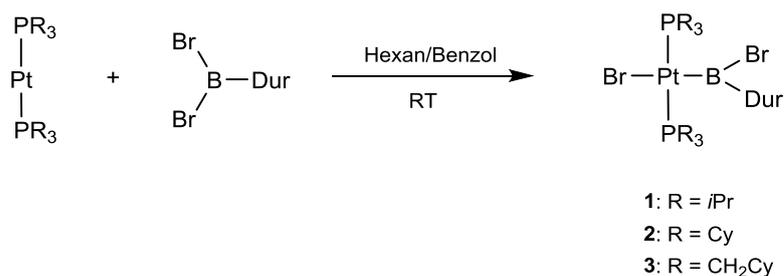
Der zweite Aspekt, der in die gezielte Bildung von kationischen Borylenkomplexen mit einbezogen wurde, ist der sterische und elektronische Einfluss des Substitutionsmusters des borgebundenen Arylsubstituenten. Bereits bekannt war, dass für  $\text{R} = o\text{Tol}$  ein kationischer Borylkomplex gebildet wird, während für  $\text{R} = \text{Mes}$  ein kationischer Borylkomplex beobachtet wird (**Schema 5**). Aufgrund dessen wurden für diese Studie die Reste  $\text{R} = \text{Dur}$  (1,2,4,5-Tetramethylphenyl) und ein Aromat mit *tert*-Butyl-Substitution in *para*-Position ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu}$ ) eingesetzt.



**Schema 5:** Darstellung kationischer Boryl- und Borylenkomplexe durch Halogenidabstraktion.

### 2.1.1.1 Umsetzung von Bis(phosphan)platinkomplexen mit Br<sub>2</sub>BDur

Die niedervalenten Platinkomplexe [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] werden in Hexan oder Benzol gelöst und mit Lösungen äquimolarer Mengen Br<sub>2</sub>BDur umgesetzt. Aus den schwach bis intensiv gelben Lösungen beginnt sich nach einigen Minuten ein farbloser Feststoff zu bilden. Nach Aufarbeitung konnten bei tiefen Temperaturen die Borylkomplexe *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**2**) und *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) als farblose Feststoffe in moderaten Ausbeuten isoliert werden (**1**: 63; **2**: 74; **3**: 67%).

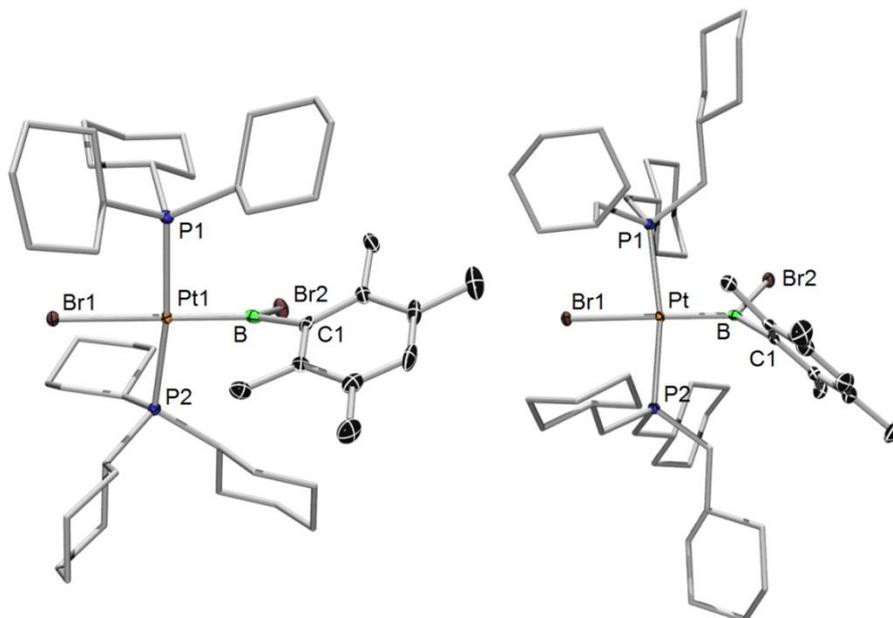


**Schema 6:** Darstellung der Borylkomplexe **1** - **3**.

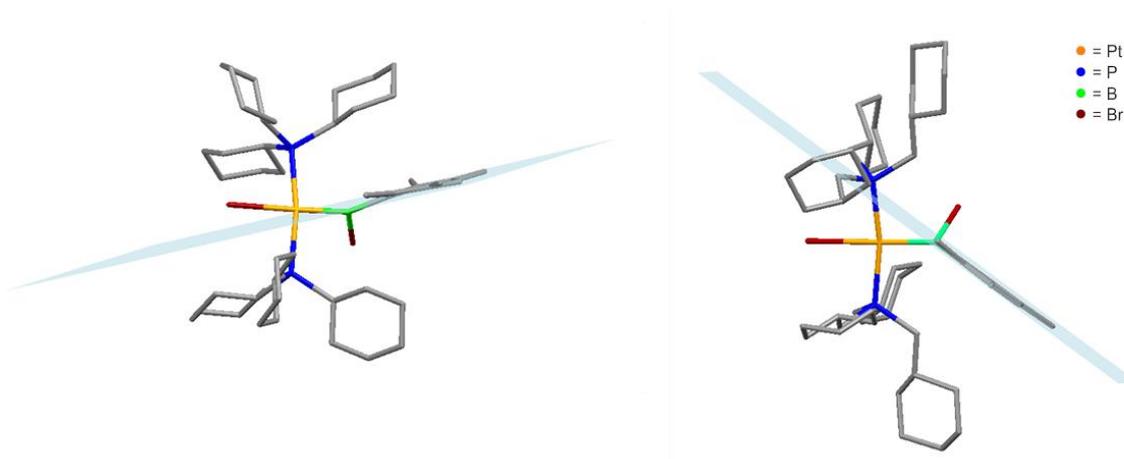
Die oxidative Addition der B–Br-Bindung des Borans an die drei Platinkomplexe kann mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektroskopie verfolgt werden. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Resonanzen der Borylkomplexe **1** und **2** (**1**: δ = 28.5, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3050 Hz; **2**: δ = 21.3, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3033 Hz) sind im Vergleich zu dem jeweiligen Ausgangskomplex ([Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: δ = 61.9, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 4120 Hz;

[Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:  $\delta = 73.2$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 4173$  Hz)<sup>[184-186]</sup> um ca. 40 ppm zu hohem Feld verschoben. Der Hochfeldshift bei der Synthese von Borylkomplex **3** ( $\delta = 23.5$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 4019$  Hz; [Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]:  $\delta = 2.2$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2914$  Hz) im Vergleich zum Edukt (ca. 20 ppm) ist etwas weniger stark ausgeprägt, und die Reaktion ist mit der Bildung von Nebenprodukten verbunden ( $\delta = 8.6$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2677$  Hz). Bei einem der Nebenprodukte handelt es sich um freies Tri(methylcyclohexyl)phosphan ( $\delta = -49.7$ ).<sup>[187, 188]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt zudem ein Signal bei  $-16.1$  ppm mit einer <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstante von 1168 Hz, was durch Vergleich mit Literaturdaten dem (Bromo)(hydrido)komplex *trans*-[Pt(H)(Br){P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] zugeordnet werden kann (*trans*-[Pt(H)(Br)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:  $\delta = -17.6$ ,  $^1J_{\text{HPt}} = 1365$  Hz).<sup>[175]</sup> Die Kopplungskonstanten der Borylkomplexe **1** - **3** sind erwartungsgemäß etwa 1000 Hz kleiner als die der Platin(0)-Komplexe. Die <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Signale der Borylliganden in **1** - **3** sind aufgrund der nicht aufgelösten Kopplungen zu den <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-Kernen sehr breit (bis zu 2550 Hz) und im Vergleich ca. 10 ppm zu tiefem Feld verschoben (**1**:  $\delta = 74$ ; **2**:  $\delta = 73.7$ ; **3**:  $\delta = 72$  ppm).

Es gelang, von **2** und **3** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Hexan zu erhalten (**Abbildung 22**). Verbindung **2** kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, Verbindung **3** in einem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P-1*. In beiden Fällen sind die Platinzentren nahezu quadratischplanar von vier Substituenten mit *trans*-ständigen Phosphanliganden umgeben (**2**: P1–Pt–P2 170.9(1), B–Pt–Br 177.7(1); **3**: P1–Pt–P2 168.83(3), B–Pt–Br 173.82(13)°). Die Winkelsummen zeigen eine trigonalplanare Anordnung der Substituenten um das Boratom an (**2**: 359.9, **3**: 360.0°). Auffällig ist die starke Herausdrehung des Durylsubstituenten aus der zur P1–Pt–P2-Achse senkrecht stehenden Ebene um 31.4° in Verbindung **2** und 54.7° im P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>-Derivat **3** (**Abbildung 23**), während der Mesitylsubstituent in *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] lediglich um 9.2° aus der Ebene heraus gedreht ist.<sup>[110]</sup>



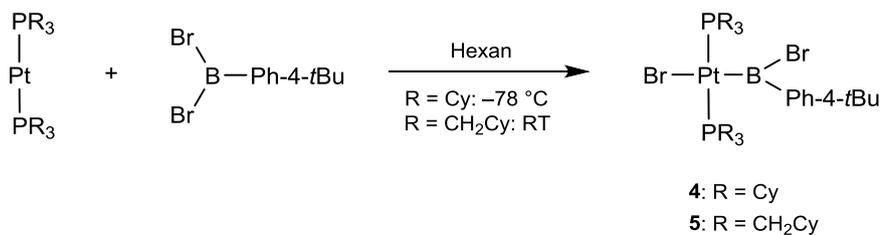
**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **2** und **3** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (**3**: Hexan) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2**: Pt–P1 2.3359(8), Pt–P2 2.3704(9), Pt–B 2.003(4), Pt–Br1 2.6178(3), B–Br2 2.039(4), B–C1 1.592(5); P1–Pt–P2 170.9(1), B–Pt–Br 177.7(1), B–Pt–P1 90.1(1), B–Pt–P2 96.8(1), Pt–B–C1–C2 31.4(5). **3**: Pt–P1 2.3188(12), Pt–P2 2.3375(12), Pt–B 1.995(2), Pt–Br1 2.5872(9), B–Br2 2.016(4), B–C1 1.578(6); P1–Pt–P2 168.83(3), B–Pt–Br 173.82(13), B–Pt–P1 94.62(13), B–Pt–P2 95.99(14), Pt–B–C1–C2 54.7(6).



**Abbildung 23:** Graphische Darstellung der Ebene der Arylsubstituenten von **2** (links) und **3** (rechts).

### 2.1.1.2 Umsetzung von Bis(phosphan)platinkomplexen mit $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})$

In Analogie zu den Umsetzungen mit  $\text{Br}_2\text{BDur}$  werden die Platin(0)komplexe  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  auch mit  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})$  zur Reaktion gebracht. Durch Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})$  erfolgt in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  die oxidative Addition der B–Br-Bindung des Borans an das Platinzentrum. Hiernach kann der Borylkomplex *trans*- $[\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})\}\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$  (**4**) in der Kälte von dem Nebenprodukt, dem (Bromo)(hydrido)komplex *trans*- $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Br})(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta = 38.5$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2797 \text{ Hz}$ ),<sup>[175]</sup> abgetrennt und in 58% Ausbeute isoliert werden. Die Bildung des Nebenproduktes konnte durch die Reaktionsführung in der Kälte deutlich verringert, jedoch nicht vollständig verhindert werden.



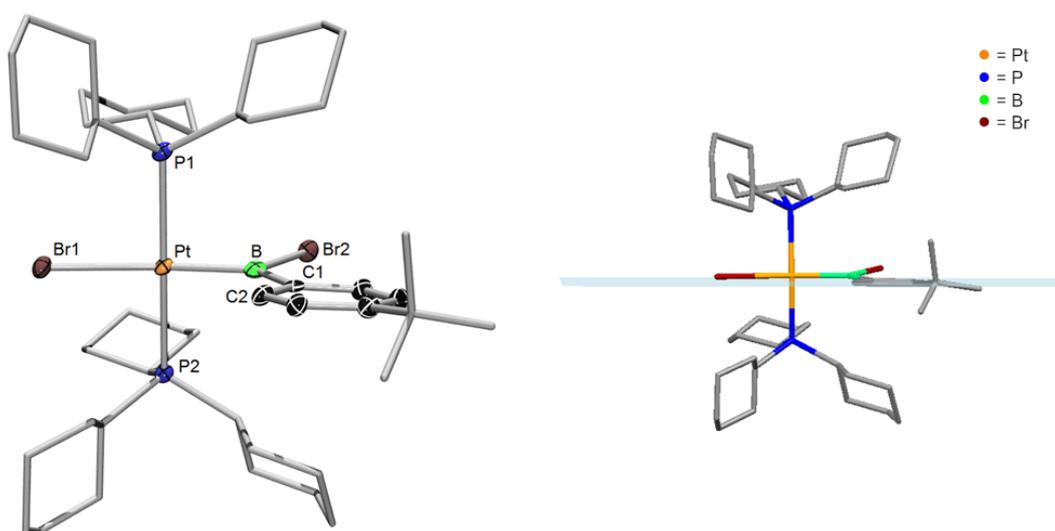
**Schema 7:** Darstellung der Borylkomplexe **4** und **5**.

Die oxidative Addition der B–Br-Bindung an  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  bedingt ein im Vergleich zum Precursor ( $\delta = 61.9$ ) deutlich zu hohem Feld verschobenes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal von **4** bei 22.3 ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 2842 \text{ Hz}$ ). Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wird ein neues breites Signal bei 74.0 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 1600 Hz detektiert, welches im Vergleich zu  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})$  ( $\delta = 56$ )<sup>[189]</sup> erneut signifikant zu tiefem Feld verschoben ist.

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{Br}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})$  kann ohne Ausbeuteverluste auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bereits wenige Sekunden nach Zugabe des Borans fällt ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus, welcher jedoch nach 15 Minuten wieder in Lösung geht. Durch Filtration bei tiefen Temperaturen können die Nebenprodukte *trans*- $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Br})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 8.6$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2677 \text{ Hz}$ ) und  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = -49.7$ ) abgetrennt werden, wodurch der Borylkomplex *trans*- $[\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})\}\text{Br}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**5**) mit 61% Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes erhalten wird. **5** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett Signal bei

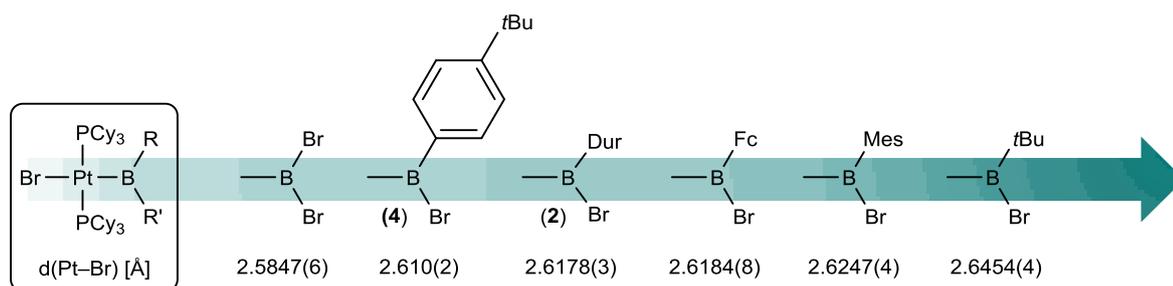
$\delta = 3.63$  ppm mit Platinkopplungskonstante von 2795 Hz sowie ein sehr breites Signal bei  $\delta = 78$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum.

Aus einer konzentrierten Lösung des Borylkomplexes **4** in Dichlormethan können bei  $-35^\circ\text{C}$  für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 24**, links). Verbindung **4** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Wie in den Komplexen **2** und **3** ist auch hier das Platinzentrum quadratischplanar von vier Liganden umgeben, mit *trans*-ständigen Phosphanliganden (P1–Pt–P2 170.4(1), B–Pt–Br1 172.2(2) $^\circ$ ). Im Gegensatz zu den Duryl-substituierten Borylkomplexen (**2**: C1–B–Pt–P1 75.6(3); **3**: C1–B–Pt–P1 57.4(2) $^\circ$ ) ist der Borylligand nahezu orthogonal zum {BPtP1}-Fragment angeordnet (C1–B–Pt–P1: 96.1(1) $^\circ$ ; **Abbildung 24**, rechts) und ist somit *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (88.4 $^\circ$ )<sup>[110]</sup> deutlich ähnlicher. Das Borzentrum ist erneut trigonalplanar umgeben (Winkelsumme: 360 $^\circ$ ). Der Platin–Brom-Abstand von **4** (2.610(2) Å) ist im Vergleich zu *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**: 2.6178 Å) leicht verkürzt. Die {B(Br)Dur}-Einheit übt somit einen kleineren *trans*-Einfluss aus.



**Abbildung 24:** Links: Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (Dichlormethan) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: **4**: Pt–P1 2.340(2), Pt–P2 2.340(2), Pt–B 1.977(6), Pt–Br1 2.610(2), B–Br2 1.989(6), B–C1 1.595(7); P1–Pt–P2 170.4(1), B–Pt–Br1 172.2(2), B–Pt–P1 90.1(2), B–Pt–P2 91.2(2), Pt–B–C1–C2 8.50(1). Rechts: Graphische Darstellung der Ebene des Arylsubstituenten.

Die neuen Borylplatinkomplexe **2** und **4** können anhand der experimentell ermittelten Pt–Br-Abstände in die zu Beginn der Arbeit gezeigte Reihe des *trans*-Einflusses eingeordnet werden (**Abbildung 25**). Die Festkörperstrukturen von **2** und **4** weisen beide kürzere Pt–Br-Abstände auf als die bekannten Komplexe mit arylsubstituierten Mesityl- bzw. Ferrocenylgruppen am Boratom und lassen demnach einen geringeren *trans*-Einfluss der {B(Br)Dur}- und {B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu)}-Substituenten vermuten.



**Abbildung 25:** Einordnung der Komplexe **2** und **4** in die Reihe des experimentell bestimmten *trans*-Einflusses.

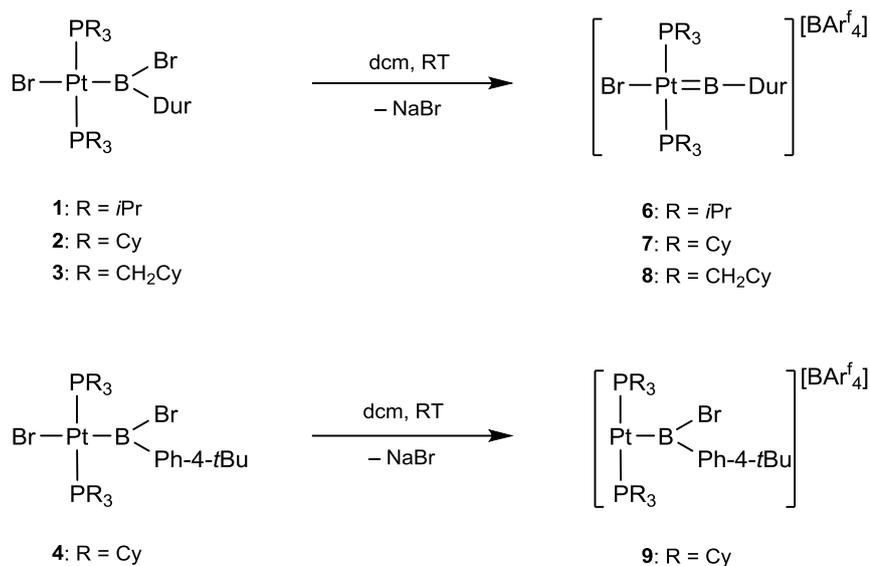
### 2.1.2 Reaktivität der Borylplatinkomplexe

Zur Untersuchung der Einflüsse der Phosphanliganden bzw. Arylsubstituenten am Boratom in Hinblick auf die Bildung kationischer Komplexe werden die Borylkomplexe **1** - **5** mit Salzen schwachkoordinierender Anionen umgesetzt. Die Zugabe von je einem Äquivalent Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (Ar<sup>f</sup><sub>4</sub> = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl) zu Lösungen von den Borylkomplexen **1** - **5** liefert leicht bis intensiv gelbgefärbte Lösungen, aus welchen nach wenigen Minuten farblose Feststoffe ausfallen. Die Produkte der Halogenidabstraktion können durch Kristallisation bei –35°C isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Es zeigt sich, dass sich die Signalsätze der Umsetzungen von **1** - **3** deutlich von dem Signalsatz der Halogenidabstraktion aus **4** unterscheiden (**Schema 8**).

Demnach kann die Natur der Produkte **6** - **9** und somit die Unterscheidung zwischen einem kationischen Borylplatinkomplex des Typs *trans*-[Pt{B(Br)(R<sup>c</sup>)}(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] oder einem kationischen Borylenplatinkomplex des Typs *trans*-[Pt(BR<sup>c</sup>)Br(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] anhand der <sup>195</sup>Platin–<sup>31</sup>Phosphor-Kopplungskonstanten im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum und an der chemischen Verschiebung im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum erfolgen (**Tabelle 1**). Frühere Studien im Arbeitskreis haben gezeigt, dass sich die Kopplungskonstante in kationischen

Borylkomplexen im Vergleich zum entsprechenden neutralen Borylkomplex kaum verändert. Ein Beispiel dafür ist die Halogenidabstraktion aus *trans*-[Pt{B(Br)*o*Tol}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 18.7$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 2908$  Hz) unter der Bildung von *trans*-[Pt{B(Br)*o*Tol}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] ( $\delta = 42.2$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 2931$  Hz).<sup>[190]</sup> Bei der Halogenidabstraktion aus *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 18.9$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 3054$  Hz) hingegen wird eine deutliche Verringerung der Kopplungskonstante um ca. 1000 Hz im Verlauf der Bildung des Borylenplatinkomplexes *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 45.0$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 2072$  Hz) beobachtet.<sup>[110]</sup> Demzufolge deuten die spektroskopischen Daten von **6** - **8** auf die Bildung der kationischen Borylenkomplexe *trans*-[Pt(BDur)Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**6**), *trans*-[Pt(BDur)Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**7**) und *trans*-[Pt(BDur)Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**8**) hin. Bei der Halogenabstraktion aus *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-<sup>t</sup>Bu)}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) bleibt die Kopplungskonstante hingegen annähernd konstant, was die Bildung des kationischen Borylkomplexes *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-<sup>t</sup>Bu)}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**9**) nahe legt. Bei der Halogenidabstraktion von **5** konnten nur sehr breite Signale detektiert werden.

Die <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Parameter unterstützen diese Zuordnung. Die räumliche Umgebung um das Boratom in kationischen Borylkomplexen ist den neutralen Komplexen sehr ähnlich und der üblicherweise beobachtete Hochfeldshift ist auf die stark veränderte elektronische Umgebung zurück zu führen. In kationischen Borylenkomplexen hingegen hat das Boratom eine völlig andere chemische Umgebung und die Bindung zum Metall weist Mehrfachbindungscharakter auf, was einen deutlichen Tieffeldshift bewirkt. Der ausgeprägte Hochfeldshift der <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Resonanz von **9** deutet demnach auf einen Borylplatinkomplex hin, während die Tieffeldverschiebung von **6** - **8** im Einklang mit kationischen Borylenkomplexen steht.

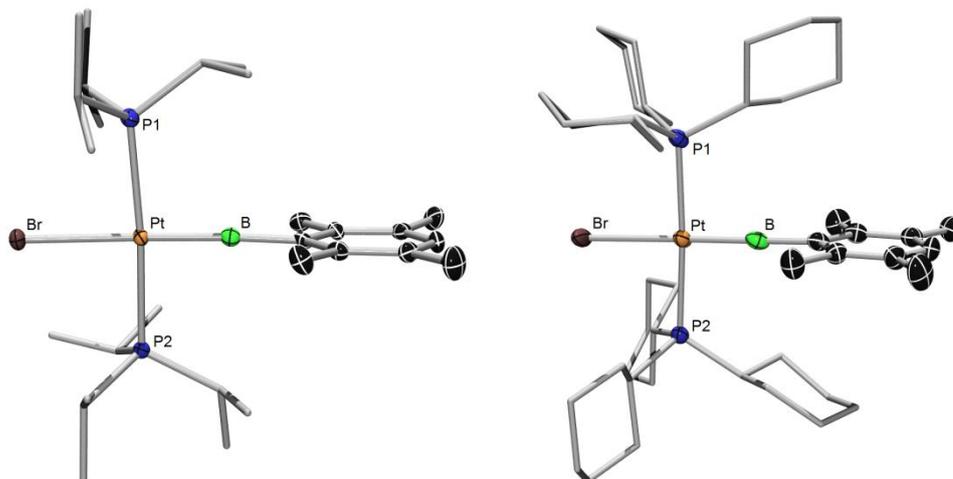


**Schema 8:** Darstellung der kationischen Boryl- und Borylenplatinkomplexe **6 - 9**.

**Tabelle 1:** NMR-Daten der neutralen Borylkomplexe *trans*-[Pt{B(Br)(Ar)}Br(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **1 - 5** und der kationischen Komplexe **6 - 9**, <sup>11</sup>B-NMR Signale von [BAr<sub>4</sub><sup>f</sup>] sind nicht gelistet (δ in ppm, J in Hz).

PR <sub>3</sub>	B(Br)R'	Borylkomplex			kationischer Komplex				
		<b>1</b>	δ( <sup>31</sup> P)	( <sup>1</sup> J <sub>PPt</sub> )	δ( <sup>11</sup> B)	<b>6</b>	δ( <sup>31</sup> P)	( <sup>1</sup> J <sub>PPt</sub> )	δ( <sup>11</sup> B)
P <i>t</i> Pr <sub>3</sub>	Dur	<b>1</b>	28.5	(3050)	74	<b>6</b>	55.8	(2102)	99.6
PCy <sub>3</sub>	Dur	<b>2</b>	21.3	(3033)	73.7	<b>7</b>	44.8	(2075)	101
P(CH <sub>2</sub> Cy) <sub>3</sub>	Dur	<b>3</b>	2.2	(2914)	72	<b>8</b>	15.0	(2018)	102
PCy <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4- <i>t</i> Bu	<b>4</b>	22.3	(2842)	74.0	<b>9</b>	41.8	(2833)	24.3
P(CH <sub>2</sub> Cy) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4- <i>t</i> Bu	<b>5</b>	3.6	(2795)	78	sehr breite Signale			
PCy <sub>3</sub>	<i>o</i> Tol <sup>[190]</sup>		18.7	(2908)	72.8		42.2	(2931)	45
PCy <sub>3</sub>	Mes <sup>[110]</sup>		18.9	(3054)	68.7		45.0	(2072)	-

Letzterer Befund wird durch die Bestimmung von Molekülstrukturen von **6** und **7** im Festkörper durch Röntgenstrukturanalysen belegt (**Abbildung 26**). Die Verbindungen **6** und **7** kristallisieren im monoklinen bzw. triklinen Kristallsystem mit je einem Lösungsmittelmolekül Dichlormethan in den Raumgruppen  $P2_1/n$  und  $P-1$ . In beiden Komplexen ist das Platinzentrum annähernd quadratisch-planar von vier Liganden umgeben (**6**: Pt–Pt–Pt 171.45(4), B–Pt–Br 174.2(1); **7**: Pt–Pt–Pt 174.42(6), B–Pt–Br 178.4(3)°). Die Phosphane sind wie in den Borylkomplexen **1** und **2** in *trans*-Stellung zueinander angeordnet. Die Pt–P-Abstände von **12** sind etwas länger als in *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**: Pt–P1 2.351(1), Pt–P2 2.355(1); **2**: Pt–P1 2.3359(8), Pt–P2 2.3704(9) Å). Das zweifach-koordinierte Boratom ist linear zwischen dem Platinzentrum und dem C1-Atom des Durylsubstituenten angeordnet (**6**: Pt–B–C1 176.9(3); **7**: Pt–B–C1 177.3(4)°). Die Pt–B-Bindungen (**6**: 1.863(5); **7**: 1.875(10) Å) sind erwartungsgemäß deutlich kürzer als in den Borylkomplexen *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2.009(4) Å)<sup>[110]</sup> und *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**: 2.004(4) Å), was auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hinweist. Des Weiteren kann von einer elektronischen Stabilisierung des ungesättigten Boratoms durch den Arylsubstituenten ausgegangen werden, da in den neutralen Borylkomplexen der B–C<sup>*ipso*</sup> Bindungsabstand (**2**: 1.592(5); **3**: 1.578(6); *trans*-[Pt{B(Br)Mes}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 1.587(5) Å) deutlich länger ist als in den kationischen Spezies (**6**: 1.502(6); **7**: 1.498(13); *trans*-[Pt(BMes)Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 1.495(4) Å)<sup>[110]</sup>. Dieses Stabilisierungsphänomen wurde 2003 von *Aldridge* für den kationischen Eisenborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})]^+$  postuliert (B–C<sup>*ipso*</sup>: 1.491(10),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})(\text{Mes})\}]$ : 1.569(3) Å)<sup>[191]</sup>



**Abbildung 26:** Molekülstrukturen von **6** und **7** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, die schwach koordinierenden Anionen ( $[\text{BAr}^f_4]$ ), einige Ellipsoide und je ein Lösungsmittelmolekül Dichlormethan nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: **6**: Pt–P1 2.351(1), Pt–P2 2.355(1), Pt–B 1.863(5), Pt–Br 2.531(1), B–C1 1.502(6); P1–Pt–P2 171.45(4), B–Pt–Br 174.2(1), B–Pt–P1 90.9(1), B–Pt–P2 94.9(1), Pt–B–C1 176.9(3), Pt–B–C1–C2 39.7(1). **7**: Pt–P1 2.362(2), Pt–P2 2.368(2), Pt–B 1.875(10), Pt–Br 2.530(1), B–C1 1.498(13); P1–Pt–P2 174.42(6), B–Pt–Br 178.4(3), B–Pt–P1 91.5(3), B–Pt–P2 93.2(3), Pt–B–C1 177.3(4), Pt–B–C1–C2 19.8(9).

## 2.2 Synthese und Reaktivität von homo- und heteroleptischen Platinkomplexen mit cyclischen (Alkyl)(Amino)Carbenen

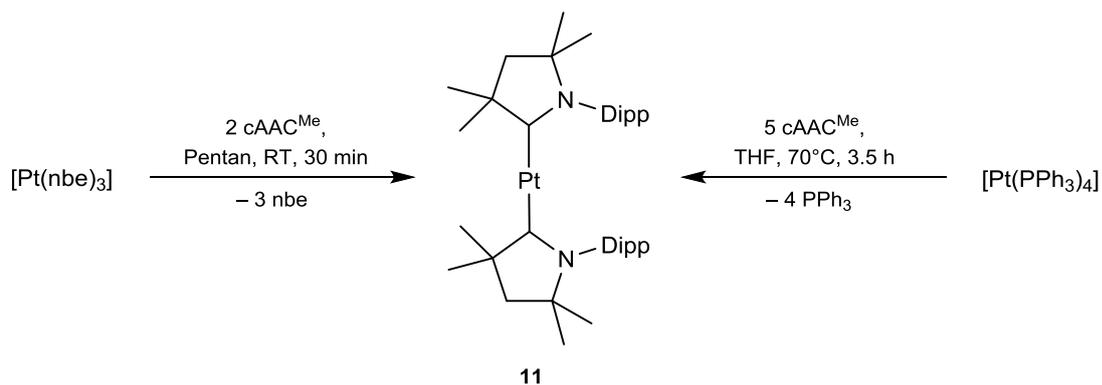
Da die Bindungseigenschaften des cAAC-Liganden durch Anpassung der  $\pi$ -Akzeptorstärke des freien p-Orbitals des Carbenkohlenstoffatoms über einen weiten Bereich variiert werden kann, wurde seit 2013 innerhalb kürzester Zeit eine Serie von Bis(cAAC)-Komplexen ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn}$ ) dargestellt.<sup>[192-204]</sup> Neben diesen Übergangsmetallkomplexen konnte auch eine Reihe von Hauptgruppenelement-(cAAC)-Addukten mit teilweise außergewöhnlichen Bindungssituationen realisiert werden.<sup>[53]</sup>

Die einmaligen Eigenschaften (effektive sterische Abschirmung des Metallzentrums in Kombination mit dem großen  $\pi$ -Akzeptorcharakter) des cAAC-Liganden ermöglichten überdies die Synthese von Komplexen mit Metallzentren in unbekanntem Oxidationsstufen wie  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Au}^0$ . Neben interessanten elektronischen Eigenschaften zeigen diese Komplexe auch elektrochemische sowie katalytische Aktivität und die Befähigung kleine Moleküle wie  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu aktivieren.<sup>[192-204]</sup>

Aufgrund dieser Studien wurden platinhaltige – homoleptische wie heteroleptische – (cAAC)Komplexe dargestellt und diese hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren sowie deren elektronische Eigenschaften untersucht.

### 2.2.1 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$

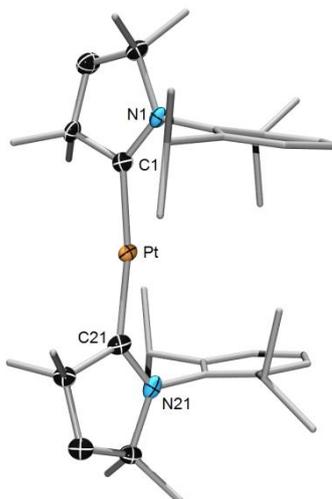
Während am Manuskript für die Veröffentlichung „Synthesis and Reactivity of Homo- and Heteroleptic Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene  $\text{Pt}^0$  Complexes“ gearbeitet wurde, berichteten die Arbeitsgruppen um *Stalke*, *Frenking* und *Roesky* über die Synthese von sechs homoleptischen  $\text{Pd}^0$ - und  $\text{Pt}^0$ -Komplexen durch Umsetzung von  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$  ( $M = \text{Pd, Pt}$ ) mit drei verschiedenen cyclischen (Alkyl)(Amino)Carbenen (**Schema 9**, rechts).<sup>[199]</sup> Einer dieser Komplexe,  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  (**11**) wurde im Rahmen dieser Arbeit zeitgleich durch Umsetzung des Tris(Olefin)Komplexes  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  (**10**, nbe = Norbornen) mit zwei Äquivalenten  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  dargestellt (**Schema 9**, links).



**Schema 9:** Verschiedene Ansätze zur Darstellung von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ .

Die Zugabe einer Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  in Pentan zu einer farblosen Lösung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  führt zu einer sofortigen intensiven Orangefärbung. Nach Aufarbeitung wird **11** als intensiv orangefarbener Feststoff in hohen Ausbeuten (96%, *Roesky et al.*: 79%) isoliert. Diese Route bietet im Vergleich zu der von *Roesky et al.* beschriebenen mehrere Vorteile. (i) Es ist kein Erhitzen oder fraktionierendes Kristallisieren notwendig. (ii) Es werden lediglich zwei Äquivalente  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  benötigt um unter milden Bedingungen einen vollständigen Umsatz zu erzielen.

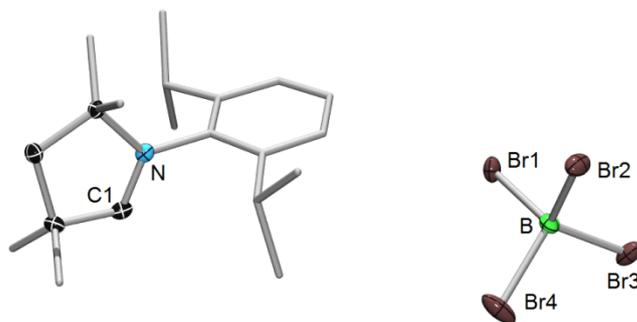
Die NMR spektroskopischen Daten von **11** stimmen mit den Literaturdaten gut überein.<sup>[199]</sup> Die Molekülstruktur von **11** konnte zudem im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (**Abbildung 27**). **11** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P-1* mit einem Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit. In Analogie zur bereits bekannten Struktur (**11**.THF) zeigt die Verbindung **11**. $\text{C}_6\text{H}_6$  eine fast orthogonale Anordnung der  $\text{cAAC}$ -Liganden (**11**. $\text{C}_6\text{H}_6$ : N–C–C–N Torsionswinkel:  $73.5^\circ$ ) und eine nahezu lineare Koordinationssphäre des Platinzentrums (C–Pt–C:  $170.9(2)^\circ$ ). Die Pt–C Abstände in **11**. $\text{C}_6\text{H}_6$  weichen ebenfalls nur marginal von den in **11**.THF gefundenen Werten ab (**11**. $\text{C}_6\text{H}_6$ : Pt–C 1.968(4), 1.978(4) Å; **11**.THF: Pt–C 1.964(5), 1.967(5) Å).



**Abbildung 27:** Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (Benzol) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–C1 1.968(4), Pt–C21 1.978(4), N1–C1 1.321(5), N2–C21 1.313(5); C1–Pt–C21 170.9(2).

### Reaktivität von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]

Mit der Darstellung des homoleptischen Bis(cAAC)platinkomplexes **11** wurde versucht, eine im Vergleich zu den etablierten Bis(phosphan)analogen bessere Übergangsmetall-Lewis-Base zu entwickeln und dessen Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren zu untersuchen. Trotz der vermutlich größeren Elektronendichte am Platinzentrum ist **11** inert gegenüber den Lewis-Säuren Br<sub>2</sub>BPh, Br<sub>2</sub>BFc, Br<sub>2</sub>BDur, B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>, selbst bei erhöhten Temperaturen bis zu 60°C. Bei Umsetzung mit H<sub>2</sub>BMes, H<sub>2</sub>BDur und GaCl<sub>3</sub> werden lediglich sehr langsame und unselektive Reaktionen beobachtet, wobei keine definierten Produkte isoliert werden können. Die Reaktion mit BBr<sub>3</sub> führt ausschließlich zur Zersetzung von **11**. Aus der Reaktionsmischung konnten stattdessen Einkristalle des Imidazoliumsalzes [cAAC<sup>Me</sup>H][BBr<sub>4</sub>] (**12**) isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden (**Abbildung 28**).

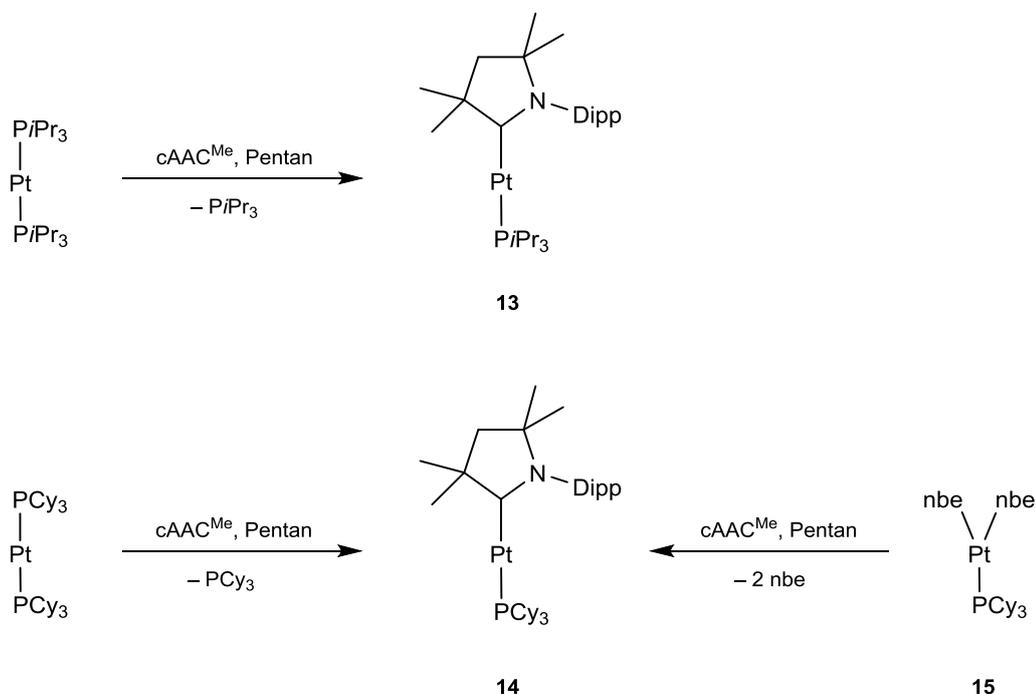


**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N–C1 1.272(5), B–Br1 1.988(5), B–Br2 2.018(5), B–Br3 2.018(5), B–Br4 2.008(5).

## 2.2.2 Darstellung heteroleptischer (cAAC)(phosphan)Platinkomplexe

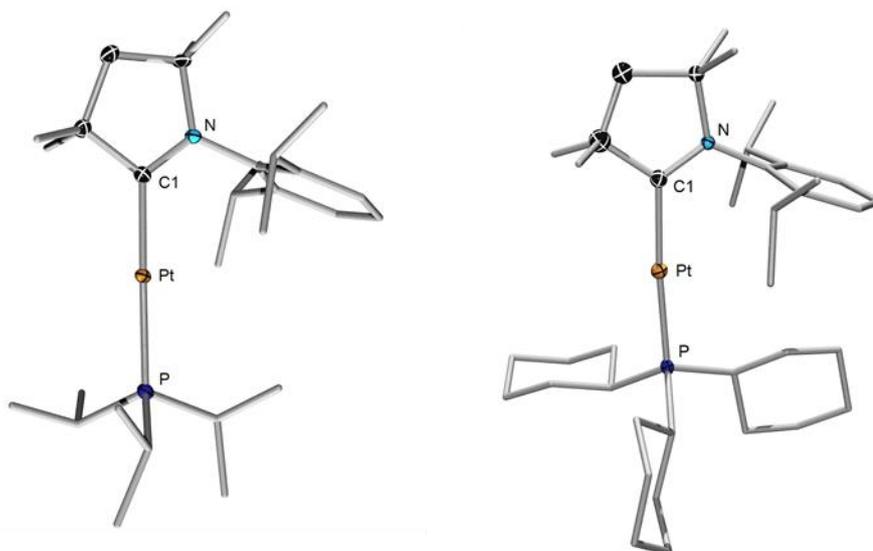
Der enorme sterische Anspruch der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden scheint die am Metallzentrum lokalisierte Basizität stark abzuschirmen und eine allmähliche Abspaltung der Liganden zu begünstigen. Aufgrund dieser Befunde wurden heteroleptische Platinkomplexe vom Typ [Pt(cAAC)(PR<sub>3</sub>)] entwickelt, welche die Vorzüge der beiden homoleptischen Spezies [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Zugänglichkeit des reaktiven Platinzentrums) und [Pt(cAAC)<sub>2</sub>] (Nukleophilie) vereinen. In dieser Arbeitsgruppe wurde bereits 2010 eine ähnliche Substanzklasse [M(NHC)(PR<sub>3</sub>)] (M = Pd, Pt) durch Austausch eines Phosphanliganden von [M(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] durch *N*-heterocyclische Carbene beschrieben.<sup>[205, 206]</sup> Demnach führt die Umsetzung von [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) mit einem Äquivalent cAAC<sup>Me</sup> in Pentan zur Bildung der heteroleptischen Komplexe [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (**13**) und [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)] (**14**) in guten Ausbeuten (**13**: 88%; **14**: 68%). Die Zugabe des cyclischen (Alkyl)(Amino)Carbens ist mit einer Farbänderung der vorher farblosen [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]- bzw. gelben [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Lösungen nach orange verbunden. Im Gegensatz zu PCy<sub>3</sub> kann das frei werdende PiPr<sub>3</sub> im Verlauf der Aufarbeitung leicht im Vakuum entfernt werden. Bei **14** ist hingegen ein mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei tiefen Temperaturen notwendig um PCy<sub>3</sub> vollständig abzutrennen und **14** analytisch rein isolieren zu können. Um diese aufwändigen Schritte zu vermeiden, wurde anstelle von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] der Norbornenkomplex [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] (**15**) verwendet. Hier kann das frei werdende Norbornen, analog zur Synthese von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>],

im Vakuum entfernt werden. Die Synthese, Eigenschaften und Festkörperstrukturen von **15** sowie den  $P(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ - und  $PiPr_3$ -Derivaten **16** und **17** werden am Ende des Kapitels diskutiert (Kapitel 2.2.7).



**Schema 10:** Darstellung der heteroleptischen (cAAC)(phosphan)platinkomplexe **13** und **14**.

Die heteroleptischen Komplexe **13** und **14** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum Signale mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung (**13**:  $\delta = 69.4$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3148$  Hz; **14**:  $\delta = 57.7$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3110$  Hz) wie bei den bekannten NHC-Analoga  $[\text{Pt}(\text{NHC})(\text{PCy}_3)]$  (NHC = *It*Bu:  $\delta = 59.7$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3986$  Hz; NHC = IMes:  $\delta = 58.4$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3640$  Hz) jedoch mit signifikant kleineren Kopplungskonstanten.<sup>[205, 206]</sup>



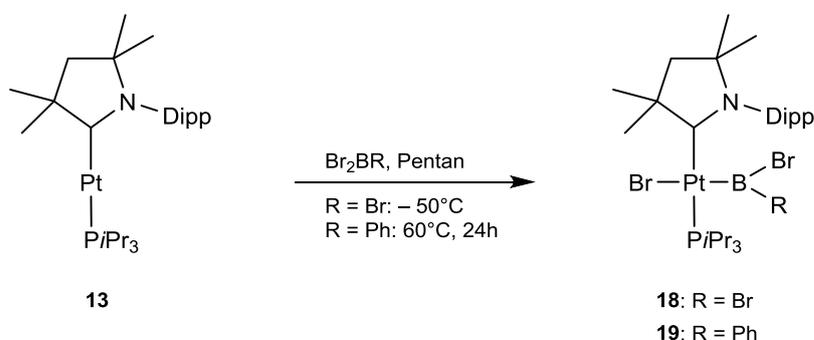
**Abbildung 29:** Molekülstrukturen von **13** und **14** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **13**: Pt–C1 1.973(3), Pt–P 2.2393(7), N–C1 1.320(3); C1–Pt–P 172.55(7). **14**: Pt–C1 1.86(3), Pt–P 2.239(1), N1–C1 1.25(4); C1–Pt–P 173.8(10).

Durch Kristallisation bei  $-35^{\circ}\text{C}$  werden geeignete Einkristalle von **13** und **14** erhalten (**Abbildung 29**). Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , Verbindung **14** in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Beide Verbindungen zeigen eine nahezu lineare Anordnung der Liganden um das Platinzentrum (**13**: C–Pt–P 172.55(7); **14**: C–Pt–P 166.12(9)°). Die Pt–C<sup>Carben</sup>-Bindungen in **13** (1.973(3) Å) und **14** (1.86(3) Å) sind deutlich kürzer als in den NHC-Komplexen [Pt(NHC)(PCy<sub>3</sub>)] (NHC = *It*Bu: 2.027(3); NHC = IMes: 1.991(2) Å), die Pt–P-Abstände sind hingegen länger (**13**: 2.2393(7); **14**: 2.239(1); NHC = *It*Bu: 2.211(1); NHC = IMes: 2.228(1) Å). Dieser Trend ist auf die besseren  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des cAAC-Liganden zurückzuführen. An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass der cAAC-Ligand in **14** eine starke Fehlordnung aufweist, weshalb die Abstände in dieser Molekülstruktur nur bedingt diskutiert werden können.

### 2.2.3 Reaktivität von $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ gegenüber Dibromboranen

Im Gegensatz zu  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  weist **13** eine deutlich größere Reaktivität auf. Bei der Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  und  $\text{Br}_2\text{BPh}$  werden die quadratisch planaren Borylplatinkomplexe  $[\text{Pt}(\text{BBrR})\text{Br}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**18**:  $\text{R} = \text{Br}$ ; **19**:  $\text{R} = \text{Ph}$ ) durch oxidative Addition einer B–Br-Bindung an das Platinzentrum gebildet (**Schema 11**). Während die Umsetzung von **13** mit  $\text{BBr}_3$  auch bei tiefen Temperaturen ( $-50^\circ\text{C}$ ) stattfindet, erfordert die Reaktion mit  $\text{Br}_2\text{BPh}$  drastischere Bedingungen (24 h,  $60^\circ\text{C}$ ). Beide Borylkomplexe werden nach Aufarbeitung in Form farbloser Feststoffe isoliert.

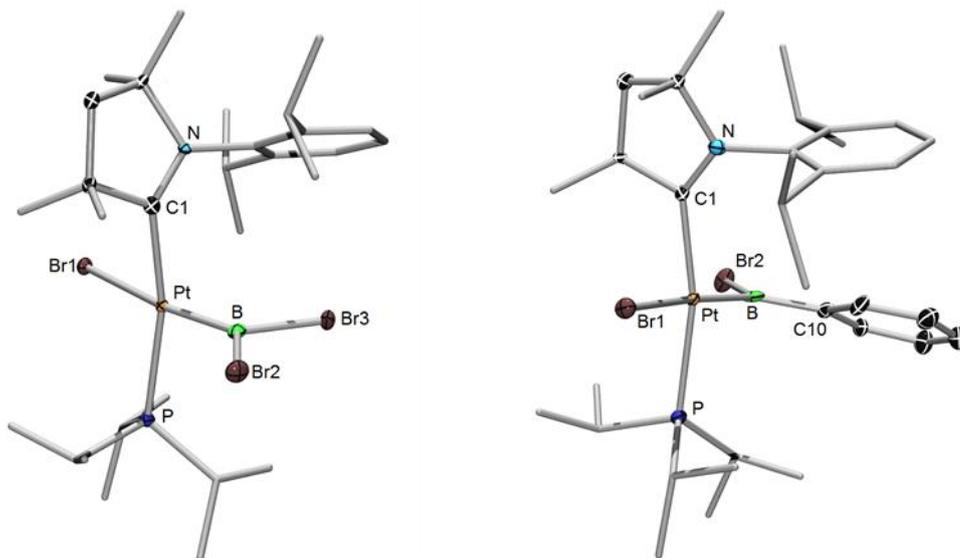
Die Signale von **18** und **19** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum sind im Vergleich zur Vorstufe **13** ( $\delta = 69.4$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3148$  Hz) deutlich zu hohem Feld verschoben und zeigen kleinere  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstanten (**18**:  $\delta = 22.1$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2397$  Hz; **19**:  $\delta = 21.7$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2415$  Hz). Die chemische Verschiebung der breiten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale von **18** ( $\delta = 54.0$ ) und **19** ( $\delta = 73.6$ ) ist vergleichbar mit den in *trans*- $[\text{Pt}(\text{BBr}_2)\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta = 54$ ) und *trans*- $[\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})o\text{Tol}\}\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta = 73$ ) beobachteten Werten,<sup>[86]</sup> was einen geringen elektronischen Effekt des cAAC-Liganden auf den Borylliganden vermuten lässt.



**Schema 11:** Darstellung der Borylplatinkomplexe **18** und **19**.

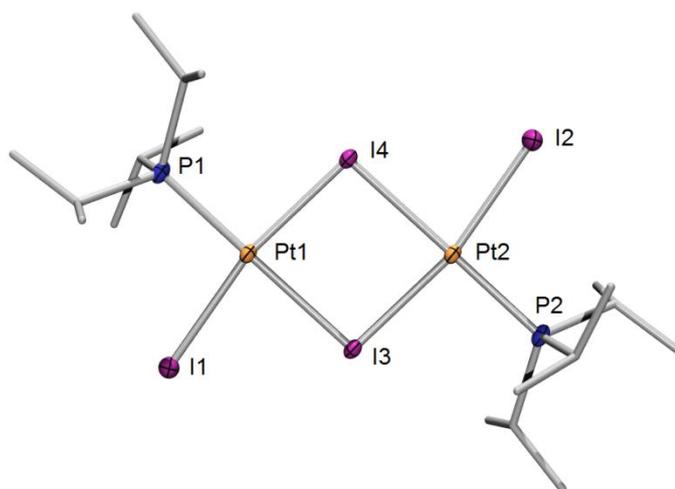
Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen von **18** und **19** sind in **Abbildung 30** gezeigt. **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P-1*, **19** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstrukturen belegen eine quadratisch-planare Geometrie der Platinzentren. Die Pt–P-Abstände von **18** (1.960(4) Å) und **19** (1.986(4) Å) sind nahezu identisch mit denen der Bis(phosphan)komplexe *trans*-

$[\text{Pt}(\text{BBr}_2)\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$  (1.963(6) Å) und  $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{oTol}\}\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$  (1.982(3) Å). Auffällig ist die signifikante Abwinkelung entlang der C–Pt–P-Achse in **18** (166.12(9)°) und **19** (166.4(1)°) sowie die leicht verzerrten cAAC-Heterocyclen. Aufgrund der vergleichbaren elektronischen Eigenschaften kann diese Verzerrung vermutlich auf den deutlich größeren sterischen Anspruch des cAAC-Liganden im Vergleich zu den Phosphanliganden zurückgeführt werden.



**Abbildung 30.** Molekülstrukturen von **18** und **19** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (**19**: Toluol) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **18**: Pt–B 1.960(4), Pt–C1 2.049(3), Pt–P 2.3491(8), Pt–Br1 2.5968(3), C1–N 1.306(4); C1–Pt–P 166.12(9), B–Pt–Br1 170.1(1). **19**: Pt–B 1.986(4), Pt–C1 2.038(4), Pt–P 2.340(1), Pt–Br1 2.6190(4), C1–N 1.309(5); C1–Pt–P 166.4(1), B–Pt–Br1 169.80(14).

Die Reaktion mit  $\text{BI}_3$  führt ausschließlich zur Zersetzung von **13**. Aus der Reaktionsmischung konnten stattdessen Einkristalle des iodo-verbrückten Platindimers  $[\text{Pt}(\text{I})(\text{PiPr})(\mu\text{-I})_2]$  (**20**) isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden (**Abbildung 31**).

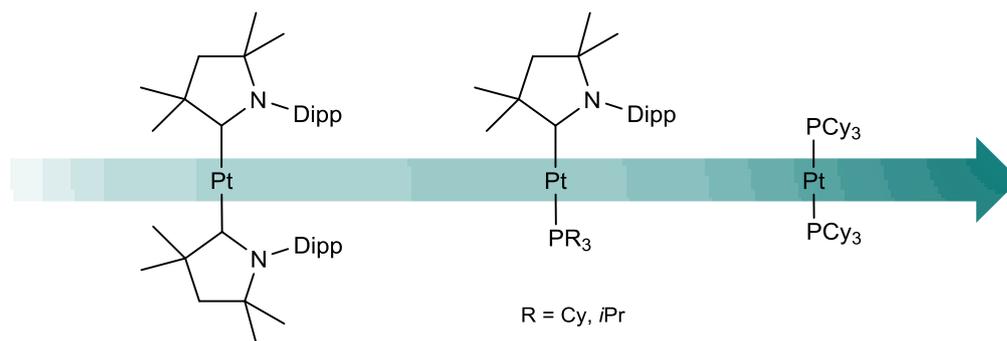


**Abbildung 31:** Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Pt1–P1 2.264(1), Pt2–P2 2.264(1), Pt1–I1 2.5958(4), Pt2–I2 2.5958(4), Pt1–I3 2.6035(4), Pt2–I4 2.6035(4), Pt1–I4 2.6744(4), Pt2–I3 2.6744(4).

Des Weiteren gelingt die Darstellung des T-förmigen, kationischen Borylkomplexes  $[\text{Pt}(\text{BBr}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)][\text{BAR}_4^{\text{f}}]$  (**24**) durch Halogenidabstraktion aus  $[\text{Pt}(\text{BBr}_2)\text{Br}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  (**18**). Nach Zugabe von  $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{f}}]$  zu einer Lösung von **18** in Dichlormethan entsteht umgehend ein farbloser Feststoff. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 69.4$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 3148$  Hz) zu hohem Feld verschobenes Signal bei  $\delta = 46.0$  ppm. Die 700 Hz kleinere  $^{195}\text{Pt}$ -Platinkopplungskonstante von **18** ( $^1J_{\text{Pt}} = 2411$  Hz) ist ein weiteres Indiz für die Bildung eines kationischen Borylkomplexes (Kapitel 2.1.2). Alle Versuche, **24** analytisch rein zu isolieren, schlugen fehl.

## Zusammenfassung der Reaktivitätsstudien

Die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien sowie die NMR-spektroskopischen und strukturellen Parameter von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  (**11**),  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  (**13**) und  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$  (**14**) deuten demnach darauf hin, dass trotz der größeren Elektronendichte am Metallzentrum die Reaktivität im Vergleich zu  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit zunehmender cAAC-Substitution sinkt.

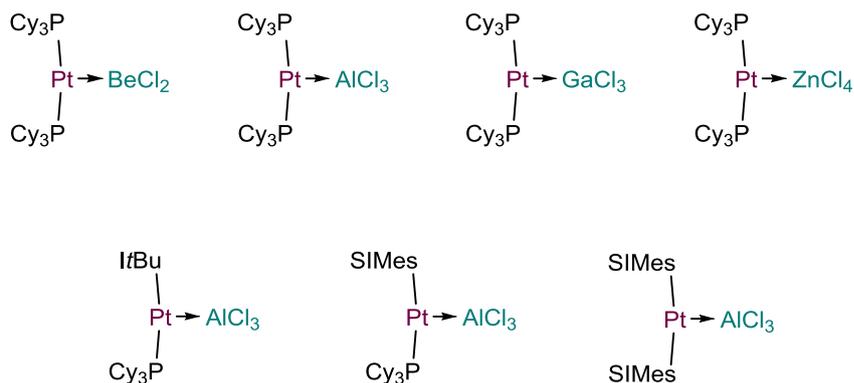


**Schema 12:** Steigende Reaktivität der cAAC/Phosphan-Metallbasen gegenüber Lewis-Säuren von links nach rechts.

### 2.2.4 Reaktivität der cAAC-Komplexe **11** - **14** gegenüber Lewis-Säuren

In der Arbeitsgruppe von *Braunschweig* wurde die Reaktivität von Lewis-Säuren des s-, p- und d-Blocks gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  systematisch untersucht. Ausgewählte Beispiele von Lewis-Säure-Base-Addukten der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{PCy}_3)\text{Pt} \rightarrow \text{ECl}_n]$  ( $\text{ECl}_n = \text{BeCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{GaCl}_3$  und  $\text{ZrCl}_4$ ) sind in **Abbildung 32** gezeigt.<sup>[207-210]</sup> Des Weiteren gelang es, MOLPs auf Basis von NHC-Komplexen  $[\text{Pt}(\text{NHC})(\text{PCy}_3)]$  (NHC: *ItBu* = *N,N'*-Ditertbutylimidazol-2-yliden) bzw.  $[\text{Pt}(\text{SIMes})_2]$  (SIMes = *N,N'*-Dimesitylimidzolidin) darzustellen.<sup>[126, 205]</sup>

Um die neuartigen cAAC-Komplexe **11** - **14** bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren mit den bereits bekannten Systemen vergleichen zu können, wird **11** - **14** mit ausgewählten Lewis-Säuren umgesetzt.

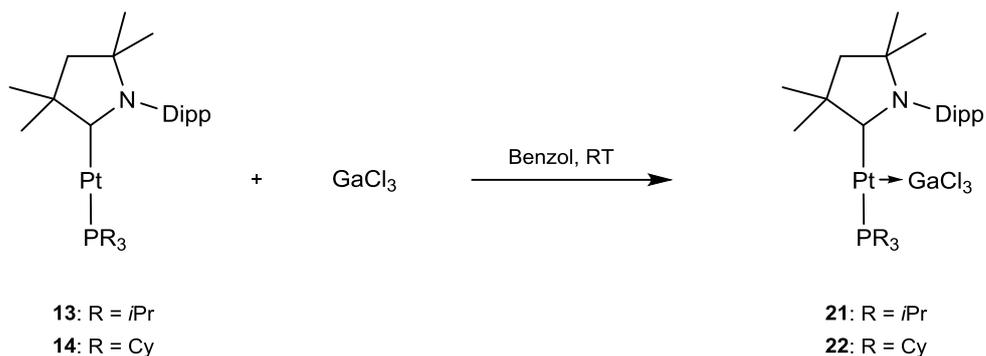


**Abbildung 32:** Auswahl einiger platinbasierter MOLPs aus dem Arbeitskreis *Braunschweig*.

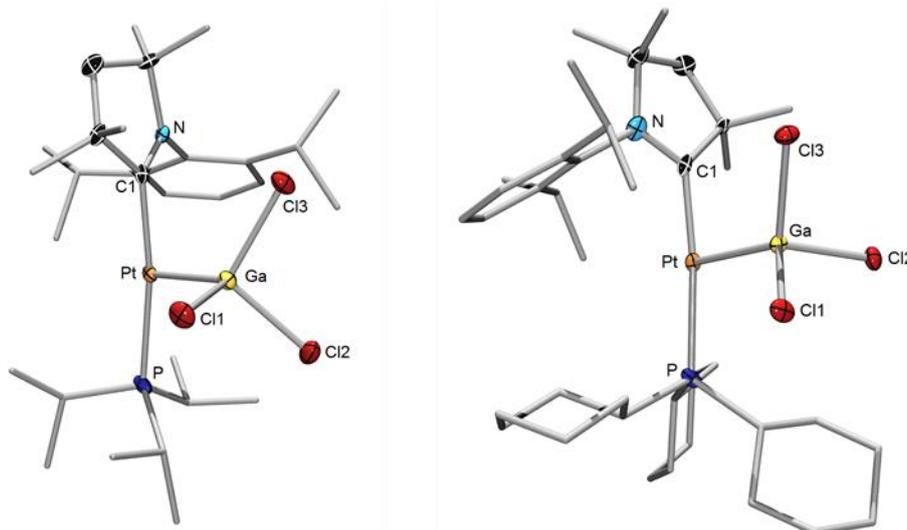
#### 2.2.4.1 Umsetzung mit GaCl<sub>3</sub>

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 angedeutet wurde, verläuft die Umsetzung von **11** mit GaCl<sub>3</sub> unselektiv und langsam. Die analogen Versuche mit den homoleptischen Komplexen **13** und **14** zeigen hingegen deutlich bessere Ergebnisse.

Zugabe von GaCl<sub>3</sub> zu einer orangefarbenen Lösung von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (**13**) führt anfangs zu einer Farbänderung nach grün und letztendlich zur Bildung eines orangefarbenen Feststoffs (**Schema 13**). Durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder Fluorbenzol bei –30°C kann das Metall-zentrierte Lewis-Paar [(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)Pt→GaCl<sub>3</sub>] (**21**) isoliert werden. **21** zersetzt sich nach ca. 5 h in Lösung bei Raumtemperatur und nach einigen Tagen auch im Festkörper in die beiden Edukte [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] und GaCl<sub>3</sub>. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **21** zeigt ein Signal bei  $\delta = 53.1$  mit einer <sup>195</sup>Platinkopplungskonstante von  $^1J_{\text{PPt}} = 2425$  Hz. Somit ähneln die NMR-spektroskopischen Eigenschaften von **21** denen des verwandten MOLPs [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt→GaCl<sub>3</sub>] ( $\delta = 49.3$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2798$  Hz).<sup>[207]</sup> Da die Signale von **21** im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei 24°C sehr breit und im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum kaum detektierbar sind, muss die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung bei 35°C durchgeführt werden, wobei hier die deutlich schärferen Signale von beginnender Zersetzung begleitet sind. Analog kann auch das PCy<sub>3</sub>-Derivat [(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)Pt→GaCl<sub>3</sub>] (**22**) dargestellt werden, welches im Vergleich zu **21** ein leicht Hochfeld-verschobenes <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Signal ( $\delta = 39.9$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2407$  Hz) aufweist.



**Schema 13:** Darstellung der MOLPs **21** und **22**.

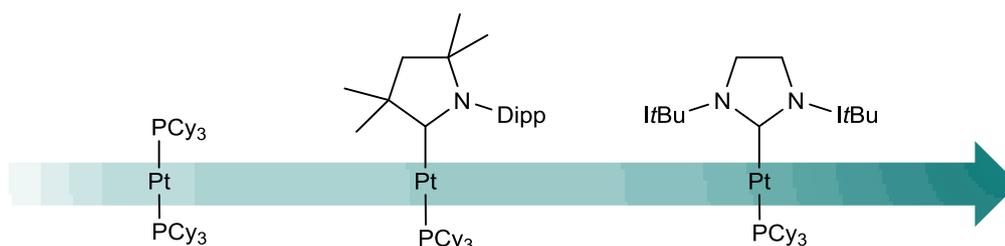


**Abbildung 33:** Molekülstrukturen von **21** und **22** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **21**: Pt–Ga 2.3962(3), Pt–C1 2.021(3), Pt–P 2.3227(7), N–C1 1.323(4); C1–Pt–P 169.83(7), C1–Pt–Ga 91.32(7), P–Pt–Ga 98.44(2); **22**: Pt–Ga 2.3925(10), Pt–C1 2.004(9), Pt–P 2.329(3), N–C1 1.311(10); C1–Pt–P 169.8(2), C1–Pt–Ga 91.3(2), P–Pt–Ga 98.74(6).

Die Molekülstrukturen von **21** ( $P2_1/n$ ) und **22** ( $P2_12_12_1$ ) im Festkörper bestätigen eine T-förmige Geometrie der Platinzentren (P–Pt–C1: **21**: 169.83(7); **22**: 169.8(2)°) (**Abbildung 33**). Die Pt–Ga-Abstände in **21** (2.3962(3) Å) und **22** (2.3925(10) Å) sind marginal kürzer als in  $[(PCy_3)_2Pt \rightarrow GaCl_3]$  (2.4019(2) Å). Zudem ist die {GaCl<sub>3</sub>}-Einheit in **21** ( $\sum_{Ga-Cl}$ : 309.4°)

und **22** ( $\sum_{\text{Ga-Cl}}$ : 309.3°) etwas stärker pyramidalisiert als in  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}\rightarrow\text{GaCl}_3]$  ( $\sum_{\text{Ga-Cl}}$ : 314.3°).<sup>[207]</sup>

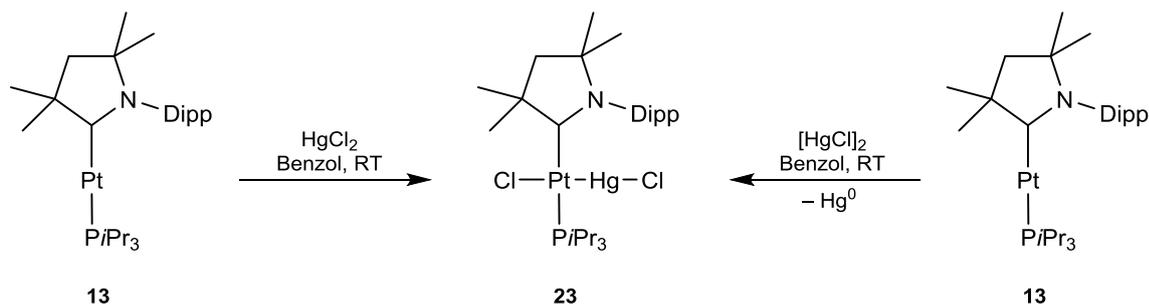
Die Befunde deuten darauf hin, dass die Lewis-Basizität der Platinzentren von **13** und **14** im Vergleich zu  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  leicht erhöht ist. Demnach scheinen **13** und **14** in Bezug auf die Stärke der Lewis-Basizität eine Mittelstellung zwischen  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und Komplexen vom Typ  $[\text{Pt}(\text{NHC})(\text{PCy}_3)]$  einzunehmen (**Schema 14**).



**Schema 14:** Vergleich der Lewis-Basizität von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und den heteroleptischen Komplexen  $[\text{Pt}(\text{cAAC})(\text{PCy}_3)]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{NHC})(\text{PCy}_3)]$ . Steigende Lewis-Basizität der Komplexe von links nach rechts.

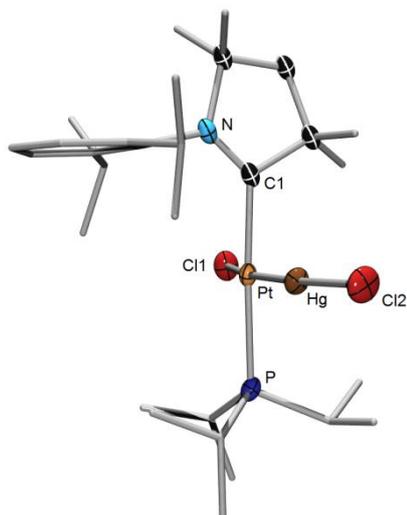
#### 2.2.4.2 Umsetzungen mit $\text{HgCl}_2$ und $\text{HgCl}$

$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**13**) wurde außerdem mit der Lewis-Säure  $\text{HgCl}_2$  umgesetzt, was mit einem allmählichen Verschwinden der orangenen Farbe verbunden ist. Nach Aufarbeitung liegt  $[\text{Pt}(\text{HgCl})\text{Cl}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**23**) als ein farbloser Feststoff vor, dessen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 40.1$  ppm mit  $^{195}\text{Pt}$ - und  $^{199}\text{Hg}$ -Kopplungen ( $^1J_{\text{Pt}} = 2106$  Hz,  $^2J_{\text{PtHg}} = 430$  Hz) zeigt. Im Vergleich zu  $[\text{Pt}(\text{HgI})(\text{PCy}_3)]$  ( $\delta = 31.0$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 2448$  Hz,  $^2J_{\text{PtHg}} = 299$  Hz)<sup>[211]</sup> ist diese Resonanz somit um ca. 9 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Umsetzung mit  $\text{HgCl}$  führt ebenfalls zur Bildung von **23**. Es werden jedoch zwei Äquivalente  $[\text{HgCl}]_2$  benötigt und die Reaktion ist mit der Entstehung von elementarem Quecksilber begleitet. Diese Reaktivität wird ebenfalls von Jones beschrieben.<sup>[211]</sup>



**Schema 15:** Umsetzung von **13** mit  $\text{HgCl}_2$  und  $[\text{HgCl}]_2$ .

Verbindung **23** zersetzt sich deutlich schneller und schon bei tiefen Temperaturen als das entsprechende  $\text{GaCl}_3$ -Addukt **21**, weshalb **23** nicht vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Die erhaltenen kristallographischen Daten bestätigen den strukturellen Aufbau von **23**. Die  $\{\text{Cl1-Pt-Hg-Cl2}\}$ -Einheit weicht stark von der Linearität ab. Hierbei ist Cl1 deutlich stärker abgewinkelt ( $\text{Cl1-Pt-Hg } 168.85(5)^\circ$ ) als Cl2 ( $\text{Pt-Hg-Cl2 } 172.39(5)^\circ$ ).



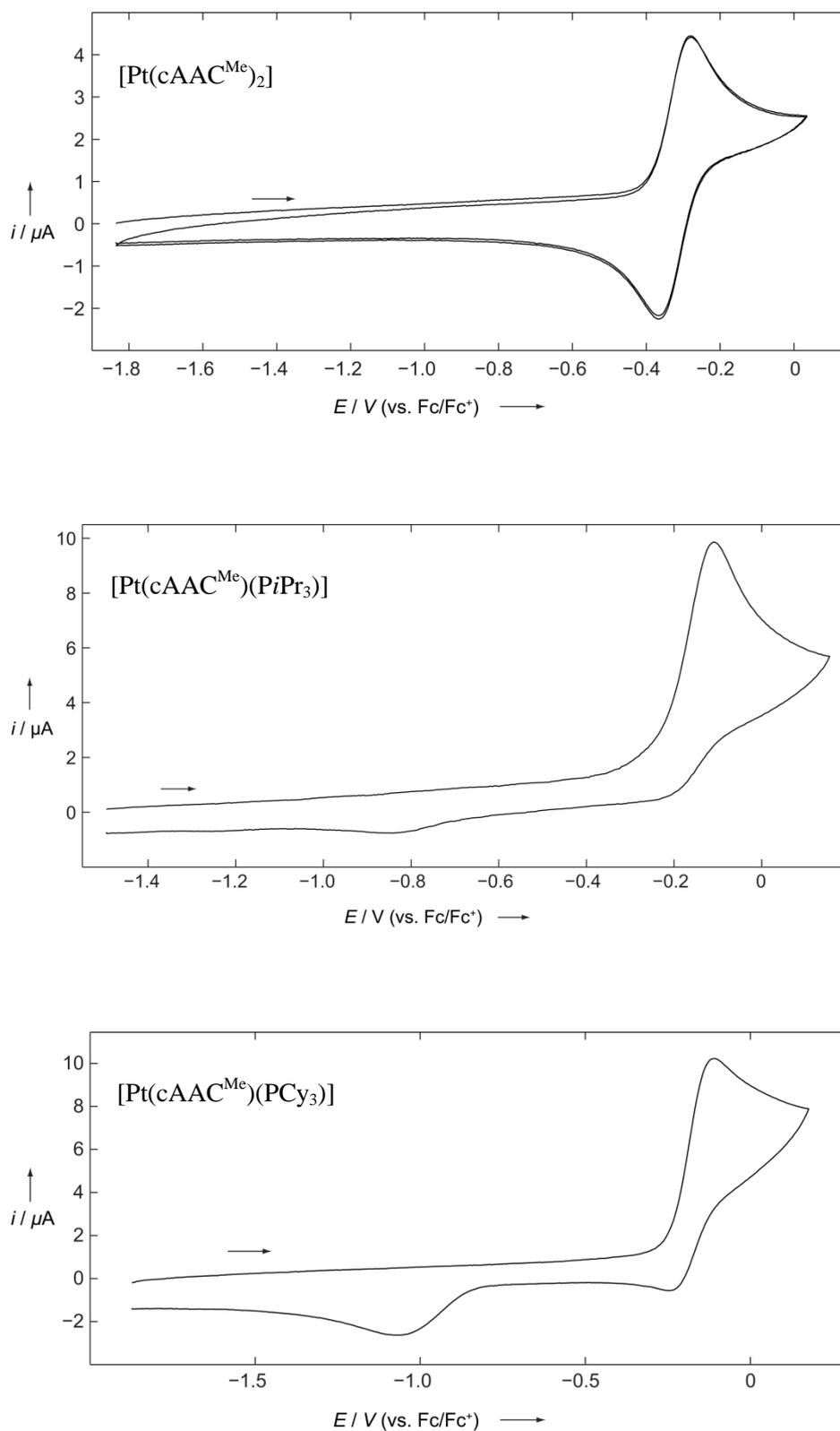
**Abbildung 34:** Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, zwei Lösungsmittelmoleküle (Benzol) und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–C1 2.028(7), Pt–P 2.328(2), C1–N1 1.288(9), Pt–Hg 2.5156(4), Pt–Cl1 2.3666(17), Hg–Cl2 2.3913(17); Hg–Pt–Cl1 168.85(5), Cl2–Hg–Pt 172.39(5).

### 2.2.5 Elektrochemische Studien an **11** - **14**

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der homo- und heteroleptischen (cAAC)-Platinkomplexe **11** - **14** werden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Hierbei werden  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$  zu Vergleichszwecken in die Studien mit einbezogen. Die Untersuchung von **11** liefert ähnliche Ergebnisse wie von *Stalke*, *Frenking* und *Roesky* beschrieben. Im Cyclovoltammogramm von **11** (THF) ist eine quasi-reversible Oxidationswelle bei  $E_{1/2} = -0.30 \text{ V}$  (gegen  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ; vgl.: *Roesky et. al.*:  $E_{1/2} = -0.07 \text{ V}$  gegen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$  bzw. ca.  $-0.50 \text{ V}$  gegen  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ) zu erkennen.<sup>[199]</sup> Diese Beobachtung wurde auf Basis von DFT-Berechnungen von den Autoren auf eine Ein-Elektronen-Oxidation zurückgeführt. Dies steht in Übereinstimmung mit der besonderen Stabilität der Bis(cAAC)-Systeme in den dafür üblichen Oxidationsstufen.<sup>[192-197, 199-204, 212]</sup> Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen zeigen **11** und **14** irreversible Oxidationswellen, welche den Oxidationen von  $\text{Pt}^0$  zu  $\text{Pt}^{\text{II}}$  zugeordnet werden können (**Tabelle 2**, **Abbildung 35**). Im Vergleich zu den Phosphankomplexen  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$  zeigen **11** und **14** demzufolge ein leicht erhöhtes Reduktionsvermögen. Wie jedoch die spektroskopischen und strukturellen Parameter bereits gezeigt haben, geht eine erhöhte Elektronendichte nicht immer mit einer stärkeren Lewis-Basizität einher.

**Tabelle 2:** Oxidationspotenziale von **11**, **13**, **14**,  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$ .

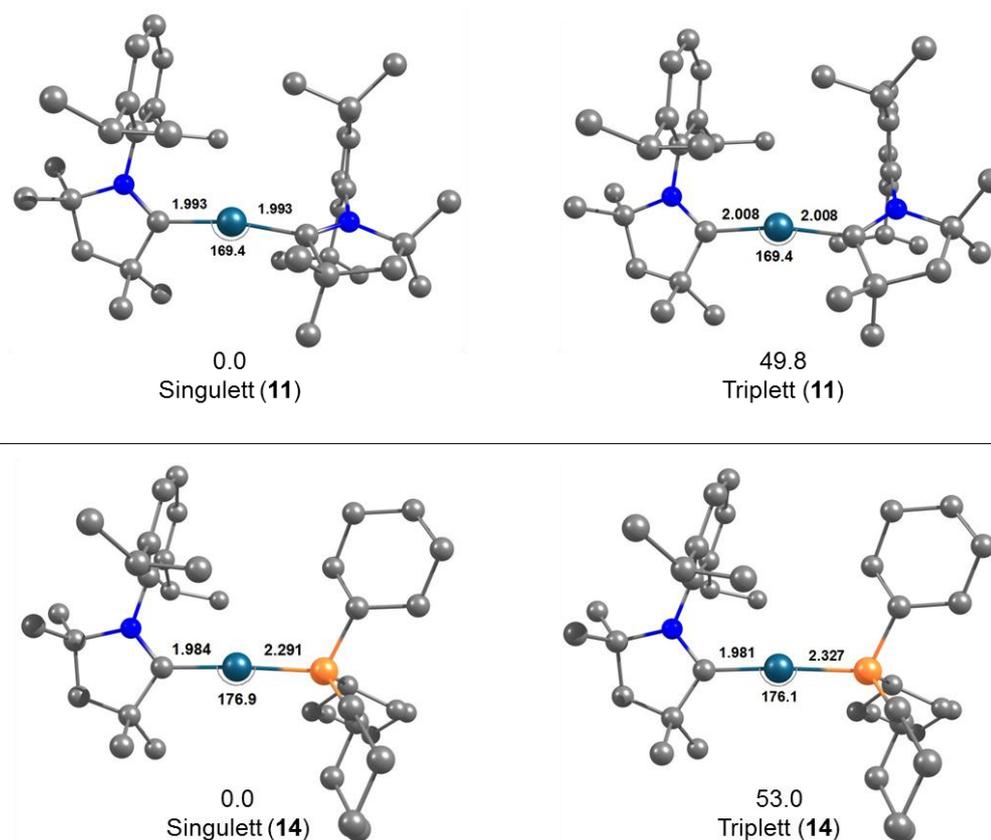
Verbindung	$E_{\text{pa}}$
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ ( <b>11</b> )	$-0.30 \text{ V}$
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$ ( <b>13</b> )	$-0.09 \text{ V}$
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$ ( <b>14</b> )	$-0.11 \text{ V}$
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$0.00 \text{ V}$
$[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$	$+0.12 \text{ V}$



**Abbildung 35.** Cyclovoltammogramme von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  und  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$  (unten) in THF/0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ; Scan-Rate 250 mV/s.

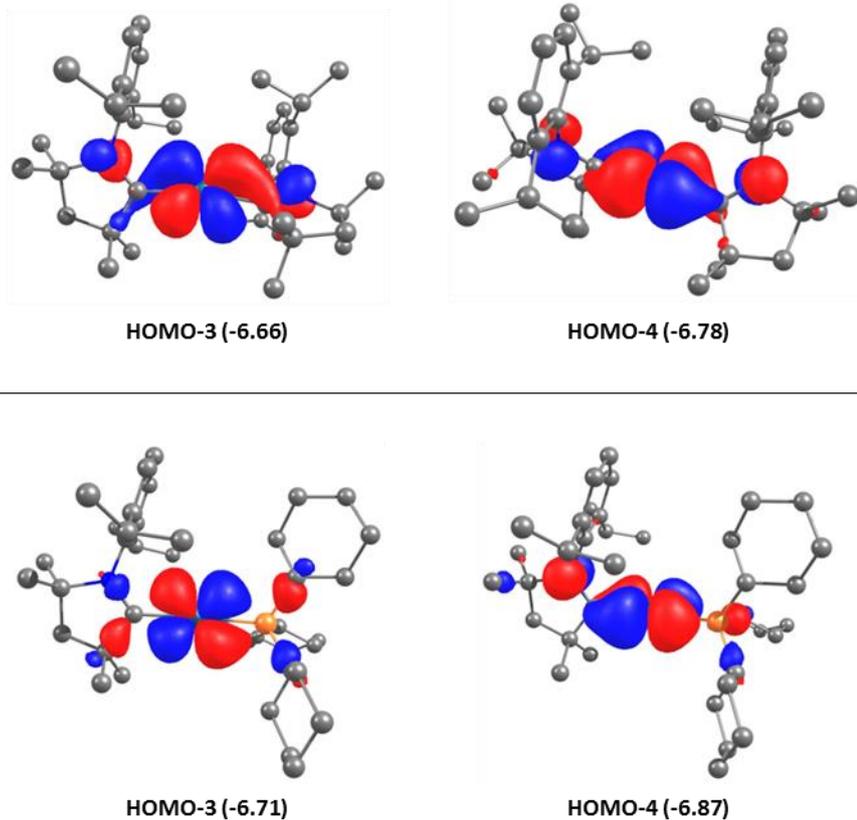
## 2.2.6 UV/Vis-Spektroskopie und quantenchemische Untersuchungen

Um die elektronischen Eigenschaften und den Ursprung der Farbigkeit der cAAC-Komplexe **11** und **14** aufzuklären, wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* quantenchemische Rechnungen auf dem BP86/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt (quantenchemischer Anhang 5.4). Die optimierten Triplett-Grundzustände von **11** und **14** sind energetisch deutlich ungünstiger als die jeweiligen Singulett-Grundzustände (**11**:  $\Delta E = 49.8$  und **14**:  $\Delta E = 53.0$  kcal/mol, **Abbildung 36**). Diese Resultate decken sich mit der Beobachtung, dass beide Komplexe ESR-inaktiv sind. Zudem stimmt die berechnete Pt–C-Bindungslänge von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  im Singulett-Grundzustand (1.993 Å) deutlich besser mit dem experimentell ermittelten Werten (1.968(4), 1.978(4) Å) überein. Beim heteroleptischen Komplex **14** wird auf einen Vergleich der berechneten Strukturparameter mit der Festkörperstruktur aufgrund der Fehlordnung des  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden verzichtet.



**Abbildung 36:** Optimierte Strukturen von **11** (oben) und **14** (unten) in dem jeweiligen Singulett und Triplett Grundzustand. Energien sind in [kcal/mol], Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] angegeben.

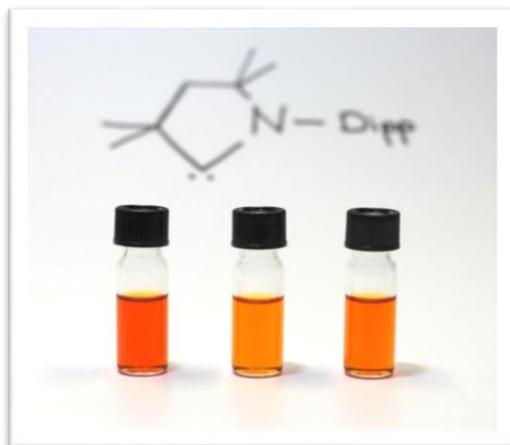
Die Analyse der Grenzorbitale zeigt, dass die ersten fünf MOMOs von **11** und **14** hauptsächlich mit den fünf d-Orbitalen der Platinzentren in Zusammenhang stehen (quantenchemischer Anhang 5.4). In beiden Fällen zeigen das HOMO-3 und das HOMO-4 jedoch auch eine Beteiligung der Liganden an, welche als Metall-zu-Ligand  $\pi$ -Rückbindung beschrieben werden kann (**Abbildung 37**).



**Abbildung 37:** An der  $\pi$ -Rückbindung beteiligte HOMOs von **11** (oben) und **14** (unten).

## UV/Vis-Spektroskopie

Des Weiteren wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* zeitabhängige DFT-Rechnungen durchgeführt (TD-PCM-CAM-B3LYP/def2-SUP), um den Hintergrund für die ungewöhnlich starke Färbung von **11** und **14** aufzudecken (**Abbildung 38**).

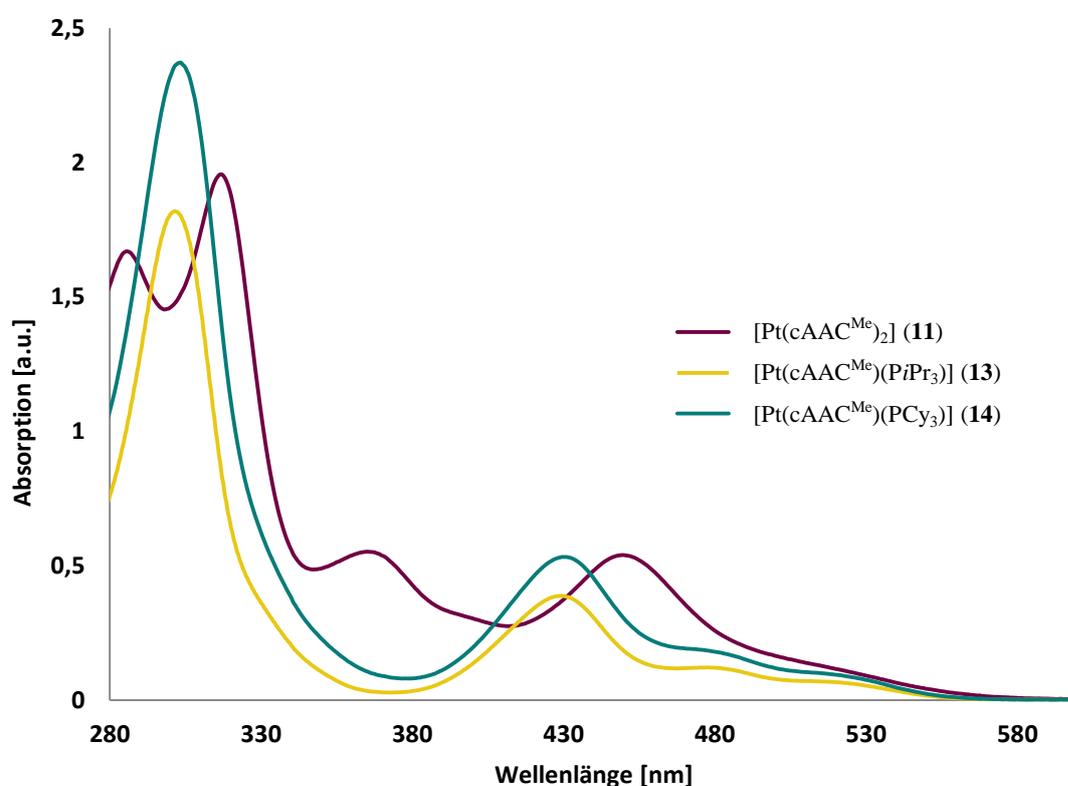


**Abbildung 38:** Links nach rechts: Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  (**11**),  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  (**13**) und  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$  (**14**) in Pentan.

Die experimentell erhaltenen UV/Vis-Spektren von **11**, **13** und **14** sind in **Abbildung 39** und **Tabelle 3** gezeigt. Die berechneten Spektren sowie die UV/Vis-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$  sind im Anhang unter 5.4 und 5.5 dargestellt. Aufgrund von zahlreichen überlappenden Anregungen im Bereich von 300 bis 550 nm von **11** ist es nicht möglich, eine zweifelsfreie Zuordnung der Banden zu den berechneten Übergängen vorzunehmen. Absorptionsmaxima bei 420.95, 428.70 und 470.65 nm, welche vermutlich für die intensive orangene Farbe von **11** verantwortlich sind, sind vermutlich auf Übergänge aus dem HOMO-3 in das LUMO von **11** zurückzuführen.

**Tabelle 3:** Experimentell ermittelte Absorptionsbanden von **11**, **13**, **14**, [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	285.5, 317.0, 365.0, 449.5
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> )(PiPr <sub>3</sub> )] ( <b>13</b> )	243.5, 301.5, 429.5, 479.5
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> )(PCy <sub>3</sub> )] ( <b>14</b> )	303.5, 431.0, 473.5
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	247.5, 258.5, 316.0, 339.5, 393.0
[Pt(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	247.0, 258.5, 315.5, 342.0, 395.0

**Abbildung 39:** Experimentell erhaltene UV-Vis Spektren von **11**, **13** und **14** in Lösung.

Im Gegensatz zu **11** sind die Daten von **14** leichter zu interpretieren. Das Absorptionsmaximum bei 429.5 nm wird durch einen Übergang bei 428.18 nm mit einer Schulter bei 445.66 nm durch die Rechnungen gut wiedergegeben (**Tabelle 4**). Die Anregung bei 428.18 nm besteht hauptsächlich aus einem Übergang von HOMO-2 in das LUMO von **14**, wohingegen die Schulter bei 445.66 nm mit einem Übergang von HOMO-1 in das LUMO verknüpft ist (**Tabelle 4**, **Abbildung 37**). Die schwache Absorptionsbande bei 473.5 nm wird

im berechneten Spektrum bei 484.55 nm wieder gefunden und besteht aus mehreren Übergängen aus HOMO-2, HOMO-1 und HOMO in das LUMO. Die intensive Farbe von **14** ist hierbei auf die Übergänge bei 428.18 und 445.66 zurückzuführen. Die Rechnungen zeigen auch, dass **11** und **14** ein energetisch relativ tief liegendes LUMO besitzen, welches ligandenzentriert ist und in direktem Zusammenhang mit den starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des cAAC-Liganden steht. Als Folge hiervon absorbieren **11** und **14** im blauen Bereich des sichtbaren Lichts und weisen somit eine orangene Farbe auf.

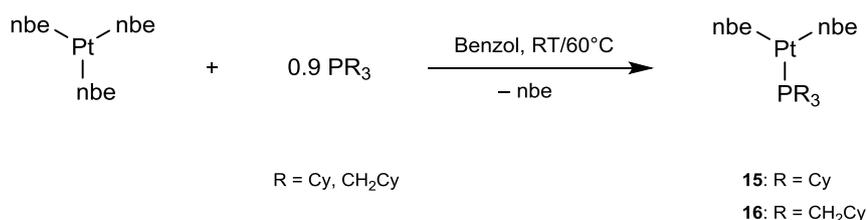
**Tabelle 4:** Berechnete Absorption und dazugehörige Übergänge von **11** und **14**.

<b>Verbindung</b>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	<b>von</b>	<b>nach</b>	<b>Beteiligung</b>
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	<b>470.65</b>	HOMO-2	LUMO	8.9%
		HOMO	LUMO	84.8%
		HOMO	LUMO+4	3.3%
	<b>428.70</b>	HOMO-1	LUMO	91.0%
		HOMO-1	LUMO+4	3.9%
	<b>420.95</b>	HOMO-2	LUMO	85.3%
		HOMO-2	LUMO+4	3.7%
		HOMO	LUMO	8.8%
	[Pt(cAAC <sup>Me</sup> )(PCy <sub>3</sub> )] ( <b>14</b> )	<b>428.18</b>	HOMO-2	LUMO
HOMO-2			LUMO+2	2.0%
HOMO-1			LUMO	2.0%
HOMO			LUMO	11.4%
<b>445.66</b>		HOMO-2	LUMO	2.6%

## 2.2.7 Darstellung und Charakterisierung von [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)]-Komplexen

Einige der bereits diskutierten Reaktivitätsstudien haben gezeigt, dass die Aufarbeitung der heteroleptischen (cAAC)-Komplexe durch die notwendige Abtrennung des frei werdenden Phosphans, insbesondere bei PCy<sub>3</sub>, deutlich erschwert wird. Um den Zugang zu PCy<sub>3</sub>-substituierten Platinverbindungen zu erleichtern, wurde nach einer alternativen Ausgangsverbindung gesucht. Es sind zwar Alkenkomplexe des Platins wie [Pt(PCy<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)] bekannt, die Alkenliganden sind jedoch nur labil gebunden und die Komplexe somit im Vakuum nicht stabil.<sup>[213]</sup> Aus diesem Grund wird eine Synthese für 14-Elektronen-Platin(0)komplexe des Typs [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)] entwickelt,<sup>[179, 188, 214]</sup> welche als bevorzugte Abgangsgruppe zwei *side-on* gebundene Norbornen-Liganden tragen.

Umsetzung von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] mit 0.9 Äquivalenten Phosphan (PCy<sub>3</sub>, P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>) bei Raumtemperatur in Benzol liefert die heteroleptischen Komplexe [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] (**15**) und [Pt(nbe)<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}] (**16**) (**Schema 16**). Durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C kann die Reaktionszeit von einigen Tagen auf 18 Stunden deutlich verkürzt werden. Die Umsetzung von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] mit PiPr<sub>3</sub> ist weniger selektiv und das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die Bildung von [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)] (**17**) sowie signifikante Mengen von [Pt(nbe)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 51.8$  ppm,  $^1J_{\text{PPt}} = 3443$  Hz) und [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 73.2$  ppm,  $^1J_{\text{PPt}} = 4174$  Hz)<sup>[186]</sup> an.

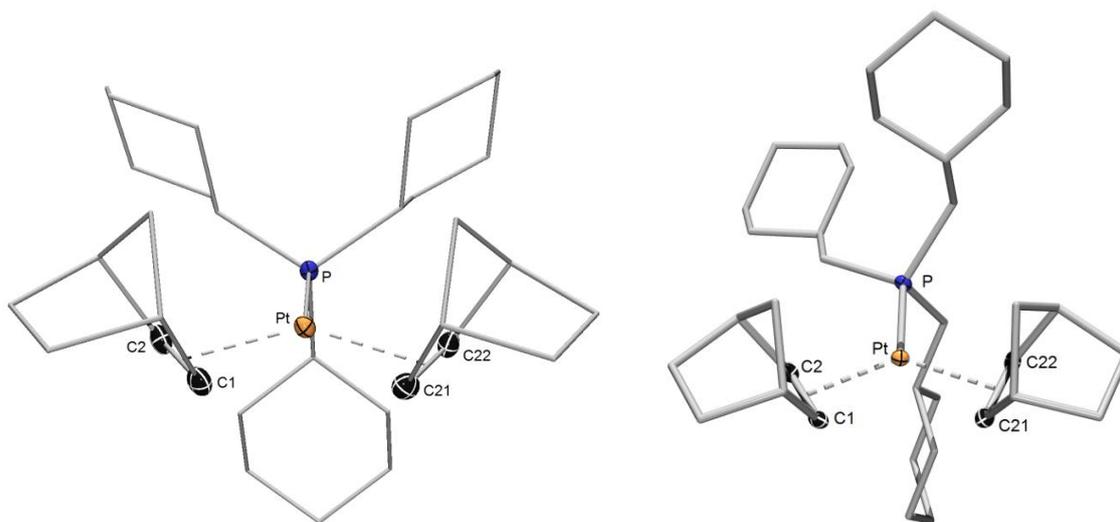


**Schema 16:** Darstellung der Komplexe **15** und **16**.

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren von **15** und **16** zeigen jeweils zwei Signale mit Platinsatelliten (**15**:  $\delta = 29.0$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3241$  Hz;  $\delta = 27.2$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3165$  Hz; **16**:  $\delta = 1.15$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3107$  Hz;  $\delta = 0.46$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 3110$  Hz), was vermutlich auf eine Fluktuation der Norbornen-Liganden bei Raumtemperatur und somit auf die Gegenwart von *syn*- beziehungsweise *anti*-Isomer zurückzuführen ist. Das Gleichgewicht zwischen *syn*- und *anti*-Isomer wurde exemplarisch

von **15** mit Hilfe von VT-NMR Studien untersucht (**Abbildung 41**). Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  ist die Rotation stark gehindert und die Signale sind deutlich schärfer als bei höheren Temperaturen. Ab  $60^{\circ}\text{C}$  ist die Umwandlung der beiden Konformere so schnell, dass ein gemitteltes breites Signal detektiert wird, dessen Halbwertsbreite durch Erhöhen der Temperatur auf  $100^{\circ}\text{C}$  weiter verringert werden konnte ( $\delta = 29.9$ ,  $^1J_{\text{Pt}} = 3241$  Hz). Nach Abkühlen der Probe werden erneut die zwei Signalsätze von **15** beobachtet. Das Duplett im  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei  $-5337$  ppm weist eine Kopplungskonstante von 3215 Hz auf.

Beide Verbindungen **15** und **16** können zudem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (**Abbildung 40**). Sowohl **15** als auch **16** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und weisen eine *syn*-Anordnung der Norbornen-Liganden auf. Alle Versuche auch ein *anti*-Konformer von **15** kristallographisch zu untersuchen blieben hingegen erfolglos.



**Abbildung 40:** Molekülstrukturen von **15** (links) und **16** (rechts) im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (**15**: Hexan) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **15**: Pt–P 2.310(1), Pt–C1 2.127(2), Pt–C2 2.158(2), Pt–C21 2.124(2), Pt–C22 2.160(2), C1–C2 1.434(4), C21–C22 1.434(4); C1–Pt–C2 39.09(8), C21–Pt–C22 39.10(9). **16**: Pt–P 2.2941(6), Pt–C1 2.1242(19), Pt–C2 2.1284(19), Pt–C21 2.1451(19), Pt–C22 2.1335(19), C1–C2 1.435(3), C21–C22 1.435(3); C1–Pt–C2 39.43(7), C21–Pt–C22 39.20(7).

Das Platinzentrum von **15** und **16** ist in beiden Fällen nahezu trigonalplanar von den Liganden umgeben ( $\sum_{\text{Pt}}: 359^\circ$ ). Die C=C-Abstände und C–Pt–C-Winkel ähneln sich in **15** (1.434(4), 39.09(8), 39.10(9)°) und **16** (1.435(3) Å, 39.43(7)°, 39.20(7)°), wohingegen die C=C-Bindungen deutlich länger sind als in [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)(PCy<sub>3</sub>)] (**25**, 1.35(2) Å).<sup>[213]</sup> Die Pt–C-Abstände in räumlicher Nähe zum Phosphanliganden (**15**: Pt–C1 2.127(2), Pt–C21 2.124(2); **16**: Pt–C1 2.1242(19), Pt–C2 2.1284(19) Å) sind im Vergleich zu den nach vorne stehenden Kohlenstoffatomen etwas verkürzt (**15**: Pt–C2 2.158(2), Pt–C22 2.160(2); **16**: Pt–C2 2.1284(19), Pt–C22 2.1335(19) Å), was vermutlich auf den großen sterischen Anspruch zurückzuführen ist.

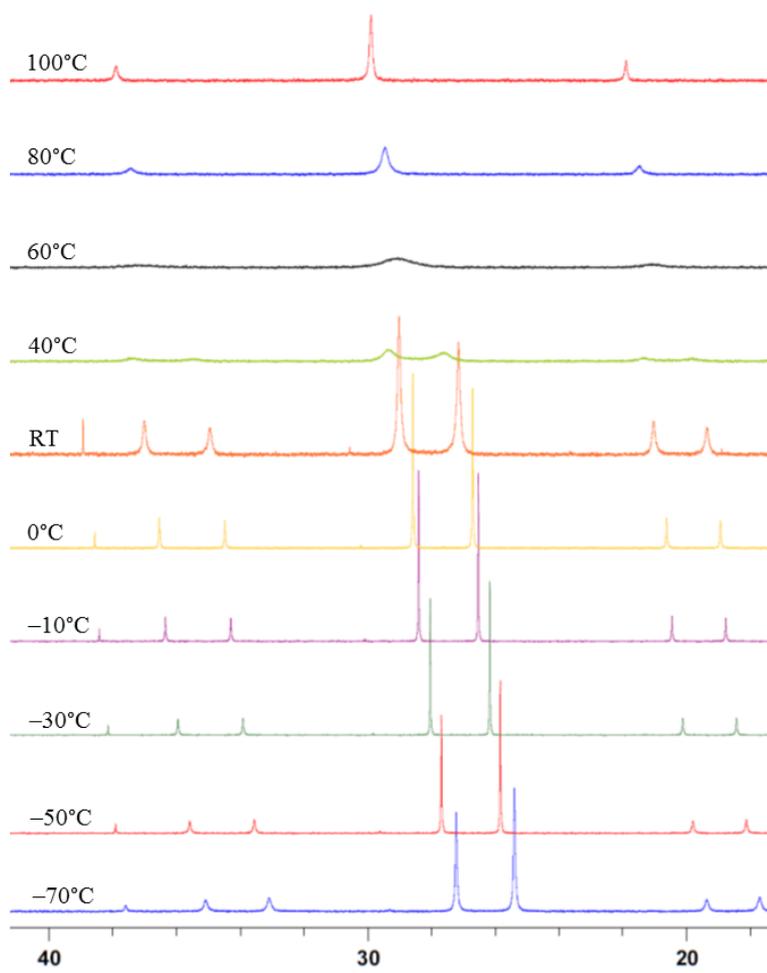


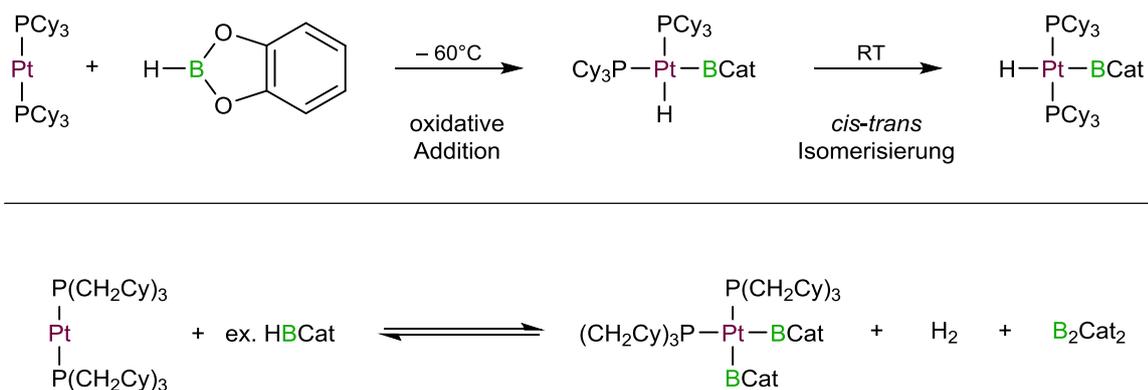
Abbildung 41: VT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **15**.

## 2.3 Reaktivität von H<sub>2</sub>BDur gegenüber späten Übergangsmetallen

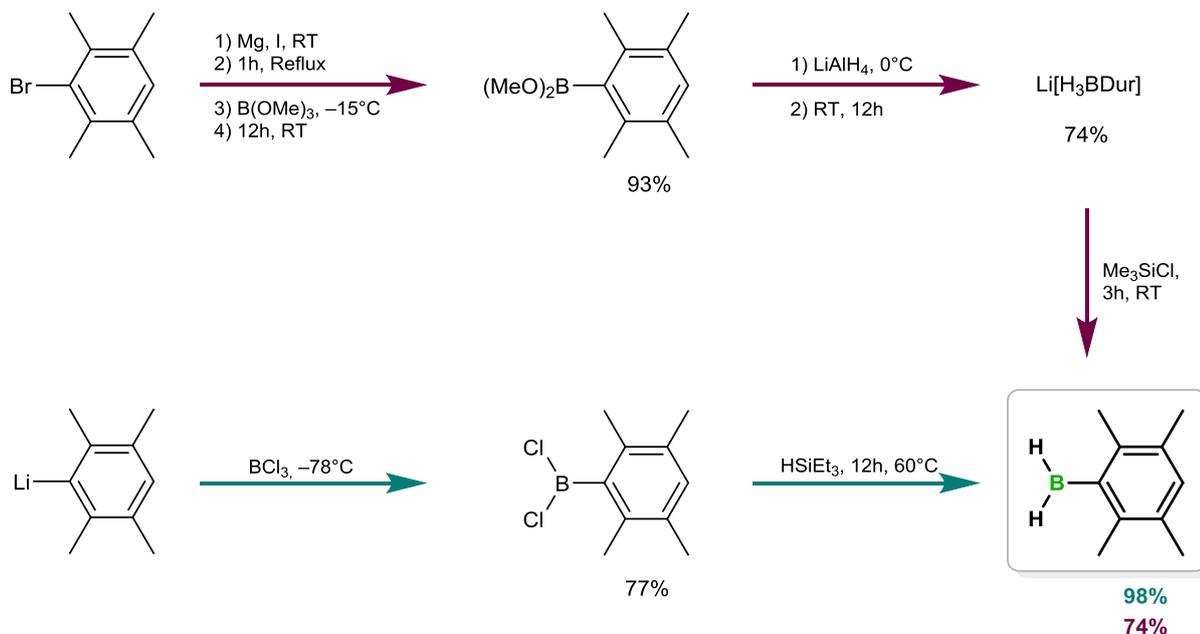
Bereits zu Beginn dieser Arbeit wurde ein kurzer Überblick über die Dehydrokupplung von homo- und heteroleptischen Systemen, wie die B–B-Kupplung von Monohydroboranen gegeben (Kapitel 1.6). Dieser Ansatz legt die Idee nahe, die Dehydrokupplung von Monohydroboranen (HBR<sub>2</sub>) auf Dihydroborane (H<sub>2</sub>BR) zu erweitern. Eine Dehydrokupplung unter Bildung von Dihydrodiboranen(4) (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>) wäre von großem Interesse, wobei sich hier die Frage stellt, ob die Reaktion auf dieser Stufe zu stoppen ist? Schon rein formal sind weitere intermolekulare Dehydrokupplungen der Diborane(4) unter Bildung von Oligomeren oder Polymeren des Typs H(BR)<sub>n</sub>H möglich. Zudem ist auch eine intramolekulare Dehydrokupplung zu basenfreien Diborenen des Typs (RB=BR) denkbar. Diese freien Diborene wären jedoch ohne Stabilisierung durch z.B. sterisch anspruchsvolle Gruppen oder Metalle wie in [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>)],<sup>[137]</sup> vermutlich nicht isolierbar. Diesbezüglich ist seit 2008 die Bildung einer As=As-Doppelbindung durch [Rh]-katalysierte Dehydrokupplung von Dihydroarsanen H<sub>2</sub>AsR bekannt.<sup>[215]</sup> *Sabo-Etienne* gelang 2008 die Dehydrogenierung von H<sub>2</sub>BMes unter Ausbildung einer Rh=B-Doppelbindung im Rhodiumborylenkomplex [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(H)(Cl)(BMes)].<sup>[113, 114]</sup> In diesem Arbeitskreis wurde in den letzten Jahren die Abhängigkeit der Dehydrokupplung von verschiedenen Liganden an Platin-zentrierten Komplexen untersucht.<sup>[93]</sup> Demnach ist es entscheidend, ob in der Platin-vermittelten Dehydrokupplung von HBCat mit [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] das sterisch anspruchsvolle PCy<sub>3</sub> oder das flexible P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub> als Ligand eingesetzt wird. Während die Umsetzung mit [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bei tiefen Temperaturen *cis*-Borylkomplexe liefert, welche nach Aufwärmen zum *trans*-Borylkomplex isomerisieren, entsteht bei Umsetzung von [Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}] mit einem Äquivalent HBCat hingegen ein Produktgemisch (**Schema 17**). Wird ein Überschuss HBCat eingesetzt, liegt ein Gleichgewicht zwischen den Produkten *cis*-[(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(H)(BCat)], H<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> vor.

Vor Beginn der eigentlichen Reaktivitätsstudien wird zunächst ein einfacher und selektiver Zugang zu Dihydroboranen entwickelt. Zwar kann die literaturbekannte Synthese von H<sub>2</sub>BMes auf H<sub>2</sub>BDur übertragen werden,<sup>[216]</sup> jedoch beinhaltet dieser Ansatz drei Stufen und ist mit Ausbeuteverlusten verbunden. Durch Umsetzung von Cl<sub>2</sub>BDur mit Triethylsilan ist ein einfacher, hocheffektiver Zugang zu H<sub>2</sub>BDur gegeben. Hierbei wird Cl<sub>2</sub>BDur mit einem Überschuss HSiEt<sub>3</sub> in Hexan über Nacht bei 60°C gerührt. Nach Aufarbeitung kann H<sub>2</sub>BDur

in 98% Ausbeute isoliert werden. Die beiden Syntheserouten sind in **Schema 18** gezeigt. Nach diesem Protokoll gelingt auch die Synthese der Dihydroborane  $\text{H}_2\text{BMes}$  und  $\text{H}_2\text{BNPh}_2$ . Die Umsetzungen von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{BFc}$ ,  $\text{Cl}_2\text{BN}i\text{Pr}_2$  mit  $\text{HSiEt}_3$  waren hingegen nicht erfolgreich.



**Schema 17:** Reaktionspfade der Umsetzungen von  $\text{HBCat}$  mit  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{PCy}_3, \text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ ).

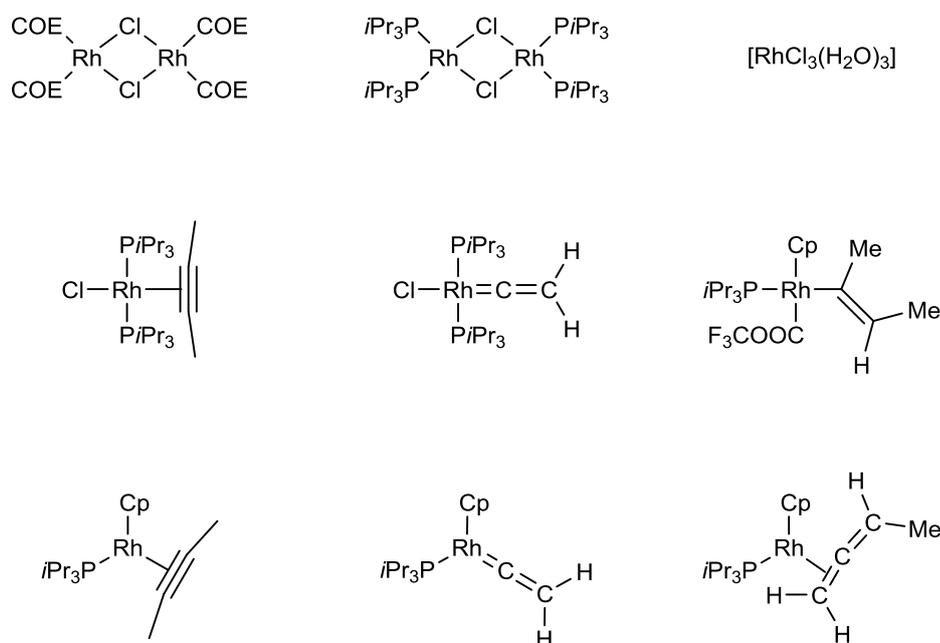


**Schema 18:** Darstellung von  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

Im Folgenden sind die Studien zur Dehydrokupplung von  $\text{H}_2\text{BDur}$  und weiterer Dihydroborane in Gegenwart verschiedener Metalle (Rh, Au, Ir, Pt und Pd) vorgestellt.

### 2.3.1 Reaktivität von $\text{H}_2\text{BDur}$ gegenüber Rhodiumverbindungen

Die in **Abbildung 42** gezeigten Rhodiumkomplexe wurden synthetisiert und unter verschiedenen Bedingungen ( $-78^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$ ) mit den Dihydroboranen  $\text{H}_2\text{BDur}$  und  $\text{H}_2\text{BMes}$  umgesetzt. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - sowie  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie der Reaktionsmischungen lassen in allen Fällen entweder keinen Umsatz, unselektive Reaktionen oder Zersetzung vermuten. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktionen mit chlorhaltigen Rhodiumkomplexen zeigen zudem die Bildung des Dichlorodurylborans ( $\delta = 61$  ppm) an. Demnach sollte sich die zukünftige Forschung im Bereich der Rhodium-vermittelten Dehydrokupplung eher auf Rhodiumkomplexe mit Hydrid- anstelle von Chloroliganden konzentrieren. In diesem Fall wäre es denkbar, dass nach der oxidativen Addition von Dihydroboranen Wasserstoff unter Bildung von Borylkomplexen freigesetzt wird. Diese konnten in Analogie zu den Studien von *Waterman et al.* anschließend zu Diboranen gekuppelt werden.<sup>[215]</sup>



**Abbildung 42:** Mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  umgesetzte Rhodiumkomplexe.

### 2.3.2 Reaktivität von H<sub>2</sub>BDur gegenüber Goldverbindungen

Die Umsetzungen von H<sub>2</sub>BDur mit dem Goldkomplex [Cy<sub>3</sub>PAuCl] waren ebenfalls nicht zielführend. *Bourissou et al.* berichten von der oxidativen Addition von  $\sigma$ -Si–Si-Bindungen an Goldkomplexe.<sup>[217]</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse und weiterführender Literatur<sup>[218-227]</sup> wurde versucht, die oxidative Addition der E–E-Bindung auf Diborane(4) zu übertragen. In den Studien von *Bourissou* wurden kationische Komplexe des Typs [LAu]<sup>+</sup> generiert und umgehend weiter umgesetzt. In Anlehnung an diese Strategie werden die Diborane B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen mit [Cy<sub>3</sub>PAu][GaCl<sub>4</sub>] umgesetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur können neuartige Verbindungen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wobei die Spektren auf unselektive Reaktionen hindeuten. Des Weiteren wurden die Dihalogenborane (Br<sub>2</sub>BDur, Cl<sub>2</sub>BDur, Br<sub>2</sub>BPh) sowie HBCat mit dem kationischen Goldkomplex umgesetzt. Auch hier werden nur unselektive Reaktionen beobachtet und in keinem Fall kann ein definiertes Produkt isoliert werden.

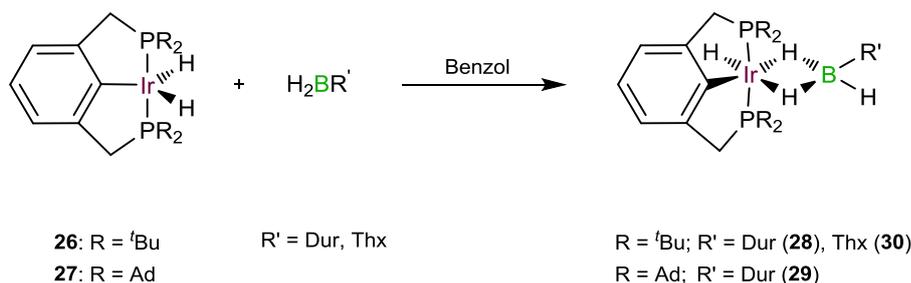
### 2.3.3 Reaktivität von H<sub>2</sub>BDur gegenüber Iridiumverbindungen

Die große Vielfalt verschiedener Bindungsmodi bei der Umsetzung von Iridiumkomplexen mit Hydroboranen ist in der Literatur ausführlich dokumentiert,<sup>[122-127]</sup> weshalb für die Metall-vermittelte Dehydrokupplung neben Rhodium- und Goldverbindungen auch Iridium(pincer)komplexe herangezogen werden.

Die Zugabe von H<sub>2</sub>BDur (**35**) zu einer Lösung von [(<sup>*t*</sup>BuPCP)Ir(H<sub>2</sub>)] (<sup>*t*</sup>BuPCP =  $\kappa^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,3-[CH<sub>2</sub>P(*t*Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) führt zur Bildung des Boratkomplexes [(<sup>*t*</sup>BuPCP)IrH( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>B(H)Dur)] (**28**), welcher nach Umkristallisation aus Fluorbenzol als orangefarbener Feststoff in guten Ausbeuten isoliert werden kann (82%, **Schema 19**). Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **28** zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 15.6$  ppm, welches im Vergleich zu H<sub>2</sub>BDur nur geringfügig zu hohem Feld verschoben ist, was die Gegenwart einer direkten M–B-Bindung unwahrscheinlich macht. Dieser Befund deutet vielmehr auf die Bildung eines Boratkomplexes mit verbrückenden Wasserstoffatomen hin, was auch durch die <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie untermauert wird. Die beiden verbrückenden Wasserstoffatome werden hierbei als zwei Signale mit einem relativen Verhältnis von 1:1 bei  $\delta = -4.57$  und  $\delta = -6.48$  ppm detektiert, wohingegen das borgebundene, terminale Wasserstoffatom ein sehr breites Signal bei  $\delta = 9.0$  ppm induziert. Das terminale, iridiumgebundene Wasserstoffatom wird als Triplet

bei  $\delta = -21.1$  ppm ( ${}^2J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz) beobachtet. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale werden auch  ${}^{11}\text{B}$ - und  ${}^{31}\text{P}$ -entkoppelte Protonenspektren aufgenommen. Als Folge zeigen die borgebundenen Wasserstoffatome im  ${}^1\text{H}\{{}^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum deutlich schärfere Signale. Zudem führt die  ${}^{31}\text{P}$ -Entkopplung dazu, dass das terminale, iridiumgebundene Wasserstoffatom nur noch als Singulett detektiert wird. Die beiden Phosphoratome des Pincerliganden bedingen im  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein AB-Spinsystem mit zwei Dupletts bei  $\delta = 66.7$  und  $\delta = 52.5$  ppm und einer  ${}^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von ca. 332 Hz, was mit literaturbekannten, *trans*-ständigen Phosphankomplexen übereinstimmt.<sup>[228]</sup> Gegenüber dem Precursor [ $({}^t\text{BuPCP})\text{IrH}_2$ ] (**26**) ( $\delta = 85.9$ ) ist das Zentrum des AB-Spinsystems jedoch deutlich zu hohem Feld verschoben.

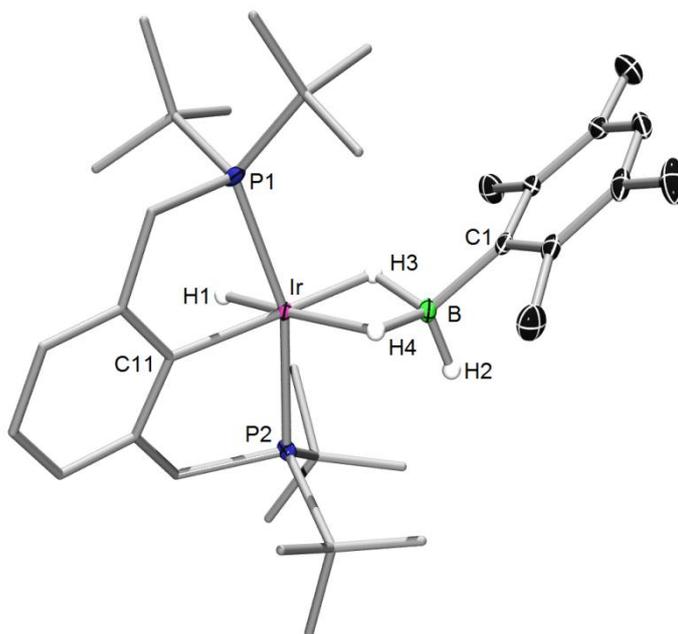
Versuche, die verbrückenden Wasserstoffatome von **28** durch Anlegen eines Vakuums bei variabler Temperatur zu induzieren, scheitern und es kann auf diesem Weg kein terminaler Borylenkomplex generiert werden.



**Schema 19:** Darstellung der Iridiumboratkomplexe **28** - **30**.

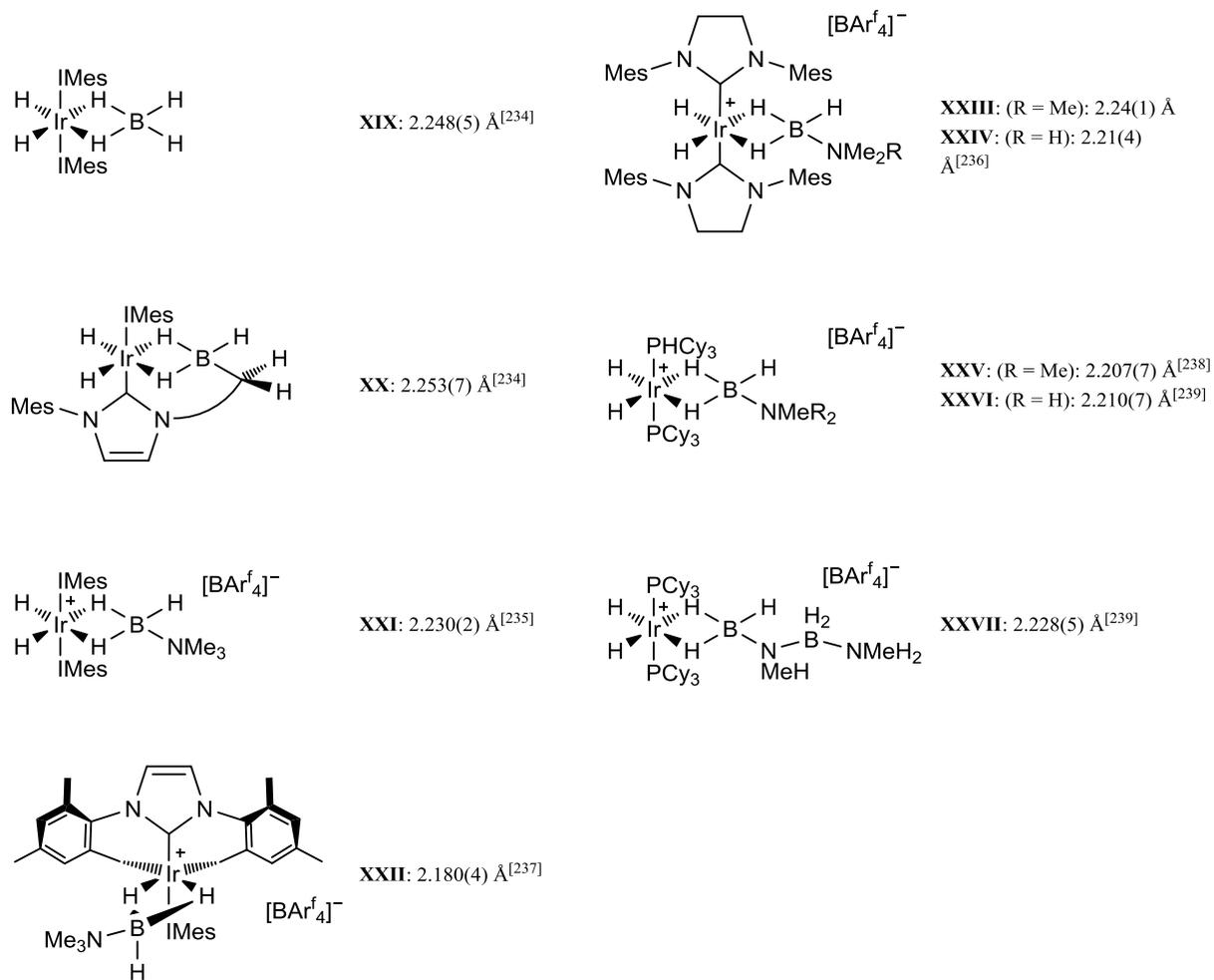
Die Synthese des Boratkomplexes [ $({}^{\text{Ad}}\text{PCP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{BHDur})$ ] (**29**, Ad = Adamantyl) mit dem sterisch stark anspruchsvollen Adamantylsubstituenten gestaltet sich nach dieser Methode als deutlich unübersichtlicher und die  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung deutet die Bildung mehrerer Produkte an. Neben **29** ( $\delta = 63.4$  und  $\delta = 47.7$  Hz,  ${}^2J_{\text{PP}} \approx 322$  Hz) werden weitere teilweise sehr breite Signale (57, 29-22 ppm) detektiert. Auch bei Umsetzung von [ $({}^t\text{BuPCP})\text{IrH}_2$ ] (**26**) mit  $\text{H}_2\text{BThx}$  wird die Bildung des Boratkomplexes [ $({}^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{BHThx})$ ] (**30**) mit den charakteristischen Hydridsignalen im  ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{H}^{\text{verbrückend}}$ :  $\delta = -5.3$ ,  $\delta = -7.21$  ppm;  $\text{IrH}^{\text{terminal}}$ :  $\delta = -20.1$  ppm,  ${}^2J_{\text{PH}} = 12.3$  Hz) beobachtet, eine Isolierung gelingt jedoch nicht.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **28** (**Abbildung 33**) bestätigt die Gegenwart verbrückender Hydridliganden des Boratrestes. Die strukturellen Parameter der Pincerligand–Metall-Bindungen decken sich mit den literaturbekannten Werten.<sup>[229, 230]</sup> Der Ir···B-Abstand von 2.283(2) Å ist signifikant länger als die Summe der Kovalenzradien (Ir/B 2.14 Å)<sup>[231]</sup> und unterstützt somit die aufgrund NMR-spektroskopischer Daten vermutete Abwesenheit einer direkten Metall–Bor-Wechselwirkung. Im Vergleich zu verwandten Komplexen (2.180(4) bis 2.253(7) Å, **Abbildung 44**)<sup>[232-237]</sup> ist der Ir···B-Abstand zudem etwas verlängert. Die in **Abbildung 43** gezeigten Wasserstoffatome wurden kristallographisch bestimmt und anisotrop verfeinert. Der Ir–H1-Abstand (1.50(3) Å) liegt hierbei im Bereich bekannter Neutronenbeugungsdaten verschiedener Iridiumhydride ( $\approx 1.580$  Å).<sup>[134]</sup> Die Ir–H-Abstände der verbrückenden Wasserstoffatome H3 und H4 sind erwartungsgemäß deutlich länger (1.70(2), 1.81(2) Å) und in derselben Größenordnung wie in [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(H)<sub>2</sub>( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>BH·NMe<sub>3</sub>)]<sup>f</sup>[BAr<sub>4</sub>]<sup>[236]</sup> (**XXV**: 1.78(5) Å) und [(SIMes)<sub>2</sub>Ir(H)<sub>2</sub>( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>BH·NMe<sub>2</sub>H)]<sup>f</sup>[BAr<sub>4</sub>]<sup>[234]</sup> (**XXIV**: 1.75(7), 1.87(6) Å) sowie den berechneten Komplexen [(<sup>t</sup>BuPOCOP)IrH( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>BHNH<sub>2</sub>)]<sup>[238]</sup> (1.72, 1.79 Å). Die B–H-Abstände der verbrückenden Wasserstoffatome H3 (1.31(2) Å) und H4 (1.32(2) Å) sind im Vergleich zum terminal gebundenen Wasserstoffatom H2 (1.09(2) Å) ebenfalls deutlich länger. Die restlichen strukturellen Parameter der { $\kappa^2$ - $\sigma$ : $\sigma$ -H<sub>2</sub>B(H)Dur}-Einheit stimmen auch sehr gut mit den Daten ähnlicher Komplexe überein wie zum Beispiel der B–C1-Abstand in [RuH{( $\mu$ -H)<sub>2</sub>-BBN}( $\sigma$ -H<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[129]</sup> (1.608(3) vs. **28**: 1.602(3) Å) oder [Ir(IMes)(IMes'BH<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>]<sup>[232]</sup> (**XX**: 1.679(10) Å). Das Iridiumzentrum ist aufgrund des sterisch sehr anspruchsvollen Pincerliganden und der  $\kappa^2$ -Koordination des Borats leicht verzerrt-oktaedrisch umgeben.

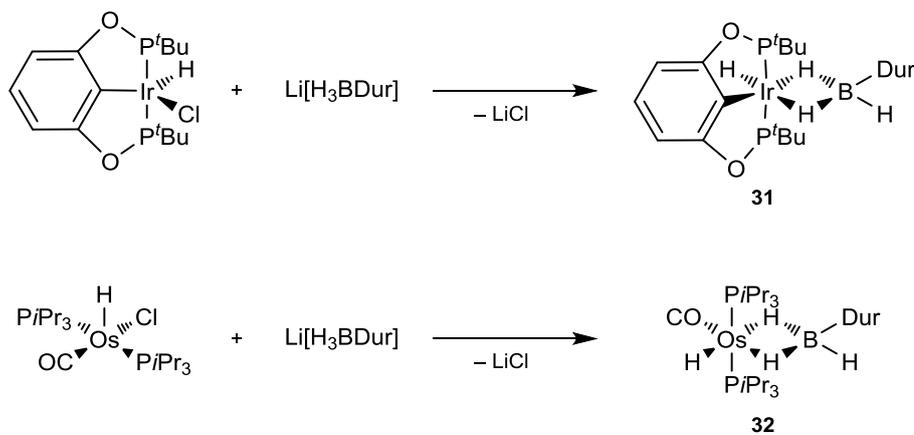


**Abbildung 43:** Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome und Ellipsoide nicht abgebildet. Die abgebildeten Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir–C11 2.065(2), Ir···B 2.283(2), Ir–P1 2.3263(5), Ir–P2 2.3314(5), Ir–H1 1.50(3), Ir–H3 1.70(2), Ir–H4 1.81(2), B–C1 1.602(3), B–H2 1.09(2), B–H3 1.31(2), B–H4 1.32(2); C11–Ir···B 146.76(9), H1–Ir–H4 170.0(11), C11–Ir–H3 178.6(8), C1–B–H2 110.6(11), P1–Ir–P2 161.084(19), H3–B–H4 97.9(14), C1–B···Ir 138.88(15), H3–Ir–H4 68.7(10).

In Kooperation wurden von *Dipl. Chem. Ursula Paul* und *Dr. Silvia Mozo* die verwandten Komplexe  $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})]$  (**31**,  $^t\text{BuPOCOP} = \kappa^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{OP}t\text{Bu}_2]$ ) und  $[\text{OsH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**32**) dargestellt.<sup>[216]</sup> Die Boratkomplexe weisen eine große Übereinstimmung hinsichtlich der NMR-spektroskopischen und röntgenkristallographischen Parameter auf (**Tabelle 5**). **31** und **32** wurden durch Salzeliminierungsreaktionen von  $[(^t\text{BuPOCOP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]$  und  $[\text{Os}(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  mit  $\text{Li}[\text{H}_3\text{BDur}]$  dargestellt (**Schema 20**).



**Abbildung 44:** Vergleich der Ir...B-Abstände ausgewählter Iridiumboratkomplexe (**XIX - XXVII**).

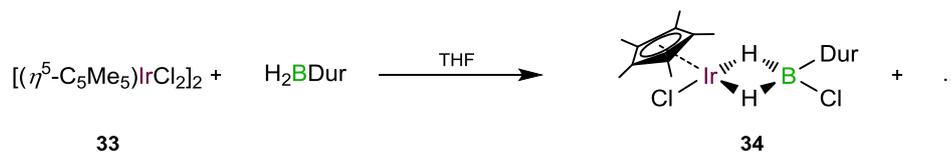


**Schema 20:** Darstellung der Iridium- und Osmiumboratkomplexe **31** und **32**.

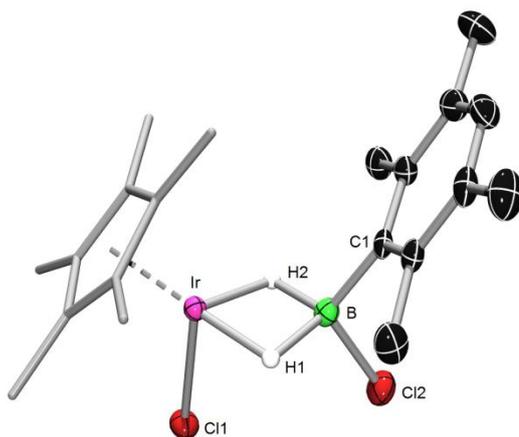
**Tabelle 5:** NMR-spektroskopische und strukturelle Parameter der Verbindungen [ $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})$ ] (**28**), [ $(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})$ ] (**31**) und  $[\text{OsH}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{H})\text{Dur})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**32**). Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in [ppm], die Kopplungskonstanten in [Hz] und die Atomabstände in [Å] angegeben.

Parameter	28	31	32
$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$	15.6	17.7	21.0
$\delta(^1\text{H})^{\text{verbrückend}}$	-4.57, -6.48	-4.38, -5.57	-5.67, -7.07
$\delta(^1\text{H})^{\text{terminalBH}}$	9.0	8.83	8.44
$\delta(^1\text{H})^{\text{terminalMH}}$	-21.1, t, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$	-20.58, t, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$	-14.82, t, $^2J_{\text{HP}} = 18$
$^2J_{\text{PP}}$	332	346	223
$\text{M}\cdots\text{B}$	2.283(2)	2.277(4)	2.331(3)
$\text{M}-\text{H}^{\text{terminal}}$	1.50(3)	1.531(18)	1.26(3)
$\text{M}-\text{H}^{\text{verbrückend}}$	1.70(2), 1.81(2)	1.57(4), 1.59(4)	1.75(3), 1.79(3)
$\text{B}-\text{H}^{\text{terminal}}$	1.09(2)	1.09(4)	1.12(3)
$\text{B}-\text{H}^{\text{verbrückend}}$	1.31(2), 1.32(2)	1.29(5), 1.31(4)	1.29(3), 1.30(3)
$\text{B}-\text{C}$	1.602(3)	1.600(5)	1.592(4)

Um den Einfluss des Iridium(III)komplexes auf den Koordinationsmodus des Borans zu untersuchen, wird  $\text{H}_2\text{BDur}$  mit dem dimeren Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$  (**33**) umgesetzt. Laut  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie verläuft die Reaktion eher unselektiv. Aus dem Reaktionsgemisch können jedoch einige für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle des Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{Cl})\text{Dur})]$  (**34**) erhalten werden.



**Schema 21:** Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$ .



**Abbildung 45:** Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (Benzol) nicht abgebildet. Die abgebildeten Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir···B 2.191(3), Ir–H2 1.68(3), Ir–H1 1.62(3), B–Cl2 1.828(3), B–H2 1.39(3), B–H1 1.39(3), Ir–Cl1 2.3771(8), B–C21 1.583(4); Cl1–Ir···B 93.40(8), H2–Ir1–H1 77.4(15), Ir···B–Cl2 124.14(17), C21–B···Ir 122.05(19), H2–B–H1 96.2(19), C21–B–Cl2 113.8(2), Ir–H2–B 91(2), Ir–H1–B 93(2).

Die {H<sub>2</sub>BDur}-Einheit in **34** ist über die Wasserstoffatome H1 und H2 koordiniert, während das Boratom selbst tetraedrisch von vier Substituenten umgeben ist und ähnliche Bindungsparameter aufweist wie [Cp\**Ru*(PMe<sub>3</sub>)(κ<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>B(Cl)Mes)] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).<sup>[135, 136]</sup> Der B–Cl- und B–C-Abstand in **34** ist mit 1.828(3) bzw. 1.583(4) Å im Vergleich zum Rutheniumkomplex jeweils geringfügig verkürzt (1.887(3) bzw. 1.586(3) Å). Die B–H-Abstände sind in **34** hingegen leicht verlängert (**34**: 1.39(3) und 1.39(3) vs. [Ru] 1.30(3) und 1.29(2) Å). Der Durylsubstituent ist in Bezug auf den {IrH1BH2}-Vierring *trans*ständig zum Cp\*-Liganden angeordnet, wobei die beiden Ringliganden parallel zueinander stehen. Diese strukturelle Eigenschaft weisen auch die Mesityl- und Cp\*-Einheiten in [Cp\**Ru*(PMe<sub>3</sub>)(κ<sup>2</sup>-BH<sub>2</sub>MesCl)] auf. Während das Chloratom Cl1 weiterhin an das Iridiumzentrum gebunden ist, wird das Chloratom Cl2 im Verlauf der Reaktion auf das Boratom übertragen. Auch beim [Rh]-Komplex wurde von einer Wanderung des Chloratoms vom Metall zum Boratom berichtet. Der Ir···B-Abstand (2.191(3) Å) ist etwas kürzer als in **28**, was auf den sterisch anspruchsvolleren PCP-Liganden zurückzuführen ist. Die Bindungsabstände vom Metall zu den verbrückenden Wasserstoffatomen H1 und H2 (1.68(3) und 1.62(3) Å) sind ebenfalls marginal kürzer als in Komplex **28** (1.70(2), und 1.81(2) Å). Theoretische Studien an

[Cp\*Ru(PMe<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -HBH<sub>2</sub>Cl)] und einem Cp\*Ir(monoboryl)(trihydrido)komplex von *Hartwig* und *Kawawura* ergaben ähnliche Strukturmoleküle und Parameter.<sup>[239, 240]</sup>

### 2.3.4 Reaktivität von H<sub>2</sub>BDur gegenüber Platinverbindungen

Neben den weitverbreiteten Boryl- und Borylenliganden konnte 2012 auch erstmals ein *side-on* koordinierender Diborenligand an einem Platinzentrum verwirklicht werden.<sup>[137]</sup> Dazu wurden die Diboran(4)ylkomplexe *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br)(B(R)B(R)Br)] (R = Mes, Dur) unter reduktiven Bedingungen mit Mg(I) umgesetzt und es wurden Komplexe vom Typ [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-B<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)] isoliert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird versucht, ein Metallstabilisiertes Diboren auf dem Wege der Dihydrokupplung zu realisieren. Die Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>BDur führt hierbei in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu einer Reihe neuartiger Platinkomplexe mit Diboren-, Diboran(3)-, Borylen- und Boranliganden. Im Folgenden ist die Synthese und Charakterisierung der zum Teil außergewöhnlichen Produkte beschrieben.

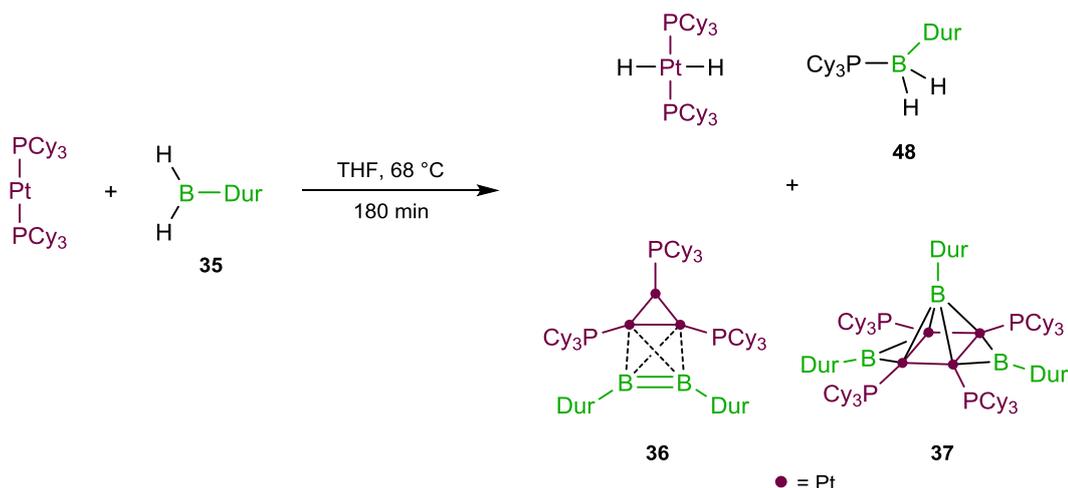
#### 2.3.4.1 Reaktion von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Äquivalent H<sub>2</sub>BDur

Bei der Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Äquivalent H<sub>2</sub>BDur ist bei Raumtemperatur optisch vorerst keine Veränderung sichtbar. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum der Reaktionslösung belegt hauptsächlich die Bildung von *trans*-[(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtH<sub>2</sub>] als unerwünschtes Nebenprodukt. Erhöhung der Reaktionstemperatur 68°C oder Zugabe von H<sub>2</sub>BDur zu einer 68°C heißen THF-Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] führt indes zu einer intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung (**Abbildung 46**) aus welcher zwei unterschiedliche, farblose Nebenprodukte abgetrennt werden konnten.



**Abbildung 46:** Reaktionslösung der Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Äquivalent H<sub>2</sub>BDur.

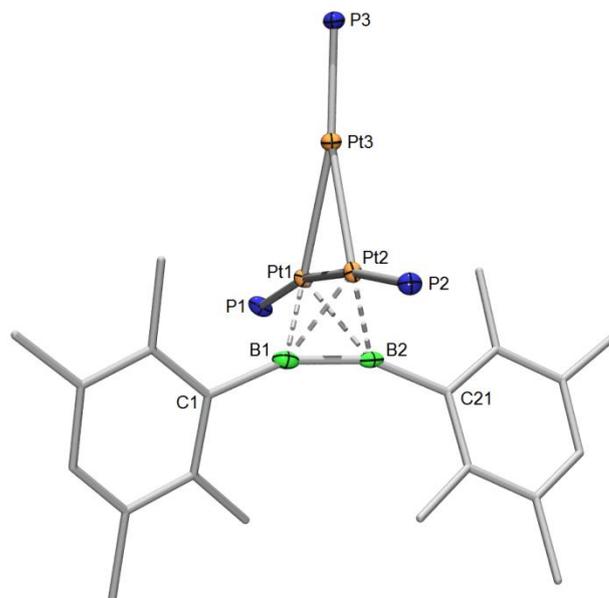
Hierbei handelt es sich um *trans*-[(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtH<sub>2</sub>] ( $\delta(^{31}\text{P}) = 52.8$ ,  $^1J_{\text{PPt}} = 2872$  Hz) sowie das Phosphan–Boran-Addukt Cy<sub>3</sub>P→BH<sub>2</sub>Dur (**48**,  $\delta(^{31}\text{P}) = 13.6$ ,  $\delta(^{11}\text{B}) = -29.9$  ppm), welches vollständig charakterisiert werden konnte (**Kapitel 2.4**). Ab diesem Zeitpunkt wurde versucht, die dunkelrote(n) Verbindung(en) durch fraktionierende Kristallisation zu isolieren.



**Schema 22:** Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

Bei einer dieser roten Verbindungen handelt es sich um den Trisplatin-stabilisierten  $\pi$ -Diborenkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt}_3(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)]$  (**36**), welcher in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}_{21/n}$  kristallisiert. Das Grundmotiv der Molekülstruktur von **36** besteht aus drei  $\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}$ -Einheiten, welche ein annähernd gleichseitiges Dreieck bilden (**Abbildung 47**). Eine der drei Pt–Pt-Bindungen wird durch den  $\text{B}_2\text{Dur}_2$ -Liganden überbrückt, wobei die Pt–Pt- und B–B-Achsen um  $46^\circ$  verdreht sind, wodurch ein tetraedrisches Strukturmotiv entsteht. Der B=B-Abstand (1.614(6) Å) ist signifikant länger als im Platin-stabilisierten Komplex  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)]$ <sup>[137]</sup> (1.510(14) Å), in den Basen-stabilisierten Diborenen  $\text{IDip}\rightarrow(\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H})\leftarrow\text{IDip}$  (1.561(18) Å,  $\text{IDip} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$ ),<sup>[241]</sup>  $\text{IDip}\rightarrow(\text{Br})\text{B}=\text{B}(\text{Br})\leftarrow\text{IDip}$  (1.546(6) Å)<sup>[242]</sup> bzw. im Diboracumulen  $\text{B}_2(\text{cAAC})_2$  (1.489(2) Å).<sup>[243]</sup> Der B=B-Abstand von **36** ähnelt vielmehr dem im Dicyanodiboren  $\text{B}_2(\text{cAAC})_2(\text{CN})_2$  (1.614(3) Å)<sup>[244]</sup> beobachteten Wert und definiert somit die obere Grenze von B=B-Doppelbindungen. Der Pt1–Pt2-Abstand (2.594(1) Å) in der Diboren-verbrückten Einheit ist vergleichbar mit Phosphan-verbrückten Platinkomplexen wie  $[\text{Pt}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_3)]_2$  (2.6041(1) Å) und  $[\text{Pt}(\mu\text{-PtBu}_2)(\text{PPh}_3)]_2$  (2.6126(2) Å).<sup>[245, 246]</sup> Die beiden verbleibenden

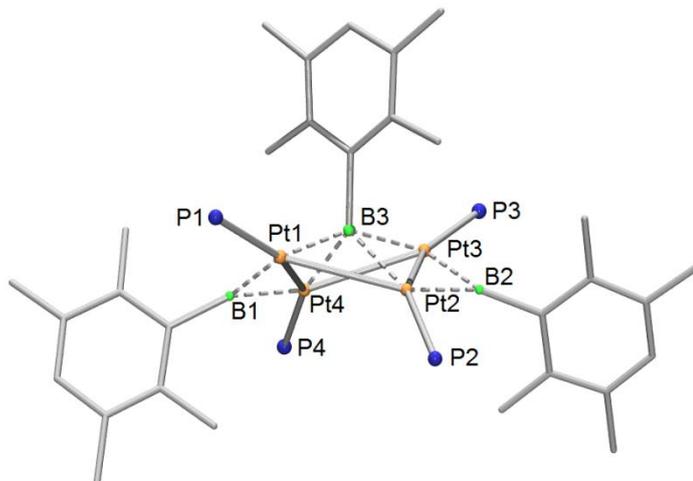
Pt–Pt-Abstände sind (Pt1–Pt3 = 2.611(1), Pt2–Pt3 = 2.680(1) Å) hingegen etwas länger. Die C–B–B–C-Achse der Diboren-Einheit ist nicht linear (C–B–B 158.6(3), B–B–C 158.6(3)°) und etwas stärker gebogen als in [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>)] (C–B–B 166.0(8), B–B–C 164.2(8)°).<sup>[137]</sup>



**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Cyclohexylgruppen, die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pt2 2.594(1), Pt1–Pt3 2.611(1), Pt2–Pt3 2.680(1), Pt1–P1 2.276(1), Pt2–P2 2.270(1), Pt3–P3 2.188(1), B1–B2 1.614(6), B1–Pt1 2.069(4), B1–Pt2 2.162(4), B2–Pt1 2.140(4), B2–Pt2 2.076(5), B1–C1 1.570(5), B2–C21 1.571(6); P1–Pt1–Pt2 171.73(3), Pt1–Pt2–P2 168.83(3), C1–B1–B2 158.6(3), B1–B2–C21 158.6(3), Pt1–B1–Pt2 75.6(1), Pt1–B2–Pt2 75.9(1), B1–Pt1–B2 45.1(2), B1–Pt2–B2 44.7(2). Torsionswinkel zwischen B1–B2 und Pt1–Pt2 Achse: 85.46°.

Neben **36** können ebenfalls einige Kristalle des vierkernigen, dreifach Borylen-verbrückten Platinkomplexes  $[\{(PCy_3)Pt\}_4(\mu^2\text{-BDur})_2(\mu^4\text{-BDur})]$  (**37**) isoliert werden. Dieses Strukturmotiv steht auch im Einklang mit dem in Lösung beobachteten Spinsystem höherer Ordnung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum im Bereich von 52.1 bis 11.7 ppm. Die zentrale Pt<sub>4</sub>-Ringeinheit von **37** ist an zwei gegenüberliegenden Seiten jeweils mit einem {BDur}-Borylenfragment über zwei Platinatome verbrückt. Ein weiterer {BDur}-Borylenligand ist zudem μ<sup>4</sup>-artig über dem Pt<sub>4</sub>-Ring koordiniert. Die Gegenwart von zwei nicht äquivalenten

Durylgruppen im relativen Verhältnis von 1:2 wird auch durch die zwei Signalsätze der Arylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **37** bei  $\delta = 6.96$  und  $\delta = 6.81$  ppm bestätigt. Da die Qualität des kristallographischen Datensatzes jedoch unzureichend ist, können die strukturellen Parameter nicht diskutiert werden und die Analyse kann nur als Strukturbeweis dienen (**Abbildung 48**).



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **37** im Festkörper.

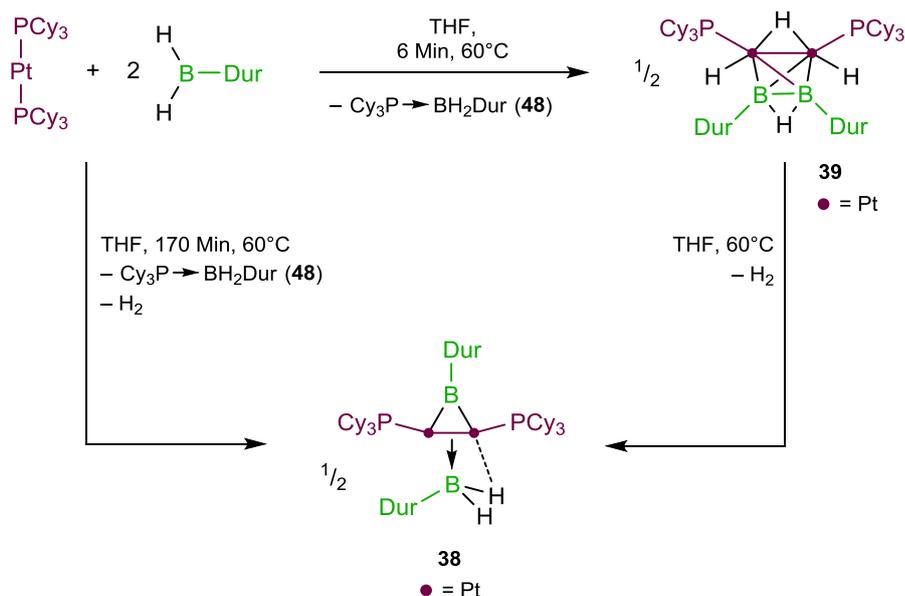
Aufgrund der sehr geringen Ausbeute und der Instabilität von **36** und **37** in Lösung ist keine vollständige Charakterisierung möglich, wobei die Zusammensetzung auch durch Elementaranalysen bestätigt werden kann.

### 2.3.4.2 Reaktion von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{BDur}$

Da die Umsetzung von äquimolaren Mengen  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  auch mit der Bildung von  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  als Nebenprodukt verbunden ist, wird die Stöchiometrie der Reaktion dementsprechend angepasst, und zwei Äquivalente  $\text{H}_2\text{BDur}$  verwendet. Die NMR-spektroskopischen Studien der Reaktionsmischungen deuten hierbei eine selektive Reaktion an. Nach Aufarbeitung und Abtrennen von  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  wird letztendlich ein gelber Feststoff mit 37% Ausbeute isoliert, welcher mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse (**Abbildung 50**) und NMR-Spektroskopie als der binukleare Platinkomplex  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})]$  (**38**) identifiziert werden konnte. Der zweikernige Komplex **38** weist zwei Arten verbrückender Borylliganden auf, einen Borylen- (BDur) und einen Boranliganden ( $\text{H}_2\text{BDur}$ ). Dementsprechend werden, im Einklang zum strukturellen Aufbau, zwei Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **38** bei  $\delta = 101.3$  (BDur) und  $\delta = 32.8$  ppm ( $\text{BH}_2\text{Dur}$ ) beobachtet. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt erneut ein Spinsystem höherer Ordnung mit einem Zentrum bei  $\delta = 58.6$  ppm. Die borgebundenen Wasserstoffatome des  $\{\text{H}_2\text{BDur}\}$ -Fragments werden im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum als breites Signal bei  $\delta = 4.98$  ppm detektiert, welches durch  $\{^{11}\text{B}\}$ -Entkopplung als deutlich schärferes Multiplett erscheint.

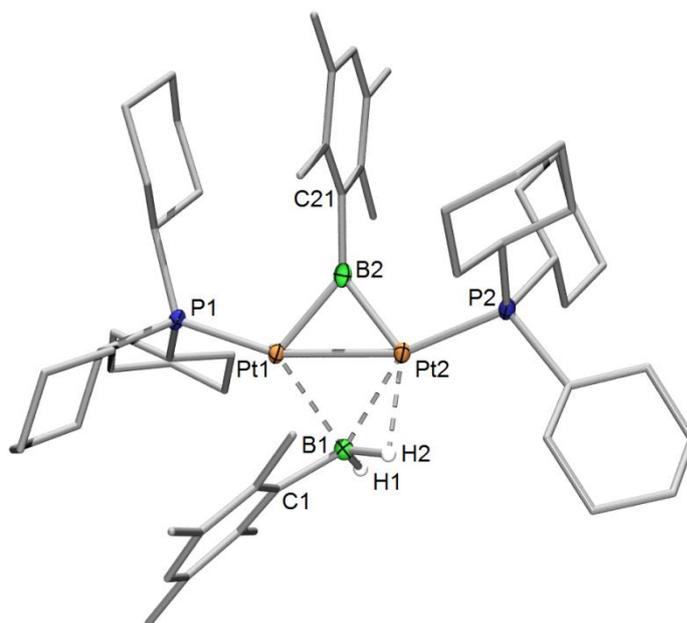


**Abbildung 49:** Lösungen der dinuklearen Platinkomplexe **38** (links) und **39** (rechts) in THF.



**Schema 23:** Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BDur}$  zu **38** und **39**.

**38** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (**Abbildung 50**). Die beiden borhaltigen Liganden verbrücken die Pt–Pt-Bindung auf entgegengesetzten Seiten und bilden so eine butterfly-artige  $\{\text{Pt}_2\text{B}_2\}$ -Einheit. Der Pt–Pt-Abstand ist mit  $2.6242(4)$  Å etwas länger als die Diboren-verbrückte Pt–Pt-Bindung in **36** ( $2.594(1)$  Å). Die Pt–B<sup>Boran</sup>-Abstände von **38** ( $2.285(4)$ ,  $2.177(3)$  Å) sind erwartungsgemäß signifikant größer als die Pt–B<sup>Borylen</sup>-Abstände ( $1.989(3)$ ,  $1.974(4)$  Å), was der geringeren Koordinationszahl des Borylenliganden geschuldet ist. Die Position der beiden borgebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 kann kristallographisch bestimmt und anisotrop verfeinert werden. Der kurze Pt2–H2-Abstand ( $1.94(3)$  Å) deutet auf eine Wechselwirkung hin, wohingegen das Wasserstoffatom H1 von den Metallzentren weg zeigt.



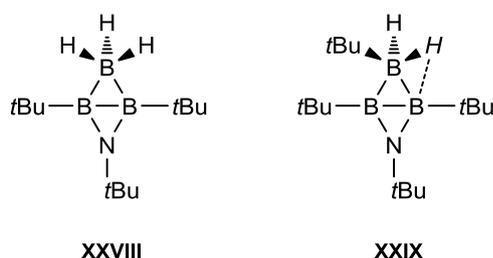
**Abbildung 50:** Molekülstruktur von **38** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome und Ellipsoide nicht abgebildet. Die abgebildeten Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pt2 2.6242(4), Pt1–P1 2.3007(8), Pt2–P2 2.2857(6), B1–Pt1 2.285(4), B1–Pt2 2.177(3), B2–Pt1 1.989 (3), B2–Pt2 1.974(4), Pt2–H1 1.94(3), B1–C1 1.599(4), B2–C21 1.551(5), B1–H1 1.10(3), B1–H2 1.24(3); P1–Pt1–Pt2 163.10(2), Pt1–Pt2–P2 159.54(2), Pt1–B1–C1 85.9(2), Pt2–B1–C1 136.7(2), Pt1–B2–C21 136.0(2), Pt2–B2–C21 140.8(2), Pt1–B1–Pt2 72.0(1), Pt1–B2–Pt2 82.9(1), B1–Pt1–B2 100.0(1), B1–Pt2–B2 104.2(1).

Von einem verwandten System haben auch *Greenwood et al.* mit dem  $\{B_2H_5\}$ -verbrückten Platinkomplex  $[(Me_2PhP)Pt]_2(\eta^3-B_2H_5)(\eta^3-B_6H_9)$  berichtet.<sup>[247, 248]</sup> Der Pt–Pt-Abstand dieser Verbindung (2.621(1) Å) ist nahezu identisch mit dem in **38**. Zudem wurden ähnliche Pt–B-Abstände gefunden (2.22(3), 2.16(3) Å), wohingegen die Wasserstoffatome nicht kristallographisch lokalisiert werden konnten.

Dative Metall→Bor-Bindungen, welche 1999 erstmals von *Hill et al.* in einem Boratran-Komplex<sup>[69]</sup> strukturell charakterisiert werden konnten, wurden in zahlreichen Reaktivitätsstudien<sup>[66, 125, 249, 250]</sup> ausgiebig untersucht und haben das Interesse an Übergangsmetallen als Basen in Lewis-Säure/Base-Addukten<sup>[126, 211, 251-260]</sup> geweckt. Trotz der umfangreichen Arbeiten an sogenannten „Z-Typ“ Borankomplexen konnte bislang jedoch keine Spezies mit reiner Metall–Bor-Bindung, d.h. ohne weitere Stabilisierung, isoliert werden. 2012 gelang es *Braunschweig et al.*, einen Platinkomplex zu realisieren, in welchem

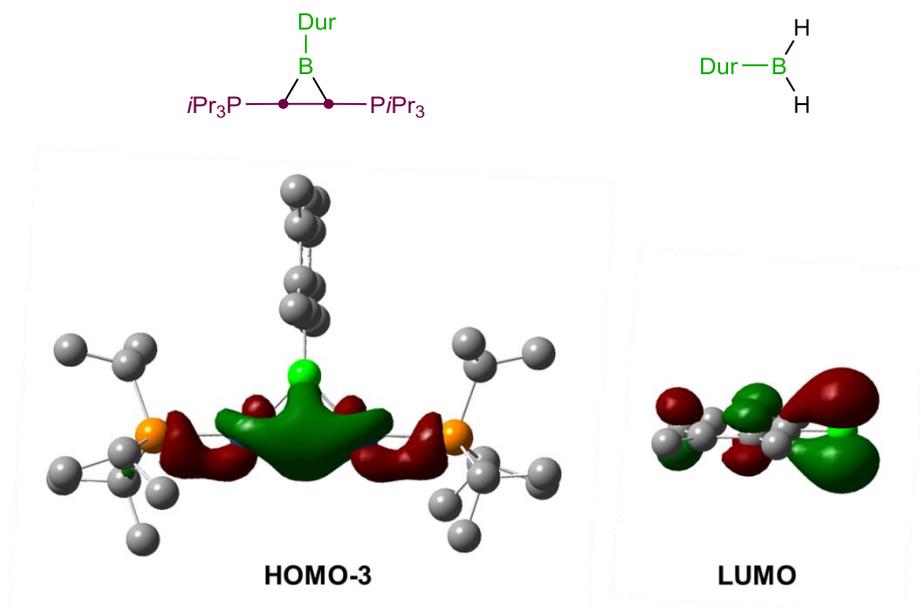
die Pt→Bor-Wechselwirkung von der elektronenschiebenden Wirkung der benachbarten B–C-Bindung stabilisiert wird.<sup>[261]</sup> Nachfolgende Studien in diesem Arbeitskreis haben auch die spektroskopische Beobachtung der freien Borankomplexe [(Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Pt→BF<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] und [(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt→BF<sub>2</sub>{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] durch <sup>11</sup>B-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie ermöglicht.<sup>[251]</sup>

Obwohl der relativ kurze Pt<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>-Abstand in der Struktur von **38** auf nicht vernachlässigbare σ-BH-Hinbindungsanteile hindeutet, kann von beträchtlichem Pt→B-Bindungscharakter ausgegangen werden. Das Strukturmotiv von **38** eignet sich auch sehr gut für einen Vergleich mit den Azaborininboranen **XXVIII** und **XXIX** von *Paetzold, Boese* und *Schleyer* (**Schema 24**).<sup>[262, 263]</sup> Diese Spezies wurden mit Hilfe von kristallographischen und theoretischen Studien als aromatische B<sub>2</sub>N*t*Bu<sub>3</sub>-Heteroringsysteme beschrieben, wobei die B–B-Bindung in beiden Fällen Elektronendichte zum Borzentrum des jeweiligen Borans BH<sub>2</sub>R (**XXVIII**: R = H, **XXIX**: R = *t*Bu) schiebt. In **XXVIII** wird die B–B-Bindung symmetrisch von der {BH<sub>3</sub>}-Einheit verbrückt, wohingegen die {BH<sub>2</sub>*t*Bu}-Einheit in **XXIX** eine zu **38** nahezu identische Geometrie aufweist (**38**: B<sup>Boran</sup>–H<sup>terminal</sup>: 1.10(3), B<sup>Boran</sup>–H<sup>verbrückend</sup>: 1.24(3); **XXIX**: B<sup>Boran</sup>–H<sup>terminal</sup>: 1.10(5), B<sup>Boran</sup>–H<sup>verbrückend</sup>: 1.24(4) Å).



**Schema 24:** Azadiborininborane von *Paetzold, Boese* und *Schleyer*.

Die Bindungssituation in **38** wurde weiterhin durch DFT-Rechnungen von *Dr. William Ewing* untersucht. Demzufolge stützt sich die Koordination des {BH<sub>2</sub>Dur}-Liganden an das Platinzentrum vorwiegend auf Pt<sub>2</sub>→B-Wechselwirkungen was durch die in **Abbildung 51** gezeigten Orbitale veranschaulicht wird. Die berechnete Bindungsenergie (–20.5 kcal/mol) ist hierbei deutlich kleiner als in **XXVIII** (–45.7 kcal/mol), jedoch nur geringfügig schwächer als im Aminboran H<sub>3</sub>BNH<sub>3</sub><sup>[262]</sup> (–28.5 kcal/mol). Details zu den Rechnungen sind im quantenchemischen Anhang 5.4 gegeben.

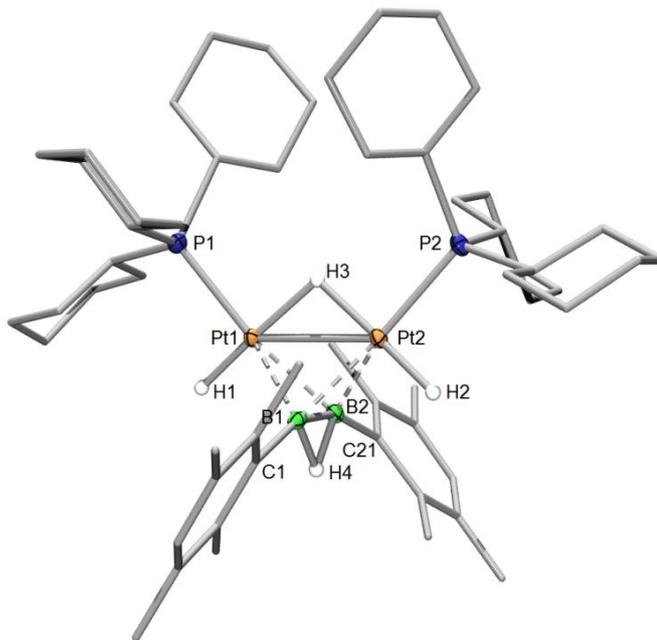


**Abbildung 51:** Für die Bindungssituation in **38** relevante Orbitale (links: HOMO des Platinkomplexfragments (Donor); rechts: LUMO des Borans (Akzeptor)).

Zu Beginn der Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit zwei Äquivalenten H<sub>2</sub>BDur wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum ein weiteres Signal bei  $\delta = 46.7$  ppm mit dazugehörigem <sup>195</sup>Pt–<sup>31</sup>P Kopplungsmuster ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 2661$  Hz) detektiert, welches im Verlauf der Reaktion vollständig verschwindet. Auch im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum wird ein weiteres breites Signal bei  $\delta = 11.7$  ppm beobachtet, welches im Vergleich zum Edukt THF→BH<sub>2</sub>Dur ( $\delta = 4.06$  ppm) deutlich weniger stark zu tiefem Feld verschoben ist wie die Signale von **38** ( $\delta = 101.3, 32.8$ ) oder [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>)]<sup>[137]</sup> ( $\delta = 129.9$  ppm). Das Signal liegt vielmehr in einem Bereich, der auch für den Bis( $\sigma$ -borat)komplex [(<sup>t</sup>BuPCP)IrH( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>B(H)Dur)] gefunden wurde (**28**,  $\delta = 15.6$  ppm, siehe Kapitel 2.3.3).

Diese Verbindung kann durch Verringerung der Reaktionszeit bei 68°C auf 6 min selektiv dargestellt und als gelber Feststoff mit 41% Ausbeute isoliert werden. Die Zusammensetzung kann mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse und <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie aufgeklärt werden. Demnach handelt es sich um den ungewöhnlichen hypercloso-Cluster [{{(Cy<sub>3</sub>P)HPt}}<sub>2</sub>( $\mu$ -H){ $\mu$ : $\eta^2$ -B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>( $\mu$ -H)}] (**39**) mit einer zentralen tetraedrischen {Pt<sub>2</sub>B<sub>2</sub>}-Einheit, zwei terminalen Pt–H-Bindungen und zwei die Pt–Pt- bzw. B–B-Bindung verbrückende Hydridliganden (**Abbildung 52**). Die relevanten Wasserstoffatome können sowohl kristallographisch lokalisiert und anisotrop verfeinert werden, als auch eindeutig im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum nachgewiesen werden. Die zwei terminalen, platingebundenen Wasserstoffatome

H1 und H2 induzieren im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ein Multiplett bei  $\delta = -4.68$  ppm. Im gleichen Bereich wird auch das platinverbrückende Wasserstoffatom H3 ( $\delta = -4.38$  ppm) gefunden. Die Multipletts ( $\text{H}^{\text{terminal}}$ ;  $\text{H}^{\text{Pt-verbrückend}}$ ) weisen zudem ein relatives Verhältnis von 2:1 auf. Das B–B-verbrückende Wasserstoffatom H4 liefert ein breites  $^1\text{H}$ -NMR Signal im Bereich von  $\delta = 3.79$ - $3.39$  ppm.



**Abbildung 52:** Molekülstruktur von **39** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome und Ellipsoide nicht abgebildet. Die abgebildeten Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt1–Pt2 2.7689(7), Pt1–P1 2.339(1), Pt2–P2 2.330(1), B1–B2 1.648(7), B1–Pt1 2.182(5), B1–Pt2 2.161(5), B2–Pt1 2.175(5), B2–Pt2 2.175(5), Pt1–H1 1.49(4), Pt2–H2 1.52(5), Pt1–H3 1.67(5), Pt2–H3 1.75(5), B1–C1 1.571(7), B2–C21 1.570(7), B1–H3 1.22(5), B2–H3 1.24(4); P1–Pt1–Pt2 127.56(4), Pt1–Pt2–P2 131.30(4), C1–B1–B2 156.0(4), B1–B2–C21 156.0(4), Pt1–B1–Pt2 79.1(2), Pt1–B2–Pt2 79.2(2), B1–Pt1–B2 44.4(2), B1–Pt2–B2 44.7(2). Torsionswinkel zwischen B1–B2 und Pt1–Pt2 Achse:  $90.58^\circ$ .

Das Diboran(3) **39** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die B–B-Bindung (1.648(7)  $\text{\AA}$ ) ist, unter Berücksichtigung der statistischen Abweichung etwas länger als im dreikernigen Diborenkomplex **36** (1.614(6)  $\text{\AA}$ ) und deutlich länger als im mononuklearen Diborenkomplex  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)]^{[137]}$  (1.510(14)  $\text{\AA}$ ). Auch die C–B–B-Winkel sind in **39** (156.0(4), 156.0(4) $^\circ$ ) etwas kleiner als in **36** (158.6(3), 158.6(3) $^\circ$ ), was die

unterschiedliche Natur der  $\{B_2Dur_2\}$ - und  $\{B_2Dur_2H\}$ -Liganden unterstreicht. Des Weiteren zeigt die Molekülstruktur von **39** im Festkörper eine deutliche Aufweitung des Pt–Pt-Abstandes (2.7689(7) Å) im Vergleich zu **36** (2.594(1) Å) oder **38** (2.6242 Å). Analog sind auch die Pt–B-Bindungen von **39** (2.182(5), 2.161(5), 2.175(5), 2.175(5) Å) länger als die Abstände in **36** (2.069(4), 2.162(4), 2.140(4), 2.076(5) Å). Die nahezu identischen Pt–B-Abstände in **39** deuten auf eine hochsymmetrische Koordination des Diborenliganden hin, was auch durch den Torsionswinkel  $Pt-Ct^{PtPt}-Ct^{BB}-B = 90.58^\circ$  verdeutlicht wird. Hierbei stehen  $Ct^{PtPt}$  und  $Ct^{BB}$  für die Mittelpunkte entlang der Pt–Pt- bzw. B–B-Bindungsachse. Im Vergleich dazu weicht die Diboren-Koordination in **36** deutlich von einer orthogonalen Anordnung ab ( $Pt-Ct^{PtPt}-Ct^{BB}-B = 85.46^\circ$ ). Die beiden Pt–H-Bindungen der terminalen Wasserstoffatome H1 und H2 ( $Pt-H^{terminal}$ : 1.49(4), 1.52(5) Å) sind erwartungsgemäß erneut kürzer als die Abstände zum verbrückenden Wasserstoffatom ( $Pt-H^{verbrückend}$ : 1.68(5), 1.74(5) Å).

Mit der Isolierung und vollständigen Charakterisierung von Verbindung **39** kann somit eine platinvermittelte Dehydrogenierung von Dihydroboranen realisiert werden. Komplex **39** spaltet in Lösung beobachtbar langsam ein Molekül Wasserstoff ab und lagert innerhalb einer Stunde bei 68°C oder während einiger Tage bei Raumtemperatur unter B–B-Bindungsbruch quantitativ zu **38** um, welche keinen direkten Bor–Bor-Kontakt mehr aufweist. Diese Reaktion ist aufgrund des vielfachen Bindungsbruchs von Pt–H-, B–H- und B–B-Bindungen und gleichzeitiger Erhöhung der Entropie bemerkenswert.

### 2.3.4.3 Variationen des Substituenten am Boratom und der Phosphanliganden

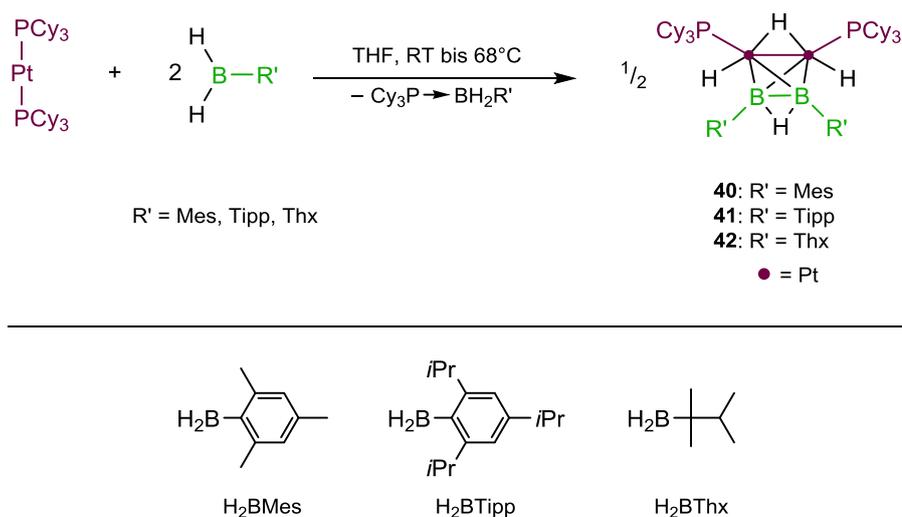
Um die Abhängigkeit der beobachteten Reaktivitäten von elektronischen und sterischen Faktoren abschätzen zu können, werden sowohl das Substitutionsmuster am Boratom als auch die Phosphane am Platinzentrum systematisch variiert. In **Tabelle 6** ist eine Übersicht der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten diverser Phosphan/Boran Kombinationen abgebildet. In der Mitte sind die NMR Parameter der symmetrischen Diboran(3)Komplexe und rechts die der hieraus resultierenden gemischten Boran-Borylen-Spezies gezeigt.

**Tabelle 6:** Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten der Umsetzungen diverser  $[ML_2]$ -Komplexe sowie von  $[Pt(PCy_3)(nbe)_2]$  mit verschiedenen Boranen  $H_2BR'$ . Die chemische Verschiebung ist in [ppm] und die Kopplungskonstanten in [Hz] angegeben.

Phosphan  ML <sub>2</sub>	Boran  H <sub>2</sub> BR'	[{(R <sub>3</sub> P)HPt} <sub>2</sub> (μ-H){μ:η <sup>2</sup> -B <sub>2</sub> R' <sub>2</sub> (μ-H)}]				[{(R <sub>3</sub> P)Pt} <sub>2</sub> (μ-BR')(η <sup>2</sup> :(μ-B)-HB(H)R')]				
		<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	<sup>1</sup> J <sub>Pt</sub>	<sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}		<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	<sup>1</sup> J <sub>Pt</sub>	<sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}		
								Borylen	Boran	
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]/ [Pt(nbe) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )]	H <sub>2</sub> BDur	<b>39</b>	46.7	2661	11.7	<b>38</b>	58.6	-	101.3	32.8
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BMes	<b>40</b>	47.1	2673	9.7	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BTipp	<b>41</b>	45.1	2585	11.2	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BThx	<b>42</b>	45.2	2541	13.7	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BNCy <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BNiPr <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BNPh <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pt(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BDur	<b>43</b>	60.5	2676	11.5	<b>44</b>	67.7	2889	-	31.5
[Pt(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BMes	<b>45</b>	60.1	2677	10.7	<b>46</b>	68.3	2898	95.9	31.9
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )]	H <sub>2</sub> BDur	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pt(cAAC <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> (PiPr <sub>3</sub> )]	H <sub>2</sub> BDur	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Pd(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> BDur	-	-	-	-	<b>47</b>	27.3	-	72.9	3.6

### Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit $\text{H}_2\text{BR}'$ ( $\text{R}' = \text{Mes, Tipp, Thx}$ )

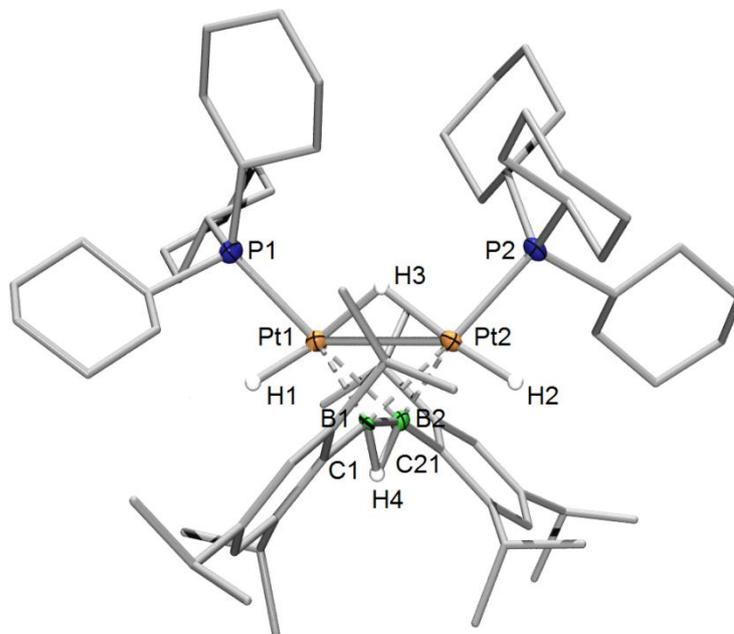
Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit Mesityl- beziehungsweise Triisopropylphenylboran ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{Tipp} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) verläuft relativ unselektiv. Dennoch deuten die NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionskontrollen auf die Bildung der beiden Diboran(3)komplexe  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Mes}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**40**) und  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Tipp}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**41**) hin (**Schema 25**). Die chemischen Verschiebungen bei  $\delta = 45.1$  ppm (**40**) und  $\delta = 47.1$  ppm (**41**) sowie die zugehörigen  $^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten von 2585 Hz (**40**) und 2673 Hz (**41**) decken sich mit den spektroskopischen Daten von **39**. Jedoch können beide Spezies bislang nur in sehr geringen Mengen und nicht analytisch rein isoliert werden. Erhöhung der Reaktionstemperatur auch über einen längeren Zeitraum (bis  $80^\circ\text{C}$ , 5 Tage) führt in beiden Fällen nicht zur Einleitung eines B–B-Bindungsbruches und einer  $\text{H}_2$ -Eliminierung.



**Schema 25:** Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BMes}$  und  $\text{H}_2\text{BTipp}$  und  $\text{H}_2\text{BThx}$  (oben). Definition der Reste  $\text{R}' = \text{Mes, Tipp}$  und  $\text{Thx}$  (unten).

Neben den arylsubstituierten Boranen  $\text{H}_2\text{BAr}$  ( $\text{Ar} = \text{Dur, Mes, Tipp}$ ) wird auch das alkylsubstituierte Boran  $\text{H}_2\text{BThx}$  ( $\text{Thx} = 1,2,2\text{-Trimethylpropylboran}$ ) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  umgesetzt. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ist ein leicht verbreitertes Signal bei  $\delta = 45.2$  ppm ( $^1J_{\text{PPt}} = 2541$  Hz) zu erkennen, welches für die Bildung des Diboran(3)Komplexes  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Thx}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**42**) spricht. Das wird auch durch ein Signal bei  $\delta = 13.7$  ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum unterstützt. Auch diese Umsetzung verläuft wenig

selektiv und schon bei Raumtemperatur werden neben  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Thx}$  weitere Nebenprodukte detektiert, unter anderem  $\text{trans}[\text{P}(\text{Cy}_3)_2\text{PtH}_2]$ . Erneut führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht zur Bildung eines zu **38** analogen (Boran)(borylen)komplexes.



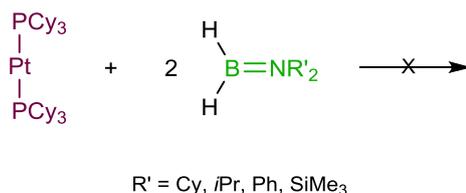
**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **41** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome und Ellipsoide nicht abgebildet. Die Positionen der abgebildeten Wasserstoffatome wurden über die Atom–H Abstände definiert, da eine kristallografische Lokalisierung aufgrund von Fehlordnungen einiger *Isopropyl*- sowie *Cyclohexyl*gruppen nicht möglich war. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Pt2 2.7555(5), Pt1–P1 2.337(2), Pt2–P2 2.328(2), B1–B2 1.641(14), B1–Pt1 2.150(9), B1–Pt2 2.187(8), B2–Pt1 2.205(9), B2–Pt2 2.156(10), B1–C1 1.594(12), B2–C21 1.583(13); P1–Pt1–Pt2 129.51(6), Pt1–Pt2–P2 127.95(6), C1–B1–B2 156.4(8), B1–B2–C21 156.2(8), Pt1–B1–Pt2 78.9(3), Pt1–B2–Pt2 78.3(3), B1–Pt1–B2 44.2(3), B1–Pt2–B2 44.4(3). Torsionswinkel zwischen B1–B2 und Pt1–Pt2 Achse: 92.36°.

Die Konstitution der Produkte **40** - **42** im Festkörper kann exemplarisch durch eine Kristallstrukturanalyse von **41** bestätigt werden (**Abbildung 53**). Ein Großteil der strukturellen Parameter von **41** sind vergleichbar zu den in **39** gefundenen Werten. So ist der Pt–Pt-Abstand in **41** mit 2.7555(5) Å nur geringfügig kleiner als in **39** (2.7689(1) Å). Auch die Pt–B-Abstände in **41** (2.150(9), 2.187(8), 2.205(9), 2.156(10) Å) liegen in derselben Größenordnung wie in **39** (2.182(5), 2.161(5), 2.175(5), 2.175(5) Å), wobei sich die Werte in **41** untereinander deutlich unterscheiden. Das unsymmetrischere Koordinationsmuster des

B<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>H-Liganden erinnert vielmehr an die Bindungssituation des Diborenkomplexes **36** (2.069(4), 2.162(4), 2.140(4), 2.076(5) Å). Demzufolge weicht auch der Torsionswinkel Pt–Ct<sup>Pt</sup>–Ct<sup>BB</sup>–B (92.36°) stärker von 90° ab als in **39** (90.58°). Hierbei stehen Ct<sup>Pt</sup> und Ct<sup>BB</sup> für die Mittelpunkte entlang der Pt–Pt- bzw. B–B-Bindungsachse.

### Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>BNR'<sub>2</sub>

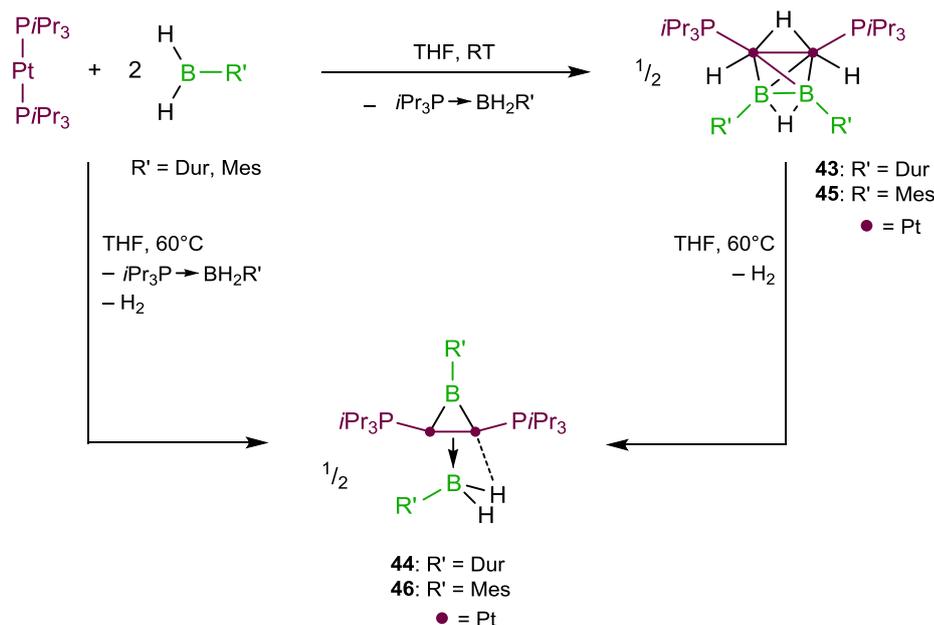
Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Aminoboranen des Typs H<sub>2</sub>BNR'<sub>2</sub> (R' = Cy, *i*Pr, Ph, SiMe<sub>3</sub>) führt zu keinerlei Reaktion, auch bei erhöhten Temperaturen (bis 80°C) nicht (**Schema 26**). Im Vergleich zu den arylsubstituierten Boranen H<sub>2</sub>BAr ist das Boratom in Aminoboranen aufgrund der elektronischen Stabilisierung durch den Aminosubstituenten am Boratom deutlich weniger Lewis-acid und somit weniger reaktiv.



**Schema 26:** Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>BNR'<sub>2</sub>.

### Umsetzung von [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>BDur und H<sub>2</sub>BMes

Nach Variation der Borane H<sub>2</sub>BR werden im Folgenden die Liganden der Metall-Lewis-Base variiert. Während der Umsetzung von [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>BDur können sowohl [{(iPr<sub>3</sub>P)HPt}<sub>2</sub>(μ-H){μ:η<sup>2</sup>-B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>(μ-H)}] (**43**) als auch [{(iPr<sub>3</sub>P)Pt}<sub>2</sub>(μ-BDur)(η<sup>2</sup>:(μ-B)-HB(H)Dur)] (**44**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (**Schema 27**).



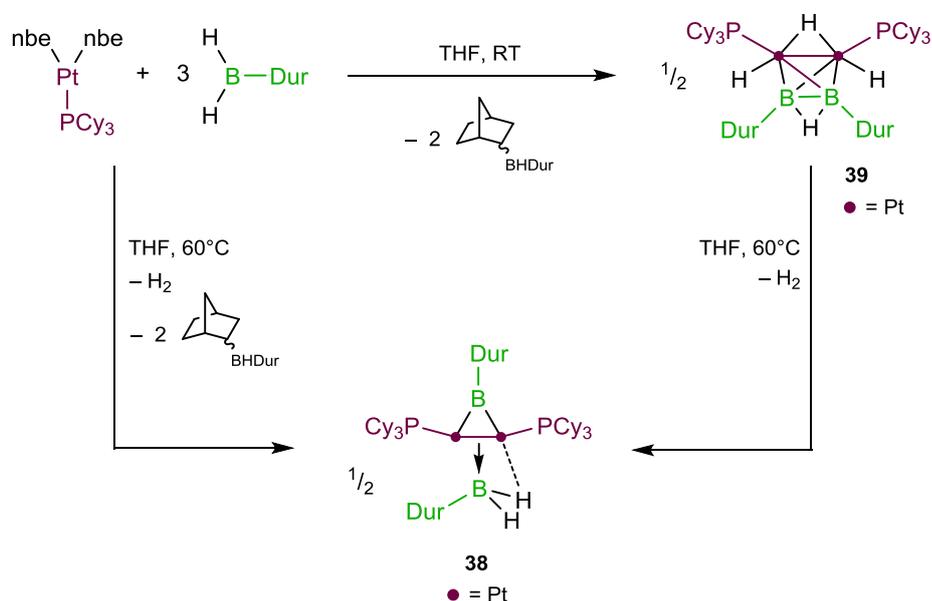
**Schema 27:** Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum können die Signale bei  $\delta = 60.5$  ppm und  $\delta = 67.7$  ppm eindeutig den Platinkomplexen  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**43**) bzw.  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2\text{:}(\mu\text{-B})\text{-HB(H)Dur})]$  (**44**) zugeordnet werden, wobei im Vergleich zu **39** und **38** ein Tieffeldshift von 10-15 ppm zu verzeichnen ist. Wie erwartet ähneln sich die  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstanten von **43** ( $^1J_{\text{PPt}} = 2676$  Hz) und **39** ( $^1J_{\text{PPt}} = 2661$  Hz) stark. Auffällig hingegen ist, dass **44** im Gegensatz zu dem  $\text{PCy}_3$ -Analogon **38** kein Spektrum höherer Ordnung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt, sondern lediglich ein breites Signal mit einer  $^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante von 2889 Hz, was vermutlich auf die geringere Raumbeanspruchung und somit die größere Flexibilität der  $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Liganden zurückzuführen ist. Die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale von **43** ( $\delta = 11.5$  ppm) und **44** ( $\delta = 31.5$  ppm) liegen in der gleichen Größenordnung wie bei **38** ( $\delta = 32.8, 101.3$  ppm) und **39** ( $\delta = 11.7$  ppm). Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz des Borylenliganden von **44** kann hingegen nicht eindeutig bestimmt werden, deutet sich aber im Bereich von ca. 100 ppm an. Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  verläuft deutlich unselektiver als von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  und liefert neben dem Phosphan-Boran-Addukt  $i\text{Pr}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  (**49**, Kapitel 2.4) eine Reihe weiterer Nebenprodukte. Auch wenn die Bildung von Verbindung **43** bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden kann, gelingt es nicht, diese vollständig in **44** umzuwandeln, da die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $60^\circ\text{C}$  schon nach 1h zur

Zersetzung führt. Der Anteil von **44** an der Reaktionsmischung kann bei Raumtemperatur auch durch längere Reaktionszeiten nicht erhöht werden.

Im Verlauf der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BMes}$  kann bei Raumtemperatur die langsame Bildung des Komplexes  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Mes}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**45**) beobachtet werden, welcher im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein vergleichbares Signal ( $\delta = 60.1$  ppm,  $^1J_{\text{PPt}} = 2677$  Hz) liefert wie der analoge Duryl-substituierte Komplex **43**. Gleiches gilt für das Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (**43**:  $\delta = 9.7$ ; **45**:  $\delta = 10.7$  ppm). Kurzzeitiges Erhitzen (3 Min) der Reaktionslösung auf  $60^\circ\text{C}$  führt zur teilweisen Weiterreaktion von **45** zu  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BMes})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Mes})]$  (**46**). Die NMR-spektroskopischen Parameter von **46** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 68.3$  ppm,  $^1J_{\text{PPt}} = 2898$  Hz;  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 95.9, 31.9$  ppm) zeigen eine große Übereinstimmung mit denen von **44** und belegen somit die Gegenwart eines gemischten (Borylen)(boran)komplexes. Bislang ist es nicht gelungen, die Komplexe **43** - **46** analytisch rein zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.

### Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PCy}_3)]$ mit $\text{H}_2\text{BDur}$

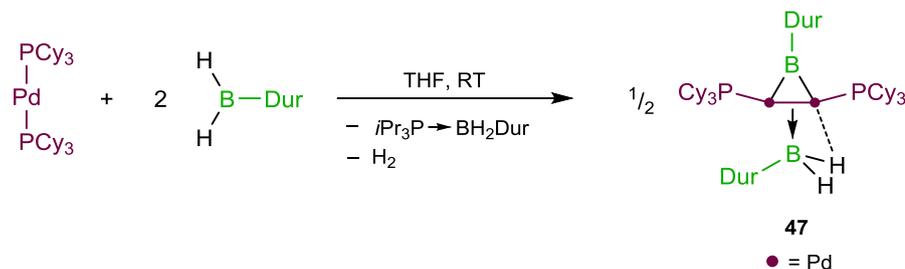


**Schema 28:** Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PCy}_3)]$  mit drei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PCy}_3)]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  ist erwartungsgemäß mit der Abspaltung der Norbornenliganden und der Bildung der Platinspezies **38** und **39** verbunden. Die gleichzeitige Entstehung des Norbornen-Hydroborierungsproduktes macht jedoch den Einsatz von drei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BDur}$  erforderlich und führt zu Ausbeuteverlusten.

### Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ mit $\text{H}_2\text{BDur}$

In weiterführenden Studien wurde versucht, die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Platinkomplexe mit Hydroboranen  $\text{H}_2\text{BR}$  auf Komplexe des Palladiums zu übertragen. Da sich vor allem die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  als sehr selektiv erwiesen hat, wird  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BDur}$  umgesetzt (**Schema 29**).



**Schema 29:** Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

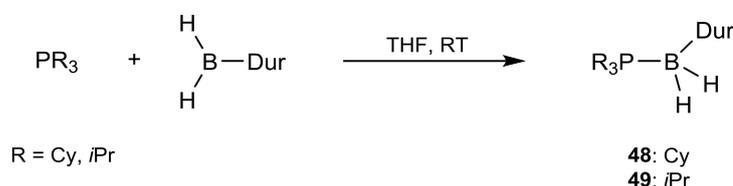
Die Zugabe des Borans zu einer schwach gelben Lösung des Palladiumkomplexes ist mit einem sofortigen Farbumschlag nach rotbraun verbunden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wird ein neues Signal bei  $\delta = 27.3$  ppm detektiert, welches im Vergleich zu  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ <sup>[186, 264]</sup> ( $\delta = 39.9$  ppm) zu hohem Feld verschoben ist. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum sind zudem zwei Signale bei  $\delta = 72.9$  und  $\delta = 3.6$  ppm zu erkennen. Diese Befunde erinnern stark an die bereits beschriebenen Komplexe des Typs  $[\{(\text{R}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BR}')(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{R}')]_2$ . Sowohl der Hochfeldshift der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz, als auch die deutliche Separierung der beiden  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale lassen die Bildung von  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pd}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})]$  (**47**) vermuten. Die größere Reaktivität von Palladiumkomplexen im Vergleich zu denen des Platins deuten darauf hin,<sup>[34, 265, 266]</sup> dass die Bildung von **47** so schnell ist, dass eine etwaige Diboran(3)-Zwischenstufe nicht detektierbar ist.

#### 2.3.4.4 Reaktivität der Verbindungen **38** und **39**

Anschließend wird auch die Reaktivität von  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HPt}\}_2(\mu\text{-H})\{\mu:\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2(\mu\text{-H})\}]$  (**39**) und  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})]$  (**38**) untersucht. Da deren Isolierung jedoch nur in geringen Ausbeuten möglich ist, können im Allgemeinen nur sehr kleine Ansätze durchgeführt werden. So ist beispielsweise die photolytische  $\text{H}_2$ -Eliminierung aus **39** erfolglos. Die Umsetzung mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  lieferte keine definierten Produkte, wobei optisch jedoch eine deutliche farbliche Veränderung beobachtet wurde. Versuche die Phosphanliganden durch z.B.  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  oder  $\text{PytBu}$  zu substituieren, schlagen entweder fehl oder verlaufen nicht selektiv, ebenso wie die Umsetzungen mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{CO}$ . Analoge Ergebnisse werden auch für die Reaktivität von **38** erhalten.

## 2.4 Darstellung und Charakterisierung zweier Phosphan→Boran-Addukte

Im Verlauf der in Kapitel 2.3 vorgestellten Reaktionen wurden häufig Phosphan→Boran-Addukte als Nebenprodukte gebildet. Zwei dieser farblosen Addukte,  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) und  $i\text{Pr}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**49**), wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Alternativ können **48** und **49** auch durch Umsetzungen von äquimolaren Mengen  $\text{PCy}_3$  bzw.  $\text{P}i\text{Pr}_3$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  in THF mit sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden (**Schema 30**).



**Schema 30:** Darstellung der Phosphan→Boran-Addukte **48** und **49**.

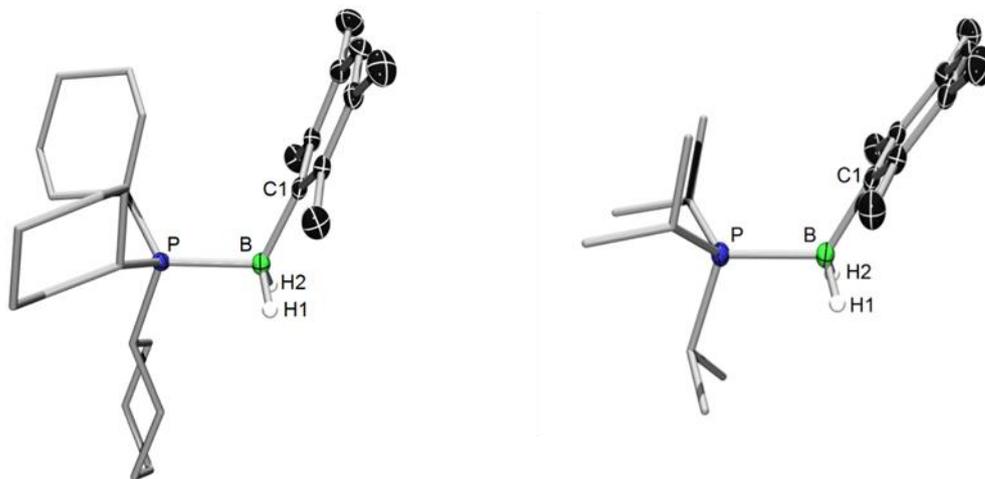
Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **48** und **49** zeigen jeweils ein breites Signal bei  $\delta = 13.6$  (**48**) und  $\delta = 23.3$  ppm (**49**), wobei die zu erwartende Aufspaltung zu Quartettsignalen aufgrund des Quadrupolmoments des Borkerns nicht aufgelöst werden können. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale sind ebenso verbreitert und liegen im erwarteten Bereich für vierfach-koordinierte Borspezies (**48**:  $\delta = -29.9$ ; **49**:  $\delta = -30.9$  ppm). In den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **48** und **49** werden stark verbreiterte Signale für die borgebundenen Wasserstoffatome in den Bereichen 3.21-2.40 (**48**) bzw. 3.06-2.26 ppm (**49**) beobachtet. In **Tabelle 7** sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Parameter aller beobachteten Phosphan→Boran-Addukte zusammengefasst.

**48** und **49** kristallisieren in den monoklinen und triklinen Raumgruppen  $P_{21/c}$  bzw.  $P-1$ , wobei zwei unabhängige Moleküle in der symmetrischen Einheit von **49** gefunden werden. Der P–B-Abstand ist in **48** (1.973(2) Å) aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylgruppen etwas länger als in **49** (1.955(2) Å). Im Gegensatz dazu ist die B–C1-Bindung in **49** (1.624(2) Å) marginal länger als in **48** (1.615(2) Å). Im Vergleich zu **48** und **49** sind die B–C1- und B–C21-Abstände im Diboran(3)komplex **39** (1.571(7), 1.570(7) Å) sowie der B–C-Abstand im Borylen-Liganden von **38** (1.551(5) Å) deutlich verkürzt. Der B–C-Abstand des Boranliganden in **38** (1.599(4) Å) ähnelt dem in **38** hingegen wieder mehr. Die B–H-

Abstände der beiden Addukte sind nahezu identisch (**48**: 1.15(2), 1.12(2); **49**: 1.13(2), 1.09(2) Å) und vergleichbar zu dem in **38** gefundenen Wert der terminalen B–H-Bindung (1.10(3) Å).

**Tabelle 7:** Übersicht der chemischen Verschiebungen beobachteter Phosphan→Boran-Addukte in [ppm].

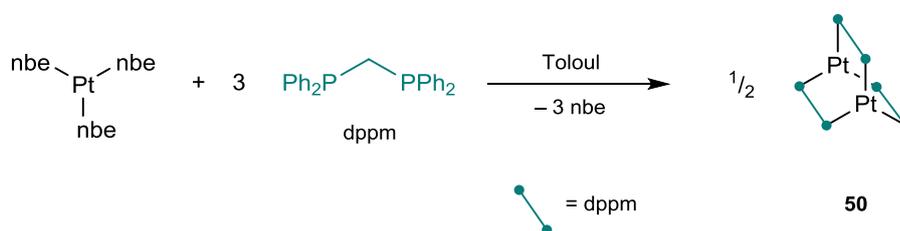
Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$
Cy <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Dur ( <b>48</b> )	13.6	–29.9
Cy <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Tipp	12.6	–31.1
Cy <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Mes	13.4	–31.8
Cy <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Thx	20.5	–25.9
<i>i</i> Pr <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Dur ( <b>49</b> )	23.3 (m)	–30.9
<i>i</i> Pr <sub>3</sub> P→BH <sub>2</sub> Mes	24.3 (m)	–31.7



**Abbildung 54:** Molekülstrukturen von **48** (links) und **49** (rechts) im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Wasserstoffatome und Ellipsoide sowie das zweite unabhängige Molekül von **49** nicht abgebildet. Die abgebildeten Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **48**: P–B 1.973(2), B–C1 1.615(2), B–H1 1.15(2), B–H2 1.12(2); P–B–C1 116.2(1); **49**: P–B 1.955(2), B–C1 1.624(2), B–H1 1.13(2), B–H2 1.09(2); P–B–C1 121.4(1).

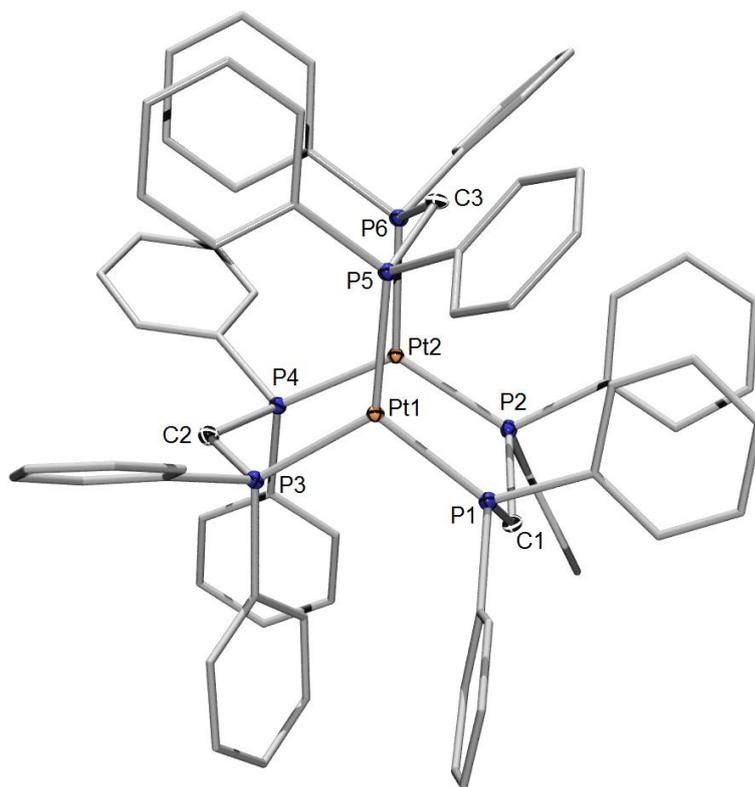
## 2.5 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$ (**50**)

1978 wurde das erste Mal von dem propellerartigen Platinkomplex  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**,  $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) und dessen katalytischer Aktivität gegenüber  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NO}$  berichtet.<sup>[267]</sup> Die Molekülstruktur von **50** im Festkörper, sowie die gezielte Synthese wurde drei Jahre später von den Gruppen um *Manojlovic-Muir* und *Grossel* veröffentlicht.<sup>[268, 269]</sup> Da die bekannten Syntheserouten sehr aufwendig und mit nur mäßigen Ausbeuten verbunden sind, wird im Rahmen dieser Arbeit ein alternativer Zugang zu **50** entwickelt. Hierzu wird der Trisnorborenkomplexes  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  mit drei Äquivalenten  $\text{dppm}$  in Toluol umgesetzt (**Schema 31**), wobei sich die anfangs farblose Reaktionsmischung nach Zugabe des Chelatphosphans sofort dunkelrot färbt. Nach Aufarbeitung kann **50** als dunkelroter Feststoff in sehr guten Ausbeuten (88%) isoliert werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **50** zeigt im Einklang mit der Literatur ein Spektrum höherer Ordnung mit einem Mittelpunkt bei  $\delta = 40.7$  ppm.



**Schema 31:** Darstellung von  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**) aus  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ .

Zudem kann **50** durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht und mit bereits bekannten Datensätzen<sup>[269]</sup> verglichen werden. **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P21/n$ . Die metrischen Parameter ähneln erwartungsgemäß den Literaturdaten sehr.<sup>[269]</sup> Der große  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstand (3.0333(5) Å) schließt eine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallzentren aus (Summe der Kovalenzradien: 2.58 Å). Im Vergleich dazu zeigen **36**, **38** und **39**, für welche eine  $\text{Pt}\text{-Pt}$ -Bindung nachgewiesen wurde, deutlich kürzere  $\text{Pt}\text{-Pt}$ -Abstände (2.594(1), 2.6242(4) und 2.7689(7) Å). Die Platinzentren sind trigonalplanar von je drei Phosphoratomen umgeben ( $\text{P}\text{-Pt}\text{-P}$  114.41(4) - 124.79(4)°;  $\sum_{\text{Pt1/Pt2}} \approx 360^\circ$ ), wobei die beiden propellerartigen  $\{\text{PtP}_3\}$ -Fragmente leicht gegeneinander verdreht sind.

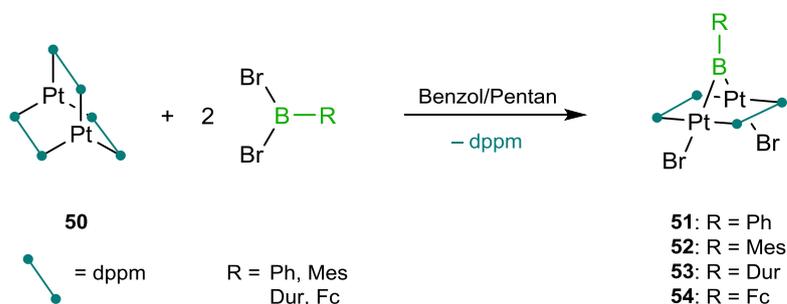


**Abbildung 55:** Molekülstruktur von **50** im Festkörper. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide und zweier Lösungsmittelmoleküle (Toluol) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1...Pt2 3.0333(5); Pt1–P1 2.258(1), Pt1–P3 2.265(1), Pt1–P5 2.2740(9), Pt2–P2 2.264(1); Pt2–P4 2.262(1), Pt2–P6 2.2601(9), C1–P1 1.864(3), C1–P2 1.859(3), C2–P3 1.843(3), C2–P4 1.844(3), C3–P5 1.835(3), C3–P6 1.848(3); P1–Pt1–P3 124.17(4), P3–Pt1–P5 119.93(4), P5–Pt1–P1 115.86(4), P2–Pt2–P4 114.41(4), P4–Pt2–P6 120.66(4), P6–Pt2–P2 124.79(4).

Vaska *et al.* berichten nicht nur von der katalytischen Aktivität von **50**, sondern auch von Insertionsreaktionen in die Pt–Pt-Bindung,<sup>[267, 270]</sup> weshalb die Reaktivität von Boranen oder Diboranen(4) im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.

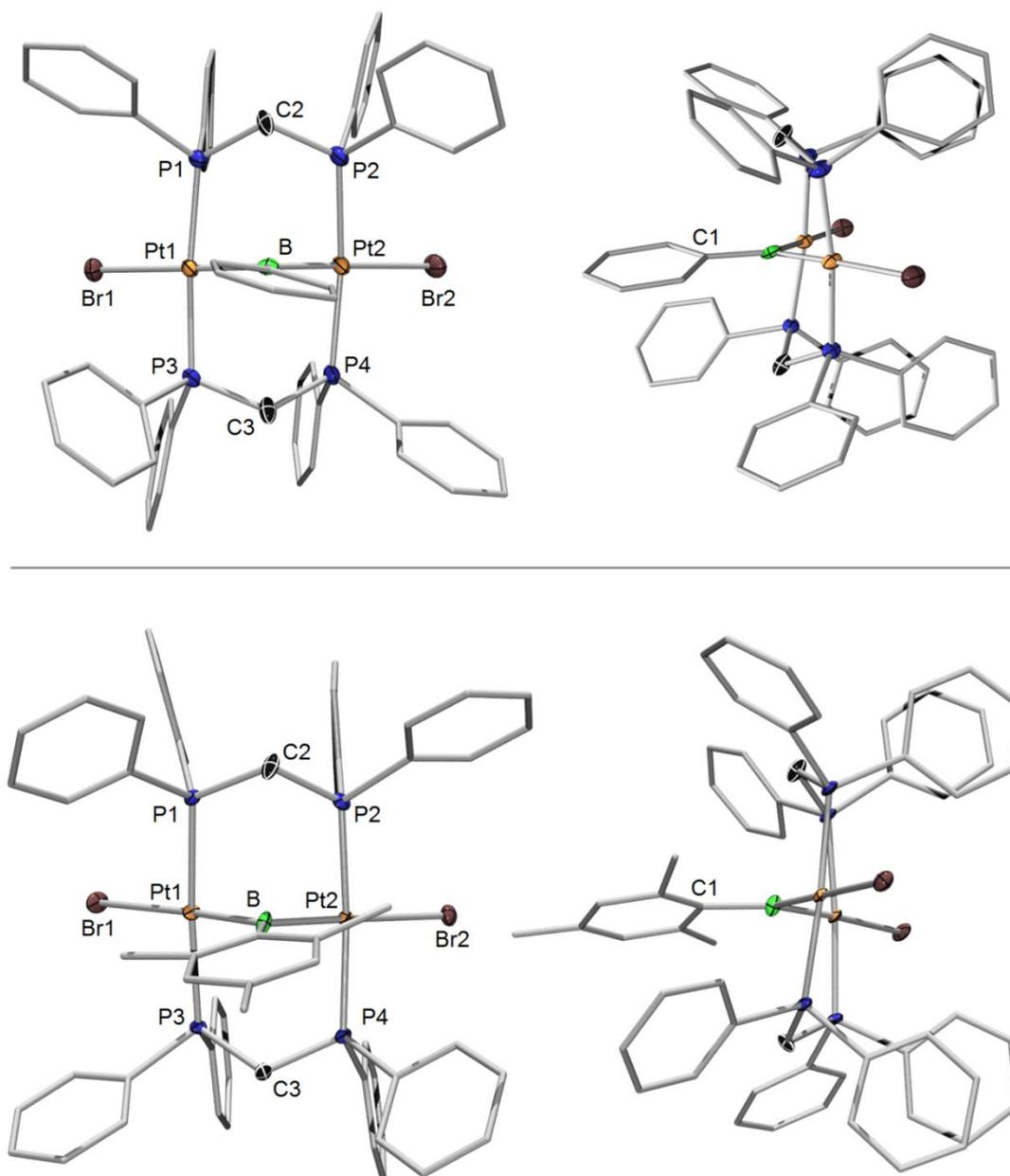
Hierzu wird  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-dppm})_3]$  mit  $\text{B}_2\text{Pin}_2$ ,  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  und  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Dur}_2$  umgesetzt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Neben freiem dppm ist auch die Entstehung weiterer, unbekannter Verbindungen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zu beobachten, häufig begleitet von der Entstehung eines schwerlöslichen Feststoffs. Bislang konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Auch die Umsetzung von **50** mit den Lewis-Säuren  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  verschiedener Stöchiometrien liefert keine eindeutigen Ergebnisse. Es werden unter verschiedenen Bedingungen (Raumtemperatur bis  $80^\circ\text{C}$ ) stets

gelbe Reaktionsmischungen teilweise verbunden mit der Bildung schwerlöslichen Feststoffs erhalten, deren Zusammensetzung jedoch bislang nicht aufgeklärt werden konnte. Auch die Reaktion von **50** mit den Dihalogenboranen Br<sub>2</sub>BPh, Br<sub>2</sub>BMes, Br<sub>2</sub>BDur und Br<sub>2</sub>BFc liefert gelbe Reaktionsmischungen sowie geringe Mengen gelber Feststoffe, deren schlechte Löslichkeit eine vollständige Charakterisierung in Lösung erschwerte (**Schema 32**). Lediglich bei der Umsetzung mit Br<sub>2</sub>BPh und Br<sub>2</sub>BMes können einige Einkristalle isoliert werden, wodurch die Identität der Reaktionsprodukte [ $\{(Br)Pt\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BPh})$ ] (**51**) und [ $\{(Br)Pt\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BMes})$ ] (**52**) aufgeklärt werden konnte.



**Schema 32:** Umsetzungen von  $[Pt_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  mit verschiedenen Dibromboranen.

Aufgrund von Fehlordnungen nahezu aller Phenylgruppen können nicht alle Strukturparameter diskutiert werden. Dennoch bestätigen die Molekülstrukturen von **51** und **52** die Insertion der Dihalogenborane in die Pt–Pt-Bindung von  $[Pt_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**), bzw. die oxidative Addition der B–Br-Bindungen an je eines der Platinzentren. **51** und **52** weisen vergleichbare Bindungsparameter auf (Pt–P: 2.282(5)–2.304(4) Å;  $\angle(\text{P}-\text{CH}_2) \approx 1.84$  Å; Pt–B: 2.002(2) – 2.06(2) Å). Zudem weisen die Platinzentren der beiden Borylenkomplexe **51** und **52** eine quadratisch-planare Geometrie auf (B–Pt–Br 174.7(6) – 179.2(6)°; P–Pt–P 170.9(2) – 174.0(2)°). Lediglich die Pt1–B–Pt2-Winkel unterschieden sich in den beiden Komplexen deutlich (**51**: 111.8(9); **52**: 104.1(9)°) was vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch des Mesitylsubstituenten zurückzuführen ist.



**Abbildung 56:** Molekülstrukturen von **51** (oben) und **52** (unten) im Festkörper. Die Verbindungen sind aus jeweils zwei Perspektiven gezeigt. Die anisotropen Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide und ein Lösungsmittelmolekül (**52**:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **51**: Pt1...Pt2 3.3312(9), Pt1–B 2.02(2), Pt1–Br1 2.604(2), Pt2–B 2.00(2), Pt2–Br2 2.608(2), B–C1 1.54(3), Pt1–P1 2.291(4), Pt1–P3 2.291(4), Pt2–P2 2.284(5), Pt2–P4 2.295(4), C2–P1 1.83(2), C2–P2 1.85(2), C3–P3 1.83(2), C3–P4 1.84(2); Pt1–B–Pt2 111.8(9), B–Pt1–Br1 179.2(6), B–Pt2–Br2 176.4(6), P1–Pt1–P3 170.9(2), P2–Pt2–P4 171.1(2). **52**: Pt1...Pt2 3.2218(5), Pt1–B 2.06(2), Pt1–Br1 2.632(2), Pt2–B 2.03(2), Pt2–Br2 2.631(2), B–C1 1.61(3), Pt1–P1 2.284(4), Pt1–P3 2.304(4), Pt2–P2 2.300(4), Pt2–P4 2.282(5), C2–P1 1.81(5), C2–P2 1.85(1), C3–P3 1.82(2), C3–P4 1.85(2); Pt1–B–Pt2 104.1(9), B–Pt1–Br1 177.9(6), B–Pt2–Br2 174.7(6), P1–Pt1–P3 173.8(2), P2–Pt2–P4 174.0(2).

Aufgrund der geringen Ausbeuten und der schlechten Löslichkeiten von **51** und **52** können lediglich  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, wobei auch die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren nicht frei von Nebenprodukten sind. In allen Fällen wird ein Hauptsignal beobachtet (**Tabelle 8**), wobei das Signal-Rausch-Verhältnis eher schlecht ist, weshalb die  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungskonstanten nicht zweifelsfrei bestimmt werden können.

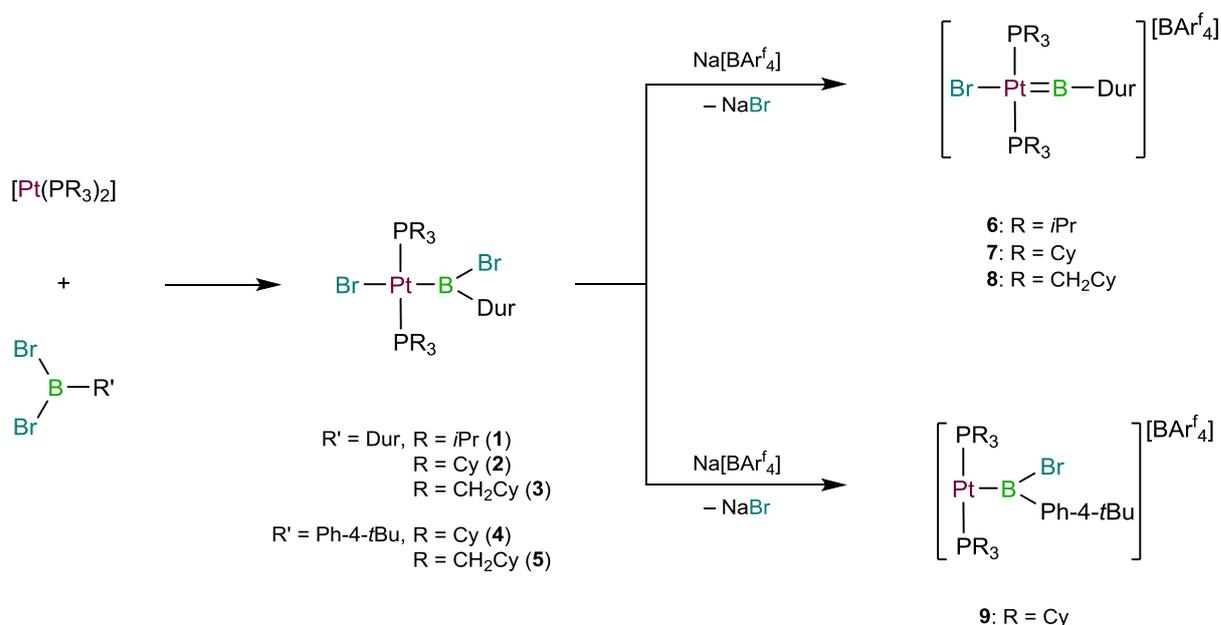
**Tabelle 8:** Übersicht der chemischen Verschiebungen der Verbindungen **51** - **54** in [ppm].

Verbindung	$\delta$	Lösungsmittel
$[\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BPh})]$ ( <b>51</b> )	6.54	DMSO
$[\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BMes})]$ ( <b>52</b> )	2.84	Benzol
$[\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BDur})]$ ( <b>53</b> )	3.64	Benzol
$[\{(\text{Br})\text{Pt}\}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_2(\mu\text{-BFc})]$ ( <b>54</b> )	3.48	Benzol



### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Dihydroborane ( $H_2BR$ ) sowie Dihalogenborane ( $X_2BR$ ) mit Übergangsmetall-Lewis-Basen umgesetzt und die Reaktivität der auf diese Weise erhaltenen Übergangsmetall-Bor-Komplexe eingehend untersucht. So wurde eine Serie neuer Borylkomplexe des Typs  $trans-[Pt\{B(Br)R'\}Br(PR_3)_2]$  dargestellt und mit Salzen schwachkoordinierender Anionen umgesetzt. Diese Studien sollten die Triebkraft für die Bildung kationischer Borylenkomplexe näher beleuchten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass eine Substitution in *ortho*-Position des borgebundenen Arylliganden für den notwendigen [1,2]-Halogenshift vom Bor- zum Platinzentrum und somit zur Realisierung einer Pt=B-Mehrfachbindung unabdingbar ist. Demnach reagieren Komplexe mit *para*-substituierten Arylliganden bei Halogenidabstraktion aus Borylkomplexen zu T-förmigen, kationischen Borylplatinkomplexen, während die *Duryl*-substituierten Analoga unter [1,2]-Halogenwanderung in kationische Borylenplatinkomplexe überführt werden. Neben dem Substitutionsmuster des borgebundenen Arylliganden wurde auch der Einfluss des Phosphanliganden untersucht.

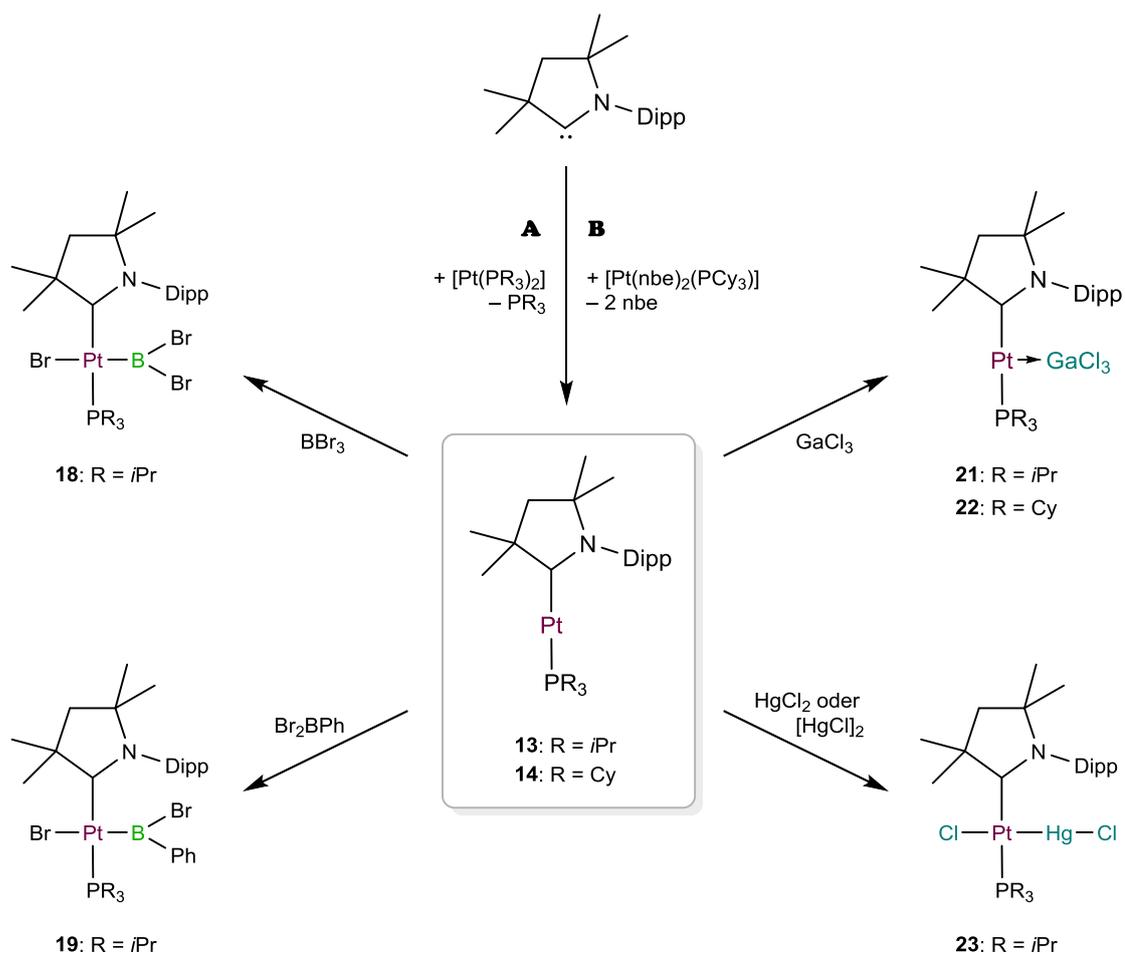


**Schema 33:** Darstellung der Borylkomplexe **1 - 5** sowie der kationischen Boryl- und Borylenkomplexe **6 - 9**.

Die Molekülstrukturen der Borylkomplexe **2** und **4** im Festkörper zeigen grundlegende Unterschiede im strukturellen Aufbau. Der Durylsubstituent ist in **2** im Vergleich zur (Ph-4-*t*Bu)-Einheit in **4** deutlich aus der {Br<sub>2</sub>-Pt-B-Br<sub>1</sub>}-Ebene herausgedreht (**2**: Pt-B-C1-C2: 31.4(1); **4**: 4.3(7)°), was vermutlich einen [1,2]-Halogenshift in **2** begünstigt. Die Pt-B-Bindungen der kationischen Borylenkomplexe **6** (1.861(5) Å) und **7** (1.863(5) Å) sind deutlich kürzer als im neutralen Borylkomplex **2** (2.004(4) Å), was ein eindeutiger Beleg für den Mehrfachbindungscharakter der Pt-B-Bindungen in **6** und **7** ist. Demzufolge scheint der sterische Anspruch des borgebundene Arylsubstituenten entscheidend für den Reaktionspfad bei Halogenidabstraktionen und somit für die Bildung kationischer Borylenplatinkomplexe zu sein, während diesen Studien zu Folge der Einfluss der Ligandensphäre am Platinzentrum eher eine untergeordnete Rolle spielt.

Des Weiteren gelang die Synthese der neuartigen heteroleptischen Platinkomplexe [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(*Pi*Pr<sub>3</sub>)] (**13**) und [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)] (**14**) durch Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit dem cyclischen (Alkyl)(Amino)Carben cAAC<sup>Me</sup> (**Schema 34, A**), bzw. durch Umsetzung von [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] (**Schema 34, B**) mit cAAC<sup>Me</sup>. Die Darstellung des literaturbekannten homoleptischen Komplexes [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**11**) konnte durch Reaktion von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] mit cAAC<sup>Me</sup> deutlich vereinfacht werden bei gleichzeitiger Steigerung der Ausbeute (96%, Literatur: 79%). Die ungewöhnlich intensiv orangene Farbe dieser Verbindungsklasse geht laut DFT-Rechnungen auf die elektronische Anregung aus dem HOMO in das LUMO zurück, wobei hauptsächlich die  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Platin- und Carbenkohlenstoffatomen des cAAC<sup>Me</sup>-Liganden beteiligt sind (DFT-Rechnungen von *Dr. Mehmet Ali Celik*). Auch in ihren strukturellen Eigenschaften sind sich **11** - **14** sehr ähnlich, wohingegen deutliche Unterschiede in deren Elektrochemie und Reaktivität beobachtet wurden. So konnte für **11** eine quasi-reversible Oxidationswelle ( $E_{1/2} = -0.30$  V gegen [Cp<sub>2</sub>Fe]/[Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> in THF) bestimmt werden, während die heteroleptischen Komplexe **13** und **14** ( $E_{pa} = -0.09$  V;  $-0.11$  V) sowie deren Vorläufer [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $E_{pa} = 0.00$  V;  $+0.12$  V) irreversible Oxidationswellen zeigen. Demnach kann **13** und **14** im Vergleich zu [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ein größeres Reduktionsvermögen zugeordnet werden.

Reaktivitätsstudien zeigen, dass der homoleptische Komplex **11** inert gegenüber vielen Substraten wie z.B. Boranen, Diboranen(4) und Lewis-Säuren ist. Im Gegensatz dazu haben sich die heteroleptischen Komplexe **13** und **14** als deutlich reaktiver erwiesen, womit diese eine Mittelstellung zwischen **11** und der Spezies  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$  einnimmt.



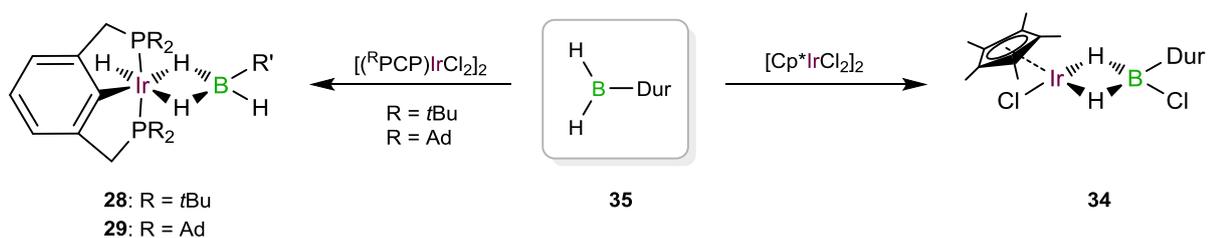
**Schema 34:** Darstellungsmöglichkeiten der heteroleptischen Komplexe **13** und **14** sowie deren Reaktivität gegenüber Boranen und Lewis-Säuren.

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  (**13**) mit  $\text{BBr}_3$  und  $\text{Br}_2\text{BPh}$  lieferte die Borylkomplexe **18** und **19**, welche vollständig charakterisiert wurden. Die Reaktivität von **13** und **14** gegenüber den Lewis-Säuren  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{HgCl}_2$  zeigt ebenfalls Analogien zu der von Bis(phosphan)platin-komplexen. Reaktion mit  $\text{GaCl}_3$  führte hierbei zur Bildung der MOLP-Komplexe  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$  (**21**) und  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$  (**22**), während die oxidative Addition der Hg–Cl-Bindung an das Platinzentrum von **14** im Komplex

$[\text{PtCl}(\text{HgCl})(\text{cAAC}^{\text{Mc}})(\text{P}t\text{Pr}_3)]$  (**23**) resultierte. Die Synthese von **23** gelang auch durch Umsetzung mit Kalomel unter Abscheidung eines Äquivalentes elementaren Quecksilbers.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Übergangsmetall-vermittelten Dehydrokupplung von Dihydroboranen. Vor Beginn dieser Reaktivitätsstudien wurde zunächst eine vereinfachte Syntheseroute für Dihydroborane entwickelt. Durch Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{BDur}$  mit  $\text{HSiEt}_3$  konnte auf diese Weise der Syntheseaufwand deutlich verringert und die Ausbeute an  $\text{H}_2\text{BDur}$  von 74% auf 98% deutlich gesteigert werden.

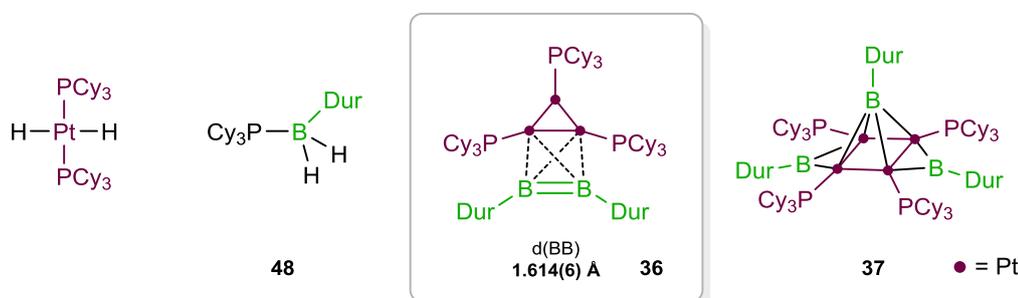
Zur Dehydrokupplung wurden neben Gold-, Rhodium- und Iridiumkomplexen auch Platinkomplexe mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  umgesetzt. Die Untersuchungen mit Gold- und Rhodiumverbindungen erwiesen sich hierbei als erfolglos und die Umsetzung der Iridiumpincerkomplexe  $[(\text{PCP})\text{IrH}_2]$  **26** und **27** ( $^t\text{BuPCP}$ ,  $^{\text{Ad}}\text{PCP}$ ) mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  lieferte die Boratkomplexe **28** und **29** mit  $\kappa^2$ -koordinierten  $\{\text{H}_2\text{BHDur}\}$ -Liganden. Analog konnte bei Umsetzung von **26** mit  $\text{H}_2\text{BThx}$  der Boratkomplex **30** spektroskopisch beobachtet, jedoch nicht isoliert werden. Bei den Komplexen **28** - **30** handelt es sich um die ersten  $\kappa^2$ - $\sigma$ : $\sigma$ -Dihydroboratkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten. Neben den Iridiumpincerkomplexen wurde auch der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  mit  $\text{H}_2\text{BDur}$  umgesetzt. Die Bildung des Boratkomplexes **34** ist mit einem [1,2]-Shift eines Chloratoms von Iridium auf das Borzentrum verbunden.



**Schema 35:** Darstellung der Iridiumboratkomplexe **28**, **29** und **34**.

Die Reaktivität von  $\text{H}_2\text{BDur}$  gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  zeigte eine starke Abhängigkeit hängt von der Stöchiometrie. Bei der 1:1-Umsetzung konnten sowohl die farblosen Verbindungen *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtH}_2]$  und  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) isoliert werden, als auch die beiden dunkelroten Verbindungen  $[(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt}_3(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)]$  (**36**) und  $[\{(\text{PCy}_3)\text{Pt}\}_4(\mu^2\text{-BDur})_2(\mu^4\text{-BDur})]$  (**37**), kristallographisch untersucht werden.

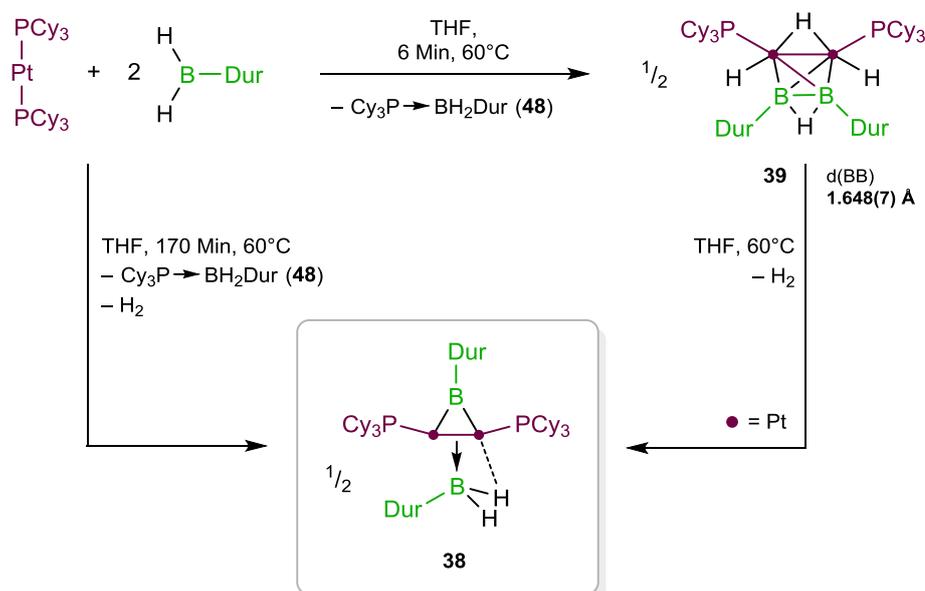
Der B–B-Abstand im  $\pi$ -Diborenkomplex **36** (1.614(6) Å) deutet eindeutig auf die Gegenwart einer B=B-Doppelbindung hin, wobei das Diboren *side-on* gebunden an zwei der drei Platinatome des  $\text{Pt}_3$ -Gerüsts koordiniert ist. Die Zusammensetzung von **36** und **37** konnte auch durch Elementaranalysen bestätigt werden.



**Abbildung 57:** Isolierte und charakterisierte Produkte der 1:1-Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $\text{H}_2\text{BDur}$ .

Die Bildung von **36** und **37** deuten auch darauf hin, dass bei dieser Art der Dehydrokupplung multimetallische Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für die Stabilisierung der borzentrierten Liganden spielen. So konnten bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BDur}$  neben  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) auch zwei weitere zweikernige Platinverbindungen isoliert und vollständig charakterisiert werden. Erhitzen der Reaktionslösung auf  $68^\circ\text{C}$  für 170 Minuten führte hierbei zur Bildung von  $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})(\eta^2:(\mu\text{-B})\text{-HB}(\text{H})\text{Dur})]$  (**38**) mit zwei verbrückenden borzentrierten Liganden, einem Borylen- ( $\text{BDur}$ ) und einem Boranliganden ( $\text{BH}_2\text{Dur}$ ), welche im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei  $\delta = 101.3$  und  $\delta = 32.8$  ppm detektiert wurden. Die Röntgenstrukturanalyse von **38** lässt einen signifikanten  $\sigma$ -BH-Hinbindungsanteil des Boranliganden zu einem der Platinzentren vermuten, was einen anteiligen  $\text{Pt}_2\rightarrow\text{B}$ -Bindungscharakter andeutet. Dieser Befund konnte auch durch DFT-Rechnungen von *Dr. William Ewing* bestätigt werden.

Die Studien haben auch gezeigt, dass die Bildung von **38** über eine Zwischenstufe verläuft, den hypercloso-Cluster  $[\{(C_3P)HPt\}_2(\mu-H)\{\mu:\eta^2-B_2Dur_2(\mu-H)\}]$  (**39**) mit einer tetraedrischen  $\{Pt_2B_2\}$ -Einheit, zwei terminalen Pt–H-Bindungen sowie je einen die Pt–Pt- bzw. B–B-Bindung verbrückenden Hydridliganden. **39** erwies sich als anfällig gegenüber  $H_2$ -Eliminierung und lagert bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen, bzw. bei  $68^\circ C$  innerhalb einer Stunde unter B–B-Bindungsbruch quantitativ in **38** um, welche selbst keinen direkten Bor–Bor-Kontakt mehr aufweist.

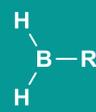
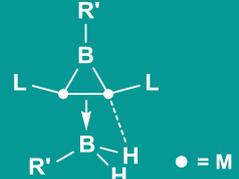


**Schema 36:** Darstellung der zweikernigen Platinkomplexe **38** und **39**.

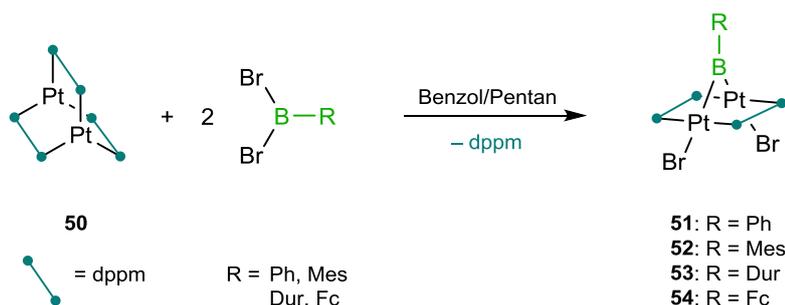
Um einen allgemeinen Überblick über diese Reaktivität zu erhalten, wurden das Substitutionsmuster der Reaktionspartner sowie das Zentralmetall der Lewis-Base variiert. Es hat sich gezeigt, dass Aminoborane  $H_2BNR_2$  nicht reaktiv genug sind, wohingegen Systeme mit  $PiPr_3$ -Liganden oder borgebundene Thx-, Mes- oder Tipp-Substituenten eine vergleichbare Reaktivität zeigen. Besonders erwähnenswert ist die Umsetzung von  $[Pd(PCy_3)_2]$  und  $H_2BDur$ . Hier verläuft die Reaktion außergewöhnlich schnell unter Bildung des (Boran)(borylen)komplexes, weshalb keine Zwischenstufe beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu erwiesen sich alle Umsetzungen von  $cAAC^{Me}$ -Platinkomplexen mit diversen Dihydroboranen  $H_2BR$  als nicht selektiv und es konnten keine analogen Spezies nachgewiesen werden.

Die hier aufgeführte Reaktivität ist aufgrund des vielfachen Bindungsbruchs von Pt–H-, B–H- und B–B-Bindungen und dem unterschiedlichen Grad der Dehydrogenierung bemerkenswert und könnte der Einstieg in eine relativ unerforschte Chemie von niedervalenten Gruppe-10-Metallen mit Dihydroboranen sein. Neben der Charakterisierung der gebildeten Übergangsmetallkomplexe gelang es zudem, die Nebenprodukte  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) und  $i\text{Pr}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  (**49**) vollständig zu charakterisieren und diese auf alternative Weise gezielt darzustellen.

**Tabelle 9:** Übersicht der isolierten bez. NMR-spektroskopisch beobachteten zweikernigen Platinkomplexe.

				
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]/$ $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{nbe})_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	✓ ( <b>39</b> )	✓ ( <b>38</b> )	
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BMes}$	✓ ( <b>40</b> )	-	
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BTipp}$	✓ ( <b>41</b> )	-	
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BThx}$	✓ ( <b>42</b> )	-	
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BNR}_2$	-	-	
$[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	✓ ( <b>43</b> )	✓ ( <b>44</b> )	
$[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BMes}$	✓ ( <b>45</b> )	✓ ( <b>46</b> )	
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	-	-	
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	-	-	
$[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	-	-	
$[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	-	✓ ( <b>47</b> )	

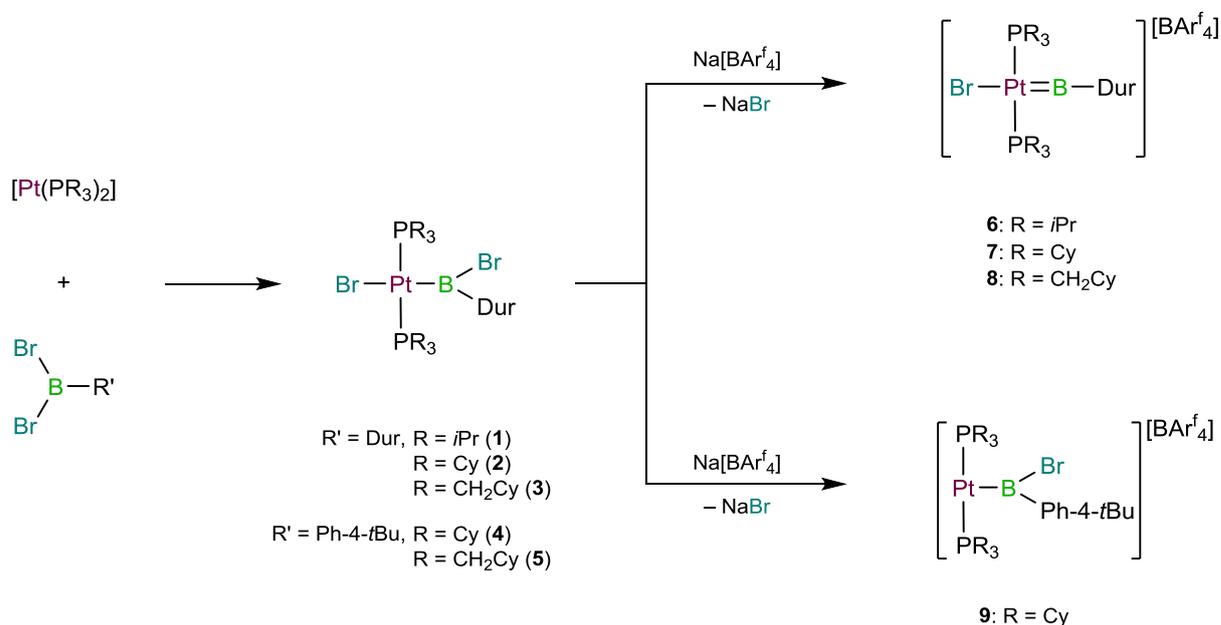
Auf Grundlage der beschriebenen Resultate wurde gegen Ende der experimentellen Arbeiten zudem ein einfacher Zugang zu zweikernigen Platinkomplexen entwickelt. Demnach gelang es, den literaturbekannten zweikernigen Komplex  $[\text{Pt}_2(\mu\text{:}\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**) ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) durch Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  mit  $\text{dppm}$  in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Des Weiteren wurde die Reaktivität von **50** gegenüber verschiedenen Lewis-Säuren untersucht. Ein Großteil dieser Umsetzungen war mit der Bildung von schwer löslichen Feststoffen verbunden, weshalb lediglich bei der Reaktion mit  $\text{Br}_2\text{BPh}$  und  $\text{Br}_2\text{BMes}$  geringe Mengen an definiertem Produkt isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Demnach führte die Umsetzung von **50** mit  $\text{Br}_2\text{BPh}$  oder  $\text{Br}_2\text{BMes}$  zur oxidativen Addition beider B–Br-Bindungen an je eines der Platinzentren und der Bildung der verbrückenden Borylenplatinkomplexe **51** und **52**. NMR-spektroskopische Studien deuteten eine analoge Reaktivität von  $\text{Br}_2\text{BDur}$  und  $\text{Br}_2\text{BFc}$  an, wobei die Komplexe **53** und **54** noch nicht vollständig charakterisiert werden konnten.



**Schema 37:** Umsetzung von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{:}\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**) mit Dibromboranen.

## 4 Summary

The present work is focused on the synthesis and reactivity of dihydroboranes ( $H_2BR$ ) and dihaloboranes ( $X_2BR$ ) towards transition metal Lewis bases. A series of new boryl complexes of the type *trans*- $[Pt\{B(Br)R'\}Br(PR_3)_2]$  was isolated and fully characterized. The influence of the substitution pattern of (i) the aryl substituent at the boron, and (ii) the ligand design of the metal have been studied in detail with regard to building cationic borylene complexes. The experimental results showed that substitution at the *ortho* position is required for the [1,2]-halide shift from platinum to boron and the formation of a multiple bond. While reactions of boryl complexes with a substituent in *para* position and  $Na[BAr^f_4]$  terminate at the T-shaped cationic boryl complex, the *ortho*-substituted complexes react further to cationic borylene complexes. In addition to the substitution pattern at the boron, the influence of the phosphine and the observed reactivity was also studied.



**Scheme 1:** Synthesis of boryl complexes **1 - 5** and formation of the cationic boryl and borylene complexes **6 - 9**.

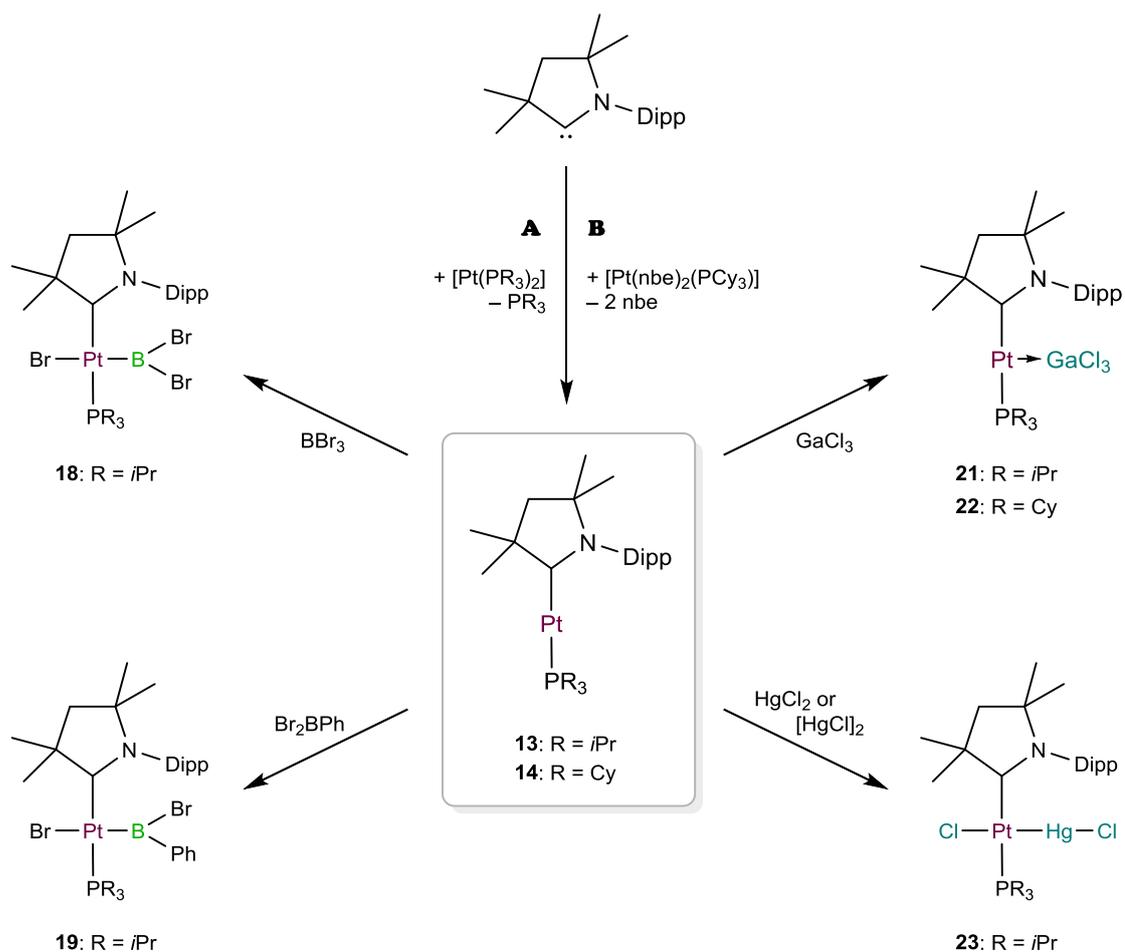
The molecular structures of complexes **2** and **4** in the solid state feature substantial differences. Thus, in contrast to the (Ph-4-*t*Bu)-substituted complex **4**, the duryl substituent of **2** is twisted away from the {Br2–Pt–B–Br1}-plane (Pt–B–C1–C2: **2**: 31.4(1); **4**: 4.3(7)°), which seems to promote the [1,2]-halide shift. The Pt–B bonds of the cationic borylene complexes **6** (1.861(5) Å) and **7** (1.863(5) Å) are considerably shorter than those of the neutral boryl complex **2** (2.004(4) Å). This further highlights the presence of M=B multiple bonding in **6** and **7**. In summary, the steric requirements of the aryl substituent at boron are more important for formation of cationic borylene complexes than the ligand pattern of the metal centers.

Furthermore it was possible to synthesize the new heteroleptic platinum complexes [Pt(CAAC<sup>Me</sup>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)] (**13**) and [Pt(CAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) by reaction of [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with the cyclic (alkyl)(amino)carbene CAAC<sup>Me</sup> (**Scheme 2, A**), or by reaction of [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] with CAAC<sup>Me</sup> (**Scheme 2, B**). In addition, the synthesis of the previously-reported homoleptic species [Pt(CAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**11**) was significantly improved (isolated yield: 96%; literature: 79%). According to DFT-calculations, the intense orange color of these compounds is associated with electronic excitations from a range of HOMOs into the respective LUMO with the main contributions arising from the  $\pi$ -interaction between platinum and the carbene carbon of CAAC<sup>Me</sup> (DFT calculations of *Dr. Mehmet Ali Celik*). Interestingly, the electrochemical behavior of **11** - **14** is quite different. While a quasi-reversible oxidation wave was found for **11** ( $E_{1/2} = -0.30$  V vs. [Cp<sub>2</sub>Fe]/[Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> in THF), the cyclic voltammograms of homoleptic complexes **13** and **14** ( $E_{pa} = -0.09$  V;  $-0.11$  V), as well as [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $E_{pa} = 0.00$  V;  $+0.12$  V) show irreversible oxidation waves. Accordingly, these results suggest that **13** and **14** feature a larger reduction potential than [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Pt(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Reactivity studies showed that the homoleptic complex **11** is inert towards boranes, diboranes(4) and some Lewis acids. By contrast, the heteroleptic species **13** and **14** are much more reactive, and are found in between the reactivity of **11** and complexes of the type [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

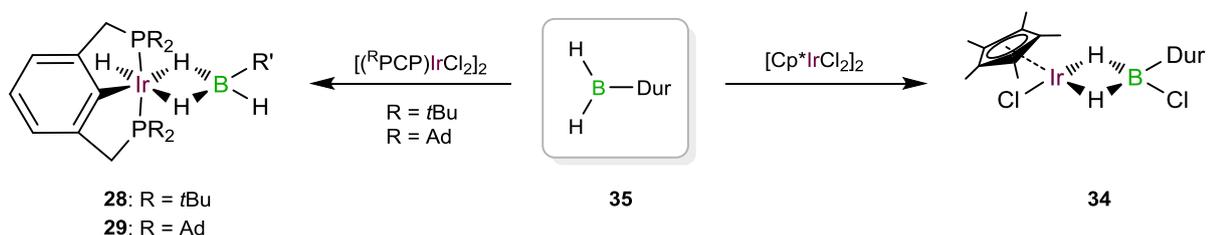
Thus, reaction of [Pt(CAAC<sup>Me</sup>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)] with BBr<sub>3</sub> or Br<sub>2</sub>BDur afforded the boryl complexes **18** and **19**. The reactivity of **13** towards GaCl<sub>3</sub> and HgCl<sub>2</sub> is also similar to that observed for the bis(phosphine)platinum complexes, resulting either in the formation of MOLP complexes

$[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Pt}\rightarrow\text{GaCl}_3]$  (**21**) and  $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)\text{Pt}\rightarrow\text{GaCl}_3]$  (**22**) to the Hg-complex  $[\text{PtCl}(\text{HgCl})(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**23**) via oxidative addition of the Hg–Cl bond to the platinum center. Alternatively, **23** could also be prepared by reaction of **13** with calomel, which is accompanied by the precipitation of one equivalent of elemental mercury.



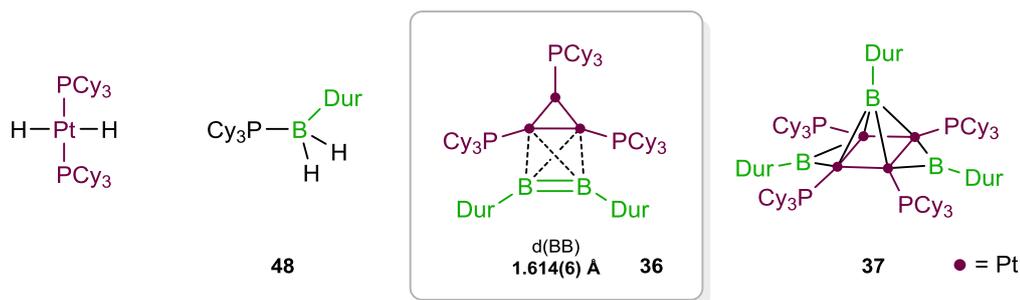
**Scheme 2:** Synthesis of the heteroleptic complexes **13** and **14** and their reactivity towards boranes and other Lewis acids.

Another focus of this work was the dehydrocoupling of dihydroboranes ( $\text{H}_2\text{BDur}$ ) mediated by late transition metals. Prior to these reactivity studies, an improved protocol for a less time-consuming synthetic route of dihydroboranes was developed. To this end, reaction of  $\text{Cl}_2\text{BDur}$  with an excess  $\text{HSiEt}_3$  was shown to proceed quantitatively, affording  $\text{H}_2\text{BDur}$  in 98% yield (lit: 74%). Unfortunately, dehydrocoupling experiments of  $\text{H}_2\text{BDur}$  with gold, rhodium and iridium complexes were unsuccessful. However, it was possible to isolate two dihydroborate complexes (**28**, **29**) by reaction of iridium pincer complexes  $[(\text{PCP})\text{IrH}_2]$  **26** and **27** ( ${}^t\text{BuPCP}$ ,  ${}^{\text{Ad}}\text{PCP}$ ) with  $\text{H}_2\text{BDur}$ . Here, the  $\{\text{H}_2\text{BHDur}\}$  moiety binds as a bidentate unit to the metal center. Similarly, the reaction of **26** with  $\text{H}_2\text{BThx}$  yielded an analogous species, which was detected by NMR spectroscopy, but could not be isolated. Complexes **28** and **29** have to be considered the first  $\kappa^2$ - $\sigma$ : $\sigma$ -dihydroborate complexes with sterically demanding aryl substituents. In addition, the iridium complex  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  was treated with  $\text{H}_2\text{BDur}$  and a crystal of the dihydroborate complex **34** was obtained. In this case, formation of **34** was accompanied by a [1,2]-shift of one chloride atom from iridium to the boron center.



**Scheme 3:** Synthesis of dihydroborate complexes **28**, **29** and **34**.

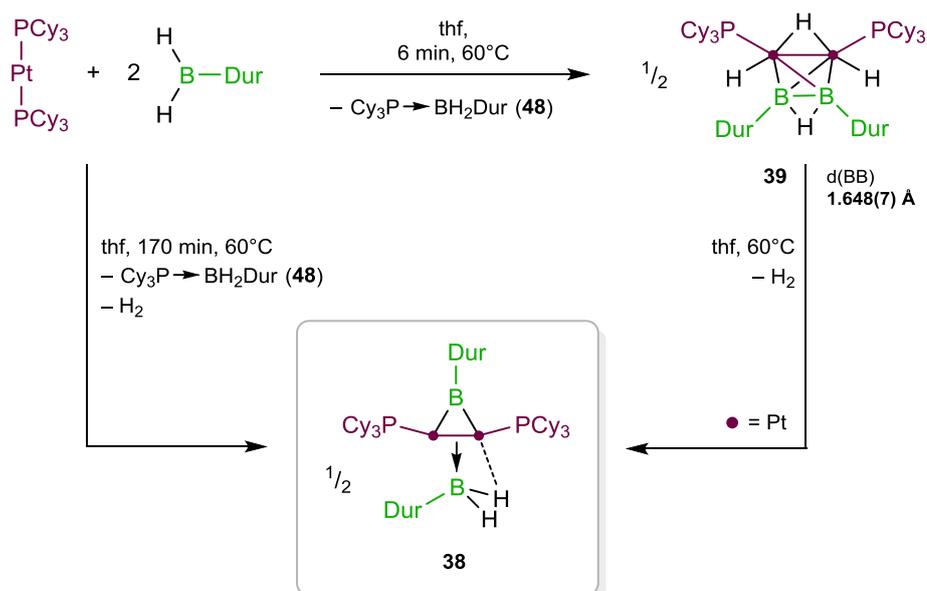
The observed reactivity pattern of  $\text{H}_2\text{BDur}$  and  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  strongly depended on the stoichiometry of the reactions. Thus, the 1:1 reaction yielded the colorless species *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtH}_2]$  and  $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**), as well as the two intense red complexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt}_3(\eta^2\text{-B}_2\text{Dur}_2)]$  (**36**) and  $[\{(\text{PCy}_3)\text{Pt}\}_4(\mu^2\text{-BDur})_2(\mu^4\text{-BDur})]$  (**37**) by fractional crystallization, which could be identified by single-crystal X-ray diffraction.



**Figure 1:** Products isolated from the 1:1 reaction of H<sub>2</sub>BDur and [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

The B–B bond distance found in  $\pi$ -diborene complex **36** (1.614(6) Å) is in the range of a B=B multiple bond, while the diborene moiety is bound *side-on* to two of the three platinum atoms of the Pt<sub>3</sub> core. The proposed constitution of **36** and **37** was also verified by elemental analysis.

The formation of complexes **36** and **37** also suggests that the presence of multimetallic cores is required to stabilize the boron centered ligands. This is echoed in the results from the reaction of [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with two equivalents of H<sub>2</sub>BDur. In addition to Cy<sub>3</sub>P→BH<sub>2</sub>Dur (**48**), also the formation of two dinuclear platinum complexes was obtained. Here, heating to 68°C for 170 min enabled the isolation of [{(Cy<sub>3</sub>P)Pt}<sub>2</sub>( $\mu$ -BDur)( $\eta^2$ :( $\mu$ -B)-HB(H)Dur)] (**38**) with two bridging boron-centered moieties, a borylene (BDur) and a borane ligand (BH<sub>2</sub>Dur), which feature chemical shifts at  $\delta = 101.3$  and  $\delta = 32.8$  ppm in the <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of **38**. In agreement with the results of a single-crystal X-ray diffraction study, DFT calculations from *Dr. William Ewing* confirmed the presence of metal-boron interactions of the Pt<sub>2</sub>→B type.



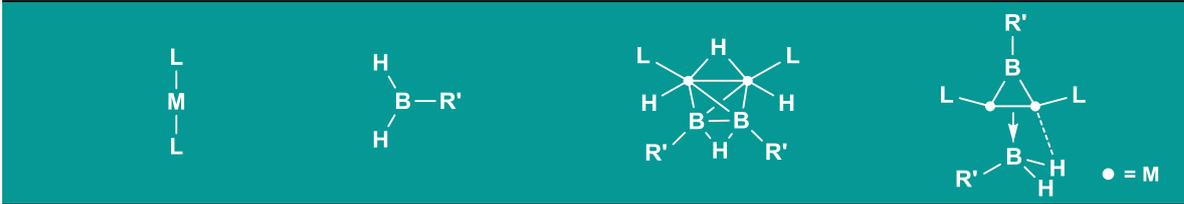
**Scheme 4:** Synthesis of dinuclear platinum complexes **38** and **39**.

The reactivity studies also showed that the formation of **38** proceeds via an intermediate, the hypercloso cluster **39** featuring a tetrahedral  $\{\text{Pt}_2\text{B}_2\}$  moiety, two terminal Pt–H bonds and two hydrogen atoms bridging the Pt–Pt and B–B bonds. **39** slowly loses  $\text{H}_2$  and is smoothly converted to **38** at room temperature within days and at  $68^\circ\text{C}$  within one hour accompanied by the cleavage of the B–B bond.

To evaluate the generality of this reactivity, both the substituent pattern of the reactants and the metal center of the Lewis base were varied. Thus, aminoboranes  $\text{H}_2\text{BNR}_2$  proved to be unreactive with respect to dehydrocoupling, while systems involving  $\text{PiPr}_3$  ligands and Thx-Mes- or Tipp-groups at boron show similar reactivity to **38** and **39**. Particularly noteworthy is the reaction of  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  and  $\text{H}_2\text{BDur}$ , which proceeded extremely fast to afford a product analogous to **38**. Here, no intermediate could be detected by NMR spectroscopy. By contrast, experiments involving  $\text{CAAC}^{\text{Me}}$ -substituted platinum complexes with diverse dihydroboranes showed only low selectivities and no well-defined products could be isolated.

The reactivity described above is remarkable considering the multiple bond cleavage processes (Pt–H, B–H and B–B bonds) involved in the transformations. Consequently, these results might open up a new and rich synthetic chemistry of low-valent group 10 metals and dihydroboranes. In addition to the metal-containing complexes it was also possible to isolate and fully characterize the phosphine→borane adducts  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) and  $i\text{Pr}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**49**) and to develop independent syntheses of these compounds.

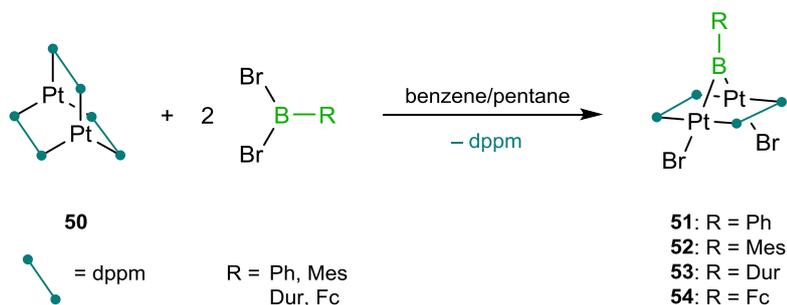
**Table 1:** Dinuclear platinum complexes either isolated or observed by NMR spectroscopy.



$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]/$ $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{nbe})_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	✓ ( <b>39</b> )	✓ ( <b>38</b> )
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BMes}$	✓ ( <b>40</b> )	–
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BTipp}$	✓ ( <b>41</b> )	–
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BThx}$	✓ ( <b>42</b> )	–
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BNR}_2$	–	–
$[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	✓ ( <b>43</b> )	✓ ( <b>44</b> )
$[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BMes}$	✓ ( <b>45</b> )	✓ ( <b>46</b> )
$[\text{Pt}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	–	–
$[\text{Pt}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	–	–
$[\text{Pt}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	–	–
$[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$	$\text{H}_2\text{BDur}$	–	✓ ( <b>47</b> )

On the basis of these results, a more convenient synthesis of dinuclear platinum complexes was developed at the end of this research project. Thus, previously reported complex  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**) ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) was prepared by reaction of  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  and  $\text{dppm}$  in fairly good yields. In addition, the reactivity of **50** towards Lewis acids was studied in detail. These reactions were often accompanied by precipitation of poorly-soluble

materials, and only the reaction of **50** with Br<sub>2</sub>BPh and Br<sub>2</sub>BMes afforded small quantities of well-defined products, which could be isolated and characterized in the solid state by single-crystal X-ray diffraction. Here, the reactions of **50** involved the oxidative addition of both B–Br bonds of Br<sub>2</sub>BR to the two platinum centers with formation of the bridged platinum borylene complexes **51** and **52**. NMR studies also confirmed a similar reactivity pattern for the reactions of **50** with Br<sub>2</sub>BDur and Br<sub>2</sub>BFc, albeit complexes **53** and **54** have not yet been fully characterized.



**Scheme 5:** Reactions of  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**) (dppm =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) with dibromoboranes.

## 5 Experimentelle Arbeiten

### 5.1 Allgemeine Verfahren

#### 5.1.1 Arbeitstechniken

Alle Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit in trockener Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 4.8 oder 5.0) mit üblichen Schlenk- und Gloveboxtechniken durchgeführt. Besonders empfindliche Experimente wurden in J-Young-NMR-Rohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (Benzol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Toluol, Fluorbenzol, Diethylether, DMSO, Pentan, Hexan) wurden nach Standardmethoden getrocknet, unter Argon und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel ( $C_6D_6$ , Tol- $d_8$ ,  $CD_2Cl_2$ , THF- $d_8$ ) wurden durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und ebenfalls unter Argon und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) gelagert.

#### 5.1.2 Analytik

Die **NMR-spektroskopischen Untersuchungen** wurden an folgenden Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt:

*Bruker Avance 400 Spektrometer*      $^1H$ : 400.13 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$ : 100.61 MHz,  $^{11}B\{^1H\}$ :  
128.58 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$ : 161.96 MHz

*Bruker Avance 500 Spektrometer*      $^1H$ : 500.13 MHz,  $^{13}C\{^1H\}$ : 125.76 MHz,  $^{11}B\{^1H\}$ :  
160.46 MHz,  $^{31}P\{^1H\}$ : 202.46 MHz,  $^{195}Pt\{^1H\}$   
107.5 MHz),  $^{199}Hg\{^1H\}$ : 89.6 MHz

VT-NMR spektroskopische Untersuchungen wurden entweder an einem Bruker Avance 500 Spektrometer oder Bruker Avance 300 Spektrometer durchgeführt. Die Heteroatom-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben,  $\{^1H\}$ -Breitband-entkoppelt aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) in ppm beziehen sich in Lösungs-NMR-Experimenten auf den jeweiligen externen Standard: SiMe<sub>4</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C); BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B); 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P); Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] in D<sub>2</sub>O (<sup>195</sup>Pt) und Hg(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (<sup>199</sup>Hg). Die Zuordnung wurde durch die 2D-NMR-Experimente <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC und <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC unterstützt.

Die **Elementaranalysen** (C, H, N) wurden an einem Elementar Vario MICRO cube Instrument der Firma Elementar Analysensysteme GmbH oder an einem EuroEA3000 Elementaranalysator der Firma EuroVector durchgeführt.

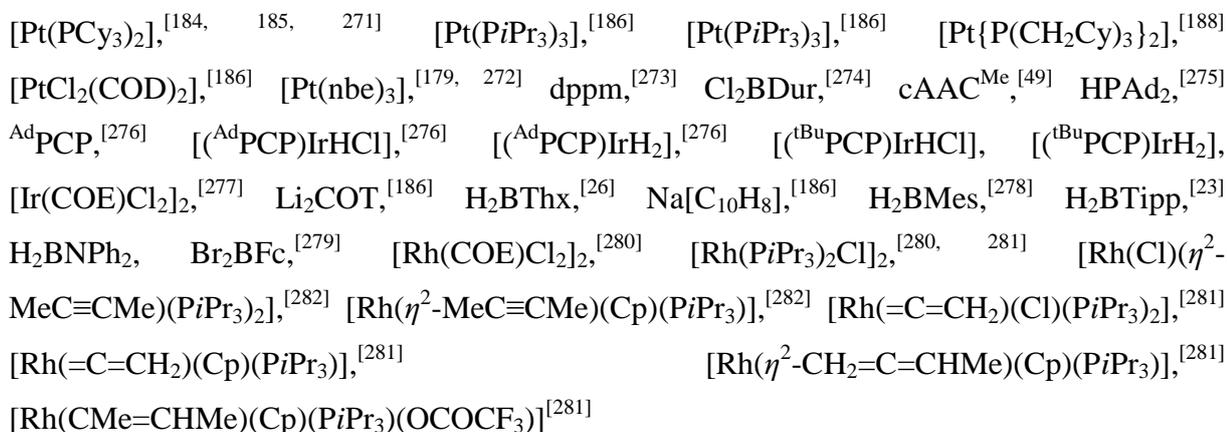
Die **UV/Vis-Spektren** wurden an einem JASCO-V660 UV/Vis-Spektrometer unter Argonatmosphäre aufgenommen.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden an einem EG&G Potentiostat (PAR-model 263A) mit elektrochemischer Zelle unter Argonatmosphäre durchgeführt.

**IR-Spektren** wurden mit einem JASCO FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen.

### 5.1.3 Ausgangsverbindungen

*Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:*



*Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben oder aus dem Bestand des Arbeitskreises verwendet:*

HSiEt<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dibrom-*m*-Xylene, Br<sub>2</sub>BDur,<sup>[139]</sup> Br<sub>2</sub>BMes,<sup>[283]</sup> Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu),<sup>[189]</sup> Br<sub>2</sub>BPh, Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>],<sup>[284]</sup> GaCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, [HgCl]<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, PiPr<sub>3</sub>,<sup>[285]</sup> PCy<sub>3</sub>,<sup>[285]</sup> nbe, [(PCy<sub>3</sub>)AuCl], [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], H<sub>2</sub>BNCy<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>BNiPr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [RhCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].

## 5.2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

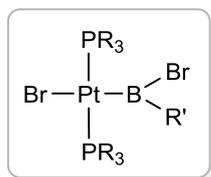
### 5.2.1 H<sub>2</sub>BDur

In einen Schlenk Kolben mit J-Young-Verschluss wurde eine Lösung von Cl<sub>2</sub>BDur (1.5 g, 7.01 mmol) in Hexan (35 mL) mit HSiEt<sub>3</sub> (1.7 g, 14.7 mmol) über einen Zeitraum von 12 h bei 60°C umgesetzt. Die Lösung wird auf ca. 6 mL eingeeengt, der entstandene farblose Feststoff mittels Umkehrfritte filtriert und mit kaltem Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und anschließend 2 h im Hochvakuum getrocknet (**35**, 998 mg, 98%). Da H<sub>2</sub>BDur **35** eine dimere Struktur aufweist und eine sehr geringe Löslichkeit in Benzol besitzt, wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung in THF-*d*<sub>8</sub> (THF→BH<sub>2</sub>Dur) durchgeführt.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24°C):  $\delta$  = 6.71 (s, 1H, CH, Dur), 4.09-2.90 (vbr s, 2H, BH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 2.14 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24°C):  $\delta$  = 144.1 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 139.0 (s, CCH<sub>3</sub>, Dur), 132.0 (s, CCH<sub>3</sub>, Dur), 130.7 (s, CH, Dur), 20.8 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 18.7 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24°C):  $\delta$  = 4.05 (br s, FWHM ~ 280 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>B (146.04 g·mol<sup>-1</sup>): C 82.24, H 10.35; gef.: C 82.65, H 10.35; **IR** (THF, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (BH) 2402(s); **Schmelzpunkt** 217.7°C.

In Analogie zu dieser Synthesevorschrift wurden die Dihydroborane H<sub>2</sub>BMes und H<sub>2</sub>BNPh<sub>2</sub> dargestellt. Die Umsetzungen von Cl<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>BFc, Cl<sub>2</sub>BNiPr<sub>2</sub> mit HSiEt<sub>3</sub> hingegen verliefen nicht erfolgreich.

## 5.2.2 Synthese von Borylplatinkomplexen



### 5.2.2.1 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)

Zu Beginn wurde [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] im Vakuum 1 h auf 60°C erhitzt, was zur Abspaltung von einem Äquivalent PiPr<sub>3</sub> führt. Das erhaltene gelbe Öl ([Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 206 mg, 0.399 mmol) wurde anschließend in Benzol (2 mL) gelöst und mit einer Lösung von Br<sub>2</sub>BDur (121 mg, 0.399 mmol) in Benzol (2 mL) versetzt, was zu einem Entfärben der Reaktionsmischung führt. Nach 1 h wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 50°C im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde aus Hexan bei -35°C umkristallisiert (**1**; 206.3 mg, 63%).

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 6.95 (s, 1H, CH, Dur), 3.16-3.08 (m, 6H, CH, PiPr<sub>3</sub>), 2.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 1.35-1-16 (m, 36H, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>; 6H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 150.6 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 138.7 (s, CCH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 134.5 (br s, CCH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 134.2 (s, CH, Dur), 26.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 28.2 Hz, CH, PiPr<sub>3</sub>), 20.9 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 20.4 (br s, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>), 19.7 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 74 (br s, FWHM ~ 1990 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 28.5 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3050 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>BBR<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (820.39 g·mol<sup>-1</sup>): C 40.99, H 6.88; gef.: C 40.61, H 7.07.

### 5.2.2.2 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**)

Eine Lösung von Br<sub>2</sub>BDur (40.3 mg, 0.132 mmol) in Hexan (5 mL) wurde langsam zu einer hellgelben Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.132 mmol) in Hexan (5 mL) getropft. Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 4 mL und Lagerung bei -65°C konnten hiernach farblose Kristalle von *trans*-[Pt{B(Br)(Dur)}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) isoliert werden (103 mg, 74%).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.13 MHz, THF- $d_8$ , 70°C):  $\delta$  = 6.92 (s, 1H, CH, Dur), 3.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 3.01 (m, 6H, Cy), 2.26-2.12 (m, 12H, Cy), 2.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 1.87-1.57 (m, 30H, Cy), 1.21-1.13 (m, 18H, Cy);  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.76 MHz, THF- $d_8$ , 70°C):  $\delta$  = 150.1 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 139.4 (s, CCH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 134.5 (s, CCH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 134.3 (s, CH, Dur), 36.4 (vt, N =  $|^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}|$  = 26.4 Hz, C<sup>1</sup>, Cy), 31.3 (m, C<sup>3,5</sup>, Cy), 28.0 (m, C<sup>2,6</sup>, Cy), 27.1 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 27.2 (m, C<sup>4</sup>, Cy), 20.8 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur);  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.38 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = 73.7 (br s, FWHM ~ 2550 Hz);  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = 21.4 (s + d,  $^1J_{\text{PPt}}$  = 3036 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>46</sub>H<sub>79</sub>BBr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1059.77 g·mol<sup>-1</sup>): C 52.13, H 7.51; gef.: C 52.70, H 7.72.

### 5.2.2.3 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (3)

[Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (20 mg, 0.0255 mmol) wurde in Hexan (1 mL) gelöst und mit einer Lösung von Br<sub>2</sub>BDur (7.78 mg, 0.0255 mmol) in Hexan (4 mL) versetzt. Bereits nach wenigen Minuten konnte die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei -35°C gelagert und der erhaltene Feststoff (3) mit kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (18.6 mg, 67%).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = ca. 72.0 (br s);  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 2.2 (s + d,  $^1J_{\text{PPt}}$  = 2914 Hz).

### 5.2.2.4 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu)}Br{PCy<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (4)

Eine Lösung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (80 mg, 0.106 mmol) in Hexan (2 mL) wurde bei -78°C mit einer Lösung von Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu) (32.2 mg, 0.106 mmol) in Hexan (2 mL) umgesetzt. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 2 mL eingengt und die konzentrierte Lösung für 24 Stunden bei -30°C gelagert. Der farblose Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (66.2 mg, 59%).

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.13 MHz, THF- $d_8$ , 70°C):  $\delta$  = 8.80 (br s, 2H, CH<sup>ortho</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 7.32 (d, 2H, CH<sup>meta</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 2.80 (m, 6H, CH, Cy), 2.42-2.31 (m, 6H, Cy), 1.95-1.88 (m, 6H, Cy), 1.81-1.51 (m, 30H, Cy), 1.37-0.97 (m, 18H, Cy), 1.21 (s, 9H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu);  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.76 MHz, THF- $d_8$ , 70°C):  $\delta$  = 155.8 (s, C<sup>q</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 129.3 (s, C<sub>q</sub>, C(*t*Bu), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 128.4 (s, C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, *t*Bu), 125.5 (s, CH<sup>ortho</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 124.5 (s, CH<sup>meta</sup>,

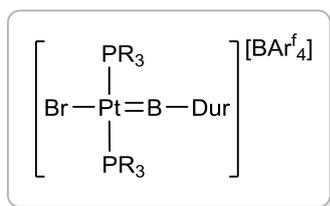
$C_6H_4-4-tBu$ , 36.4 (vt,  $N = |^1J_{CP} + ^3J_{CP}| = 27.4$  Hz,  $C^1$ , Cy), 31.5 (m,  $C^{3,5}$ , Cy), 31.3 (s,  $CH_3$ ,  $C_6H_4-4-tBu$ ), 30.7 (m,  $C^{3,5}$ , Cy), 28.1 (vt,  $N = |^2J_{CP} + ^4J_{CP}| = 11.5$  Hz,  $C^{2,6}$ , Cy), 28.0 (vt,  $N = |^2J_{CP} + ^4J_{CP}| = 10.6$  Hz,  $C^{2,6}$ , Cy), 27.1 (m,  $C^4$ , Cy);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta = 74.0$  (br s, FWHM  $\sim 1600$  Hz);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.46 MHz, THF- $d_8$ , 70°C):  $\delta = 22.3$  (s + d,  $^1J_{P-Pt} = 2842$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{46}H_{79}BBr_2P_2Pt$  ( $1059.77$  g·mol $^{-1}$ ): C 52.13, H 7.51; gef.: C 52.27, H 7.69.

### 5.2.2.5 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu)}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (5)

[Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (20 mg, 0.0255 mmol) wurde in Hexan (1 mL) gelöst und mit einer Lösung von Br<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu) (7.76 mg, 0.0255 mmol) in Hexan (4 mL) versetzt, was mit der Entstehung eines Feststoffs verbunden war, der nach 15 Min. jedoch wieder in Lösung ging. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei -35°C gelagert, der erhaltene Feststoff mit kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (**5**, 17.8 mg, 61%).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta =$  ca. 78 (br s);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta = 3.6$  (s + d,  $^1J_{P-t} = 2795$  Hz).

## 5.2.3 Darstellung von kationischen Borylkomplexen



### 5.2.3.1 *trans*-[Pt(BDur)Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (6)

*trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (30 mg, 0.0366 mmol) und Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (32.4 mg, 0.0366 mmol) werden in jeweils Dichlormethan (2 mL) gelöst und zusammengegeben. Die Umsetzung war hierbei mit der Bildung eines farblosen Feststoffes verbunden. Nach

Filtration wurde die Reaktionsmischung wird filtriert und über Nacht bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert, wodurch **6** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde (40.5 mg, 69%).

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.72$  (m, 8H,  $\text{BAr}_4^f$ ), 7.56 (br s, 4H,  $\text{BAr}_4^f$ ), 7.41 (br s, 1H, CH, Dur), 3.05 (m, 6H, CH, *i*Pr), 2.69 (s, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{meta}}$ , Dur), 1.36 (q, 36H,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 162.1$  (q,  $^1J_{\text{CB}} = 49.8$  Hz, CH,  $\text{BAr}_4^f$ ), 142.4 (s,  $\text{CCH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 142.2 (s, CH, Dur), 137.3 (s,  $\text{CCH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 135.2 (s,  $\text{C}^{\text{ortho}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 129.2 (qq,  $^2J_{\text{CF}} = 30.9$  Hz,  $\text{C}^{\text{meta}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 117.8 (sept,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{\text{para}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 27.8 (br s,  $\text{C}^{\text{ipso}}$ , *i*Pr), 21.9 (s,  $\text{CH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 20.2 (s,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 18.6 (s,  $\text{CH}_3^{\text{meta}}$ , Dur);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 99.6$  (br s, FWHM  $\sim 2400$  Hz),  $-7.6$  (s,  $\text{BAr}_4^f$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 55.8$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2102$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{BrF}_{24}\text{P}_2\text{Pt}$  ( $1603.70$  g $\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 44.98, H 4.27; gef.: C 45.35, H 4.26.

### 5.2.3.2 *trans*-[Pt(BDur)Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sub>4</sub><sup>f</sup>] (**7**)

*trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (20 mg, 18.9  $\mu\text{mol}$ ) und Na[BAr<sub>4</sub><sup>f</sup>] (16.7 mg, 18.9  $\mu\text{mol}$ ) werden in Dichlormethan (0.3 mL) gelöst und zusammengegeben. Der entstandene farblose Rückstand wurde durch Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert. **7** konnte in Form farbloser Kristalle erhalten werden. (25.7 mg, 74%).

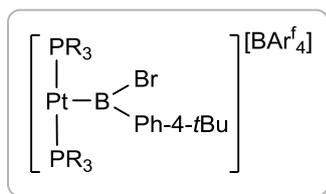
$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.99$  (m, 8H,  $\text{BAr}_4^f$ ), 7.75 (br s, 4H,  $\text{BAr}_4^f$ ), 7.49 (br s, 1H, CH, Dur), 2.88 (m, 6H, CH, Cy), 2.79 (s, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 2.31 (s, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{meta}}$ , Dur), 2.21-2.01 (m, 12H, Cy), 1.95-1.71 (m, 30H, Cy), 1.26-1.09 (m, 18H, Cy);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 162.4$  (q,  $^1J_{\text{CB}} = 49.9$  Hz, CH,  $\text{BAr}_4^f$ ), 142.4 (s,  $\text{CCH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 141.9 (s, CH, Dur), 137.3 (s,  $\text{CCH}_3^{\text{meta}}$ , Dur), 135.4 (br s,  $\text{C}^{\text{ortho}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 129.5 (qq,  $^2J_{\text{CF}} = 31.5$  Hz,  $\text{C}^{\text{meta}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 125.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 118.0 (sept,  $^3J_{\text{CF}} = 4.0$  Hz,  $\text{CH}^{\text{para}}$ ,  $\text{BAr}_4^f$ ), 37.6 (vt,  $\text{N} = |^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 13.3$  Hz,  $\text{C}^1$ , Cy), 30.7 (s,  $\text{C}^{3,5}$ , Cy), 27.5 (vt,  $\text{N} = |^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 5.7$  Hz,  $\text{C}^{2,6}$ , Cy), 26.2 (s,  $\text{C}^4$ , Cy), 21.5 (s,  $\text{CH}_3^{\text{ortho}}$ , Dur), 18.6 (s,  $\text{CH}_3^{\text{meta}}$ , Dur);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 101$  (br s, FWHM  $\sim 2100$  Hz),  $-7.3$  (s,  $\text{BAr}_4^f$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 44.8$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2075$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{91}\text{B}_2\text{BrF}_{24}\text{P}_2\text{Pt}$  ( $1843.08$  g $\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 50.83, H 4.98; gef.: C 50.30, H 4.93.

### 5.2.3.3 *trans*-[Pt{B(Br)Dur}{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**8**)

*trans*-[Pt{B(Br)Dur}Br{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] (20 mg, 0.0184 mmol) und Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (16.3 mg, 0.0184 mmol) werden jeweils in Dichlormethan (0.3 mL) gelöst und zusammengegeben. Aus der schwach gelben Lösung fällt nach wenigen Minuten ein farbloser Feststoff aus. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat über Nacht bei -35°C gelagert. Es gelang jedoch nicht Verbindung **8** zu isolieren.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 102 (br s), -7.5 (s, BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 15.0 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2018 Hz).

## 5.2.4 Darstellung von kationischen Borylenplatinkomplexen

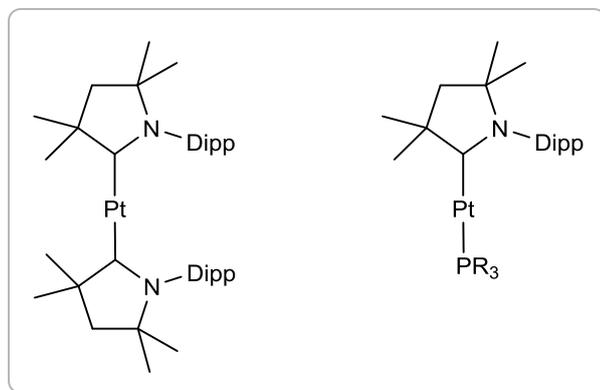


### 5.2.4.1 *trans*-[Pt{B(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu)}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**9**)

Lösungen von *trans*-[Pt{B(Br)(Ph-4-*t*Bu)}Br(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50 mg, 0.0427 mmol) und Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (41.8 mg, 0.0427 mmol) in Dichlormethan (1 mL) wurden bei Raumtemperatur zusammen gegeben. Die Umsetzung war von der Bildung eines farblosen Feststoffes begleitet. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR Parameter deuten die Bildung von **9** an, wobei aufgrund schneller Rehalogenierung und Bildung des Eduktes nicht isoliert werden konnte.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 24.3 (br s), -7.4 (s, BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 41.8 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2833 Hz).

## 5.2.5 Darstellung von homo- und heteroleptischen (cAAC)Platinkomplexen



### 5.2.5.1 [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**11**)

Die Zugabe einer Lösung von cAAC<sup>Me</sup> (179.4 mg, 0.629 mmol) in Pentan (2 mL) zu einer Lösung von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] (150 mg, 0.314 mmol) in Pentan (2 mL) lieferte eine intensiv orangefarbene Reaktionslösung. Nach 30 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**11**) als orangefarbener Feststoff isoliert (231 mg, 96%).

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 7.19 (m, 1H, CH, Dipp), 7.05 (m, 2H, CH, Dipp), 2.97 (nicht aufgelöstes sept, 2H, CH, *i*Pr), 1.73 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 1.72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, cAAC), 1.42 (v br s, 6H, CH<sub>3</sub>, cAAC), 1.25 (d, 6H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 6.84 Hz, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 0.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, cAAC); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 145.7 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 137.1 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 128.0 (s, CH, Dipp), 123.9 (s, CH, Dipp), 76.1 (s, C<sup>q</sup>, cAAC), 57.8 (s, C<sup>q</sup>, cAAC), 51.7 (s, CH<sub>2</sub>, cAAC), 30.7 (s, CH<sub>3</sub>, cAAC), 29.2 (s, CH, *i*Pr), 28.3 (s, CH<sub>3</sub>, cAAC), 28.2 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 22.9 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>Pt (766.03 g·mol<sup>-1</sup>): C 62.72, H 8.16, N 3.66; gef.: C 62.95, H 8.31, N 3.34.

### 5.2.5.2 [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (**13**)

Die Umsetzung einer Lösung von cAAC<sup>Me</sup> (65.1 mg, 0.228 mmol) in Pentan (2 mL) mit einer Lösung von frisch hergestelltem [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (117.5 mg, 0.228 mmol) in Pentan (2 mL) wurde eine intensiv orangefarbene Lösung erhalten. Nach 30 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der resultierende Feststoff wurde in Pentan aufgenommen

und über Nacht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert.  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PiPr}_3)]$  (**13**) konnte als orangefarbener Feststoff isoliert werden (128.8 mg, 88% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.26$  (m, 1H, CH, Dipp), 7.15 (m, 2H, CH, Dipp), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.76$  Hz, 2H, CH, *iPr*), 1.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.68$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ , *iPr*), 1.83 (m, 3H, CH,  $\text{PiPr}_3$ ), 1.74 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , cAAC), 1.69 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , cAAC), 1.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ , *iPr*), 1.18 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ ), 1.05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , cAAC);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 146.1$  (s,  $\text{C}^{\text{q}}$ , Dipp), 137.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.33$  Hz,  $\text{C}^{\text{q}}$ , Dipp), 128.0 (s, CH, Dipp), 124.0 (s, CH, Dipp), 76.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.42$  Hz,  $\text{C}^{\text{q}}$ , cAAC), 56.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.52$  Hz,  $\text{C}^{\text{q}}$ , cAAC), 51.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.69$  Hz,  $\text{CH}_2$ , cAAC), 30.5 (s,  $\text{CH}_3$ , cAAC), 29.4 (s, CH, *iPr*), 28.6 (s,  $\text{CH}_3$ , cAAC), 28.5 (s,  $\text{CH}_3$ , *iPr*), 25.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 21.6$  Hz, CH,  $\text{PiPr}_3$ ), 22.9 (s,  $\text{CH}_3$ , *iPr*), 21.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.73$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 69.4$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3148$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{NPt}$  ( $641.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 54.27, H 8.32, N 2.18; gef.: C 54.34, H 8.01, N 2.03.

### 5.2.5.3 $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$ (**14**)

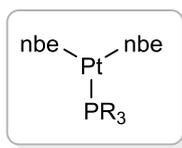
**Darstellung aus  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ :** Zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (80.0 mg, 0.106 mmol) in Benzol (4 mL) wurde eine Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (30.2 mg, 0.106 mmol) in Benzol (2 mL) langsam zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Durch fraktionierende Kristallisation, um entstandenes  $\text{PCy}_3$  zu separieren, konnte  $[(\text{PCy}_3)\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})]$  als orangefarbener Feststoff isoliert werden (Ausbeute: 54.5 mg, 68%).

**Darstellung aus  $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PCy}_3)]$  (**15**):** Die tropfenweise Zugabe einer Lösung von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (31.4 mg, 0.0473 mmol) in Pentan (2 mL) über einen Zeitraum von 10 Minuten zu eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{nbe})_2]$  (12.2 mg, 0.0426 mmol) in Pentan (2 mL) war mit der Entstehung einer intensiv orangefarbenen Lösung verbunden. Nach 30 min Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Neben  $[\text{Pt}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)]$  (**14**) wurde jedoch auch der Bis( $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ )-Komplex (**11**) gebildet, welcher durch mehrmaliges umkristallisieren abgetrennt werden konnte (**14**, 25.9 mg, 72%).

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.24$  (m, 1H, CH, Dipp), 7.14 (m, 2H, CH, Dipp), 3.13 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.80$  Hz, CH, *iPr*), 2.10-2.02 (m, 6H, Cy), 1.96 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.68$  Hz,  $\text{CH}_3$ , *iPr*), 1.84-1.77 (m, 6H, Cy), 1.76-1.48 (m, 12H, Cy), 1.75 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , cAAC), 1.70

(s, 6H, CH<sub>3</sub>, cAAC), 1.30 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.68 Hz, CH<sub>3</sub>, iPr), 1.26-1.16 (m, 9H, Cy), 1.06 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, cAAC); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 146.1 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 137.6 (d, C<sup>q</sup>, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.34 Hz, Dipp), 127.9 (s, CH, Dipp), 124.0 (s, CH, Dipp), 76.3 (d, C<sup>q</sup>, J<sub>CP</sub> = 6.42 Hz, cAAC), 55.9 (d, C<sup>q</sup>, J<sub>CP</sub> = 4.54 Hz, cAAC), 51.5 (d, CH<sub>2</sub>, J<sub>CP</sub> = 2.65 Hz, cAAC), 35.8 (d, C<sup>1</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.3 Hz, Cy), 31.6 (d, C<sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.92 Hz, Cy), 30.5 (s, CH<sub>3</sub>, cAAC), 29.4 (s, CH, iPr), 28.6 (s, CH<sub>3</sub>, cAAC), 28.3 (s, CH<sub>3</sub>, iPr), 28.1 (d, C<sup>2,6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, Cy), 27.2 (d, C<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.01 Hz, Cy), 23.1 (s, CH<sub>3</sub>, iPr); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 57.7 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3110 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>NPPt (760.99 g·mol<sup>-1</sup>): C 59.98, H 8.48, N 1.84; gef.: C 60.16, H 8.47, N 1.53.

## 5.2.6 Darstellung von Bis(norbornen)(phosphan)platinkomplexen



### 5.2.6.1 [Pt(nbe)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)] (15)

Zu einer Lösung von PCy<sub>3</sub> (52.9 mg, 189 μmol) in Hexan (4 mL) wurde eine Lösung von [Pt(nbe)<sub>3</sub>] (100 mg, 210 μmol) in Hexan (8 mL) zugetropft und 18 Stunden auf 60°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand dreimal mit Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (**15**, 97 mg, 78%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 70°C): δ = 2.93 (br s, 3H, C<sup>1</sup>, Cy), 2.70 (br s, 4H, nbe), 2.39-2.26 (m, 3H, nbe), 1.99-1.90 (m, 6H, Cy), 1.80-1.35 (m, 24H, Cy), 1.33-1.12 (m, 9H, nbe), 0.86-0.79 (m, 2H, nbe), 0.33-0.27 (m, 2H, nbe); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 70°C): δ = 59.1 (vbr s, nbe), 44.1 (m, C<sup>1</sup>, Cy), 40.3 (t, J<sub>CPt</sub> = 50.8, nbe), 38.5 (dt, J<sub>CPt</sub> = 32.7 Hz, J<sub>CP</sub> = 19.2 Hz, nbe), 30.6 (t, J<sub>CPt</sub> = 18.9 Hz, nbe; s, C<sup>3,5</sup>, Cy), 28.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, C<sup>2,6</sup>, Cy), 27.2 (s, C<sup>4</sup>, Cy); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 70°C): δ = 29.2 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3225 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 29.0 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3241 Hz), 27.2 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3165 Hz); Es werden zwei Signale bei Raumtemperatur detektiert, vermutlich durch zwei verschiedene Konformere des Olefinliganden. Bei höheren Temperaturen

koaleszieren die Signale.  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -5337$  (d,  $^1J_{\text{PtP}} = 3225$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{PPt}$  ( $663.82$  g·mol $^{-1}$ ): C 57.90, H 8.05; gef.: C 57.83, H 8.02.

### 5.2.6.2 $[\text{Pt}(\text{nbe})_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}]$ (**16**)

Zu einer Lösung von  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  (60.8mg, 0.189 mmol) in Hexan (4 mL) wurde eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  (100 mg, 0.210mmol) in Hexan (8 mL) zugetropft und 18 Stunden auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand dreimal mit Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Nebenprodukt  $[\text{Pt}(\text{nbe})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (11.7, s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3342$  Hz) wurde durch fraktionierende Kristallisation bei  $-35^\circ\text{C}$  abgetrennt und **16** als rotbrauner Feststoff erhalten (101 mg, 76%).

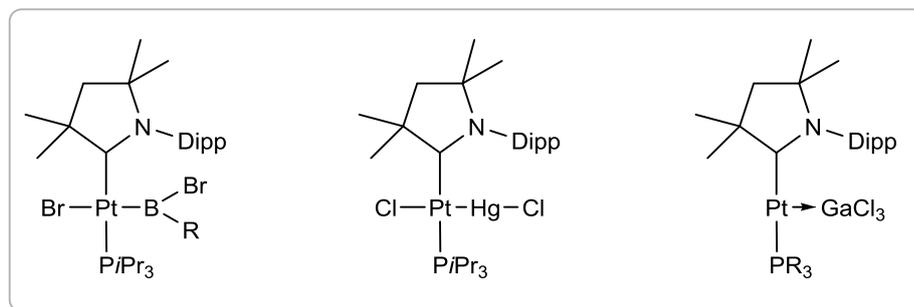
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.15$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3107$  Hz), 0.46 (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3110$  Hz). Es werden zwei Signale bei Raumtemperatur detektiert, vermutlich durch zwei verschiedene Konformere des Olefinliganden (vgl. **15**).

### 5.2.6.3 $[\text{Pt}(\text{nbe})_2(\text{PiPr}_3)]$ (**17**)

Zu einer Lösung von  $\text{PiPr}_3$  (5.56 mg, 0.076 mmol) in Toluol (4 mL) wurde eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  (40.0 mg, 0.084 mmol) in Toluol (8 mL) bei  $-50^\circ\text{C}$  zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand dreimal mit Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es gelang jedoch nicht **17** durch Kristallisation von den Nebenprodukten  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]$  (73.2, s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 4174$  Hz) und  $[\text{Pt}(\text{nbe})(\text{PiPr}_3)_2]$  (51.8, s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3443$  Hz) abzutrennen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 42.5$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3272$  Hz), 40.5 (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 3192$  Hz). Es werden zwei Signale bei Raumtemperatur detektiert, vermutlich durch zwei verschiedene Konformere des Olefinliganden.

### 5.2.7 Reaktivität der (cAAC)-haltigen Platinkomplexe



#### 5.2.7.1 [Pt(BBr<sub>2</sub>)Br(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (18)

Zu einer Lösung von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (120 mg, 0.187 mmol) in Pentan (10 mL) wurde eine Lösung von BBr<sub>3</sub> in Pentan (1.87 mL 0.187 mmol,  $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zu getropft und bei  $-50^\circ\text{C}$  20 Minuten gerührt. Die Reaktion war von der Bildung eines farblosen Feststoffes begleitet. Durch Filtration und dreimaliges Waschen mit Pentan (3 x 2 mL) konnte **18** erhalten werden (103 mg, 62% Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 7.38\text{-}7.33$  (m, 1H, CH, Dipp), 7.14-7.11 (m, 2H, CH, Dipp), 3.97 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.60 Hz, 1H, CH, Dipp), 2.77-2.68 (m, 3H, CH, PiPr<sub>3</sub>), 2.67-2.61 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.75 Hz, CH, Dipp), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, CAAC), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.61 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, Dipp, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.50 Hz), 1.39-1.34 (m, 9H, PiPr<sub>3</sub>), 1.33-1.30 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, iPr, Kopplungskonstante kann aufgrund von Signalüberlagerung nicht bestimmt werden), 1.32-1.26 (m, 9H, PiPr<sub>3</sub>), 1.25-1.23 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, iPr, Kopplungskonstante kann aufgrund von Signalüberlagerung nicht bestimmt werden), 1.24 (3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.21 (d, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 6.70 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>, iPr); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 147.3$  (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 146.6 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 136.5 (m, C<sup>q</sup>, Dipp), 129.5 (s, CH, Dipp), 126.4 (s, CH, Dipp), 125.6 (s, CH, Dipp), 81.1 (d, J<sub>CP</sub> = 5.80 Hz, C<sup>q</sup>, CAAC), 61.7 (d, J<sub>CP</sub> = 3.79 Hz, C<sup>q</sup>, CAAC), 50.2 (d, J<sub>CP</sub> = 2.42 Hz, CH<sub>2</sub>, CAAC), 35.7 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 32.9 (d, J<sub>CP</sub> = 4.79 Hz, CH<sub>3</sub>, CAAC), 29.2 (s, CH<sub>3</sub>, iPr), 28.8 (s, CH, iPr), 28.7 (s, CH, iPr), 27.0 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 26.3 (s, CH<sub>3</sub>, iPr), 26.2 (m, CH, PiPr<sub>3</sub>), 26.1 (s, CH<sub>3</sub>, iPr), 26.0 (m, CH, PiPr<sub>3</sub>), 25.7 (s, CH<sub>3</sub>, iPr), 20.3 (m, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>), 20.1 (m, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 54.0$  (br s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(199.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 22.1$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2397$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>BBr<sub>3</sub>NPt (891.32 g·mol<sup>-1</sup>): C 39.08, H 5.88, N 1.57; gef.: C 38.99, H 6.00, N 1.44.

### 5.2.7.2 [Pt(BBrPh)Br(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (19)

[Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (50 mg, 0.0780 mmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst mit einer Lösung von Dibromferrocenylboran (19.3 mg, 0.0780 mmol) in Benzol (1 mL) umgesetzt. Nach 24 h bei 60°C wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und anschließend aus Toluol bei -30°C umkristallisiert. **19** wurde als farbloser Feststoff erhalten (37.0 mg, 63% Ausbeute).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 7.85$ -6.59 (m, 1H, CH, Dipp), 7.85-6.59 (m, 2H, CH, Dipp), 7.85-6.59 (m, 1H, CH, Ph), 7.85-6.59 (m, 2H, CH, Ph), 7.85-6.59 (m, 2H, CH, Ph), 4.13 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$  Hz, CH, *i*Pr), 2.61 (m, 3H, CH, PiPr<sub>3</sub>), 2.53 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$  Hz, CH, *i*Pr), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, CAAC), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.66 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *i*Pr, Kopplungskonstante kann aufgrund von Signalüberlagerung nicht bestimmt werden), 1.25-1.33 (m, 9H, PiPr<sub>3</sub>), 1.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.02 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.64$  Hz, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 0.85-0.95 (m, 9H, PiPr<sub>3</sub>), 0.54 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.64$  Hz, CH<sub>3</sub>, *i*Pr); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 164.4$  (s, C<sup>q</sup>, CAAC), 162.02 (s, C<sup>q</sup>, Ph), 147.3 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 146.7 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 137.3 (m, C<sup>q</sup>, Dipp), 130.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.84$  Hz, CH), 130.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz, CH), 127.3 (br s, CH), 126.2 (s, CH), 125.6 (s, CH), 124.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.12$  Hz, CH), 115.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 21.0$  Hz, CH), 80.3 (d, C<sup>q</sup>,  $J_{\text{CP}} = 5.60$  Hz, CAAC), 61.4 (d, C<sup>q</sup>,  $J_{\text{CP}} = 3.45$  Hz, CAAC), 51.3 (d, CH<sub>2</sub>,  $J_{\text{CP}} = 2.16$  Hz, CAAC), 35.2 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 32.8 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 32.4 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 29.1 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 28.9 (s, CH, *i*Pr), 28.2 (s, CH, *i*Pr), 26.7 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 26.5 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 26.0 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 25.7 (s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 25.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 26.7$  Hz, CH, PiPr<sub>3</sub>), 20.6 (vt, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>), 19.3 (br s, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.38 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 73.6$  (br s, FWHM ~ 1140 Hz); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C):  $\delta = 21.7$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2415$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. Für C<sub>35</sub>H<sub>57</sub>BBr<sub>2</sub>NPt (888.52 g·mol<sup>-1</sup>): C 47.31, H 6.47, N 1.58; gef.: C 47.75, H 6.78, N 1.32.

### 5.2.7.3 [(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)Pt→(GaCl<sub>3</sub>)] (21)

Eine Lösung von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (50 mg, 0.078 mmol) in Benzol (3 mL) wurde mit einer Lösung von GaCl<sub>3</sub> (13.7 mg, 0.0780 mmol) in Benzol (3 mL) versetzt. Die Reaktionslösung hellte sich sofort auf und nach wenigen Minuten konnte ein orangefarbener Feststoff beobachtet werden, welcher abfiltriert und mit Benzol und Pentan gewaschen wurde. Auf diese Weise konnte [(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)Pt→(GaCl<sub>3</sub>)] (**21**) nach Trocknen im Hochvakuum als gelber Feststoff erhalten (43.3 mg, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35°C): δ = 7.32 (m, 2H, CH, Dipp), 7.06 (m, 1H, CH, Dipp), 3.26 (m, 2H, CH, *i*Pr), 2.41 (m, 3H, CH, PiPr<sub>3</sub>), 2.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, CAAC), 1.80 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 1.42-1.34 (m, 6H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.75 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 1.27-1.18 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>, CAAC), 1.14 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35°C): δ = 252.5 (d, J<sub>CP</sub> = 94.8 Hz, C<sup>carbene</sup>, CAAC), 146.2 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 135.7 (s, C<sup>q</sup>, Dipp), 130.5 (d, CH), 129.9 (s, CH), 128.7 (s, CH), 124.5 (d, J<sub>CP</sub> = 3.11 Hz, CH), 115.6 (d, J<sub>CP</sub> = 21.0 Hz, CH), 80.8 (d, J<sub>CP</sub> = 5.45 Hz, C<sup>q</sup>, CAAC), 58.6 (d, J<sub>CP</sub> = 5.74 Hz, C<sup>q</sup>, CAAC), 52.7 (d, J<sub>CP</sub> = 3.16 Hz, CH<sub>2</sub>, CAAC), 31.5 (br s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 29.1 (s, CH<sub>3</sub>, CAAC), 28.5 (s, CH, *i*Pr), 26.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 24.9 Hz, CH, PiPr<sub>3</sub>), 23.2 (br s, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 20.5 (s, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (199.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 53.1 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2425 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>3</sub>GaNPPt (816.84 g·mol<sup>-1</sup>): C 42.64, H 6.42, N 1.71; gef.: C 42.21, H 6.66, N 1.52.

### 5.2.7.4 [(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)Pt→(GaCl<sub>3</sub>)] (22)

Die Darstellung von **22** erfolgt analog zu der unter Kapitel 5.2.7.3 beschriebenen Methode aus [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)] (70.5 mg, 0.0926 mmol) und GaCl<sub>3</sub> (16.3 mg, 0.0926 mmol) wurden in je 3 mL Benzol gelöst. Die Reaktionslösung hellt sich sofort auf und nach wenigen Minuten fällt ein orangener Feststoff aus. Dieser wird über einen Frittenboden filtriert und mit Benzol und Pentan gewaschen. [(cAAC<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)Pt→(GaCl<sub>3</sub>)] wird nach Trocknen im Hochvakuum als gelber Feststoff erhalten. Verbindung **22** konnte nicht analytisch rein für eine Vollcharakterisierung erhalten werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 17.0 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2418 Hz).

**5.2.7.5 [Pt(HgCl)Cl(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (23)**

**Darstellung aus HgCl<sub>2</sub>:** Eine Lösung von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (13.0 mg, 0.0203 mmol) in Benzol (3 mL) wurde tropfenweise mit einer Suspension von HgCl<sub>2</sub> (5.51 mg, 0.0203 mmol) in Benzol (3 mL) versetzt. Die anfangs orangefarbene Reaktionsmischung wurde nach Zugabe hellgelb. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **23** aus Fluorbenzol bei -30°C umkristallisiert, jedoch aufgrund beginnender Zersetzung bei Raumtemperatur nicht analytisch rein erhalten.

**Darstellung aus [HgCl]<sub>2</sub>:** Eine Mischung von [Pt(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (15.0 mg, 0.0234 mmol) und [HgCl]<sub>2</sub> (22.1 mg, 0.0468 mmol) wurde in einem J-Young-NMR-Rohr in Benzol (0.5 mL) suspendiert. Die Reaktion war mit einer Farbänderung nach gelb sowie der Entstehung von elementarem Quecksilber verbunden. Die NMR-Parameter der Reaktionsmischung belegen die Bildung von **23**.

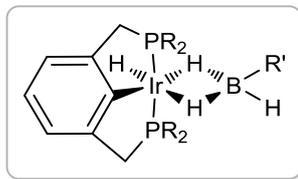
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 40.1 (s + d + d, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2106 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PHg</sub> = 430 Hz).

**5.2.7.6 [Pt(Br)(BBr<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] [BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>] (24)**

*trans*-[Pt(Br)(BBr<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)] (56 mg, 0.0628 mmol) und Na[BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>] (55.7 mg, 0.0628 mmol) wurden in DCM gelöst und zusammen gegeben. Nach wenigen Minuten fällt ein farbloser Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird filtriert. Verbindung **24** konnte nicht isoliert werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24°C): δ = 46.0 (s + d, <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 2411 Hz).

## 5.2.8 Darstellung von Iridiumboratkomplexen



### 5.2.8.1 [(*t*BuPCP)IrH( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>B(H)Dur)] (**28**)

Eine Lösung von [(*t*BuPCP)Ir(H)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.170 mmol) in Benzol (4 mL) wurde langsam mit einer Lösung von H<sub>2</sub>BDur (25.0 mg, 0.170 mmol) in Benzol (4 mL) versetzt. Nach 90 Min. wurden die flüchtigen Bestandteile der orangefarbenen Lösung im Vakuum entfernt und **28** als orangefarbener Feststoff durch Umkristallisation aus Fluorbenzol isoliert (102.3 mg, 82%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 9.31-8.50 (vbr s, 1H, BH<sup>terminal</sup>), 7.08-7.02 (m, 2H, PCP), 7.02-6.94 (m, 1H, PCP), 6.93 (s, 1H, CH, Dur), 3.46-2.88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PCP), 2.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 2.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 2.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 1.41-1.31 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 1.08-0.98 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 0.93-0.83 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), -4.57 (vbr s, 1H, IrHB), -6.48 (vbr s, 1H, IrHB), -21.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.9 Hz, 1H, IrH<sup>terminal</sup>); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 148.9 (s, C<sup>q</sup>), 148.5 (d<sup>a</sup>, C<sup>q</sup>), 146.7 (d<sup>a</sup>, C<sup>q</sup>), 135.1 (s, C<sup>q</sup>), 133.7 (s, C<sup>q</sup>), 132.5 (s, C<sup>q</sup>), 132.0 (s, C<sup>q</sup>), 129.3 (s, CH, Dur), 128.5 (s, C<sup>q</sup>), 123.0 (s, CH, PCP), 121.2 (d<sup>b</sup>, CH, PCP), 120.5 (d<sup>b</sup>, CH, PCP), 39.5 (d<sup>c</sup>, CH<sub>2</sub>, PCP), 38.3 (d<sup>c</sup>, CH<sub>2</sub>, PCP), 36.7 (d<sup>d</sup>, CCH<sub>3</sub>, PCP), 36.4 (d<sup>d</sup>, CCH<sub>3</sub>, PCP), 34.4 (d<sup>d</sup>, CCH<sub>3</sub>, PCP), 32.7 (d<sup>d</sup>, CCH<sub>3</sub>, PCP), 30.9 (s, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 30.8 (s, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 29.2 (s, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 28.7 (s, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 20.9 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 20.7 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, Dur), 19.5 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur), 18.9 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, Dur); Die <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplungen können aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nur bedingt genau angegeben werden und wurden aus Mittelwerten gebildet: **(a)** ca. 11 Hz; **(b)** ca. 15 Hz; **(c)** ca. 31 Hz; **(d)** ca. 17 Hz); **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 15.6 (br s); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): AB Spinsystem:  $\delta$  = 66.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 332 Hz, Signal A), 52.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 332 Hz, Signal B); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>BIrP<sub>2</sub> (733.83 g·mol<sup>-1</sup>): C 55.65, H 8.24; gef.: C 55.95, H 8.41; **IR** (THF, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (BH) 2441 (s),  $\nu$ (IrH) 2247 (w).

### 5.2.8.2 [(<sup>Ad</sup>PCP)IrH( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>B(H)Dur)] (29)

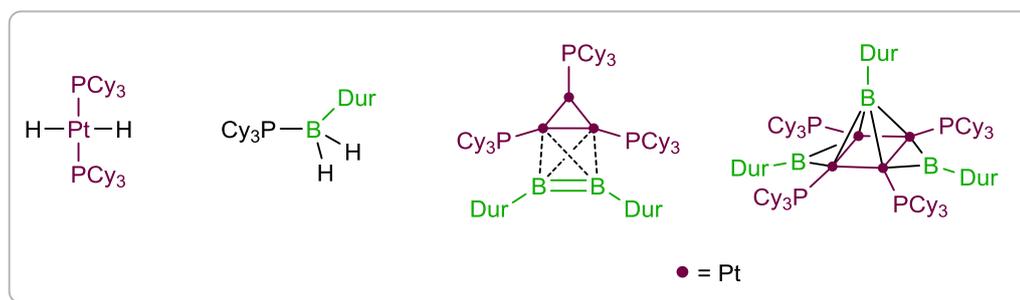
Eine Lösung von [(<sup>Ad</sup>PCP)Ir(H)<sub>2</sub>] (50 mg, 0.055 mmol) in Benzol (2 mL) wurde tropfenweise mit einer Lösung von H<sub>2</sub>BDur (7.2 mg, 0.055 mmol) in Benzol (2 mL) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 60°C für 30 Min. wurden die flüchtigen Bestandteile der orangefarbenen Lösung im Vakuum entfernt und **29** durch dessen charakteristische NMR-Parameter identifiziert. Eine Isolierung gelang jedoch nicht.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 9.15 (vbr s, 1H, BH<sup>terminal</sup>), -4.43 (vbr s, 1H, IrHB), -6.12 (vbr s, 1H, IrHB), -20.9 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz, 1H, IrH<sup>terminal</sup>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 13.8 (br s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = AB Spinsystem:  $\delta$  = 63.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 322 Hz, Signal A), 47.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 322 Hz, Signal B).

### 5.2.8.3 [(<sup>tBu</sup>PCP)IrH( $\kappa^2$ -H<sub>2</sub>B(H)Thx)] (30)

[(<sup>tBu</sup>PCP)Ir(H)<sub>2</sub>] (20 mg, 34.0  $\mu$ mol) wurde in Benzol (1 mL) gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von H<sub>2</sub>BThx in THF (0.04 mL, c = 0.93 mol·l<sup>-1</sup>, 34.0  $\mu$ mol) versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich anfangs nach orange und nach Erhitzen auf 60°C (3 h) nach gelb. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der orangene Feststoff zwei Stunden bei 60°C getrocknet. Es gelang jedoch nicht Verbindung **30** analytisch rein zu isolieren.

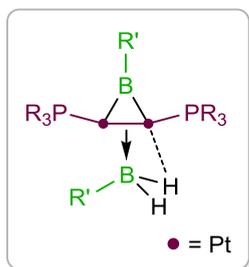
<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 7.69 (vbr s, 1H, BH<sup>terminal</sup>), 7.02 (m, 3H, PCP), 3.27-2.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PCP), 1.48 (vb s, 1H, CH, Thx), 1.37-1.26 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 1.23-1.16 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 1.11-0.81 (12H, CH<sub>3</sub>, Thx), -5.31 (vbr s, 1H, IrHB), -7.21 (vbr s, 1H, IrHB), -20.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.3 Hz, 1H, IrH<sup>terminal</sup>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 12.2 (br s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta$  = 60.9 (s).

5.2.9 Äquimolare Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  und  $\text{H}_2\text{BDur}$ 

Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{BDur}$  (19.4 mg, 0.132 mmol) in THF (12 mL) wurde innerhalb von 60 Minuten tropfenweise zu einer  $70^\circ\text{C}$  heißen Lösung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (100 mg, 0.132 mmol) in THF (15 mL) gegeben und für weitere 30 Min. bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei dunkelrot. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte die Bildung von *trans*- $[\text{PtH}_2(\text{PCy}_3)_2]$  und  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  (**48**) beobachtet werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und ein Großteil der Nebenprodukte durch Waschen des Feststoffs mit kaltem Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) abgetrennt. Durch fraktionierende Kristallisation bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Pentan konnten jeweils wenige Einkristalle des dreikernigen  $\pi$ -Diborene-Komplexes **36** sowie des vierkernigen, dreifach Borylen-verbrückten Platin Komplexes **37** isoliert werden. Aufgrund den sehr geringen Ausbeuten der beiden Verbindungen, der geringen Stabilität von **36** und **37** in Lösung sowie deren großer Molarer Masse war es nicht möglich, die Komplexe vollständig zu charakterisieren. Für Verbindung **37** wurde ein Spektrum höherer im Bereich von 52.1-11.7 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtet. Zusätzlich konnten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum die Signale der arylischen Protonen der verschiedenen Durylsubstituenten detektiert werden ( $\delta = 6.96$ , 1H, CH, BDur über vier Pt-Atome verbrückt;  $\delta = 6.81$ , 2H, CH, BDur über je zwei Pt-Atome verbrückt).

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{125}\text{B}_2\text{P}_3\text{Pt}_3$  (**36**) ( $1714.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 51.84, H 7.35; gef.: C 51.41, H 7.40; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{102}\text{H}_{167}\text{B}_3\text{P}_4\text{Pt}_4$  (**37**) ( $2330.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 52.58, H 7.22; gef.: C 52.96, H 7.69.

## 5.2.10 Verbindungen des Typs $[\{(R_3P)M\}_2(\mu-BR')(\eta^2:(\mu-B)-HB(H)R')]$



### 5.2.10.1 $[\{(Cy_3P)Pt\}_2(\mu-BDur)(\eta^2:(\mu-B)-HB(H)Dur)]$ (**38**)

**Darstellung aus  $[Pt(PCy_3)_2]$ :** Eine Mischung von  $[Pt(PCy_3)_2]$  (100 mg, 0.132 mmol) und zwei Äquivalenten  $H_2BDur$  (38.7 mg, 0.265 mmol) wurden in einen Schlenkkolben eingewogen und in 24 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 170 Min. auf  $68^\circ C$  erhitzt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 2 mL kaltem Pentan ( $-78^\circ C$ ) suspendiert. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt, wodurch **38** als intensiv gelber Feststoff erhalten werden konnte (60.8 mg, 37%).

**Darstellung aus  $[Pt(nbe)_2(PCy_3)]$ :** Eine Lösung von  $H_2BDur$  (33.0 mg, 0.226 mmol) in THF (2 mL) wurde innerhalb von 10 Minuten zu einer Lösung von  $[Pt(nbe)_2(PCy_3)]$  (50.0 mg, 0.075 mmol) in THF (2 mL) gegeben. Nach 30 Min wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Pentan ( $-78^\circ C$ ) extrahiert. Das Filtrat wurde eingengt und **38** durch Kristallisation aus Pentan bei  $-30^\circ C$  isoliert (75.7 mg, 27%).

$^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 7.06$  (s, 1H, CH, BDur), 6.92 (s, 1H, CH, BH<sub>2</sub>Dur), 4.98 (vbr s, 2H, BH<sub>2</sub>Dur), 2.78 (s, 6H,  $CH_3^{ortho}$ , BDur), 2.55 (s, 6H,  $CH_3^{ortho}$ , BH<sub>2</sub>Dur), 2.35 (s, 6H,  $CH_3^{meta}$ , BDur), 2.21 (s, 6H,  $CH_3^{meta}$ , BH<sub>2</sub>Dur), 1.19-1.16 (m, 30H, Cy), 1.60-1.53 (m, 6H, Cy), 1.42-1.30 (m, 12H, Cy), 1.12-0.93 (m, 18H, Cy);  $^1H\{^{11}B\}$ -NMR (400.13 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 4.98$  (m, 2H, BH<sub>2</sub>Dur);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.61 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 146.8$  (s, C<sup>q</sup>, Dur), 134.4 (br s, CH, BDur), 133.8 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 132.2 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 131.3 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 130.4 (br s, CH, BH<sub>2</sub>Dur), 36.2 (m, C<sup>1</sup>, Cy), 30.6 (m, C<sup>3,5</sup>, Cy), 27.8 (m, C<sup>2,6</sup>, Cy), 26.7 (m, C<sup>4</sup>, Cy), 22.4 (br s,  $CH_3^{ortho}$ , BDur), 21.6 (br s,  $CH_3^{meta}$ , BDur), 19.3 (br s,  $CH_3^{ortho}$ , BH<sub>2</sub>Dur), 19.2 (br s,  $CH_3^{meta}$ , BH<sub>2</sub>Dur);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):

$\delta = 101.3$  (br s, *BDur*),  $32.8$  (br s,  $H_2BDur$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 58.6$  (s, + Spektrum höherer Ordnung); **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{56}H_{94}B_2P_2Pt_2$  ( $1241.10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 54.19, H 7.63; gef.: C 54.53, H 7.63.

#### 5.2.10.2 $[(iPr_3P)Pt]_2(\mu-BDur)(\eta^2:(\mu-B)-HB(H)Dur)$ (**44**)

Zu einer Lösung von  $[Pt(PiPr_3)_2]$  (34.5 mg, 0.067 mmol) in THF (0.5 mL) wurde eine Lösung von  $H_2BDur$  (19.6 mg, 0.134 mmol) in THF (0.5 mL) gegeben. Nach 12 h bei Raumtemperatur oder 4 min bei  $68^\circ C$  konnte die Bildung von **44** NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Es gelang bislang nicht diese Verbindung analytisch rein zu isolieren.

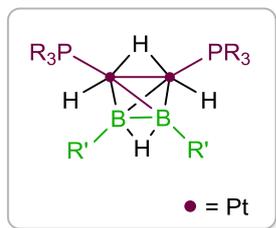
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 31.5$  (br s,  $H_2BDur$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 60.5$  (s + d,  $^1J_{PPt} = 2676\text{ Hz}$ );

#### 5.2.10.3 $[(Cy_3P)Pd]_2(\mu-BDur)(\eta^2:(\mu-B)-HB(H)Dur)$ (**47**)

Eine Lösung von  $[Pd(PCy_3)_2]$  (50 mg, 0.0749 mmol) in THF (1 mL) wurde mit einer Lösung von  $H_2BDur$  (21.9 mg, 0.0150 mmol) in THF (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich hierbei umgehend rotbraun. Die flüchtigen Bestandteile wurden Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit 2 mL kaltem Pentan ( $-78^\circ C$ ) extrahiert und filtriert. Die NMR-spektroskopische Analyse des Filtrats deutete die Bildung von **47**, sowie von weiteren Nebenprodukten an.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 72.9$  (br s, *BDur*),  $3.6$  (br s,  $H_2BDur$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 27.3$  (s).

### 5.2.11 Verbindungen des Typs $[(R_3P)HPt]_2(\mu-H)\{\mu:\eta^2-B_2R'_2(\mu-H)\}$



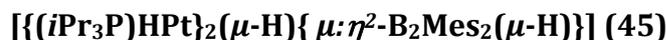
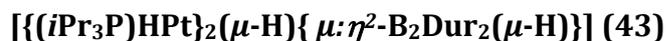
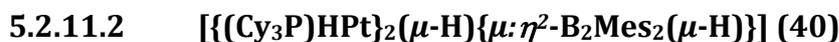
#### 5.2.11.1 $[(Cy_3P)HPt]_2(\mu-H)\{\mu:\eta^2-B_2Dur_2(\mu-H)\}$ (**39**)

**Darstellung aus  $[Pt(PCy_3)_2]$ :** Eine Mischung aus  $[Pt(PCy_3)_2]$  (100 mg, 0.132 mmol) und  $H_2BDur$  (38.7 mg, 0.265 mmol) wurde in einen Schlenkkolben eingewogen und in THF (24 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 6 Minuten unter stetem Rühren auf  $68^\circ C$  erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Pentan (2 mL,  $-78^\circ C$ ) extrahiert, um das Nebenprodukt  $Cy_3P \rightarrow BH_2Dur$  (**48**) abzutrennen.  $[(Cy_3P)HPt]_2(\mu-H)\{\mu:\eta^2-B_2Dur_2(\mu-H)\}$  (**39**) wurde durch Kristallisation aus Fluorbenzol bei  $-30^\circ C$  erhalten (67.5 mg, 41%).

**Darstellung aus  $[Pt(PCy_3)(nbe)_2]$ :** Eine Lösung von  $H_2BDur$  (33.0 mg, 0.226 mmol) in THF (2 mL) wurde innerhalb von 10 Min. tropfenweise zu einer Lösung von  $[Pt(nbe)_2(PCy_3)]$  (50.0 mg, 0.075 mmol) in THF (2 mL) gegeben. Nach Rühren über Nacht bei  $40^\circ C$  wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Feststoff mit kaltem Pentan ( $-78^\circ C$ ) gewaschen um die Hydroborierungsprodukte abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff bei ( $-30^\circ C$ ) kristallisiert (73.0 mg, 26%).

$^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 6.94$  (s, 1H, CH, BDur), 3.79-3.39 (m, 1H,  $(DurB)_2(\mu-H)$ ), 2.83 (s, 12H,  $CH_3^{ortho}$ , BDur), 2.22 (s, 12H,  $CH_3^{meta}$ ,  $BH_2Dur$ ), 2.15-2.06 (m, 6H, Cy), 2.04-1.95 (m, 12H, Cy), 1.77-1.59 (m, 18H, Cy), 1.50-1.36 (m, 12H, Cy), 1.30-1.08 (m, 18H, Cy), -4.38 (t,  $^1J_{HPt} = 206$  Hz, 1H,  $[(PCy_3)(H)Pt]_2\{\mu-H\}$ ), -4.68 (t,  $^1J_{HPt} = 747$  Hz, 2H,  $[(PCy_3)(H)Pt]_2\{\mu-H\}$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.61 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 139.1$  (br s,  $C^q$ , Dur), 132.9 (s,  $C^q$ , Dur), 131.2 (s, CH, Dur), 37.0 (m,  $C^1$ , Cy), 30.8 (m,  $C^{3,5}$ , Cy), 28.0 (m,  $C^{2,6}$ , Cy), 26.7 (m,  $C^4$ , Cy), 20.7 (br s,  $CH_3^{ortho}$ , BDur), 21.1 (s,  $CH_3^{meta}$ , BDur);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.38 MHz,  $C_6D_6$ ,  $24^\circ C$ ):  $\delta = 11.7$  (br s, BDur);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz,  $C_6D_6$ ,

24°C):  $\delta = 46.7$  (s + d,  $^1J_{\text{Pt}} = 2661$  Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$  (1243.12 g·mol<sup>-1</sup>): C 54.11, H 7.78; gef.: C 54.71, H 8.13; **Schmelzpunkt** 162.9°C.



Die Verbindungen **40** - **43** und **45** wurden durch Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{BR}'$  (R = Mes, Tipp, Thx, Dur) in THF bei Raumtemperatur (**42**, **43** und **45**) bzw. bei 68°C (**40** und **41**) dargestellt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden gelbe Feststoffe erhalten, welche mit kaltem Pentan (−78°C) gewaschen wurden. Alle Spezies konnten bislang nur in sehr geringen Mengen und nicht analytisch rein isoliert werden.

#### NMR Daten von **40**:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = 9.7$  (br s, *BDur*);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = 47.1$  (s + d,  $^1J_{\text{Pt}} = 2673$  Hz).

#### NMR Daten von **41**:

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = -4.25$  (t,  $^1J_{\text{HPt}} = 748$  Hz, 2H,  $[(\text{PCy}_3)(\text{H})\text{Pt}]_2\{\mu\text{-H}\}$ ),  $-4.51$  (t,  $^1J_{\text{HPt}} = 201$  Hz, 1H,  $[(\text{PCy}_3)(\text{H})\text{Pt}]_2\{\mu\text{-H}\}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = 11.2$  (br s, *BDur*);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = 45.1$  (s + d,  $^1J_{\text{Pt}} = 2585$  Hz).

**NMR Daten von 42:**

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.7$  (br s, BDur);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 45.2$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2541$  Hz).

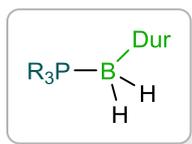
**NMR Daten von 43:**

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -4.40$  (t,  $^1J_{\text{HPt}} = 206$  Hz, 1H,  $[(\text{PCy}_3)(\text{H})\text{Pt}]_2\{\mu\text{-H}\}$ ),  $-4.73$  (t,  $^1J_{\text{HPt}} = 747$  Hz, 2H,  $[(\text{PCy}_3)(\text{H})\text{Pt}]_2\{\mu\text{-H}\}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.5$  (br s, BDur);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 60.5$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2676$  Hz).

**NMR Daten von 45:**

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.7$  (br s, BDur);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 60.1$  (s + d,  $^1J_{\text{PPt}} = 2677$  Hz).

## 5.2.12 Phosphan→Boran-Addukte



### 5.2.12.1 $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$ (48)

**Nebenprodukt bei der Darstellung von 38 und 39:** Die Synthese von **38** und **39** ist jeweils mit der Bildung eines Äquivalentes  $\text{Cy}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_2\text{Dur}$  verbunden. Dieses konnte nach Extraktion der Reaktionslösung mit kaltem Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) als blass gelber Feststoff abgetrennt werden. Eine Aufarbeitung von **48** war weiterhin durch Umkristallisation aus Fluorbenzol bei  $-78^\circ\text{C}$  möglich.

**Synthese aus den Edukten:** **48** konnte zudem gezielt durch Umsetzung von PCy<sub>3</sub> (60.0 mg, 0.214 mmol) mit H<sub>2</sub>BDur (31.3 mg, 0.214 mmol) in Toluol erhalten werden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **48** als farbloser Feststoff isoliert (85.8 mg, 94%).

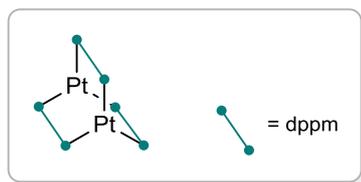
<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 6.97 (s, 1H, CH, H<sub>2</sub>BDur), 3.21-2.40 (vbr s, 2H, H<sub>2</sub>BDur), 2.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, BDur), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, BH<sub>2</sub>Dur), 1.99-1.88 (m, 3H, Cy), 1.83-1.48 (m, 15H, Cy), 1.40-1.26 (m, 6H, Cy), 1.12-0.97 (m, 9H, Cy); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 139.2 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 132.4 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 129.4 (s, C<sup>q</sup>, Dur), 129.3 (br s, CH, Dur), 33.5 (m, C<sup>3,5</sup>, Cy), 28.3 (m, C<sup>1</sup>, Cy), 27.9 (m, C, Cy), 26.6 (m, C<sup>4</sup>, Cy), 21.7 (br s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, BH<sub>2</sub>Dur), 21.4 (br s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, BH<sub>2</sub>Dur); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = -29.9 (br s, BH<sub>2</sub>Dur); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 13.6 (s, PCy<sub>3</sub>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>BP (426.48 g·mol<sup>-1</sup>): C 78.86, H 11.35; gef.: C 78.76, H 11.23.

#### 5.2.12.2 *i*Pr<sub>3</sub>P→BH<sub>2</sub>Dur (**49**)

**Nebenprodukt bei der Darstellung von **43** und **44**:** Es konnte analog zu **48** im Rahmen der Synthesen von **43** und **44** als Nebenprodukt abgetrennt werden, wobei in diesem Fall kein analysenreines Addukt isoliert werden konnte.

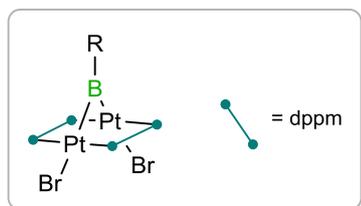
**Synthese aus den Edukten:** **49** konnte zudem gezielt durch Umsetzung von PiPr<sub>3</sub> (100 mg, 0.624 mmol) mit H<sub>2</sub>BDur (91.2 mg, 0.624 mmol) in Toluol dargestellt werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **49** als farbloser Feststoff erhalten (183.5 mg, 96%).

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 6.98 (s, 1H, CH, H<sub>2</sub>BDur), 3.06-2.26 (vbr m, 2H, H<sub>2</sub>BDur), 2.66 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, BDur), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, BH<sub>2</sub>Dur), 1.98-1.83 (m, 3H, CH, *i*Pr), 0.94-0.86 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 139.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 5.72 Hz, C<sup>q</sup>, Dur), 132.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.40 Hz, C<sup>q</sup>, Dur), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.81 Hz, C<sup>q</sup>, Dur), 128.3 (br s, CH, Dur), 22.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 26.4 Hz, CH, PiPr<sub>3</sub>), 21.7 (s, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>, BH<sub>2</sub>Dur), 21.3 (s, CH<sub>3</sub><sup>meta</sup>, BH<sub>2</sub>Dur), 17.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.70 Hz, CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = -30.9 (br s, BH<sub>2</sub>Dur); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24°C): δ = 23.2 (br s, PiPr<sub>3</sub>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>BP (306.28 g·mol<sup>-1</sup>): C 74.51, H 11.85; gef.: C 74.34, H 11.90.

5.2.13  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (**50**)

Eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  (191.9 mg, 0.402 mmol) in Benzol (5 mL) wurde innerhalb von zwei Minuten mit einer Lösung von dppm (244 mg, 0.635 mmol) in Benzol (1 mL) versetzt. Nach 10 Min. wurden alle flüchtigen Bestandteile der roten Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur lieferte **50** als dunkelroten Feststoff (294 mg, 88%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24°C):  $\delta = 40.7$  (s + AA'XX' Spin System).

5.2.14 **Reaktivität von  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  gegenüber  $\text{Br}_2\text{BR}'$** 

Zu einer Lösung von  $[\text{Pt}_2(\mu:\eta^2\text{-dppm})_3]$  (30 mg, 0.019 mmol) in Benzol (1 mL) wurde eine Lösung von  $\text{Br}_2\text{BR}'$  (**51**: 9.4 mg, 0.381 mmol; **52**: 11.5 mg, 0.381 mmol; **53**: 11.6 mg, 0.381

mmol; **54**: 6.9 mg, 0.381 mmol) in Benzol (1 mL) gegeben und die Ansätze auf 60°C erhitzt (**51**: 1h; **52**: 1.5 h; **53**: 2 h; **54**: 20 Min.). Die Umsetzungen waren mit einer Gelbfärbung der Reaktionsmischungen sowie der Entstehung gelber Feststoffe verbunden. Diese wurden durch Filtration abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bis auf Verbindung **51** (DMSO) konnten die Produkte NMR-spektroskopisch in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> untersucht werden. Allerdings konnten aufgrund der geringen Substanzmengen und Verunreinigungen bislang keine <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Signale detektiert werden. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Signale von **51** - **54** konnten hingegen zugeordnet werden.

**NMR Daten von 51:**

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, DMSO, 24°C):  $\delta = 6.54$  (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 3500 Hz).

**NMR Daten von 52:**

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta = 2.84$  (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 2900 Hz).

**NMR Daten von 53:**

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta = 3.64$  (<sup>1</sup>J<sub>PPt</sub> = 2900 Hz).

**NMR Daten von 54:**

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.46 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 24°C):  $\delta = 3.48$ .

### 5.3 Kristallographischer Anhang

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an folgenden Diffraktometern durchgeführt:

*Bruker X8-Apex II* mit CCD-Flächendetektor, Mehrspiegelmonochromator  
und NONIUS FR-591 Drehanodengenerator unter Verwendung  
von  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )

*D8-QUEST* mit CMOS-Flächendetektor, Mehrspiegelmonochromator und  
 $\mu\text{S}$  Microfocus Quelle unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda =$   
 $0.71073 \text{ \AA}$ )

Die erhaltenen Daten wurden mittels direkter Methoden, Fourier Expansion und *full-matrix last-squares on  $F^2$*  und dem SHELX Software Paket erweitert und verfeinert. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, ebenso die kristallographisch lokalisierten Wasserstoffatome der Verbindungen **28**, **34**, **38**, **39**, **41**, **48** und **49**. Allen weiteren Wasserstoffatomen wurden geometrisch idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnungen der Strukturparameter mit einbezogen.

Alle weiteren Kristallographischen Daten können den CIF-Dateien entnommen werden (unter dem Abschnitt *\_refine\_special-details*). Die Daten der bereits veröffentlichten Verbindungen mit CCDC-Nummer (Cambridge Crystallographic Data Centre) wurden bei der Cambridge Datenbank hinterlegt und können unter [www.ccdc.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.uk/data_request/cif) abgerufen werden.

Verbindung	2	3	4
CCDC Nummer	1032889		1032890
Empirische Formel	C <sub>46</sub> H <sub>79</sub> BBr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>58</sub> H <sub>104</sub> BBr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>46</sub> H <sub>79</sub> BBr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1059.75	1229.12	1059.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.3925(8)	13.752(4)	13.0435(17)
b [Å]	17.5114(11)	14.587(5)	14.2865(18)
c [Å]	18.3676(11)	14.817(5)	14.9344(18)
α [°]	90.00	104.288(16)	80.703(4)
β [°]	90.00	92.221(9)	89.627(4)
γ [°]	90.00	93.603(8)	72.306(4)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4629.2(5)	2870.3(15)	2613.8(6)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.521	1.422	1.347
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.857	3.927	4.301
F(000)	2152	1270	1076
Beugungsbereich	1.61 bis 26.82°	1.42 bis 26.37°	1.38 bis 26.92°
Gemessene Reflexe	85931	54422	11241
Unabhängige Reflexe	9867	11757	11241
Min/Max Transmission	0.0958/0.2856	0.6145/0.7463	0.5131/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	9867 / 473 / 0	11757 / 695 / 60	11241 / 472 / 24
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.019	1.018	0.954
Final R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0229, wR <sup>2</sup> = 0.0422	R <sub>1</sub> = 0.0167, wR <sup>2</sup> = 0.0403	R <sub>1</sub> = 0.0407, wR <sup>2</sup> = 0.0848
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sup>2</sup> = 0.0428	R <sub>1</sub> = 0.0189, wR <sup>2</sup> = 0.0408	R <sub>1</sub> = 0.0611, wR <sup>2</sup> = 0.0907
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.526 / -1.081	0.764 / -0.493	2.244 / -0.937

Verbindung	6	7	11
CCDC Nummer	1032892	1032891	1402089
Empirische Formel	C <sub>61</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> BrCl <sub>2</sub> F <sub>24</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>78</sub> H <sub>91</sub> B <sub>2</sub> BrF <sub>24</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>43</sub> H <sub>65</sub> N <sub>2</sub> Pt
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1687.62	1843.07	805.06
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.935(6)	13.0971(9)	9.136(4)
b [Å]	24.927(13)	17.3259(14)	12.187(4)
c [Å]	18.515(8)	20.8371(15)	17.858(7)
α [°]	90.00	71.694(4)	83.673(15)
β [°]	97.572(9)	75.300(4)	77.145(10)
γ [°]	90.00	85.345(4)	85.847(9)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6833(5)	4342.1(6)	1924.3(12)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.640	1.410	1.389
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.867	2.203	3.677
F(000)	3352	1856	830
Beugungsbereich	1.38 bis 26.77°	1.06 bis 26.37°	2.336 bis 26.792°
Gemessene Reflexe	42181	17726	34700
Unabhängige Reflexe	14513	17726	8142
Min/Max Transmission	0.5769/0.7454	0.5461/0.7454	0.3695/0.4654
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	14513 / 873 / 84	17726 / 977 / 302	8142 / 431 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033	1.033	1.094
Final R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0374, wR <sup>2</sup> = 0.0662	R <sub>1</sub> = 0.0489, wR <sup>2</sup> = 0.1285	R <sub>1</sub> = 0.0352, wR <sup>2</sup> = 0.0710
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0621, wR <sup>2</sup> = 0.0727	R <sub>1</sub> = 0.0567, wR <sup>2</sup> = 0.1335	R <sub>1</sub> = 0.0434, wR <sup>2</sup> = 0.0735
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.018 / -0.846	2.644 / -3.095	2.302 / -1.746

Verbindung	12	13	14
CCDC Nummer		1402090	1402091
Empirische Formel	$C_{40}H_{64}B_2Br_8N_2$	$C_{29}H_{52}NPPt$	$C_{38}H_{64}NPPt$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1233.83	640.78	760.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 212121	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	11.489(8)	10.2655(4)	9.6148(9)
b [Å]	14.116(11)	14.8908(7)	24.544(2)
c [Å]	15.121(10)	19.4620(9)	15.6562(14)
$\alpha$ [°]	90	90.00	90
$\beta$ [°]	90	94.014(2)	93.383(3)
$\gamma$ [°]	90	90.00	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2452(3)	2967.7(2)	3688.2(6)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.671	1.434	1.370
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.570	4.798	3.872
F(000)	1216	1304	1568
Beugungsbereich	2.226 bis 26.902°	1.72 bis 26.78°	1.545 bis 26.796°
Gemessene Reflexe	48489	64678	61124
Unabhängige Reflexe	5274	6316	7868
Min/Max Transmission	0.6475/0.7454	0.5865/0.7454	0.5886/0.7454
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	5274 / 243 / 0	6316 / 303 / 0	7868 / 576 / 252
GOF von $F^2$	1.038	1.012	1.042
Final R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0237,$ $wR^2 = 0.0387$	$R_1 = 0.0210,$ $wR^2 = 0.0453$	$R_1 = 0.0380,$ $wR^2 = 0.0844$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0318,$ $wR^2 = 0.0405$	$R_1 = 0.0284,$ $wR^2 = 0.0481$	$R_1 = 0.0584,$ $wR^2 = 0.0921$
Max/Min	0.760 / -0.607	1.098 / -0.433	4.497 / -0.979
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]			

Verbindung	15	16	18
CCDC Nummer	1402095		1402092
Empirische Formel	C <sub>35</sub> H <sub>60</sub> PPt	C <sub>35</sub> H <sub>59</sub> PPt	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> BBr <sub>3</sub> NPPt
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	706.89	705.88	891.31
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.6405(7)	10.9594(5)	10.2067(4)
b [Å]	11.0121(8)	11.5698(5)	10.5366(3)
c [Å]	14.1615(9)	14.4863(7)	17.2852(6)
α [°]	96.213(3)	112.0830(10)	97.8430(10)
β [°]	98.934(3)	96.609(2)	105.3050(10)
γ [°]	103.404(4)	105.0220(10)	106.9660(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1576.52(18)	1596.89(13)	1668.41(10)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.489	1.468	1.774
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.523	4.465	7.864
F(000)	726	724	872
Beugungsbereich	2.00 bis 26.06°	2.313 bis 26.836°	2.202 bis 26.803°
Gemessene Reflexe	37985	46174	24691
Unabhängige Reflexe	6232	6847	6869
Min/Max Transmission	0.5626/0.7453	0.5856/0.7454	0.5726/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	6232 / 361 / 39	6847 / 334 / 0	6869 / 339 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042	1.060	1.060
Final R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0170, wR <sup>2</sup> = 0.0408	R <sub>1</sub> = 0.0146, wR <sup>2</sup> = 0.0352	R <sub>1</sub> = 0.0219, wR <sup>2</sup> = 0.0469
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0179, wR <sup>2</sup> = 0.0412	R <sub>1</sub> = 0.0161, wR <sup>2</sup> = 0.0357	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sup>2</sup> = 0.0489
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.409 / -0.978	0.740 / -0.603	2.524 / -1.250

Verbindung	19	20	21
CCDC Nummer	1402093		1402094
Empirische Formel	C <sub>42</sub> H <sub>65</sub> BBr <sub>2</sub> NPt	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> I <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>3</sub> GaNPt
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	980.64	1402.50	816.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/n</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	15.8664(6)	11.1100(6)	10.4196(4)
b [Å]	16.5713(5)	14.3076(8)	23.2278(8)
c [Å]	31.6430(9)	13.3805(7)	15.9290(6)
α [°]	90	90	90.00
β [°]	90	108.1020(17)	90.6880(14)
γ [°]	90	90	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8319.8(5)	2021.66(19)	3854.9(2)
Z	8	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.566	2.304	1.407
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.362	10.065	4.589
F(000)	3936	1296	1632
Beugungsbereich	2.194 bis 26.831°	1.928 bis 26.799°	1.550 bis 26.774°
Gemessene Reflexe	65107	31634	83241
Unabhängige Reflexe	8868	4304	8214
Min/Max Transmission	0.6113/0.7454	0.5463/0.7454	0.6333/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8868 / 448 / 0	4304 / 253 / 330	8214 / 339 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.027	1.031	1.026
Final R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sup>2</sup> = 0.0528	R <sub>1</sub> = 0.0222, wR <sup>2</sup> = 0.0531	R <sub>1</sub> = 0.0237, wR <sup>2</sup> = 0.0493
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0541, wR <sup>2</sup> = 0.0577	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sup>2</sup> = 0.0548	R <sub>1</sub> = 0.0372, wR <sup>2</sup> = 0.0528
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.403 / -1.178	1.723 / -1.348	1.160 / -0.527

Verbindung	22	23	28
CCDC Nummer			1422217
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>7</sub> GaNPPt	C <sub>35</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> HgNPPt	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub> BIrP <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1106.88	990.37	733.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.690(3)	16.2273(6)	8.4786(6)
b [Å]	17.631(4)	9.4618(4)	20.5168(15)
c [Å]	27.150(7)	24.2494(11)	19.9238(14)
α [°]	90.00	90.00	90
β [°]	90.00	94.925(2)	100.425(2)
γ [°]	90.00	90.00	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4639(2)	3709.5(3)	3408.6(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.585	1.773	1.430
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.060	8.112	4.032
F(000)	2232	1928	1504
Beugungsbereich	2.31 bis 26.85°	2.31 bis 26.77°	2.079 bis 26.896°
Gemessene Reflexe	22807	125046	65348
Unabhängige Reflexe	9753	7856	7339
Min/Max Transmission	0.5475/0.7454	0.5151/0.7454	0.6360/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	9753 / 468 / 120	7856 / 452 / 318	7339 / 436 / 72
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.097	1.127	1.030
Final R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0549, wR <sup>2</sup> = 0.0906	R <sub>1</sub> = 0.0430, wR <sup>2</sup> = 0.0798	R <sub>1</sub> = 0.0170, wR <sup>2</sup> = 0.0329
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0853, wR <sup>2</sup> = 0.0991	R <sub>1</sub> = 0.0631, wR <sup>2</sup> = 0.0868	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sup>2</sup> = 0.0344
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.605 / -2.391	1.870 / -1.793	0.424 / -0.566

Verbindung	34	36	38
CCDC Nummer	1422220	1422419	1422420
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> BCl <sub>2</sub> Ir	C <sub>79</sub> H <sub>136</sub> B <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Pt <sub>3</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	622.46	1785.67	1241.05
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> -1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.829(2)	12.093(4)	11.7378(5)
b [Å]	15.790(3)	28.983(9)	13.3757(6)
c [Å]	17.032(4)	23.083(9)	18.8912(9)
α [°]	90	90	73.2040(15)
β [°]	104.520(5)	104.494(16)	88.2731(15)
γ [°]	90	90	68.6040(15)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2559.0(9)	7833(5)	2634.3(2)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.616	1.514	1.565
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.437	5.446	5.401
F(000)	1232	3596	1252
Beugungsbereich	1.786 bis 26.372°	1.675 bis 26.022°	2.127 bis 26.804°
Gemessene Reflexe	42538	125846	68423
Unabhängige Reflexe	5237	15432	11173
Min/Max Transmission	0.6564/0.7454	0.5434/0.7457	0.5839/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	5237 / 288 / 0	15432 / 903 / 570	11173 / 575 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.041	1.107
Final R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0194, wR <sup>2</sup> = 0.0432	R <sub>1</sub> = 0.0235, wR <sup>2</sup> = 0.0501	R <sub>1</sub> = 0.0187, wR <sup>2</sup> = 0.0435
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0236, wR <sup>2</sup> = 0.0443	R <sub>1</sub> = 0.0283, wR <sup>2</sup> = 0.0520	R <sub>1</sub> = 0.0239, wR <sup>2</sup> = 0.0456
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.754 / -0.381	1.722 / -1.050	1.308 / -0.842

Verbindung	39	41	48
CCDC Nummer	1422421	SI	1422418
Empirische Formel	$C_{56}H_{96}B_2P_2Pt_2$	$C_{81}H_{135}B_2P_2Pt_2$	$C_{28}H_{48}BP$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	1243.06	1582.62	426.44
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/c</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	17.7835(6)	14.1704(13)	18.5671(8)
b [Å]	23.3497(8)	22.355(2)	9.4261(4)
c [Å]	26.3882(10)	23.761(2)	16.3054(7)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	95.198(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10957.4(7)	7527.1(12)	2842.0(2)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.507	1.397	0.997
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.194	3.797	0.108
F(000)	5024	3268	944
Beugungsbereich	2.111 bis 26.802°	2.321 bis 26.933°	2.203 bis 26.817°
Gemessene Reflexe	130612	292382	69255
Unabhängige Reflexe	11674	16209	6071
Min/Max Transmission	0.6566/0.7454	0.6264/0.7454	0.7115/0.7454
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	11674 / 583 / 36	16209 / 665 / 6	6071 / 283 / 0
GOF von $F^2$	1.047	1.701	1.048
Final R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0362,$ $wR^2 = 0.0561$	$R_1 = 0.0591,$ $wR^2 = 0.2142$	$R_1 = 0.0489,$ $wR^2 = 0.1015$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0759,$ $wR^2 = 0.0647$	$R_1 = 0.0917,$ $wR^2 = 0.2341$	$R_1 = 0.0694,$ $wR^2 = 0.1084$
Max/Min Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.098 / -0.843	4.055 / -1.242	0.331 / -0.230

Verbindung	49	50	51
CCDC Nummer			
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> BP	C <sub>89</sub> H <sub>82</sub> P <sub>6</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>46</sub> BBr <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	306.26	1727.54	1403.62
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> 41
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.435(3)	20.0927(7)	21.3152(6)
b [Å]	12.349(3)	18.4106(7)	21.3152(6)
c [Å]	17.393(4)	21.8806(10)	14.6414(5)
α [°]	98.572(12)	90	90
β [°]	93.010(17)	116.399(2)	90
γ [°]	107.441(16)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1901.5(9)	7250.0(5)	6652.1(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.070	1.583	1.402
Absorbtionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.138	4.035	5.527
F(000)	680	3448	2692
Beugungsbereich	2.275 bis 26.825°	2.212 bis 26.821°	2.136 bis 26.772°
Gemessene Reflexe	36300	79174	54393
Unabhängige Reflexe	8065	15524	13699
Min/Max Transmission	0.7213/0.7454	0.5611/0.7454	0.5779/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8065 / 415 / 0	15524 / 876 / 0	13699 / 574 / 37
GOF von F <sup>2</sup>	1.020	1.009	0.909
Final R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0406, wR <sup>2</sup> = 0.1013	R <sub>1</sub> = 0.0275, wR <sup>2</sup> = 0.0472	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.1566
R-Werte (aller Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sup>2</sup> = 0.1087	R <sub>1</sub> = 0.0501, wR <sup>2</sup> = 0.0523	R <sub>1</sub> = 0.0712, wR <sup>2</sup> = 0.1669
Max/Min			
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.350 / -0.242	1.128 / -0.577	8.240 / -0.896

<b>Verbindung</b>	<b>52</b>
CCDC Nummer	
Empirische Formel	$C_{62}H_{58}BBr_2P_4Pt_2$
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	218.69
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 43
Parameter der Einheitszelle	
a [Å]	21.5293(11)
b [Å]	21.5293(11)
c [Å]	14.5109(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6726.0(8)
Z	27
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.458
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.548
F(000)	2740
Beugungsbereich	2.115 bis 26.821°
Gemessene Reflexe	100542
Unabhängige Reflexe	13746
Min/Max Transmission	0.6324/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	13746 / 340 / 1
GOF von $F^2$	1.042
Final R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0501,$ $wR^2 = 0.1193$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0710,$ $wR^2 = 0.1298$
Max/Min	2.321 / -2.120
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	

## 5.4 Quantenchemischer Anhang

### Quantenchemische Rechnungen von *Dr. Mehmet Ali Celik*

Die Geometrien von **11** und **14** erfolgten ohne Symmetriebeschränkungen unter der Verwendung des BP86-Funktional<sup>[286, 287]</sup> und en Basisätzen def2-TZVPP<sup>[288]</sup> für alle Atome. TD-DFT-Rechnungen wurden mit Hilfe des CAM-B3LYP-Funktional<sup>[289]</sup> durchgeführt und berücksichtigten Lösungsmittelleffekten<sup>[290]</sup> (DCM). Die Berechnungen wurden mittels Gaussian 09, Revision D.01<sup>[291]</sup> durchgeführt.

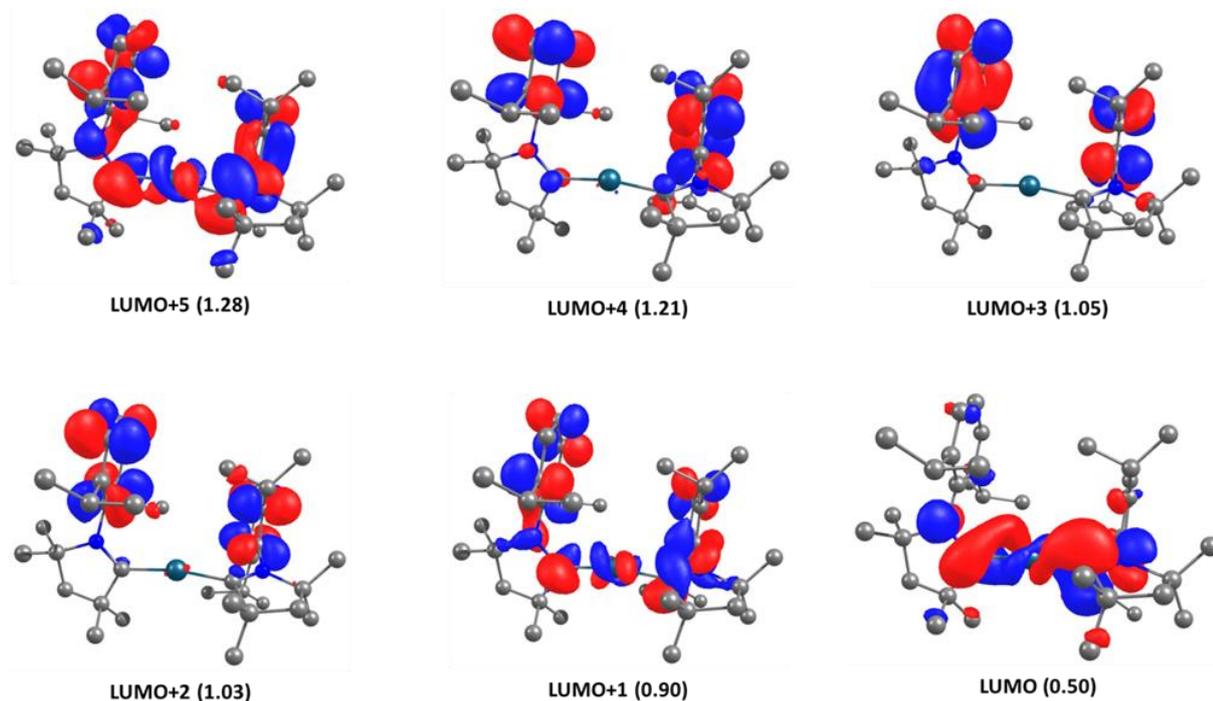


Abbildung 58: LUMO-Molekülorbitale von Verbindung **11** (eV).

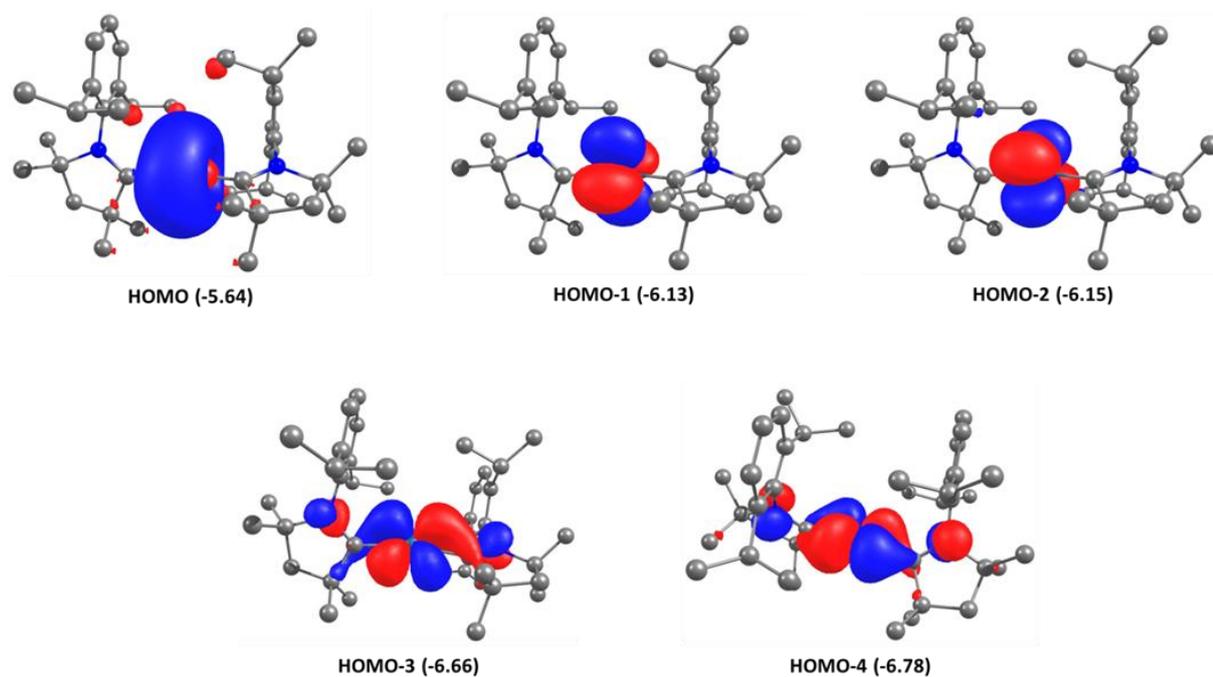


Abbildung 59: HOMO-Molekülorbitale von Verbindung **11** (eV).

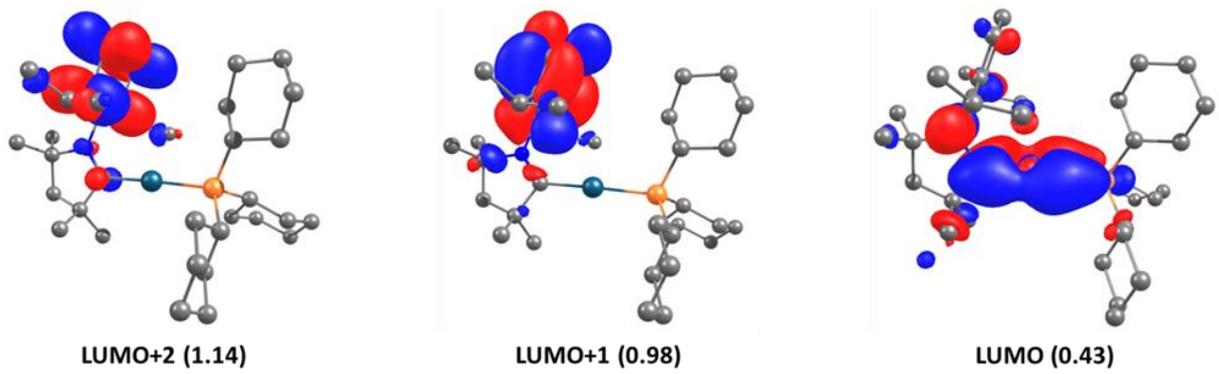


Abbildung 60: LUMO-Molekülorbitale von Verbindung 14 (eV).

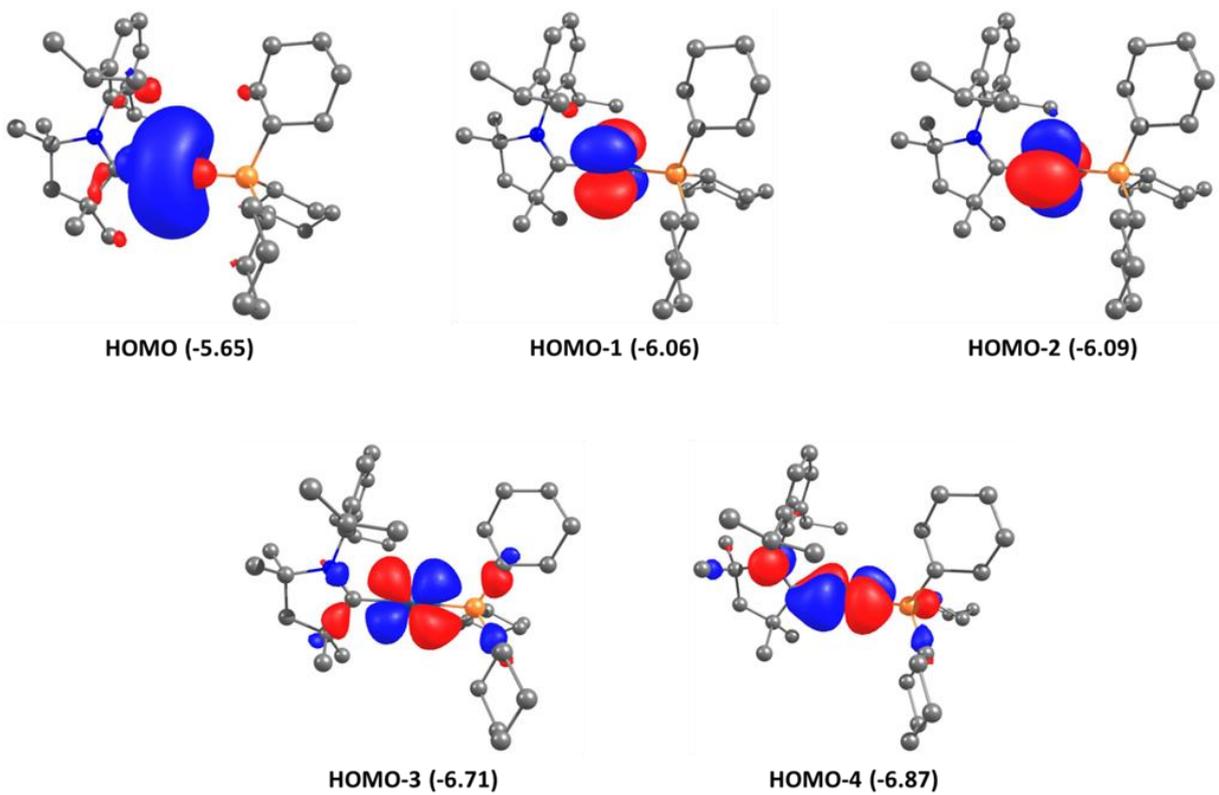


Abbildung 61: HOMO-Molekülorbitale von Verbindung 14 (eV).

### Berechnete UV-Vis Spektren

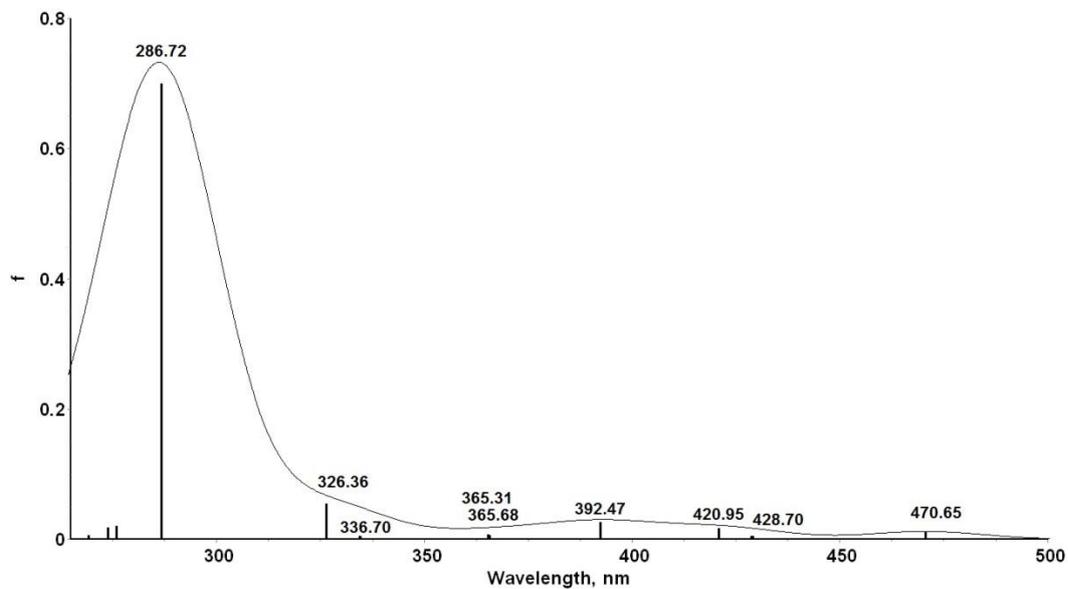


Abbildung 62: Berechnetes UV-Vis Spektrum von  $[Pt(cAAC)_2]$ .

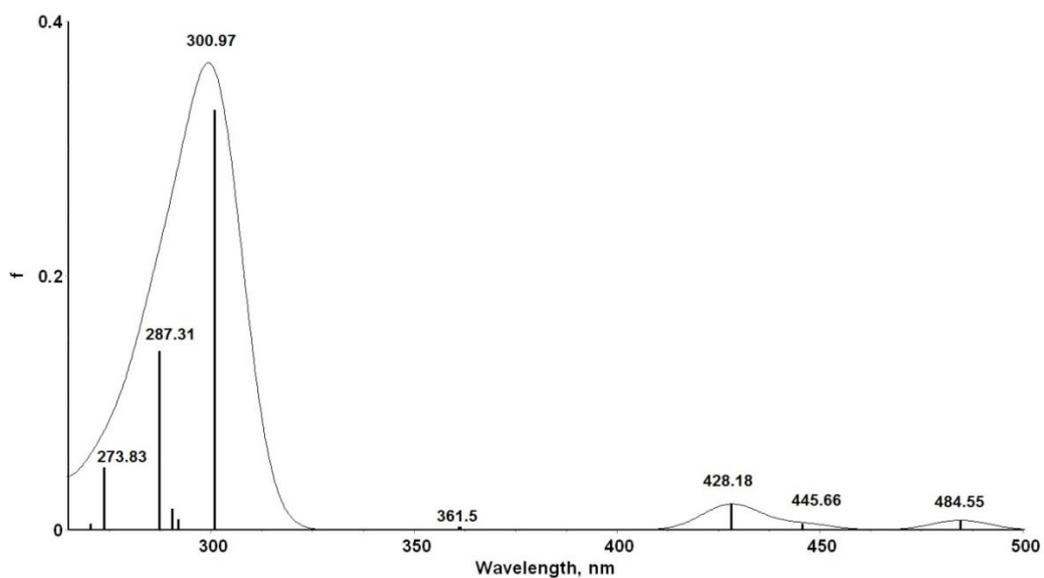


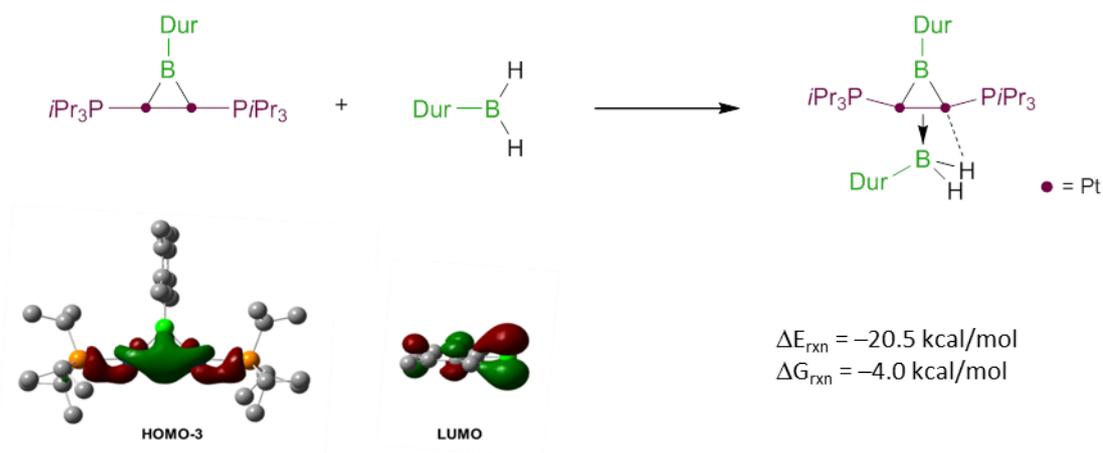
Abbildung 63: Berechnetes UV-Vis Spektrum von  $[Pt(cAAC)(PCy_3)]$ .

## Quantenchemische Rechnungen von *Dr. William Ewing*

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit der Software Gaussian 09 durchgeführt. Die Liganden der Verbindungen **38** und **39** wurden vereinfacht, indem die Berechnungen mit  $\text{PiPr}_3$  anstatt  $\text{PCy}_3$  angestellt wurden. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional und LANL2DZ- (für Platin) bzw. 6-311+G(d)-Bas durchgeführt. Die aufgeführten Energien sind in [Hartree] angegeben. Frequenzanalysen der optimierten Strukturen belegen, dass diese Energieminima darstellen.

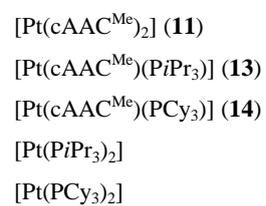
**Tabelle 10:** Berechnete Energien.

Verbindung	E	G
$[\{(\text{PiPr}_3)\text{Pt}\}_2(\mu\text{-BDur})]$	-2045.666969	-2045.753236
$\text{H}_2\text{BDur}$	-414.810984	-414.847397
<b>38</b> <sup>iPr</sup>	-2460.510644	-2460.607028



**Abbildung 64:** Molekülfragmente und deren berechnete Molekülorbitale.

## 5.5 UV-Vis Spektren von **11**, **13**, **14**, $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$



**Abbildung 65:** Experimentell bestimmte UV-Vis Spektren.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] E. W. N. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, 4 ed., W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [3] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [4] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [5] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, B. Abraham, A. C. Bond, N. Davidson, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. Hoekstra, L. Horvitz, E. K. Hyde, J. J. Katz, J. Knight, R. A. Lad, D. L. Mayfield, L. Rapp, D. M. Ritter, A. M. Schwartz, I. Sheft, L. D. Tuck, A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 186–190.
- [6] H. Noeth, W. A. Dorocjov, P. Fritz, F. Pfab, *Chemistry of boron. XVI. Dialkylaminochloroborane* **1962**, *318*, 293–303.
- [7] W. G. Woods, P. L. Strong, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4667–4671.
- [8] R. Köster, H. Bellut, S. Hattori, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *720*, 1–22.
- [9] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *1,3-Diaza-2-Boracycloalkanes, Vol. 17*, John Wiley & Sons, Inc., **1977**.
- [10] A. Lang, H. Nöth, M. Thomann-Albach, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 363–370.
- [11] B. M. Rosen, C. Huang, V. Percec, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2597–2600.
- [12] N. Iwadate, M. Suginome, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1713–1717.
- [13] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5249–5255.
- [14] H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1392–1398.
- [15] D. Mannig, H. Noth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1689–1692.
- [16] C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482–3485.
- [17] E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit, *Z. anorg. allg. Chem.* **1948**, *256*, 285–306.
- [18] J. A. Soderquist, R. Huertas, J. R. Medina, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 6123–6126.
- [19] G. W. Schaeffer, L. J. Basile, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 331–332.
- [20] M. R. Chakrabarty, C. C. Thompson, W. S. Brey, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 518–520.
- [21] N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1196–1197.
- [22] N. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4284–4285.
- [23] A. Pelter, K. Smith, D. Buss, Z. Jin, *Heteroatom Chem.* **1992**, *3*, 275–277.
- [24] K. Smith, A. Pelter, Z. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 851–853.

- [25] J. R. Schwier, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1546–1552.
- [26] J. R. Schwier, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1546–1552.
- [27] H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1478–1484.
- [28] H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorganic Chemistry* **1962**, *1*, 204–214.
- [29] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [30] S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 211–217.
- [31] B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 263–295.
- [32] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [33] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1355–1364.
- [34] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 742–751.
- [35] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [36] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [37] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [38] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [39] J. B. Dumas, E. Peligot, *E. Ann. Chim. Phys.* **1836**, *58*, 5.
- [40] H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *8*, 2377.
- [41] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [42] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *74*, 129v134.
- [43] K. Ofele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [44] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323–355.
- [45] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [46] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [47] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [48] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [49] R. Jazzar, J. B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [50] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902.
- [51] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.

- [52] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.
- [53] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Accounts Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [54] G. N. Lewis, *Valence and structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, **1923**.
- [55] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 101–129.
- [56] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 4*, Walter de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [57] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, Vol. 2nd ed.*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [58] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [59] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [60] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [61] H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 18–26.
- [62] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [63] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [64] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [65] M. Shimoï, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [66] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [67] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221–223.
- [68] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [69] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [70] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [71] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [72] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [73] H. Kameo, Y. Hashimoto, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31*, 4251–4258.
- [74] H. Kameo, Y. Hashimoto, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31*, 3155–3162.

- [75] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [76] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Y. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.
- [77] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [78] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [79] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [80] M. R. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505–567.
- [81] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [82] S. Aldridge, A. Rossin, D. L. Coombs, D. J. Willock, *Dalton Trans.* **2004**, 2649–2654.
- [83] H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Contemporary Metal Boron ChemistryI: Borylenes, Boryls, Borane Digma-Complexes, and Borohydrides, Structure and Bonding: 130*, Springer-Verlag, Berlin, **2008**.
- [84] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [85] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [86] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Muller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [87] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [88] H. Braunschweig, M. Fuss, K. Radacki, K. Uttinger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 208–210.
- [89] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10457–10460.
- [90] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [91] K. Burgess, W. A. Vanderdonk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350–9359.
- [92] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367–4368.
- [93] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zollner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [94] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2380–2382.
- [95] M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.

- [96] M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **1998**, *17*, 5233–5235.
- [97] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics* **2002**, *21*, 1537–1539.
- [98] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [99] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2486–2489.
- [100] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422.
- [101] L. Dang, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [102] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.
- [103] B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–772.
- [104] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403.
- [105] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [106] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [107] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [108] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [109] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [110] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [111] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [112] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [113] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [114] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1893–1895.
- [115] J. F. Hartwig, S. R. Degala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [116] D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812.
- [117] D. R. Lantero, S. L. Miller, J. Y. Cho, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1999**, *18*, 235–247.
- [118] K. K. Pandey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5092–5096.
- [119] D. Liu, K. C. Lam, Z. Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 148–154.
- [120] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55.
- [121] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [122] D. Liu, K. C. Lam, Z. Y. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2827–2831.

- [123] C. E. Webster, Y. B. Fan, M. B. Hall, D. Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 858–859.
- [124] B. A. Vanchura, S. M. Preshlock, P. C. Roosen, V. A. Kallepalli, R. J. Staples, R. E. Maleczka, D. A. Singleton, M. R. Smith, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7724–7726.
- [125] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 549–558.
- [126] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [127] M. S. Cheung, F. K. Sheong, T. B. Marder, Z. Y. Lin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7480–7488.
- [128] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. B. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538–2552.
- [129] S. Lachaize, W. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J. C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943.
- [130] Y. Gloaguen, G. Benac-Lestrille, L. Vendier, U. Helmstedt, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2013**, *32*, 4868–4877.
- [131] V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624–5625.
- [132] K. Essalah, J. C. Barthelat, V. Montiel, S. Lachaize, B. Donnadieu, B. Chaudret, S. Sabo-Etienne, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 182–187.
- [133] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [134] T. J. Hebden, M. C. Denney, V. Pons, P. M. B. Piccoli, T. F. Koetzle, A. J. Schultz, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10812–10820.
- [135] K. D. Hesp, M. A. Rankin, R. McDonald, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7471–7473.
- [136] K. D. Hesp, F. O. Kannemann, M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2431–2444.
- [137] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [138] A. Damme, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2013**.
- [139] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [140] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [141] J. Zhu, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [142] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Y. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [143] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [144] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [145] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [146] F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405.
- [147] J. Y. Corey, *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 51* **2004**, *51*, 1–52.

- [148] B. H. Kim, H. G. Woo, *Advances in Organometallic Chemistry, Vol 52* **2005**, 52, 143–174.
- [149] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8634–8648.
- [150] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [151] R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 4929–4937.
- [152] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4023–4078.
- [153] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079–4124.
- [154] R. J. Less, R. L. Melen, D. S. Wright, *Rsc Advances* **2012**, 2, 2191–2199.
- [155] N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 730, 84–89.
- [156] E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 817–829.
- [157] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5629–5641.
- [158] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7793–7800.
- [159] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7446–7450.
- [160] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [161] O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 322–329.
- [162] O. Ciobanu, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565–3572.
- [163] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [164] N. Schulenberg, M. Jakel, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809–4819.
- [165] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.
- [166] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5538–5541.
- [167] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12613–12616.
- [168] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706, 144–145.
- [169] H. Braunschweig, F. Guethlein, L. Mailander, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 14831–14835.
- [170] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [171] J. Y. Corey, *Advances in Silicon Chemistry, Vol. Bd.1*, JAI Press, Greenwich, **1991**.
- [172] B. Marciniec, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [173] M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 345–364.
- [174] B. P. S. Chauhan, T. Shimizu, M. Tanaka, *Chemistry Letters* **1997**, 785–786.
- [175] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2422–2431.
- [176] U. Fekl, K. I. Goldberg, *Advances in Inorganic Chemistry: Including Bioinorganic Studies, Vol 54* **2003**, 54, 259–320.

- [177] M. J. Hamilton, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 190–196.
- [178] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [179] N. Arnold, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2012**.
- [180] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [181] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [182] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883.
- [183] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [184] A. M. B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *5*.
- [185] T. Y. S. Otsuka, M. Atsumoto, K. Nakatsu, *J. Inorg. Synth.* **1976**, *98*, 5850–5858.
- [186] S. O. T. Yoshida, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–126.
- [187] D. Christendat, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, R. Hynes, F. G. Morin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3775–3779.
- [188] P. Brenner, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2012**.
- [189] P. Paetzold, J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3724–3733.
- [190] K. Uttinger, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2008**.
- [191] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [192] P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Frenking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stuckl, J. H. Christian, N. S. Dalal, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K. Propper, A. Meents, B. Dittrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11817–11821.
- [193] Z. Mo, Z. Ouyang, L. Wang, K. L. Fillman, M. L. Neidig, L. Deng, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 1040–1044.
- [194] P. P. Samuel, K. C. Mondal, N. A. Sk, H. W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J. Christian, V. Ramachandran, J. van Tol, N. S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11964–11971.
- [195] G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427–8431.
- [196] K. C. Mondal, S. Roy, S. De, P. Parameswaran, B. Dittrich, F. Ehret, W. Kaim, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11646–11649.
- [197] K. C. Mondal, P. P. Samuel, Y. Li, H. W. Roesky, S. Roy, L. Ackermann, N. S. Sidhu, G. M. Sheldrick, E. Carl, S. Demeshko, S. De, P. Parameswaran, L. Ungur, L. F. Chibotaru, D. M. Andrada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 818–823.
- [198] B. Dittrich, C. M. Wandtke, A. Meents, K. Propper, K. C. Mondal, P. P. Samuel, N. A. Sk, A. P. Singh, H. W. Roesky, N. Sidhu, *ChemPhysChem.* **2015**, *16*, 412–419.
- [199] S. Roy, K. C. Mondal, J. Meyer, B. Niepotter, C. Kohler, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Dittrich, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9312–9318.

- [200] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674–1682.
- [201] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8964–8967.
- [202] D. S. Weinberger, N. A. Sk, K. C. Mondal, M. Melaimi, G. Bertrand, A. C. Stuckl, H. W. Roesky, B. Dittrich, S. Demeshko, B. Schwederski, W. Kaim, P. Jerabek, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6235–6238.
- [203] P. Jerabek, H. W. Roesky, G. Bertrand, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17123–17135.
- [204] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329.
- [205] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992.
- [206] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, K. Gruss, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12783–12785.
- [207] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597.
- [208] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784.
- [209] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241.
- [210] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 913–915.
- [211] M. Ma, A. Sidiropoulos, L. Ralte, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 48–50.
- [212] B. Dittrich, C. M. Wandtke, A. Meents, K. Proepper, K. C. Mondal, P. P. Samuel, N. A. Sk, A. P. Singh, H. W. Roesky, N. Sidhu, *Chemphyschem* **2015**, *16*, 412–419.
- [213] J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, A. Roy, *J. Org. Chem.* **1982**, *235*, 375–381.
- [214] L. Zöllner, *Bachelorarbeit*, Universität Würzburg, **2011**.
- [215] A. J. Roering, J. J. Davidson, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2008**, 4488–4498.
- [216] N. Arnold, S. Mozo, U. Paul, U. Radius, H. Braunschweig, *Organometallics* **2015**, *in press*.
- [217] P. Gualco, S. Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8320–8324.
- [218] P. Gualco, S. Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Organometallics* **2012**, *31*, 6001–6004.
- [219] J. Guenther, S. Mallet-Ladeira, L. Estevez, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1778–1781.
- [220] M. Joost, P. Gualco, Y. Coppel, K. Miqueu, C. E. Kefalidis, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 747–751.

- [221] M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654–14657.
- [222] P. Pykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967–1997.
- [223] F. Rekhroukh, R. Brousses, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *127*, 1282–1285.
- [224] G. Seidel, A. Furstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4807–4811.
- [225] G. Seidel, B. Gabor, R. Goddard, B. Heggen, W. Thiel, A. Furstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 879–882.
- [226] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [227] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586.
- [228] H. C. Johnson, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *721*, 17–22.
- [229] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083–2084.
- [230] M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840–841.
- [231] J. Emsley, Oxford: Clarendon, **1991**.
- [232] C. Y. Tang, W. Smith, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1359–1362.
- [233] C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10578–10591.
- [234] N. Phillips, C. Y. Tang, R. Tirfoin, M. J. Kelly, A. L. Thompson, M. J. Gutmann, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12288–12298.
- [235] C. Y. Tang, N. Phillips, M. J. Kelly, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11999–12001.
- [236] C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011–3020.
- [237] H. C. Johnson, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079.
- [238] S. Bhunya, T. Malakar, A. Paul, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5919–5922.
- [239] Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **1998**, 935–936.
- [240] K. Kawamura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8422–8423.
- [241] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [242] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.

- [243] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [244] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [245] N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 448–449.
- [246] A. Albinati, P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti, M. Pasquali, S. Rizzato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4092–4100.
- [247] R. Ahmad, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1019–1020.
- [248] R. Ahmad, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2433–2442.
- [249] I. Kuzu, I. Krummenacher, J. Meyer, F. Armbruster, F. Breher, *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865.
- [250] G. R. Owen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3535–3546.
- [251] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8797–8805.
- [252] F. Hupp, M. T. Ma, F. Kroll, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16888–16898.
- [253] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15685–15688.
- [254] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Kaufmann, A. K. Phukan, C. Schneider, Q. Ye, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4099–4104.
- [255] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 425–435.
- [256] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1860–1862.
- [257] S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4240–4243.
- [258] S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, *33*, 3649–3651.
- [259] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 153–173.
- [260] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [261] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nat. Commun.* **2012**, *3*.
- [262] P. Paetzold, B. Redenzstormanns, R. Boese, M. Buhl, P. V. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1059–1060.
- [263] M. Muller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1–9.
- [264] W. Kuran, A. Musco, *Chim. Acta* **1975**, *12*, 187–193.

- [265] S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 288–298.
- [266] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18*, 4825–4837.
- [267] C. S. Chin, M. S. Sennett, P. J. Wier, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L443–L444.
- [268] M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C13–C16.
- [269] L. Manojlovicmuir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1155–1156.
- [270] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063–2073.
- [271] S. O. T. Yoshida, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–126.
- [272] L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 126–132.
- [273] Hewertso.W, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.
- [274] A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2064–2068.
- [275] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1995**, *102*, 211–215.
- [276] B. Punji, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2702–2709.
- [277] J. L. Herde, C. V. Senoff, *Inorg.Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 1029–1031.
- [278] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polymer Bulletin* **1997**, *38*, 531–536.
- [279] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Org. Chem.* **1974**, *64*, C45–C47.
- [280] A. Vanderent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90–92.
- [281] J. Wolf, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1986**.
- [282] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 414–416.
- [283] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Org. Chem.* **1986**, *315*, 1–8.
- [284] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [285] K. Issleib, A. Brack, *Z. anorg. allg. Chem.* **1954**, *277*, 258–270.
- [286] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [287] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [288] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [289] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [290] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.
- [291] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. B. Scalmani, V., 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, 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009*.

