



Phaseneigenschaften von pentakoordinierten 18-e-d⁸-Übergangsmetall- π -Allyl-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemikerin

Charlotte M. Creusen

aus Utrecht / Niederlande

2009

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. K.-R. Pörschke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.2009

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Prof. Dr. Klaus-Richard Pörschke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim an der Ruhr
in der Zeit von November 2005 bis März 2009.

Herrn Prof. Dr. W. Thiel danke ich für die Aufnahme an das Institut
und die mir zur Bearbeitung des Themas gebotenen Möglichkeiten.

Herrn Prof. Dr. K.-R. Pörschke danke ich für die Überlassung des Themas, die freundliche
Atmosphäre, zahlreiche fördernde Diskussionen, stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W. Kläui gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Dem Deutschen Akademischen Auslandsdienst,
der Max-Planck-Gesellschaft sowie dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
danke ich für die Gewährung von Promotionsstipendien.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der Spektren danke ich den Herren Dr. R. Mynott (NMR), Dr. W. Schrader (MS) und ihren Mitarbeitern Frau B. Gabor, Herrn R. Ettl, Herrn Klein, Herrn Jopek und Herrn Schmöller.

Herrn Dr. C. Lehmann und seinen Mitarbeitern, insbesondere Frau A. Dreier und Herrn Dr. R. Goddard, danke ich für die Kristallstrukturanalysen.

Frau Dr. A. Ruffńska gilt mein besonderer Dank für das Vermessen und Auswerten der zahlreichen SSNMR-Spektren, ihre fördernden und ermutigenden Diskussionen und ihre große Hilfsbereitschaft.

Für die Pulver-Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen danke ich herzlich Frau Dr. C. Weidenthaler.

Meinen Kollegen Frau W. Ben Mustapha, Herrn U. Blumenthal, Frau Dr. E. Chernyshova, Frau Dipl.-Chem. R. Greven, Frau A.-K. Hahn und Herrn Dr. X. Tian gilt mein Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre und ihre Unterstützung beim Erlernen der deutschen Sprache.

Frau Corinna Heidgen und Frau Laila Sahraoui danke ich für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten und viele interessante Diskussionen über die deutsche Sprache.

Voor
mijn ouders en
mijn lieve vriend Bram

Teile dieser Arbeit wurden bereits zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen eingereicht und auf Konferenzen vorgestellt:

Publikationen

1. C. M. Creusen, R. Goddard, A. Ruffńska, C. Weidenthaler und K.-R. Pörschke
**The Solid-State Phase Properties of the Muetterties Complexes (π -Allyl)ML₃
(L = PMe₃, P(OMe)₃) of Cobalt, Rhodium, and Iridium. (η^3 -2-RC₃H₄)M(PMe₃)₃
(R = H, CH₃)**

Vortrag

K.-R. Pörschke, C. M. Creusen, A. Ruffńska, R. Goddard, C. Weidenthaler

Plastically Crystalline Mesophases of the Muetterties Complexes (π -allyl)ML₃ (M = Co–Rh)

235th ACS Meeting (Cotton Memorial Symposium, INOR 901), New Orleans/USA,

6.–10.04.2008

Poster

1. Charlotte M. Creusen, Anna Ruffńska, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke
The plastically crystalline mesophase of group 9 organometallic compounds
HRSMC, Oegstgeest/Niederlande, Oktober 2006.
2. C. M. Creusen, M. Bühl, R. Goddard, A. Ruffńska, C. Weidenthaler und K.-R. Pörschke
Plastically crystalline organometallics: (π -2-RC₃H₄)ML₃ (M = Co–Ir, R = H, Me)
ICOMP, Rennes/Frankreich, Juli 2008.
Euchems, Turin/Italien, September 2008.

Abkürzungen und Symbole

ber.	berechnet
C_p	Wärmekapazität
cod	cis,cis-1,5-Cyclooctadien
CP	cross polarisation
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
gef.	gefunden
H	Enthalpie
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
MAS	Magic angle spinning
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuklear-Magnetische Resonanz
NTf ₂	Bis(trifluoromethanesulfonyl)amid
NQS	Nicht-quaternäre Suppression
OTf	Trifluoromethanesulfonat
Ph	Phenyl
ppm	part per million
R	Alkyl
RT	Raumtemperatur
S	Entropie
Smp.	Schmelzpunkt
SPY-5	quadratisch-pyramidal
SSNMR	Festkörper-NMR
TBP-5	trigonal-bipyramidal
THF	Tetrahydrofuran
VT	variabler Temperatur
PXD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
Y	nicht oder schwach koordinierendes Anion
Zers.	Zersetzung

Theoretischer Teil

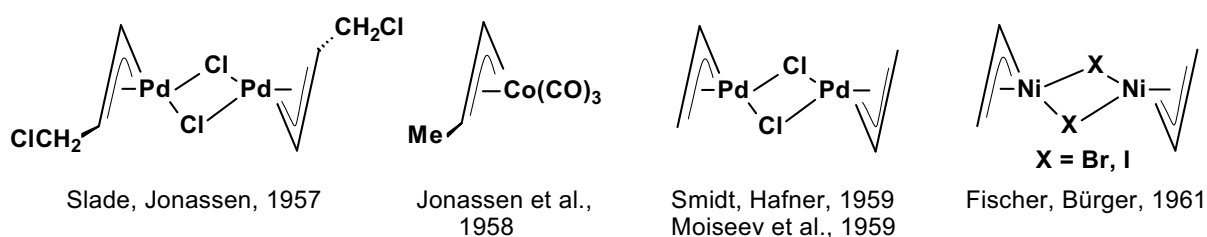
I.	Einleitung	1
II.	Plastische Kristalle, Fest-Fest-Phasenübergänge und analytische Verfahren	6
II.1.	Plastische Kristalle	6
II.2.	Glasartige Kristalle (glassy crystals)	9
II.3.	Phasenübergänge	11
II.4.	Physikalische Methoden	14
III.	$[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Ni(II)}\text{L}_3]\text{Y}$ Komplexe	23
III.1	$(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(II)}$ -Verbindungen	23
III.1.1	$\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (10)	23
III.1.2.1	$[(1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(dmpe)}]\text{OTf}$ (11)	24
III.1.2.2	$[(1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(dmpe)(PMe}_3)]\text{OTf}$ (12)	25
III.1.3	$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (Y = PF ₆ (13a), OTf (13b))	31
III.1.4.1	$(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2\text{Br}$ (14) und $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = PF ₆ (15a), OTf (15b))	33
III.1.4.2	$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ (16) (Y = PF ₆ (a), OTf (b), NTf ₂ (c), Al(OC(CF ₃) ₃) ₄ (d))	37
III.2	$(\eta^3\text{-1,3-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(II)}$ -Verbindungen	82
III.2.1	Synthese von (<i>E</i>)-1,3-(Me ₃ Si) ₂ C ₃ H ₄ (18) und 3-Br-1,3-(Me ₃ Si) ₂ C ₃ H ₃ (19)	83
III.2.2	trans- $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (20) und meso-trans- $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (17c)	85
III.2.3	$[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (22)	88
III.2.4	$[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (23) (Y = PF ₆ (a), OTf (b))	94
III.2.5	$[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = Br (24), PF ₆ (25a), OTf (25b))	96
III.2.6	$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (26)	98
III.3	$(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{Ni(II)}$ -Verbindungen: Erste Versuche	102

IV.	(π-Allyl)ML₃ Verbindungen (M = Co, Rh und Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃)	104
IV.1	(η^3 -Cyclooctenyl)Co{P(OMe) ₃ } ₃ (30)	105
IV.2	(η^3 -CH ₂ -C ₆ H ₅)Co{P(OMe) ₃ } ₃ (31)	106
IV.3	(η^3 -C ₃ H ₅)Rh(PEt ₃) ₃ (32)	108
IV.4	The Solid-State Phase Properties of the Muetterties Complexes (η^3 -Allyl)ML ₃ (L = PMe ₃ , P(OMe) ₃) of Cobalt, Rhodium, and Iridium. (η^3 -2-RC ₃ H ₄)M(PMe ₃) ₃ (R = H, CH ₃)	111
IV.4.1	Synthesis and General Characterization of (η^3 -2-RC ₃ H ₄)M(PMe ₃) ₃ and (η^3 -2-RC ₃ H ₄)M{P(OMe) ₃ } ₃ (R = H, CH ₃ ; M = Co–Ir) (1a,b–6a,b).	114
IV.4.2.	Solid-State Phase Properties of (η^3 -2-RC ₃ H ₄)M(PMe ₃) ₃ (R = H, CH ₃ ; M = Co–Ir; 1a,b , 3a,b , and 5a,b)	125
IV.4.3	Discussion	177
IV.4.4	Conclusions	187
IV.4.5	Experimental Section	189
V.	Schlussbetrachtung	198
VI.	Zusammenfassung (deutsch, englisch und niederländisch)	199
Experimenteller Teil		
VII.	Ausgangsstoffe und Analytik	207
VII.1	Lösungsmittel	211
VII.2	Reagenzien	211
VII.3	Analytische Methoden	208
VIII.	Synthesevorschriften	211
IX.	Literatur	221

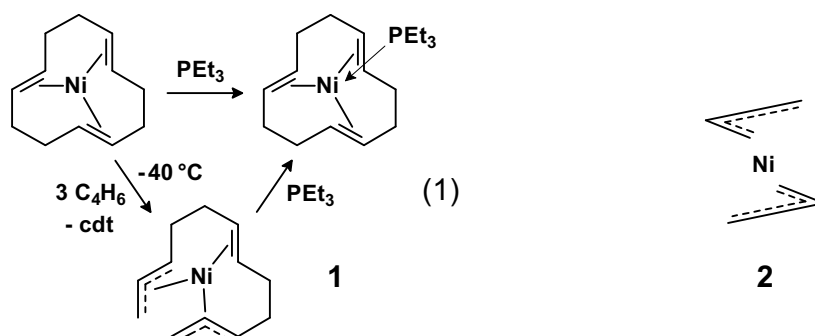
Theoretischer Teil

I. Einleitung

Die Chemie der Übergangsmetall- π -Allyl-Komplexe des hiesigen Instituts hat eine lange Tradition. Nachdem in den Jahren 1957–1961 die ersten Übergangsmetall- π -Allyl-Komplexe bekannt wurden, von denen einige Beispiele¹ hier gezeigt sind,



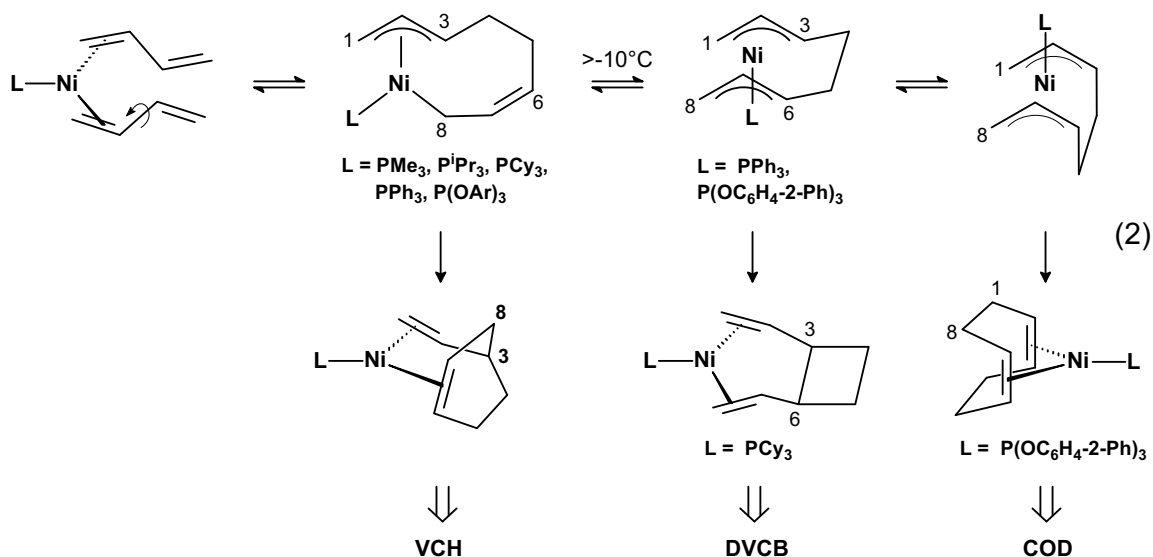
gelang Wilke mit dem Auffinden des durch Verdrängung des t,t,t-cdt-Liganden in (t,t,t-cdt)Ni entstandenen $(\eta^3(1-3), \eta^2(6,7), \eta^3(10-12))$ -Dodeca-2,6,10-trien-1,12-diyl)nickel (**1**) erstmals der Nachweis eines Komplexes mit mehr als einer am Metall koordinierten π -Allyl-Gruppe (Gl. 1).² Diese Verbindung regte dazu an, auch den Grundkörper, das Bis(π -allyl)nickel (**2**) herzustellen, in dem keine anderen Liganden als π -Allyl-Gruppen an Nickel koordiniert sind.^{2a,3}



Das Syntheseprinzip ließ sich sodann auf andere Übergangsmetalle übertragen, so dass in kurzer Zeit weitere homoleptische (nur eine Art Liganden enthaltende) einkernige Übergangsmetall- π -Allyl-Komplexe wie $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Pd, Pt}$), $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ ($M = \text{V, Cr, Fe, Co}$) und $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ($M = \text{Zr, Mo, W, Th}$) und auch zweikernige Derivate $M_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ($M = \text{Cr, Mo}$) entstanden sind. Diese Komplexe sind entweder selbst katalytisch aktiv oder ließen sich in katalytisch aktive Derivate umwandeln. Die herausragende Bedeutung, die

seinerzeit diesen Ergebnissen beigemessen wurde, mag daran zu ermessen sein, dass die beiden diesbezüglichen Original-Veröffentlichungen⁴ zu den 15 meistzitierten Arbeiten der Jahre 1962–1985 in der *Angewandten Chemie* zählten.⁵

Wie schon die Reaktionen nach Gl. 1 zeigen, ist die Chemie der Ni(0)–Alken-Komplexe mit der Chemie der Ni(II)–Allyl-Komplexe eng verbunden. Neben der vom „nackten Nickel(0)“ katalysierten Butadien-Cyclotrimerisierung zu cdt-Isomeren (80% t,t,t-cdt, 9% c,t,t-cdt und 11% c,c,t-cdt)⁶ ist auch die Ligand-gesteuerte Ni(0)-katalysierte Butadien-Cyclodimerisierung⁷ zu 1,5-Cyclooctadien (COD), 1,2-Divinylcyclobutan (DVCB) oder 4-Vinylcyclohexen (VCH) mit der Bildung allylischer Zwischenstufen verbunden, von denen zwei Komplextypen isoliert wurden (Gl. 2).

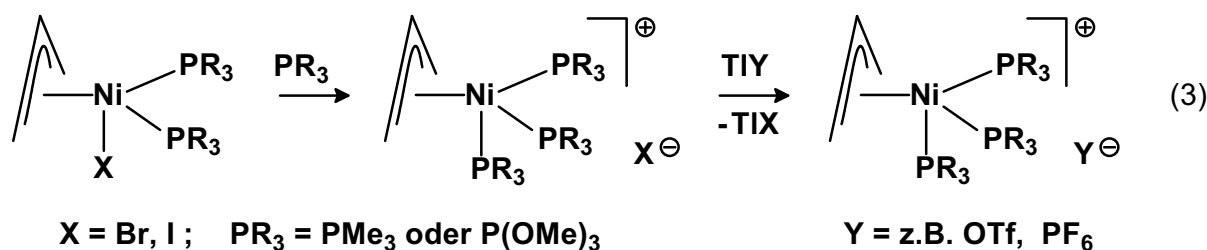


Im weiteren Zusammenhang sei die Dimerisierung von Propen an Ni–H-Katalysatoren zu n-Hexenen, Methylpentenen und Dimethylbutenen erwähnt, wie sie industriell in den Dimersol-, Sumitomo- und BP-Prozessen Anwendung findet.⁸ Der Katalysator wurde ursprünglich aus π -Allyl–Nickel–halogeniden $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-X})\}_2$ durch Aktivierung mit Phosphanen und Lewisäuren entwickelt; nach Kopplung der Allyl-Gruppe mit Propen und β -H-Eliminierung entstehen 2-Methylpenta-1,4-dien und der Ni–H-Katalysator.^{7d,9} Obgleich dieser Allyl-frei ist, haben solche Untersuchungen die Ni–Allyl-Chemie maßgeblich beflügelt.

Intensive Lösungs-NMR-Untersuchungen von zahllosen Arbeitsgruppen haben gezeigt, dass π -Allyl-Gruppen in Lösung oft reversible π – σ -Allyl-Isomerisierungen oder

π -Allyl-Rotationen als strukturdynamische Prozesse eingehen.¹⁰ Sofern beide Prozesse konkurrieren, lässt sich in der Regel nur der mit der kleineren Energiebarriere sicher nachweisen, während der Prozess mit der höheren Barriere von dem ersteren überlagert wird. π -Allyl-Rotationen lassen sich somit nur dann nachweisen, wenn π - σ -Allyl-Isomerisierungen eine höherer Energiebarriere haben.*

Das derzeitige Interesse unserer Arbeitsgruppe an der Allyl-Chemie fußt auf der Beobachtung, dass in $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}$ -Komplexen mit kleinen Phosphan- oder Phosphit-Liganden (PMe_3 und P(OMe)_3) sich das Halogenid-Ion durch weiteres Phosphan bzw. Phosphit verdrängen lässt und sich so ionische Komplexe $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{PR}_3)_3]\text{X}$ bilden. In diesen lässt sich das Anion z. B. mit TIY-Reagentien beliebig austauschen.¹¹

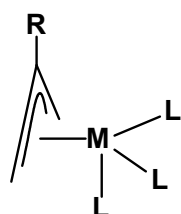


Fasst man die π -Allyl-Gruppe wie üblich als bidentaten 4e-Liganden auf, dessen terminale C-Atome formal zwei Koordinationsstellen eines Übergangsmetalls besetzen, so sind die Komplexe als pentakoordinierte 18-e d^8 -Ni(II)-Komplexe einzuordnen. Bei einer quadratisch-pyramidalen (*SPY*-5) Komplexgeometrie sollten zwei basale und ein apicaler Ligand PR_3 vorliegen. Im Lösungs- ^{31}P -NMR-Spektrum findet man bei -80°C jedoch nur ein sehr scharfes PR_3 -Signal, so dass die Struktur hier hoch dynamisch ist. Um zu prüfen, ob diese Dynamik auch im Festkörper vorliegt, wurden Festkörper- ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Diese ergaben im Verbund mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) und Pulver-Röntgendiffraktometrie (Powder X-ray Diffractometry, PXD), dass alle Komplexe mehrere feste Phasen bilden, wobei $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf, PF}_6$) plastische Kristalle^{12,13} (dynamisch-orientierungsfehlgeordnete Mesogene) darstellen und die Moleküle hier auch im Festkörper dynamisch sind.¹¹ Bei der Untersuchung des Anionen-Einflusses in

* Eine Übersicht über nachgewiesene π -Allyl-Rotationen findet sich in Lit. 11.

den Ionenkomplexen zeigte sich, dass in $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ für Halogenide und BF_4 die plastischen Eigenschaften ausbleiben und dass andererseits für Y etwa in der Reihe $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 > \text{PF}_6 > \text{OTf} > \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4 > \text{NTf}_2$ die Übergangstemperatur in die plastische Phase von $\approx 100^\circ\text{C}$ auf $\approx -50^\circ\text{C}$ abgesenkt wird. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ wurde nur für $\text{Y} = \text{NTf}_2$ plastisch erhalten. Offenbar liefern in diesen Komplexen Kation und Anion jeweils einen Entropiebeitrag zum Übergang in die plastische Phase. Ist wie für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]^+$ der Beitrag des Kations durch nur wenige Freiheitsgrade gering, so muss dies durch ein Anion mit hohem Entropiebeitrag (wie z.B. NTf_2) kompensiert werden, damit sich die plastische Phase bilden kann; das zu mehr Unordnung befähigte $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ vermag schon mit PF_6 und OTf eine plastische Phase zu bilden, aber nicht mit Halogeniden, die erst bei einer Ionenwanderung im Gitter einen Entropiebeitrag leisten würden. In den Ni-Komplexen $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_3]\text{Y}$ sind die plastischen Eigenschaften mit einer turnstile-artigen Äquilibrierung der Donor-Liganden *und* einer Dynamik der Allyl-Gruppen verbunden, so dass die Ionen in einem kubischen Kristallgitter auf ihren Gitterplätzen anscheinend rollieren. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Methallyl-Derivate $[(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiL}_3]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$).¹⁴ Analoge $[(\pi\text{-Allyl})\text{ML}_3]\text{Y}$ -Komplexe der übrigen Gruppe-10-Metalle (Pd, Pt) sind nicht bekannt.

Diese Ergebnisse warfen die Frage auf, ob nur die ionischen $[(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Komplexe zur Bildung plastischer Phasen befähigt sind oder ob auch neutrale, kein Anion enthaltende $(\pi\text{-Allyl})\text{ML}_3$ -Komplexe plastisch sein können. Solche Komplexe, deren Kristallgitter nur von van-der-Waals-Kräften und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammengehalten wird, sind in Form von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) in den



$\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$
 $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$

1970er Jahren bereits von Muettertius und anderen bezüglich ihrer Lösungs- und katalytischen Eigenschaften intensiv untersucht worden, nicht aber in ihren Festkörper-Eigen-

schaften.^{15,16,17,18,19,20} Wie für die Ni-Komplexe wurde auch für die gleichfalls pentakoordinierten 18-e d⁸-M(I)-Komplexe der Metalle der 9. Gruppe (Co, Rh, Ir) eine hohe Fluktionalität in Lösung gefunden. Die Kristalle werden als „wachsartig“ beschrieben, und trotz ihres scheinbar guten Aussehens gelang es nicht, für einen der Grundkörper eine Einkristall-Strukturanalyse durchzuführen. Die Methallyl-Derivate sind hier bislang nicht bekannt.

Problemstellung

In Fortsetzung der oben genannten Untersuchungen stellte sich bezüglich der $[\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Komplexe ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) die Frage, zu welchem Grad die Allyl-Gruppe sterisch befrachtet werden kann. Außer der schon erfolgten 2-Me-Substitution sollten deshalb symmetrische 1,3-disubstituierte Derivate synthetisiert und in den Festkörper-Eigenschaften untersucht werden. Dabei war sowohl eine 1,3-syn-syn-Substitution mit Substituenten wie $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ und SiMe_3 als auch eine 1,3-anti-anti-Substitution durch zyklische Allyl-Systeme wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl oder Cyclooctenyl in Betracht gezogen worden.

Des weiteren sollte für die neutralen Muettertiers-Komplexe festgestellt werden, ob auch diese plastische Kristalle darstellen. Hierzu mussten die Synthesen der Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) nachvollzogen bzw. zur Erzielung 99+% reiner Verbindungen optimiert werden; zudem sollten die sechs Methallyl-Derivate $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ erstmals hergestellt werden. Die kristallisierten Produkte waren zunächst hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften z.B. mit Lösungs-NMR und Massenspektrometrie und dann in ihren Festkörper-Phaseneigenschaften mittels DSC, Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und Pulver-Röntgendiffraktometrie sowie vor allem Festkörper-NMR-spektroskopisch in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen zu charakterisieren. Dabei zeigte sich ein stark unterschiedliches Verhalten der PMe_3 - und P(OMe)_3 -haltigen Komplexe.

In dieser Arbeit werden die zur $[(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Chemie erhaltenen Ergebnisse ausführlich beschrieben, während die Ergebnisse zu den Muettertiers-Komplexen in einen Manuskript-Entwurf erfasst sind.

II. Plastische Kristalle, Fest-Fest-Phasenübergänge und analytische Verfahren

Bevor die Untersuchungen geschildert werden, erscheint es zweckmäßig, Wissenswertes über plastische Kristalle, Fest-Fest-Phasenübergänge und analytische Verfahren zusammenzufassen.

II.1. Plastische Kristalle

Im geordneten Kristall zeigen die Moleküle bzw. Ionen positionelle Nah- und Fernordnungen und Orientierungsordnung. Demgegenüber sind die Moleküle in der isotropen Schmelze positionell und in ihrer Orientierung ungeordnet; zudem bewegen sie sich rotatorisch und translatorisch unabhängig voneinander. Beim Phasenübergang eines geordnet-kristallinen molekularen Stoffes in seine Schmelze als Phasen-Grundformen ändern sich also zeitgleich mehrere Ordnungsparameter. Die Änderung dieser Parameter kann auch schrittweise erfolgen: Geht zunächst die positionelle Fernordnung verloren, während die positionelle Nahordnung und die Orientierungsordnung erhalten bleiben, liegen Flüssigkristalle vor. Demgegenüber bilden sich bei Verlust der Orientierungsordnung, aber unter Beibehaltung der positionellen Ordnungen plastische Kristalle (Abbildung 1). Flüssigkristalle und plastische Kristalle, die eine Zwischenphase (Mesophase) aufweisen, werden als Mesogene bezeichnet; enthalten sie ein Metall, liegen Metallomesogene²¹ vor. In plastischen Kristallen „rotieren“ die Moleküle bzw. Ionen auf ihren Positionen im Gitter; sie werden deshalb auch Rotatorphasen und dynamisch-orientierungsfehlgeordnete Mesogene genannt.

Plastische Kristalle sind in der anorganischen und organischen Chemie seit langem bekannt. 1923 berichteten Simon und von Simson über ein sprunghaftes Ansteigen der Wärmekapazität von kristallinem HCl und führten dieses auf das Einsetzen einer Rotation zurück.^{22a} Ähnlich erklärte Pauling (1930) Anomalien in den Wärmekapazitäten von CH₄, HX, C₂H₄ und Ammoniumhalogeniden NH₄X mit im Kristall einsetzender Rotation.^{22b} Einige Jahre später (1938) erkannte Timmermans für zahlreiche organische Moleküle wie

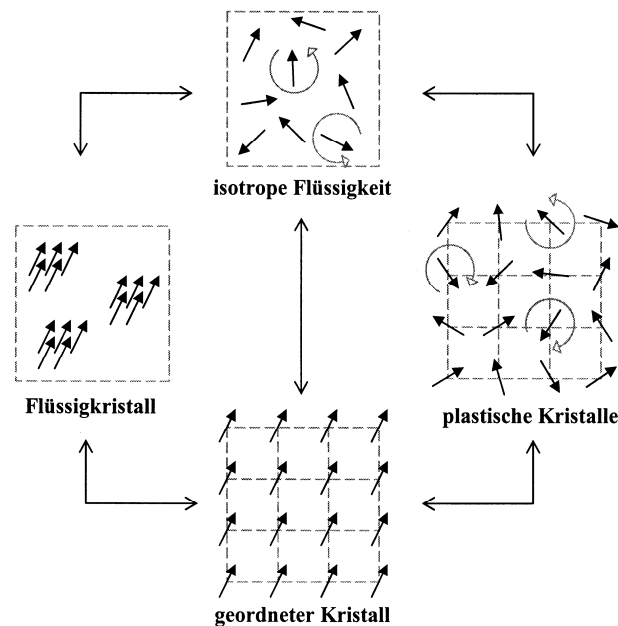


Abbildung 1. Mesophasen als Träger von Mesophasen zwischen geordnetem Kristall und Schmelze

Haloforme, Halobenzole, Aldehyde, Ketone, Nitrile usw. das Auftreten von Rotationsdynamik im Festkörper; er gab eine allgemeine Beschreibung der Eigenschaften der neuen Verbindungsklasse und prägte den Namen plastische Kristalle (*les cristaux plastiques*).¹²

Seitdem ist für eine Vielzahl von Verbindungen das Auftreten einer plastischen Phase nachgewiesen worden; weitere typische Beispiele hierfür sind Neopentan, Adamantan, Cyclohexan, C_2Cl_6 , P_4 , C_{60} , außer UF_6 alle Hexafluoride MF_6 , $NaNO_3$ und KO^tBu .

Plastische Kristalle¹³ haben charakteristischerweise Kugel- oder Stabform. Ausgehend von einer geordnet-kristallinen Phase bilden sie beim Erwärmen vor der Schmelze eine höher symmetrische plastische Phase mit meist kubischer, manchmal auch hexagonaler Zellsymmetrie. Viele Eigenschaften der plastischen Phase ähneln denen der Schmelze. So ist die Festsubstanz leicht deformierbar und optisch isotrop, Wärmekapazität und Dielektrizitätskonstante sind relativ hoch. Die Festkörper-NMR-Signale zeigen kaum Rotationsseitenbanden und sind ähnlich scharf wie für Lösungs-NMR aufgrund der isotropen Umgebung der Moleküle. Des weiteren ist durch die Vorlagerung der plastischen Phase der Schmelzpunkt oft relativ hoch; die Substanzen sublimieren aber leicht aufgrund einer kleinen Schmelzenthalpie und -entropie ($\leq 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Andererseits ist der Übergang der geordnet-kristallinen

Phase in die plastische Phase bei Übergängen erster Ordnung (siehe unten) mit einer relativ hohen endothermen Phasenübergangsenthalpie und -entropie verbunden; geordnet-kristallin–plastisch-kristalline Übergänge können erster oder auch höherer Ordnung sein. Vereinzelt wurde auch das Vorliegen mehrerer plastischer Phasen festgestellt (Tetrachlorferrocen (hexagonal und kubisch),^{28b} CCl_4 ²³ und Campher²⁴ (jeweils rhomboedrisch und kubisch)).

Als Beispiel sei das plastisch-kristalline „kugelförmige“ Neopentan in seinen Phaseigenschaften mit *n*-Pentan verglichen.^{12a} Kristallines *n*-Pentan hat einen niedrigen Schmelzpunkt von 132 K. Nahe dieser Temperatur geht bei 140 K das geordnet-kristalline Neopentan in die plastische Phase über, die sich bis zu seinem Schmelzpunkt bei 257 K erstreckt. Die anschließende flüssige Phase ist sehr schmal (9 K), so dass Neopentan schon bei 266 K siedet, deutlich unterhalb des Siedepunkts von *n*-Pentan.

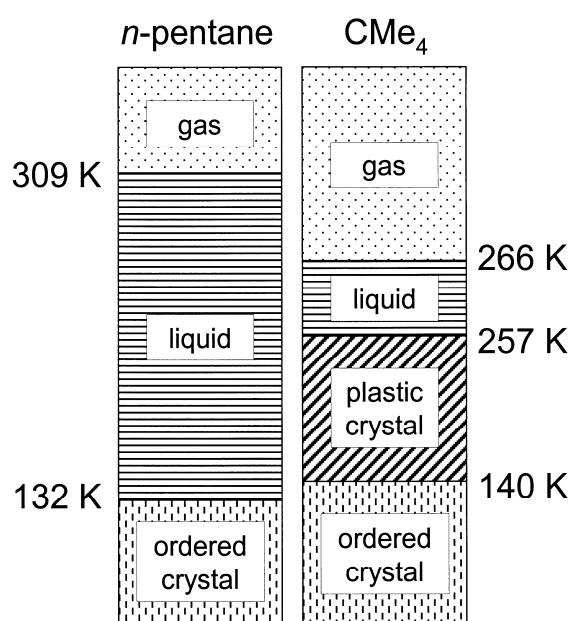
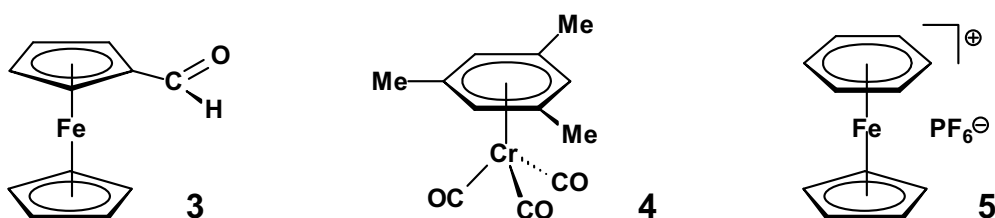


Abbildung 2. Vergleich der Phaseigenschaften von *n*-Pentan und Neopentan

Im Unterschied zu den zahlreichen anorganischen und organischen plastisch-kristallinen Verbindungen sind nur wenige *metallorganische Beispiele* bekannt. Reines Ferrocen hat drei kristalline, aber keine plastisch-kristalline Phase.²⁵ Demgegenüber erfolgt für das kristalline 3:1-Thioharnstoff–Ferrocen-Clathrat, in dem isolierte, orientierte Ferrocen-Moleküle in Thioharnstoff-Kanälen vorliegen, oberhalb von 141 K ein Übergang in die plastische Phase mit schneller Reorientierung der Ferrocen-Moleküle.²⁶ Ferrocenecarbox-

aldehyd (**3**) wurde schon 1957 hergestellt^{27a} aber erst 1975 wurde ein bei 318 K erfolgreicher Übergang in die plastische Phase als solcher erkannt.^{27b} Weitere Beispiele neutraler Komplexe sind durch eine Serie anderer Ferrocen-Derivate^{28,29} und $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Mesitylen})$ (**4**) sowie analoger Verbindungen gegeben.³⁰ Für diese kristallinen Komplexe ist der Übergang in die plastische Phase mit dem Einsetzen der Rotation des substituierten Ringliganden verbunden. Hiervon zu unterscheiden sind Metallocenium-Salze und verwandte ionische Sandwich-Komplexe wie **5**, deren Kationen und Anionen beim Übergang in die plastische Phase auf ihren Positionen im Kristallgitter zu rotieren beginnen.^{29a,31,32} Als "Rotation" ist hier nicht eine gleichförmige Bewegung der Moleküle gemeint, sondern der schnelle Wechsel unterschiedlicher Orientierungszustände mit sich ergebender räumlicher Zufallsverteilung.^{13b}



Zur Benennung^{33,34} der Polymorphen werden in dieser Arbeit die thermodynamisch stabilen Phasen beginnend beim Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt mit abnehmender Temperatur nacheinander mit römischen Ziffern I, II, III ... nummeriert; für metastabile Unterphasen sind die Nummern gestrichen (z. B. I, I', I'').

II.2. Glasartige Kristalle (glassy crystals)

Wird die Schmelze eines Stoffes unterkühlt, ohne dass der Stoff kristallisiert, so erhält man ein Glas, das heisst, einen festen amorphen Zustand, in dem die Moleküle ungeordnet vorliegen. Der Glasübergang ist anders als die Kristallisation nicht mit einer scharfen Übergangstemperatur und einer latenten Wärme verbunden und somit nicht erster Ordnung. Gläser sind metastabil bezüglich des geordneten Kristalls; sie werden insbesondere bei Polymeren angetroffen.³⁵

Im Unterschied zur Schmelze liegt in plastischen Kristallen eine positionelle Ordnung von Molekülen vor. Werden plastische Kristalle bei ausbleibender Kristallisation unterkühlt,

so bleibt in der jetzt metastabilen plastischen Phase die Rotation zunächst erhalten, verlangsamt sich jedoch mit fallender Temperatur ähnlich wie in Lösung. Bei genügend tiefer Temperatur arretieren die Moleküle orientierungsungeordnet auf ihren Gitterplätzen; man spricht jetzt von einem glasartigen Kristall (glassy crystal). Mit dem Übergang in den glasartig-kristallinen Zustand (glassy crystalline state) ist keine scharfe Übergangstemperatur und keine latente Wärme verbunden. Der glasartig-kristalline Zustand ist metastabil gegenüber dem geordnet-kristallinen Grundzustand und teilgeordnet-kristallinen (metastabilen) Zwischenzuständen; Phasenübergänge hierhin sind mangels Dynamik kinetisch gehemmt. Beim Aufwärmen gehen die Moleküle zunächst wieder in die plastische Phase über, aus der heraus ihre eventuelle Kristallisation erfolgt. Zuerst wurde eine glasartig-kristalline Phase von Seki et al. (1968) für Cyclohexanol nachgewiesen.^{36a} Weitere Beispiele für Moleküle mit glasartig-kristalliner Phase sind Cyclopentanol^{36b} und andere cyclische Kohlenwasserstoffe kleiner bis mittlerer Ringgröße ($C_4 - C_8$) und ihre Substitutionsverbindungen,³⁶ Ethanol,^{36d} 2,3-Dimethylbutan,^{36b} 1-Cyanoadamantan,³⁷ Koffein³⁸ sowie $CFCl_2-CFCl_2$ (Freon112).³⁹

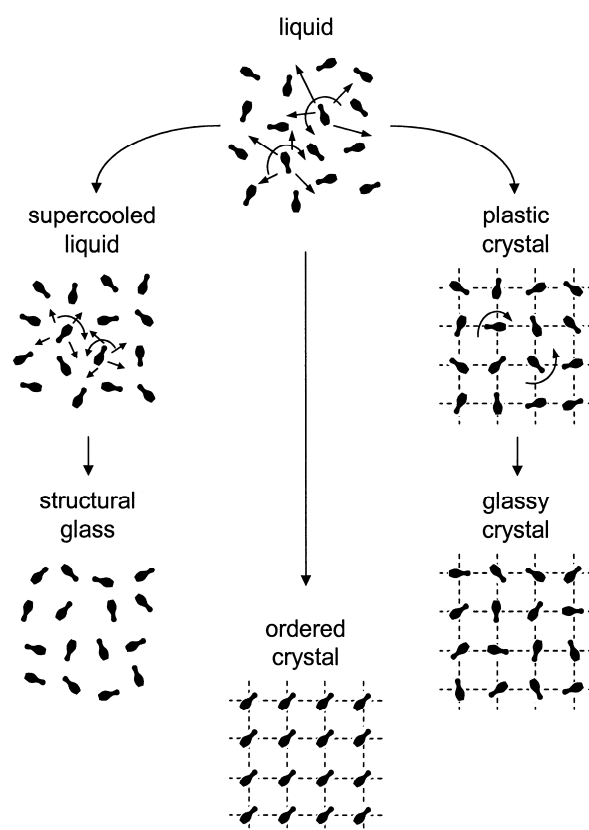
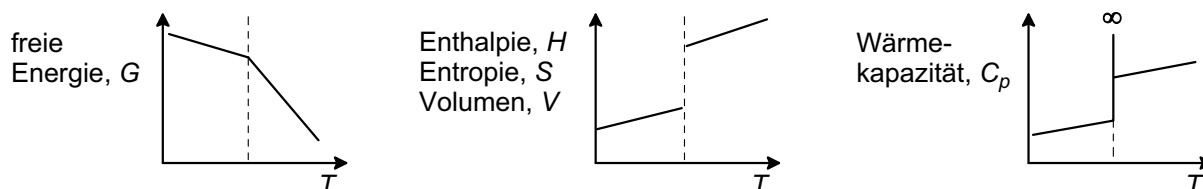


Abbildung 3. Einordnung der glasartig-kristallinen Phase relativ zu anderen Phasen⁴⁰

II.3. Phasenübergänge

Phasenübergänge³⁵ eines Stoffes haben alltägliche Bedeutung – man denke nur an kochendes Wasser, das Abregnen von Wolken oder Schneebildung und als neuere Anwendung das Brennen von CDs und DVDs. Die Klassifizierung von Phasenübergängen ist auf Ehrenfest⁴¹ zurückzuführen und später modifiziert worden. Danach werden Phasenumwandlungen, die mit einer latenten Wärme verbunden sind, als *Phasenübergänge erster Ordnung* bezeichnet. Die freien Energien (chemischen Potentiale) beider Phasen stimmen im Umwandlungspunkt überein, zeigen hier aber unterschiedliche Steigungen ihrer Temperaturabhängigkeit und ändern sich somit diskontinuierlich. Bei solchen Phasenübergängen ändern sich die Zustandsgrößen Enthalpie, Entropie (als 1. Ableitung der freien Energie zur Temperatur), Volumen (als 1. Ableitung der freien Energie zum Druck) und Dichte sprunghaft bei Erreichen der Übergangstemperatur. Da am Umwandlungspunkt die Enthalpie bei quasi konstanter Temperatur ($\Delta T \rightarrow 0$) ansteigt, durchläuft die Wärmekapazität C_p als erste Ableitung der (molaren) Enthalpie zur Temperatur formal den Wert unendlich.

Phasenübergang 1. Ordnung

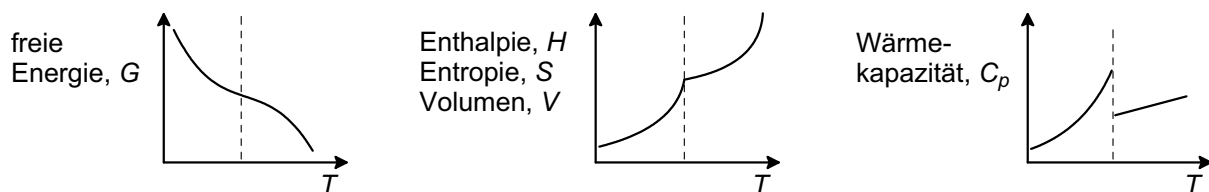


Als Beispiel für einen molekularen Fest–Fest–Übergang erster Ordnung sei das Verhalten von Guanidiniumnitrat genannt. Hier führt die bei 296 K erfolgende Reorientierung der Wasserstoffbrückenbindungen ($\Delta H_{296\text{ K}} = 1.7\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{296\text{ K}} = 5.7\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) zu einer Längenzunahme des Kristalls von 44%, allerdings verbunden mit einer Breitenkontraktion, sodass das Kristallvolumen sich effektiv verringert.⁴²

Bei *Phasenübergängen zweiter Ordnung* ändert sich die freie Energie mit der Temperatur stetig, und erst die 2. Ableitung ist unstetig. Beide Phasen stimmen bei der Umwandlungstemperatur in den Zustandsgrößen Enthalpie, Entropie, Volumen und Dichte überein; diese ändern sich also nicht beim Phasenübergang. Da aber für beide Phasen im

Umwandlungspunkt die ersten Ableitungen dieser Größen zur Temperatur unterschiedliche Steigungen haben, ist die 2. Ableitung unstetig, das heisst, die Änderung dieser Größen erfolgt diskontinuierlich. Gleichfalls ist die Änderung der Wärmekapazität (1. Ableitung der Enthalpie zur Temperatur) mit der Temperatur diskontinuierlich (ohne unendlich zu werden); oft steigt die Wärmekapazität schon vor der Übergangstemperatur deutlich an.

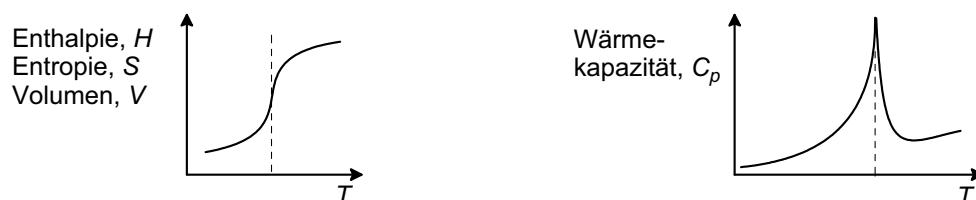
Phasenübergang 2. Ordnung



Als Beispiel ist der Übergang eines einfach-tetragonalen Kristallsystems ($a \neq c$; $\alpha = 90^\circ$) in ein höher symmetrisches kubisches angeführt, indem die Dimensionen a und c der Einheitszelle sich mit steigender Temperatur allmählich angleichen, bis sie bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur übereinstimmen. Hierzu zählt auch der Übergang von Flüssig- und Gasphase beim kritischen Punkt in den überkritischen Zustand.

Drittens und in Erweiterung der Ehrenfest-Klassifizierung sind **λ -Phasenübergänge** zu nennen. λ -Phasenübergänge beinhalten keine latente Wärme und sind deshalb nicht erster Ordnung. Sie sind Ordnungs-Unordnungsübergänge und gehen mit einer Erhöhung der Symmetrie einher. Beim λ -Übergang zweiter Ordnung durchläuft die Wärmekapazität eine Unstetigkeit (siehe oben) und beim λ -Übergang höherer Ordnung ein scharfes Maximum.⁴³

λ -Übergang höherer Ordnung



Ausgehend von einer hochgeordneten Kristallstruktur treten mit Temperaturerhöhung zunächst vereinzelte Umgruppierungen ein. Diese erfolgen umso rascher, als bereits eingetretene Fehlorderungen den Verbund benachbarter, noch geordneter Strukturbereiche weiter lockern und sich so das Auftreten vollständiger Unordnung beschleunigt. Charakteristisch ist

hierfür ein frühzeitiges, zur Übergangstemperatur hin steiles Ansteigen der Wärmekapazität $C_p \rightarrow \infty$.

Einen reversiblen Phasenübergang zwischen zwei Polymorphen bezeichnet man als polymorphisch oder *enantiotropisch*, den irreversiblen Phasenübergang eines metastabilen Polymorphen in den stabilen Polymorphen als *monotropisch*.⁴³ Nach der *Ostwaldschen Stufenregel*⁴⁴ geht ein unterkühltes (metastabiles) System nicht sofort in den energieärmsten Zustand über, sondern zunächst in die metastabile Zwischenstufe mit der nächst niedrigeren freien Energie. Danach sollten beim Abkühlen einer Schmelze oder eines Polymorphen alle polymorphen Formen nacheinander durchlaufen werden, bis der Grundzustand erreicht ist. Wie sich gezeigt hat, gilt die Stufenregel nur näherungsweise; nach Volmer⁴⁵ entscheidet vielmehr die Kinetik der Phasenbildung, welche Phase gebildet wird.

Bei Phasenübergängen erster Ordnung kommt der *Keimbildung* (crystal nucleation) besondere Bedeutung zu.⁴⁶ Als „wahre“ Phasenübergangstemperatur (true transition temperature) von Polymorphen wird die Temperatur bezeichnet, bei der sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden und $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist. Tatsächlich erfolgt ein Phasenübergang aber nur, wenn die vorhandene Phase infolge der Temperaturänderung metastabil geworden ist ($\Delta G < 0 \text{ kJ mol}^{-1}$); somit geht dem Phasenübergang immer ein Überhitzen (superheating) oder Unterkühlen (supercooling) voraus, das durch die Größe von ΔG den Phasenübergang treibt. Die „wahre“ Phasenübergangstemperatur wird dann aus den in Heiz- und Kühlfolge beobachteten Übergangstemperaturen zum Beispiel durch Mittelung abgeleitet.⁴⁷ Der Hintergrund des superheating and supercooling ist, dass die Bildung eines Embryos (Cluster mehrerer Einheitszellen) der thermodynamisch stabileren Phase im Gitter der bestehenden Phase erfolgen muss und deshalb gehemmt ist. In thermischen Fluktuationen werden die Embryos entweder wieder aufgelöst oder wachsen zu Keimen an. Erst ab einer gewissen Keimgröße setzt sich die Kristallisation der neuen Phase selbstständig fort. Da in der Heizfolge der Phasenübergang bei relativ hoher Temperatur erfolgt und zu einer weniger geordneten Struktur führt, entsprechend einer leichten Überwindung der Keimbildungsbarriere, ist das superheating in der Regel gering. Der umgekehrte Phasenübergang in der

Kühlfolge erfolgt notwendigerweise bei tieferer Temperatur und führt zu einer Struktur höherer Ordnung, so dass mit der sich hieraus ergebenden höheren Keimbildungsbarriere ein stärkeres supercooling verbunden ist und die Rekristallisierung sogar ausbleiben kann. Sind in der Kühlfolge zwei polymorphe Formen thermodynamisch stabiler als die zunächst vorhandene metastabile Phase, so bildet sich zunächst die Phase mit der geringeren Keimbildungsbarriere; eventuell können auch beide Polymorphe gleichzeitig entstehen.⁴⁸ Zuweilen beobachtet man auch eine Induktionsperiode (incubation time) der Keimbildung.

Anders als in Anorganischer und Organischer Chemie sowie in der Pharmazie³³ sind Phasenänderungen in der Metallorganischen Chemie bislang wenig untersucht (siehe Einleitung).

II.4. Physikalische Methoden

Die Polymorphen eines Stoffes und ihr Übergang ineinander, das heisst fest–fest-Phasenänderungen, hier unter besonderer Berücksichtigung der plastischen Phase, lassen sich durch eine Vielzahl von physikalischen Methoden charakterisieren, von denen jedoch meist nur einige einer Arbeitsgruppe zur Verfügung stehen. Im folgenden ist eine kurze Beschreibung der wichtigsten in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Methoden geben.

Polarisationsmikroskopie

Während sich mit einem Heiztisch-Lichtmikroskop bereits temperaturabhängige Änderungen von Farbe und äußerer Kristallform erkennen und der Schmelzpunkt bestimmen lassen, erlaubt die Polarisationsmikroskopie Aussagen über die Isotropie oder Anisotropie eines Stoffes.⁴⁹ Hierzu wird ein Kristall zwischen zwei gekreuzten Polfiltern eines Transmissions-Lichtmikroskops betrachtet. Alle kubischen Kristalle sind isotrop und die Polarisierungsebene des Lichts wird nicht verändert; aufgrund der gekreuzten Polfilter erscheinen sie dunkel. Alle nicht-kubischen Kristalle sind anisotrop und können eine Drehung der Polarisierungsebene des durchscheinenden Lichts bewirken. Allerdings erscheinen uniaxiale Kristalle (hexagonale, trigonale oder tetragonale Kristallsymmetrie) in Blickrichtung der optischen Achse, die mit der (sechs-, drei- oder vierzähligen) Symmetrieachse übereinstimmt, gleich-

falls isotrop. Biaxiale Kristalle (orthorhombische, monoklinische oder triklinische Kristallsymmetrie) haben zwei optische Achsen, die meist nur schwer zu lokalisieren sind; deshalb erscheinen diese Kristalle fast ausschließlich anisotrop und sind immer sichtbar. Geht ein biaxialer anisotroper Kristall beim Erwärmen in einen uniaxialen Kristall oder ein solcher in einen kubischen Kristall über, so verändern sich somit die optischen Eigenschaften; der Übergang in ein kubisches Kristallsystem ist aufgrund dessen Isotropie am Auslöschen des Kristallbilds erkennbar.

Apparativ einfach lässt sich die Polarisationsmikroskopie nur in einer Heizsequenz oberhalb von Raumtemperatur durchführen, während unterhalb 0 °C neben einem Kühlaggregat eine Vorrichtung zur Vermeidung von Wassereisbildung erforderlich wäre.

Differential Scanning Calorimetry (DSC, Dynamische Differenzkalorimetrie)

Mit DSC lässt sich auf einfache Weise der Wärmefluss bei Phasenänderungen oder Reaktionen quantitativ messen wie auch die Temperatur dieser Abläufe; zudem lässt sich die spezifische Wärme eines Stoffes temperaturabhängig bestimmen.⁵⁰ Phasenänderungen unter Lockerung des Kristallgitters sind mit einer Wärmeabsorption (Endothermie) verbunden, die insbesondere bei Phasenänderungen erster Ordnung beträchtlich sein kann. Umgekehrt gehen Rekristallisierungen mit einem exothermen Wärmefluss einher. Der Messung liegt ein Vergleich des thermischen Verhaltens einer Probe mit einer Referenzprobe zugrunde.

Für eine Phasenänderung gilt nach Gibbs die freie Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; befinden sich die beiden Phasen im Gleichgewicht ist $\Delta G = 0$ und damit $\Delta S = \Delta H T^{-1}$. Hieraus folgt, dass sich für eine Phasenumwandlung im Gleichgewicht bei bekannter Temperatur aus der experimentell bestimmbaren Phasenumwandlungsenthalpie die Umwandlungsentropie berechnen lässt. Während für nicht-plastische Kristalle eine Schmelzentropie von 50–100 J K⁻¹ mol⁻¹ nicht unüblich ist, ist nach Timmermans¹² die Schmelzentropie plastischer Kristalle in der Regel kleiner 21 J K⁻¹ mol⁻¹ (5 cal K⁻¹ mol⁻¹; 5 e.u.) (siehe aber SF₆), während die Umwandlung der geordnet-kristallinen Phase in die plastische Phase mit einer erheblichen Umwandlungsentropie verbunden sein kann. Beispiele sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Man kann davon ausgehen, dass die in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen aus ihrer Lösung bei 195 K (−78 °C) in einer hoch geordneten, eng gepackten Struktur kristallisieren („Urkristalle“). Diese hoch geordnete Struktur wird nach ihrem Übergang in die plastische Phase nicht unbedingt voll zurückerhalten. Da einige Verbindungen schon unterhalb Raumtemperatur in die plastische Phase übergehen, war es erforderlich, zur Erfassung des Phasenverhaltens der Urkristalle diese gekühlt in die Tiegel und die Tiegel dann gekühlt in das DSC-Gerät einzubringen. Die untere Temperaturgrenze war beim Aufpressen des Tiegeldeckels gegeben; hierbei konnte eine Temperatur von 248 K (−25 °C) nicht unterschritten werden. Somit konnten in DSC-„Kaltstart“-Versuchen die „Urkristalle“ in ihrem Temperaturverhalten nur dann erfasst werden, wenn ihre Phasenumwandlungstemperatur ≥ 248 K (≥ -25 °C) lag. Die Probenpräparation unter Kühlung und unter Schutzgas wird im Experimentellen Teil näher beschrieben.

Tabelle 1. Beispiele plastischer Kristalle und ihrer Phasenübergangsentropien

Substanz	P.-übergangs- temperatur T_t [K]	Schmelzpunkt T_m [K]	P.-übergangs- entropie ΔS_t [J K ^{−1} mol ^{−1}]	Schmelz- entropie ΔS_m [J K ^{−1} mol ^{−1}]
CCl ₄ ³³	225	250	20.4	10.0
SF ₆ ³³	94	222	17.0	22.6
C(CH ₂ OH) ₄ ³³	457	539	95.5	13.2
CpFe(C ₅ H ₄ CHO) ^{27b}	317	397	39.8	6.7
Fe(C ₅ Me ₄ H) ₂ ^{29a}	348	431	4.3	(<<4.3)
[Cp ₂ Fe]PF ₆ ^{32a,b}	347	<i>keine Angabe</i>	14.0	<i>keine Angabe</i>
[Fe(C ₅ Me ₄ H) ₂]BF ₄ ^{32e}	400	dec	≈30	—

Pulver-Röntgendiffraktion

Für die geordnet-kristallinen Verbindungen, so wie sie sich als „Urkristalle“ aus den Lösungen abscheiden, wurde nach Möglichkeit eine Tieftemperatur-Einkristall-Strukturanalyse angestrebt. Schon 20–30 K unterhalb der durch DSC bestimmten Übergangstemperatur in die (hexagonale oder kubische) plastische Phase wurden die Reflexe der „Urkristalle“ jedoch diffus. Die plastischen Phasen sowie der jeweilige Phasenübergang wurden deshalb mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie⁵¹ näher untersucht.

Zur Aufnahme des Pulver-Röntgendiffraktionsmusters einer kristallinen Substanz wird diese als fein vermahlene Pulver einem monochromatischen Röntgenstrahl ausgesetzt. Nach dem Braggschen Gesetz befinden sich zwei Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ bei der Reflektierung an Gitterebenen des Abstands d bei einem Einfallswinkel (Bragg-Winkel) θ zu den Gitterebenen dann in Phase, wenn $2d \sin\theta = n\lambda$ erfüllt ist, andernfalls kommt es zur Auslöschung. Der eindringende Röntgenstrahl S_0 wird an der Gitterebene im Winkel 2θ gebrochen. Im Idealfall besteht das Pulver aus vielen Kristalliten, deren Orientierungen über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind; es wird dann für jedes θ einige richtig orientierte Kristalle geben. Zur Ausmittlung von Inhomogenitäten wird die im Goniometer-Kopf in einer Kapillare befindliche Probe im Winkel θ rotiert. Die gebeugte Strahlung wird dann kegelförmig um S_0 mit einem Kegelöffnungswinkel 4θ emittiert. Alle Kreisbahnen der verschiedenen Beugungskegel liegen auf einer Einheitskugel. Aus mehreren Gründen, u. a. weil sich die gebeugte Strahlung auf unterschiedlich große Kreisbahnen verteilt aber nur an einem Punkt die Intensität gemessen wird, zeigen Reflexe mit kleinem Beugungswinkel 2θ eine höhere Intensität und sind deshalb leichter zu messen als solche mit großem 2θ , die sich vom Untergrund nur schwer abheben. In dieser Arbeit wurden vom Detektor üblicherweise Winkel zwischen 3° und 40° 2θ in 0.01° -Schritten abgefahren; durch Abbildung der Reflexintensität gegen den Winkel 2θ entsteht das Pulver-Röntgendiffraktionsmuster. Die Indizierung erfolgt dann durch Auswahl der Reflexe (Eliminierung von Verunreinigungen) mit Intensitätsangabe und Simulation des Pulverdiagramms mit einem Computerprogramm (DASH; Cambridge Crystallographic Data Centre).

Bei nicht dynamischen kristallinen Stoffen („Urkristalle“) findet man zahlreiche scharfe Reflexe, aus denen sich im Idealfall Kristallgitter und Raumgruppe herleiten lassen. Demgegenüber beobachtet man für plastische Kristalle aufgrund der hohen Symmetrie der Kristallgitter (kubisch, hexagonal oder rhomboedrisch) nur wenige Reflexe und aufgrund der vorhandenen Unordnung bzw. Dynamik eine starke Streustreuung; letztere überlagert vorhandene schwache Reflexe. Bei rekristallisierten Stoffen bestehen zusätzliche Probleme einer veränderten Morphologie (Formveränderung) des zwischenzeitlich weichen Stoffes und des Vorliegens von Mischphasen, wenn eine Phasenumwandlung nicht vollständig erfolgt ist.

Bei völlig ungehinderter Rotation der Moleküle in der plastischen Phase würde man eine flächenzentrierte kubische Zelle erwarten. Hiervon abweichende Kristallsymmetrien lassen eingeschränkte Rotationsfreiheitsgrade erwarten.^{13b}

Festkörper-NMR

In Lösung können Moleküle sich relativ frei und schnell bewegen, so dass bei der Lösungs-NMR Umgebungseffekte ausgemittelt und scharfe Linien beobachtet werden. Im geordneten Kristall ist die Bewegungsfreiheit der Moleküle eingeschränkt, und aufgrund anisotroper Effekte sind in der Festkörper-NMR die Linien sehr breit. Durch bestimmte Messverfahren lassen sich dennoch gut aufgelöste Spektren erhalten. Hierzu zählt eine hohe Rotationsfrequenz ($R_0 > 1000$ Hz), Rotation um die „magische Achse“ und Kernanregung durch Kreuzpolarisation. Dem Magic Angle Spinning (MAS) liegt zugrunde, dass als Anisotropie-Effekte die dipolaren Wechselwirkungen im Idealfall vollständig, die Chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) und die Quadrupolwechselwirkungen teilweise vom geometrischen Faktor ($3\cos^2\theta - 1$) abhängen. Rotiert man die Probe um eine Achse im Winkel von $\theta_m = 54.74^\circ$ zum externen Magnetfeld (Raumdiagonale des Würfels), so beträgt dieser Faktor null; hierdurch verringern sich Linienbreite und Rotationsseitenbänder.⁵² Der nicht-phasensensitive Teil der CSA bewirkt Rotationsseitenbanden im Rotationsfrequenz-Abstand zur isotropen Linie.

Bei der Kreuzpolarisierung (Cross Polarization, CP) wird die Spin-Polarisierung eines Kerns *I* (meist Proton) mit einem hohen gyromagnetischen Verhältnis γ (Quotient aus dem

magnetischem Moment μ und dem Gesamtdrehimpuls J) auf einen Kern S mit einem kleineren gyromagnetischen Verhältnis (z. B. ^{13}C) übertragen. Hierzu lässt man die beiden Kerne mit gleicher Frequenz um das Magnetfeld präzedieren; die Intensität des Signals von S wird dann im Verhältnis γ_I/γ_S vergrößert. Für im Festkörper im allgemeinen starre Moleküle lassen sich durch die Kombination von CP und MAS (CP-MAS) relativ gut aufgelöste Spektren erhalten. Zeigen Moleküle jedoch eine hohe Struktur- und Dynamik, so ist für sie CP nicht effektiv, da sich aufgrund der Dipol–Dipol-Wechselwirkungen mit dem Umfeld die Kreuzpolarisierung wieder abbaut, bevor das Signal detektiert wird. Dies trifft nach unseren Erfahrungen insbesondere für plastische Phasen zu, so dass für diese die MAS-Spektren ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) zeigen als CP-MAS-Spektren.

Als weitere Messtechnik in der Festkörper-NMR ist die von Opella und Frey konzipierte NQS-Modifizierung der CP-MAS ^{13}C -NMR zu nennen (NQS = non-quaternary suppression⁵³ oder non-protonated carbon selection^{52a}). Die beiden $\frac{1}{2}$ -Spins einer C–H-Bindung erzeugen jeweils ein magnetisches Feld; hierdurch kommt es zu einer relativ starken C–H-dipolaren Wechselwirkung. Darüber hinaus zeigen alle Kerne dipolare Wechselwirkungen mit den Protonen im Umfeld ($<10 \text{ \AA}$);^{52c} diese C $\cdots$ H- und H $\cdots$ H-dipolaren Wechselwirkungen sind schwächer, da die dipolare Wechselwirkung vom internuklearen Abstand mit dem Faktor $1/r^3$ abhängt. Somit wird die starke C–H-dipolare Wechselwirkung einer C–H-Bindung von schwächeren C $\cdots$ H- und vor allem H $\cdots$ H-dipolaren Wechselwirkungen zum Umfeld überlagert.

Bei der NQS-Messfolge wird nun in einem CP-MAS-Experiment nach der Kreuzpolarisierung eine Wartezeit (40–100 μs) eingehalten; in dieser Wartezeit präzedieren die ^{13}C -Spins im lokalen ^1H -dipolaren Feld, bevor das Signal detektiert wird. Für CH- und CH_2 -Gruppen in starren Molekülteilen führt die starke C–H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Wartezeit zum Abbau der ^{13}C -Polarisierung, so dass kein Signal gefunden wird. Quaternäre C-Atome, die nur unwesentlichen dipolaren Kopplungen unterliegen, zeigen ein unverändertes Signal. Für CH_3 -Gruppen, die im Festkörper durchweg rotieren, wie auch CH- und CH_2 -Gruppen in dynamischen Molekülteilen wird durch die Bewegung im H $\cdots$ H-dipolaren Umfeld die C–H-dipolare Kopplung geschwächt; diese Gruppen zeigen deshalb wie quaternäre

C-Atome ebenfalls ein unverändertes Signal. Dass das NQS-Experiment intra- und auch intermolekulare Dynamiken der Moleküle erfasst, ist am Beispiel des bicyclischen (und somit starren) *d*-Campher zu sehen, für den das NQS-Experiment in der rhomboedrischen Tieftemperaturphase (233 K) die Rotation der Methylgruppen (mit Unterdrückung der CH₂- und CH-Signale) und in der gleichfalls rhomboedrischen Hochtemperaturphase (241 K) die Rotation des Gesamtmoleküls (Auftreten auch der CH₂- und CH-Signale) belegt.^{24c}

Anhand des NQS-modifizierten CP-MAS-¹³C-NMR-Spektrums lässt sich somit entscheiden, ob CH- und/oder CH₂-enthaltende organische Gruppen beweglich oder unbeweglich sind. Dies gilt im Fall dieser Arbeit für den Allyl-Liganden, der aus CH- und CH₂-Gruppen besteht, und den Methallyl-Liganden, der neben dem zentralen quaternären C-Atom endständige CH₂-Gruppen aufweist. So kann über das NQS-Spektrum beobachtet werden, ob für π -Allyl-Komplexe im Festkörper die Allyl-Liganden beweglich oder unbeweglich sind.

Sonstige analytische Verfahren

Abschließend sei auf einige weitere Standardmethoden zur Bestimmung von Moleküldynamiken im Festkörper hingewiesen, die in dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt wurden.

Die Linienbreite in Festkörper-¹H-NMR-Spektren ist aufgrund der ¹H-dipolaren Kopplungen normalerweise sehr groß (10⁵ Hz), verringert sich aber beim Übergang in Phasen mit höherer Moleküldynamik, sofern die Dynamik in ihrer Häufigkeit der Linienbreite entspricht (10⁴–10⁵ Hz).^{13b} Nach van Vleck lässt sich die Linienform rechnerisch durch ein **Zweites Moment** M_2 (in Gauss²) beschreiben, dessen Wert mit steigender Temperatur beim Phasenübergang abfällt.^{52a} Ist die Bewegung isotrop, wird die Linienbreite durch die Spin-Gitter-Relaxation bestimmt (siehe unten). Anwendungsbeispiele sind Adamantan,⁵⁴ Formylferrocen^{27c} und Decamethylferrocen.^{28c}

Ein durch einen Puls angeregtes Spinsystem strebt danach, durch Relaxation in sein Gleichgewichtssystem zurückzukehren. Dabei lassen sich Zeitkonstanten für die Relaxation in y-Richtung parallel zum äußeren Feld und in der x,y-Ebene senkrecht zum äußeren Feld unterscheiden. Die **Spin-Gitter-Relaxationszeit** T_1 (longitudinale Relaxation) gibt die Zeit an, die ein rotierendes Spin-System mit internen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benötigt, um

durch Energieabgabe an die Nachbarmoleküle („Gitter“) ins Gleichgewicht zurückzukehren; die Anregung klingt exponentiell ab.⁵⁵ Die **Spin-Spin-Relaxation** (T_2 ; transversale Relaxation) beruht auf einem Energieaustausch zwischen den Spins und ist ein entropischer Prozess. Da die Bewegung von Kernen das magnetische Feld variiert und hierdurch die Spin-Relaxation fördert, lassen sich durch die Bestimmung von T_1 und T_2 in Abhängigkeit von der Temperatur dynamische Prozesse im Festkörper untersuchen.

So ruft ein in Nachbarschaft befindlicher Kern bezüglich des zu beobachtenden Kerns ein Zusatzfeld hervor, das nach dem äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist. Rotiert die Gruppe, so fluktuiert das Zusatzfeld. Liegt die Frequenz in der Größe der Larmorfrequenz, so kann Resonanz eintreten und Spin-Relaxation erfolgt mit Energieabgabe an das Gitter. Bei tiefer Temperatur ist die Moleküldynamik zu langsam (lange Korrelationszeit), als dass sie mit der Larmorfrequenz des Spins in Resonanz treten könnte. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dynamik zu und Resonanz tritt ein; bei weiter steigender Temperatur wird die Dynamik zu schnell (kurze Korrelationszeit) für die Resonanzbedingung. T_1 durchläuft somit ein Minimum. Aus dem Verlauf der T_1 -Kurve lässt sich somit auf das Einsetzen von Moleküldynamik schließen; die Temperatur des T_1 -Minimums ist jedoch nicht mit der Phasenumwandlungstemperatur identisch.

Bei der Spin-Spin-Relaxation T_2 ($T_1 \geq T_2$) wird die entlang der x- bzw. y-Achse befindliche Quermagnetisierung nicht über dipolare Wechselwirkungen abgebaut. Die Spins zeigen vielmehr einen Austausch der Energiezustände, wobei die Gesamtenergie erhalten bleibt, aber die Phasenkohärenz verloren geht, das heisst, die Spins weichen zunehmend von der Larmorfrequenz ab. Entsprechend kleiner wird das registrierte Signal. Die Spin-Spin-Relaxation ist im Feststoff bei tiefer Temperatur annähernd konstant und steigt bei einer Phasenumwandlung mit zunehmender Mobilität der Moleküle an. Anwendungsbeispiele für die Temperaturabhängigkeit der T_1 - und T_2 -Relaxation sind auch hier Adamantan,⁵⁴ Formylferrocen^{27c} sowie Decamethylferrocen.^{28c}

Anhand der **Dielektrischen Eigenschaften**⁵⁶ eines Stoffes kann die Mobilität solcher Moleküle charakterisiert werden, die asymmetrisch sind und ein permanentes Dipolmoment aufweisen. Im elektrischen Feld richten sich die Dipole eines Moleküls in der flüssigen und

auch in der plastisch-kristallinen Phase aus, kaum aber im geordneten Kristall. Dem entsprechend ist die ***Dielektrizitätskonstante*** einer Substanz für den geordneten Kristall relativ klein und nimmt beim Übergang in die plastisch-kristalline oder flüssige Phase stark zu.⁵⁷ Somit lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten auf die Mobilität der Moleküle schließen. Für Anwendungsbeispiele siehe Koffein,^{38a} 2-Methyl-2-nitro-propan,^{58a} eine Reihe zyklischer Verbindungen,^{58b} Tetrachlorferrocen^{28b} und $\text{CFCl}_2\text{--CFCl}_2$.^{39b}

III. $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Ni(II)}\text{L}_3]\text{Y}$ Komplexe

Über die Phaseneigenschaften von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ (**6**) und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ (**7**) ($\text{Y} = \text{OTf}$ (**a**), PF_6 (**b**) Br (**c**), I (**d**)) wurde bereits ausführlich berichtet.¹¹ Dabei wurde für **7a,b** das Auftreten einer plastischen Phase festgestellt. In der Zwischenzeit wurden auch für die Methallyl-Derivate ähnliche Untersuchungen durchgeführt, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind und auf die hier nicht eingegangen werden soll.⁵⁹

Um den Einfluss von Substituenten der Allyl-Gruppe noch weiter zu untersuchen, habe ich versucht, Komplexe mit zweifach-substituierter Allyl-Gruppe wie

(a) $[(\text{syn,syn-1,3-R}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiL}_3]\text{Y}$ für $\text{R} = \text{Me}$, SiMe_3 und

(b) $[(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ mit anti,anti-1,3-substituierter Allyl-Gruppe

herzustellen. Wie sich zeigte, sind die erwarteten Produkte nur zum Teil zugänglich. Über die hierzu durchgeführten Untersuchungen und die Eigenschaften der Verbindungen wird im folgenden berichtet.

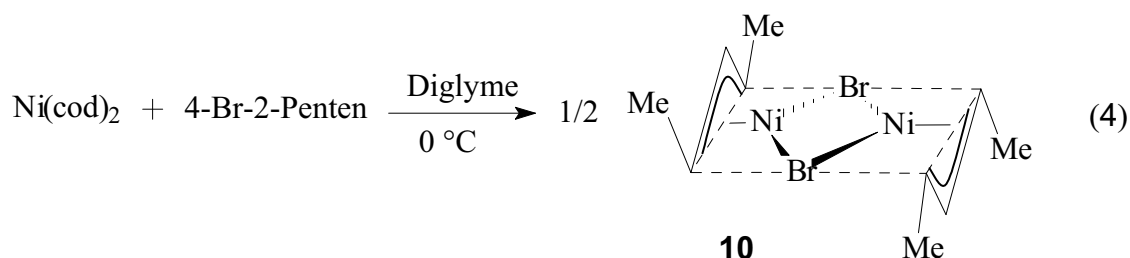
III.1 $(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(II)}$ -Verbindungen

Bereits früher ist von Tolman $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{HSO}_4$ in einem NMR-Röhrchen hergestellt worden, indem $[\text{HNi}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]\text{HSO}_4$ in CDCl_3 mit einer trans/cis-1,3-Pentadien-Mischung zu Reaktion gebracht wurde.⁶⁰ Zunächst bildete sich zu 100% $[(\text{syn,anti-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{HSO}_4$ (**8a**), das bei 50 °C im Verlauf von 24 Minuten in eine 20:80-Mischung von **8a** und dessen Isomer $[(\text{syn,syn-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{HSO}_4$ (**8b**) überging. Das syn,syn-Isomer wurde nicht rein erhalten.

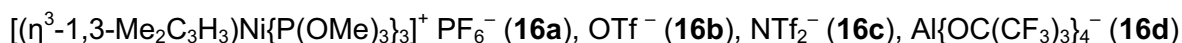
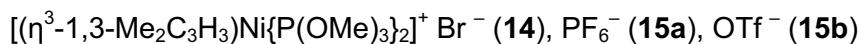
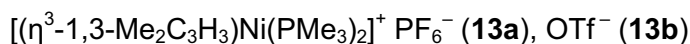
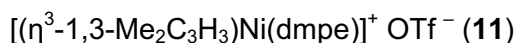
III.1.1 $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**)

Zur Synthese der neuen Ni(II)-Verbindungen $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiL}_n]\text{Y}$ bin ich von dem offenbar erstmals von Uvalić in diesem Institut hergestellten $\{(\eta^3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) ausgegangen.^{61a} Die Verbindung wird analog zur Synthese der $\{(\pi\text{-Allyl})\text{NiX}\}_2$ -Verbin-

dungen aus Ni(cod)_2 und 4-Br-2-Penten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt, wobei Diglyme als Lösungsmittel besonders vorteilhaft ist.^{61b,c} Da die genaue Vorschrift nicht leicht zu erhalten ist, wird diese im experimentellen Teil wiedergegeben. Nach Umkristallisation aus Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird **10** als rotbraune Kristalle in 64% Ausbeute erhalten. Diese sind in den gängigen Lösungsmitteln wie THF, Diethylether, Toluol, CH_2Cl_2 usw. gut löslich. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jeweils drei Signale, deren Kopplungen eine syn,syn-Struktur belegen (siehe experimenteller Teil).



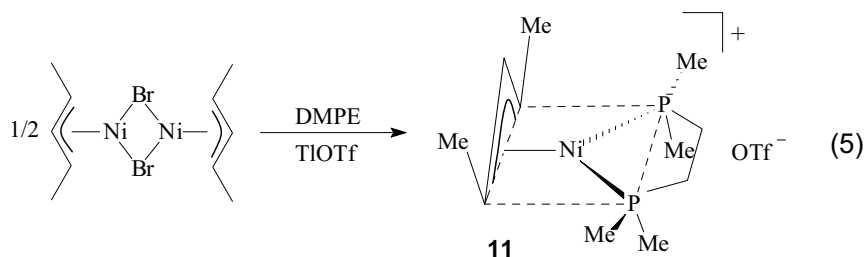
Durch Umsetzung von **10** mit Phosphanen und Phosphiten und nach einem Anionen-Austausch ließen sich folgende Komplexe isolieren:



Da die Reaktionsverhältnisse für dmpe als Liganden ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$) am übersichtlichsten sind, werden diese Reaktionen zunächst beschrieben.

III.1.2.1 $[(1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(dmpe)}]\text{OTf}$ (11)

Setzt man eine rote Lösung von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) in CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ mit dmpe und TiOTf um, so lassen sich nach Austausch des Lösungsmittels gegen THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ orangefarbene Kristalle von $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(dmpe)}]\text{OTf}$ (**11**) in 56% Ausbeute isolieren. Das ESIpos-Massenspektrum (CH_2Cl_2) von **11** liefert das Signal von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni(dmpe)}]^+$ ($m/e = 277$) und das ESIneg-Massenspektrum das des OTf-Anions (149).

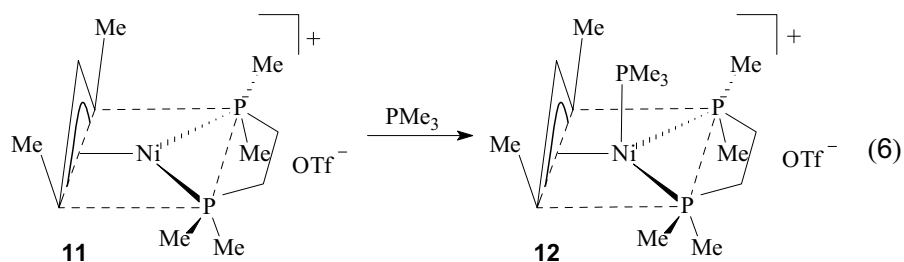


Wie die NMR-Spektren zeigen, liegt **11** hauptsächlich als syn,syn-Isomer vor, das jedoch in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem syn,anti-Isomeren steht. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (CD_2Cl_2) drei Signale für die Dimethylallyl-Gruppe. H_{meso} der Allyl-Gruppe liefert ein Triplett mit $J(\text{H,H}) = 13.3\text{ Hz}$. Somit liegt eine syn,syn-Anordnung der Methylgruppen vor. H_{anti} (^{31}P -entkoppelt) zeigt ein "Dublett von Quartetts" aufgrund einer zusätzlichen Kopplung mit Methyl-Protonen ($J(\text{H,H}) = 6.2\text{ Hz}$). Sowohl CH_{anti} ($J(\text{P,H}_{\text{anti}}) = 9.3\text{ Hz}$; $J(\text{P,C}) = 16.4\text{ Hz}$) als auch die Methyl-Protonen ($J(\text{P,H}_{\text{Me}}) = 9.1\text{ Hz}$) zeigen eine Kopplung mit dem quasi-trans-ständigen Phosphor. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt neben einem Hauptsignal bei $\delta\ 32.9$ (Singulett; 97%), das dem syn,syn-Isomer zugeschrieben wird, zwei weitere, gleichintensive Singulettts bei $\delta\ 33.6$ und 32.7 (zusammen 3% der Intensität), die von dem asymmetrischen syn,anti-Isomer herrühren. Das syn,anti-Isomer wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht beobachtet.

Bei RT zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein syn,syn/syn,anti-Isomerenverhältnis von 84 : 16. ^1H -NMR-spektroskopisch sind jetzt neben den fast unveränderten Signalen des syn,syn-Hauptisomers auch Spuren des asymmetrischen syn,anti-Isomers zu sehen, dessen fünf ^1H -Signale der Dimethylallyl-Gruppe teilweise von den Signalen des syn,syn-Hauptisomers überlagert werden.

III.1.2.2 $[(1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**)

Versetzt man eine orangefarbene Lösung von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{OTf}$ (**11**) in CH_2Cl_2 mit einem Äquivalent PMe_3 bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, so intensiviert sich die Farbe nur wenig. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen THF kristallisiert $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form großer roter Kristalle in 80% Ausbeute.



Von **12** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 4). Die Struktur ist annähernd quadratisch-pyramidal, wobei die Allyl-Gruppe und der dmpe-Ligand die basalen Positionen und der PMe_3 -Ligand eine apicale Position besetzen.

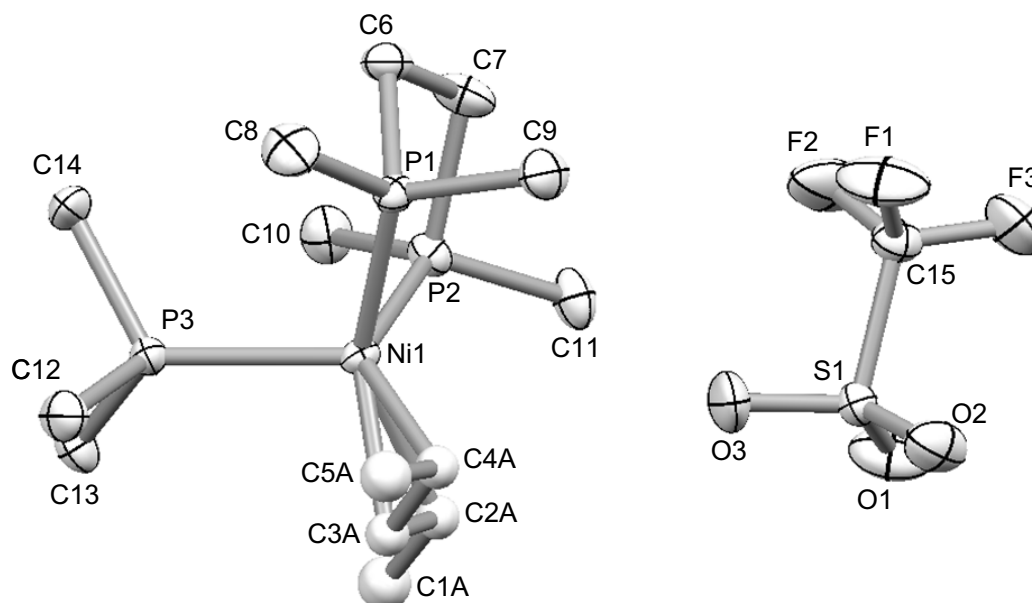


Abbildung 4. Molekülstruktur von **12** im Kristall (monoklin)

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12**

Bindungslänge (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ni1–P1	2.1663(5)	C2A–Ni1–C4A	69.86(9)
Ni1–P2	2.1854(5)	C2A–Ni1–P1	145.42(7) (α)
Ni1–P3	2.2943(5)	C2A–Ni1–P2	88.19(7)
Ni1–C2A	2.104(3)	C2A–Ni1–P3	112.10(7)
Ni1–C3A	2.008(2)	C4A–Ni1–P1	89.56(7)
Ni1–C4A	2.122(3)	C4A–Ni1–P2	136.07(8) (β)
C1A–C2A	1.519(5)	C4A–Ni1–P3	115.98(8)
C2A–C3A	1.409(4)	P1–Ni1–P2	88.256(18)
C3A–C4A	1.404(4)	P1–Ni1–P3	101.764(17)
C4A–C5A	1.497(4)	P2–Ni1–P3	107.386(18)

Die Struktur ist bezüglich der Position des PMe_3 -Liganden fehlgeordnet. Zu 70% befindet sich der Ligand *exo* zur Öffnung der Allyl-Gruppe (Abbildung 4) und zu 30% *endo* zu dieser. Das Hauptisomer zeigt somit eine für $\text{SPY-5-Ni-}\pi\text{-Allyl-Komplexe}$ ungewöhnliche Konfiguration (normalerweise wird ausschließlich das *endo*-Isomer gefunden). Bemerkenswert ist auch, dass die *syn,syn*-Anordnung beibehalten wird und nicht in die *syn,anti*-Anordnung übergeht, obwohl eine solche sterisch günstiger erscheint.

Die Abweichung der Geometrie des Nickels von der ideal-quadratisch-pyramidalen Geometrie lässt sich mit dem Winkelparameter τ beschreiben. τ ist definiert als $(\alpha - \beta)/60$, wobei α der größte und β der zweitgrößte L–M–L-Bindungswinkel in einem fünffach koordinierten Komplex ist (Abbildung 5).⁶² Dementsprechend gilt für eine ideale *SPY-5*-Struktur ($\alpha = \beta = 180^\circ$) $\tau = 0$ und für eine ideale *TBP-5*-Struktur ($\alpha = 180^\circ$, $\beta = 120^\circ$) $\tau = 1$. Berücksichtigt man, dass die Allyl-Gruppe einen C–Ni–C-Winkel von nur 70° hat, so ergibt sich für die *TBP-5*-Struktur α zu maximal 160° ; τ wird somit auf 0.67 begrenzt. Für **12** wird $\tau = 0.16$ gefunden, so dass seine Geometrie von der idealen *SPY-5*-Geometrie in Richtung einer *TBP-5*-Geometrie deutlich verzerrt ist.

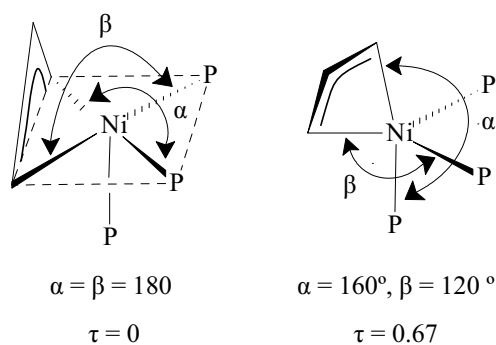


Abbildung 5. *SPY-5*- und *TBP-5*-Strukturen von $(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3$ -Komplexen

Das ESIpos-Massenspektrum (CH_2Cl_2) von **12** weist mit nur 1% relativer Intensität das $[\text{M}]^+$ -Ion aus, aus dem durch Abspaltung des PMe_3 -Liganden das Basis-Ion $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{dmpe})]^+$ ($m/e = 277$) entsteht. Das ESI_{neg}-Massenspektrum zeigt das Signal des OTf-Anions ($m/e = 149$).

Lösungs-NMR-Spektren

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **12** ist temperaturabhängig (Abbildung 6). Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet man für **12** zwei Sets von Hauptsignalen (a und b; 94%); daneben treten zwei Sets von Signalen für Verunreinigungen (c und d; 6%) auf. Die beiden Signalsets von **12** bestehen jeweils aus einem Dublett für den dmpe-Liganden bei tiefem Feld und einem Triplett für den PMe_3 -Liganden bei hohem Feld; die Multipllett-Strukturen entstehen durch Kopplung der äquivalenten dmpe-P-Atome mit dem PMe_3 -Liganden (Isomere a und b, $J(\text{P},\text{P}) = 30.3\text{ Hz}$ und 48.8 Hz). Die Signalsets lassen sich auf zwei Isomere zurückführen, die vermutlich mit den in der Kristallstrukturanalyse angetroffenen endo- und exo-Isomeren übereinstimmen. Beide Isomere werden mit nur geringer Lösemittelabhängigkeit (das a:b-Isomeren-Verhältnis beträgt 1.2:1 in THF-d_8 und 0.9:1 in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) in etwa gleichen Mengen gefunden; eine Zuordnung der Sets zu einem bestimmten Isomer ist nicht möglich. Das Vorliegen der $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen zeigt zunächst, dass die Isomeren bezüglich des PMe_3 -Liganden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht dissoziieren. Zudem zeigt das Vorhandensein von zwei Signalsets, dass die Isomere nicht durch eine Strukturdynamik wie etwa π -Allyl-Rotation ineinander überführt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von **12** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind sehr breit. Die Spektren sind mit dem Vorliegen von zwei sich teilweise überlagernden Sätzen aus je drei Signalen vereinbar, so wie diese für zwei Isomere mit jeweils syn,syn-disubstituiertem Dimethylallyl-Liganden zu erwarten sind.

Bei Raumtemperatur wird in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren ein scharfes Signalset für **12** gefunden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liefern die dmpe- und PMe_3 -Liganden jeweils ein Singulett. Somit findet zwischen beiden Isomeren unter Dissoziation des PMe_3 -Liganden ein schneller Austausch statt. An diesem Austausch ist eine der beiden Nebenkomponten (c) offenbar beteiligt. Eine weitere Nebenkompontente (d) zeigt laut ^1H -NMR-Spektrum syn,anti-Anordnung der Dimethylallyl-Gruppe; die Natur der Verunreinigungen konnte nicht geklärt werden.

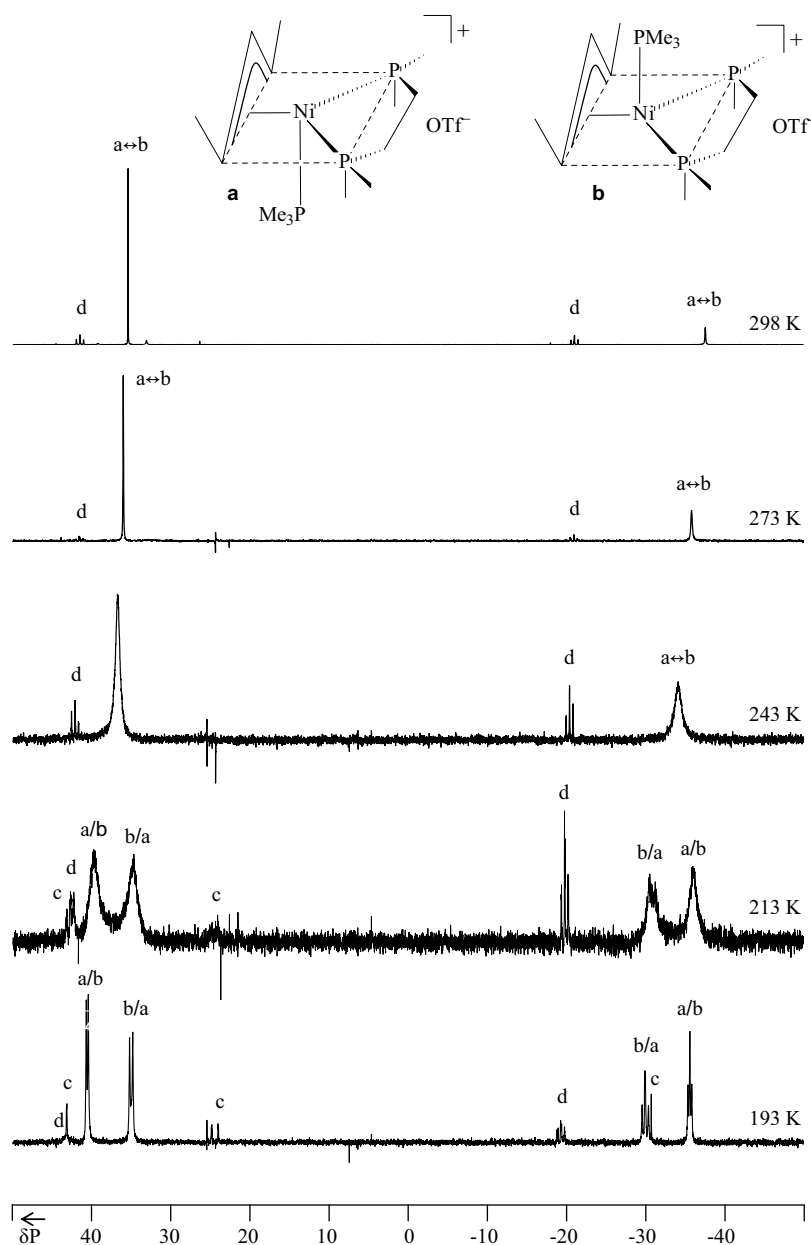


Abbildung 6. VT ^{31}P NMR-Spektrum (THF-d_8) von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**) bei 193–298 K.

DSC

Eine optische Schmelzpunktbestimmung ergab für **12** den Schmelzpunkt bei 403 K. Untersucht man das thermische Verhalten mittels DSC, so findet man beim Erwärmen der zuvor kalt gehaltenen kristallinen Probe ein intensives endothermes Signal bei 337 K ($\Delta H_{337\text{ K}} = 17.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{337\text{ K}} = 51.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abbildung 7) und für das Schmelzen bei 401 K ein weiteres endothermes Signal ($\Delta H_{401\text{ K}} = 16.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{401\text{ K}} = 39.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wir bezeichnen die ursprüngliche kristalline Phase als **12-II** und nehmen an, dass diese bei 337 K

in eine plastische Phase **12-I** übergeht, wie dies noch näher belegt wird. Kühlt man die plastische Phase auf 233 K ab, so erfolgt bei 264 K entsprechend einem Supercooling von 73 K ein exothermer Übergang ($\Delta H_{264\text{ K}} = -7.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{264\text{ K}} = -27.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) in eine kristalline Phase **12-II'**. Die Energie dieses Übergangs ist viel geringer als die des ersten Übergangs **12(II→I)**. Offenbar ist **12-II'** zwar kristallin, aber weniger geordnet als ursprüngliches **12-II**, so dass die **12(II'←I)**-Rekristallisierungsenthalpie deutlich geringer ist als die **12(II→I)**-Umwandlungsenthalpie.

Beim erneuten Heizen erfolgt der endotherme Übergang von **12-II'** in die plastische Phase **12-I** schon bei 289 K (damit bei 48 K niedrigerer Temperatur als beim **12(II→I)**-Übergang) und ist mit einer viel geringeren Umwandlungsenthalpie ($\Delta H_{289\text{ K}} = 6.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{289\text{ K}} = 22.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) verbunden. Die **12(II'←I)**-Rekristallisation erfolgt jetzt nach einem Supercooling von lediglich 20 K bezogen auf den **12(II'→I)**-Übergang. Die **12(II'↔I)**-Phasenumwandlung lässt sich in mehreren Zyklen wiederholen.

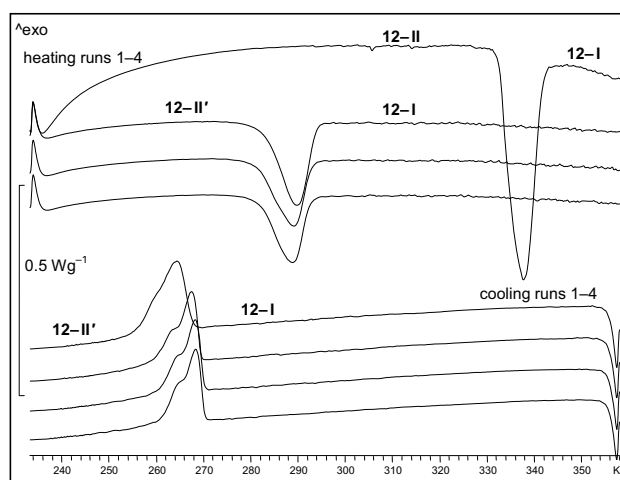
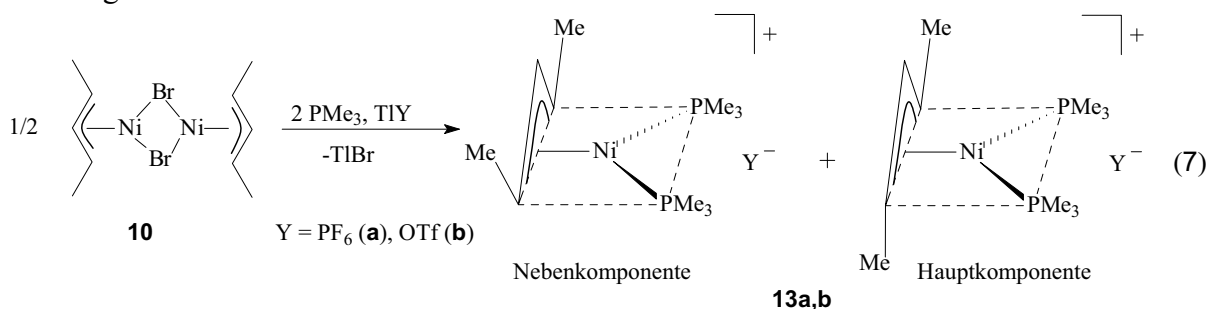


Abbildung 7. DSC-Bild von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**) im Temperaturbereich 243-358 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind vier aufeinander folgende Zyklen.

Eine weitere Charakterisierung von **12** und seiner Phasenübergänge mittels PXD und SSNMR steht noch aus.

III.1.3 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**), OTf (**13b**))

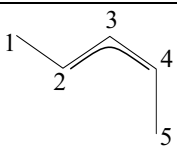
Analog zur Synthese von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{OTf}$ (**11**) wurde die rote Lösung von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**10**) in CH_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten PMe_3 pro Ni und TiY ($\text{Y} = \text{PF}_6$, OTf) bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Dabei hellt sich die Lösung merklich auf, und nach Austausch des Lösungsmittels gegen THF wurden orangefarbene Kristalle von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**), OTf (**13b**)) unterhalb $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (**13a**; 78%) bzw. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (**13b**; 71%) isoliert. DSC-Messungen von **13a,b** ließen auf einen Schmelzpunkt bei $183\text{ }^\circ\text{C}$ (**13a**) bzw. $146\text{ }^\circ\text{C}$ (**13b**) mit Zersetzung schließen; ansonsten zeigten die Scans keine Auffälligkeiten.



Die Lösungs-NMR-Spektren von **13a,b** in CD_2Cl_2 (Tabelle 3) zeigen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit und ließen auf das jeweilige Vorliegen einer Isomerenmischung schließen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des PF_6 -Derivats **13a** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte zu 94% zwei Dubletts für inäquivalente PMe_3 -Liganden, vereinbar mit einer (asymmetrischen) syn,anti-Substitution der Allyl-Gruppe. Zudem wird ein Singulett mit 6% der Intensität gefunden, das dem (symmetrischen) syn,syn-Isomer zugeschrieben wird. Im ^1H -NMR-Spektrum werden für die Allyl-Gruppe des syn,anti-Isomers fünf Signale gefunden, die außer dem H_{meso} -Signal alle eine Phosphor-Kopplung zeigen. Für das syn,syn-Isomer wird nur das H_{meso} -Triplet gefunden ($J(\text{H}_{\text{meso}}, \text{H}_{\text{anti}}) = 12.9\text{ Hz}$). ^{13}C -NMR-spektroskopisch lässt sich nur das Hauptisomer beobachten, dessen Allyl-Gruppe fünf Signale zeigt, die außer dem des zentralen Kohlenstoffs alle Phosphor-Kopplungen aufweisen. Die Spektren von **13a** bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ sind mit einer starren, quadratisch-planaren Struktur beider Isomere vereinbar. Sofern zwischen diesen ein Gleichgewicht vorliegt, müssen dessen Reaktionen bei Raumtemperatur langsam sein.

Tabelle 3. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ -Komplexe (Y = PF_6 (**13a**), OTf (**13b**)) in CH_2Cl_2 . Kopplungen in Hz.^a

		13a (25 °C)	13b (25 °C)	13b (–80 °C)
$\text{C}^3\text{H}_{\text{meso}}$	$\delta(\text{H})$	5.00	5.02	4.87
	$\delta(\text{C})$	112.5	112.5	111.3
	$J(\text{H,H})$	13.1, 7.2	13.2, 7.9	13.2, 8.0
$\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$	$\delta(\text{H})$	3.23	3.24	3.07
	$\delta(\text{C})$	73.5	73.5	72.0
	$J(\text{H,H})$	13.1, 6.2	13.2, 6.2	13.2, 6.1
	$J(\text{P,H})$	~6.3	–	~6.2
	$J(\text{P,C})$	18.0, 2.5	–	18.5, 2.1
$\text{C}^4\text{H}_{\text{syn}}$	$\delta(\text{H})$	4.68	4.68	4.63
	$\delta(\text{C})$	80.4	80.2	80.1
	$J(\text{H,H})$	7.2, 6.8	7.9, 6.8	8.0, 6.8
	$J(\text{P,H})$	~6.9	–	~7.1
	$J(\text{P,C})$	11.9, 1.9	–	12.1, 1.9
C^1H_3	$\delta(\text{H})$	1.60	1.60	1.54
	$\delta(\text{C})$	17.8	17.8	17.4
	$J(\text{H,H})$	6.2	6.2	6.1
	$J(\text{P,H})$	3.4	–	3.4
	$J(\text{P,C})$	~1.5	–	~1.5
C^5H_3	$\delta(\text{H})$	0.94	0.95	0.87
	$\delta(\text{C})$	16.9	14.3	13.6
	$J(\text{H,H})$	6.8	6.8	6.8
	$J(\text{P,H})$	3.0	–	3.2
	$J(\text{P,C})$	2.2	–	2.2
PMe_3	$\delta(\text{H})$	1.48	1.48	1.39, 1.40
	$\delta(\text{C})$	15.7, 14.2	16.5	16.1, 14.6
	$\delta(\text{P})$	–13.9, –14.9	–14.3	–12.8, –13.5
	$J(\text{P,H})$	8.6, 8.6	8.5	8.6, 8.5
	$J(\text{P,C})$	28.1, 1.9, 28.7, 2.1	–	28.3, 2.3, 28.7, 2.2
	$J(\text{P,P})$	13.9	–	15.2

^a Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von $\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$ und $\text{C}^4\text{H}_{\text{syn}}$ einerseits und C^1H_3 und C^5H_3 andererseits beruht auf den $J(\text{H,H})$ -Kopplungen. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale erfolgte dann durch C,H-Korrelation. Wie die Tabelle zeigt, liegen die ^1H - und ^{13}C -Signale von $\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$ bei höherem Feld als die von $\text{C}^4\text{H}_{\text{syn}}$. Demgegenüber liegen die Signale der zugehörigen Methyl-Gruppen für C^1H_3 bei tieferem Feld als für C^5H_3 .

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des OTf-Derivats **13b** belegen bei 25 °C gleichfalls das Vorliegen zweier Isomere im Verhältnis 92 : 8. Das Hauptisomer zeigt für den Allyl-Liganden jeweils fünf scharfe Signale ohne P,H- bzw. P,C-Kopplungen; die Signallagen stimmen mit denen des syn,anti-Isomeren von **13a** nahezu exakt überein. Für das Nebenisomer beobachtet man insbesondere das H_{meso} -Triplett, während die übrigen ^1H -Signale weitgehend überlagert sind. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man für beide Isomere nur ein breites Signal ($w_{1/2} = 66 \text{ Hz}$). Die Spektren von **13b** lassen für das syn,anti-Isomer bei 25 °C auf eine dynamische Struktur unter Erhalt der syn,anti-Konformation des Allyl-Liganden schließen. Möglicherweise kann das OTf-Anion mit dem Kation in Bindungsbeziehung treten, wobei PMe_3 reversibel abgespalten wird. Über eine eventuelle Strukturdynamik des syn,syn-Isomeren liefern die Spektren keine Information.

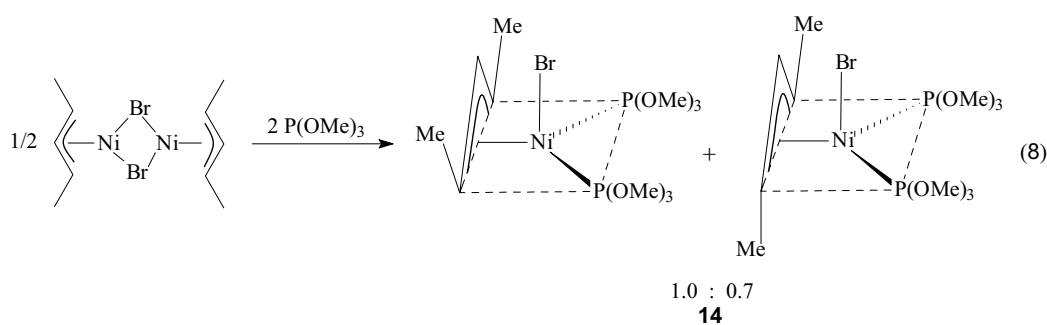
Bei –80 °C werden im ^{31}P -NMR-Spektrum von **13b** zwei Dubletts für das syn,anti-Isomer und ein Singulett für das syn,syn-Isomer gefunden. Die ^1H - und ^{13}C -Allyl-Signale zeigen jetzt P,H- und P,C-Kopplungen. Somit liegt auch das OTf-Derivat **13b** als syn,anti/syn,syn-Isomerenmischung vor mit einem zwischen –80 °C und 25 °C temperaturunabhängigen Isomerenverhältnis. Die Struktur des syn,anti-Isomeren (Hauptkomponente) ist bei –80 °C quadratisch-planar und es tritt bei dieser Temperatur keine PMe_3 -Dissoziation auf.

Bemerkenswert erscheint, dass bei der Reaktion nach Gl. 7 der syn,syn-substituierte Allyl-Ligand von **10** hauptsächlich zu einem syn,anti-substituierten Allyl-Liganden in **13a,b** isomerisiert. Versuche, **13a,b** mit weiterem PMe_3 zu einem Komplex $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ umzusetzen, führten nicht zum Erfolg; als Hauptprodukt wurde hierbei $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ gefunden.

III.1.4.1 $(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Br}$ (**14**) und

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ (Y = PF_6 (**15a**), OTf (**15b**))

Wird $\{(\eta^3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) mit zwei Äquivalenten $\text{P}(\text{OMe})_3$ pro Ni in CH_2Cl_2 bei –35 °C umgesetzt, so kann nach Austausch des Lösungsmittels gegen THF/ Et_2O (1 : 1) bei –78 °C die Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Br}$ (**14**) als orangefarbene Kristalle in 78% Ausbeute isoliert werden. Es wird angenommen, dass das Bromid-Ion an Nickel koordiniert ist und dem Komplex eine quadratisch-pyramidale Grundstruktur zukommt (siehe NMR).



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **14** bei 25 °C belegen das Vorliegen eines π -1,3-Dimethylallyl-Ni-Komplexes mit zwei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden als Mischung der syn,syn- und syn,anti-Isomere im Verhältnis 1 : 0.7 (Tabelle 4). Die Signale zeigen keine P,H- bzw. P,C-Kopplungen; im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein breites Singulett ($w_{1/2} = 189 \text{ Hz}$) gefunden. Diese Befunde werden dadurch erklärt, dass in beiden Isomeren das Bromid-Ion im Sinne quadratisch-pyramidalen Komplexes gebunden ist und aus diesen thermisch induziert ein $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Ligand unter Bildung entsprechender syn,syn- bzw. syn,anti- $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{Br})\text{-P}(\text{OMe})_3$ -Komplexe reversibel abdissoziiieren kann.

Bei -80 °C liegen laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die syn,syn- und syn,anti-Isomere von **14** im ungefähren Verhältnis 1 : 1 vor. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale beider Isomere sind nach wie vor getrennt, aber jetzt viel breiter. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt mehrere breite Signale, aber auch ein sehr scharfes Hauptsignal ($w_{1/2} = 6 \text{ Hz}$). Dieses spektroskopische Verhalten wird vorläufig so erklärt, dass bei tiefer Temperatur die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Dissoziation zurückgedrängt ist und dass ein weiterer dynamischer Prozess verlangsamt ist, der für die syn,syn- und syn,anti-Isomere zur Unterscheidung zweier Rotamere der π -Allyl-Gruppe mit endo- oder exo-Stellung des Bromid-Ions zur Öffnung der Allyl-Gruppe führt (Gl. 9).

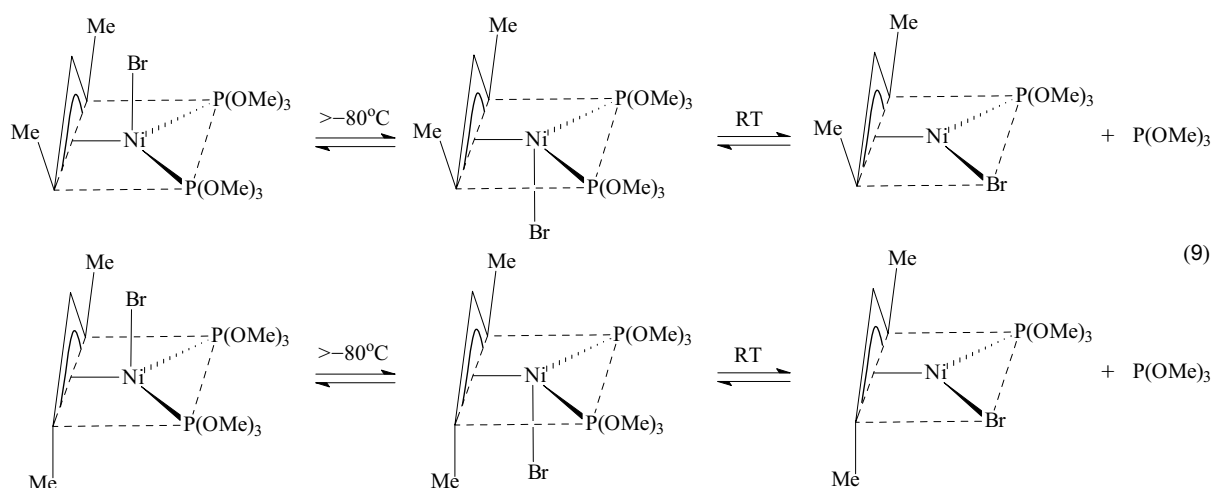
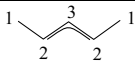


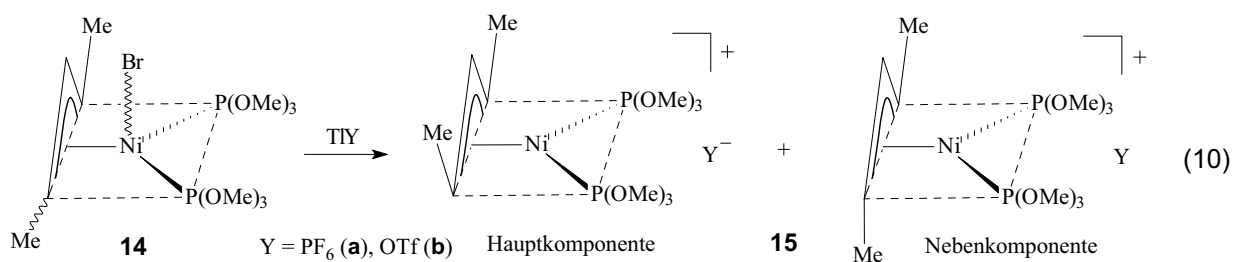
Tabelle 4. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ -Komplexe (Y = Br (**14**), PF_6 (**15a**), OTf (**15b**)) als Lösung in $d_8\text{-THF}$ (**14**) oder CH_2Cl_2 (**15a,b**). Kopplungen in Hz.^a

		s,s-14 (25 °C)	s,a-14 (25 °C)	15a (25 °C)	15a (–80 °C)	15b (25 °C)	15b (–80 °C)
$\text{C}^3\text{H}_{\text{meso}}$	$\delta(\text{H})$	4.83	5.00	5.13	5.06	5.13	5.05
	$\delta(\text{C})$	109.7	113.1	119.7	118.6	119.6	118.5
	$J(\text{H,H})$	12.3	13.6, 7.7	13.6	13.6	13.5	13.5
	$J(\text{P,C})$	–	–	–	4.4	–	4.7
$\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$	$\delta(\text{H})$	3.37	4.04, 3.77	3.54	3.44	3.63	3.53
	$\delta(\text{C})$	76.3	n.b.	85.5	84.7	85.2	84.5
	$J(\text{H,H})$	12.3, 6.2	13.6, 6.3; 7.7, 6.9	13.6, 6.0	13.6, 6.5	13.5, 6.4	13.5, 6.5
	$J(\text{P,H})$	–	–	~6–7	~6.5	~6.8	~6.5
	$J(\text{P,C})$	–	–	11.2	11.2	~10	11.2
C^1H_3	$\delta(\text{H})$	1.36,	0.99, 1.52	1.69	1.64	1.68	1.62
	$\delta(\text{C})$	17.9	15.8, n.b.	17.6	17.2	17.6	17.2
	$J(\text{H,H})$	6.2	6.9, 6.3	~6.0	6.5	6.4	6.5
	$J(\text{P,H})$	–	–	~7	8.4	6.8	8.3
	$J(\text{P,C})$	–	–	–	–	–	–
$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\delta(\text{H})$	3.72	3.72	3.75	3.66	3.75	3.66
	$\delta(\text{C})$	52.4	52.4	53.1	52.5	53.1	52.4
	$\delta(\text{P})$	141.8	141.8	134.2	135.2	135.0	136.0
	$J(\text{P,H})$	–	–	*	*	*	*
	$J(\text{P,C})$	–	–	–	–	–	–

(n.b. = nicht beobachtet, * = Signal höhere Ordnung)

^a Die Zuordnung der ^{13}C -Signale des syn,anti-Isomers von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Br}$ (**14**) erfolgte mittels C,H-Korrelation auf der Grundlage der $J(\text{H,H})$ -Kopplungen. Die Zuordnung stimmt mit der in $(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiCp}$ überein;⁶³ bemerkenswerterweise sind für **14** die ^{13}C -Signallagen (aber nicht die ^1H -Lagen) von $\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$ und $\text{C}^4\text{H}_{\text{syn}}$ im Vergleich zu $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (**13a,b**; S. 32) vertauscht.

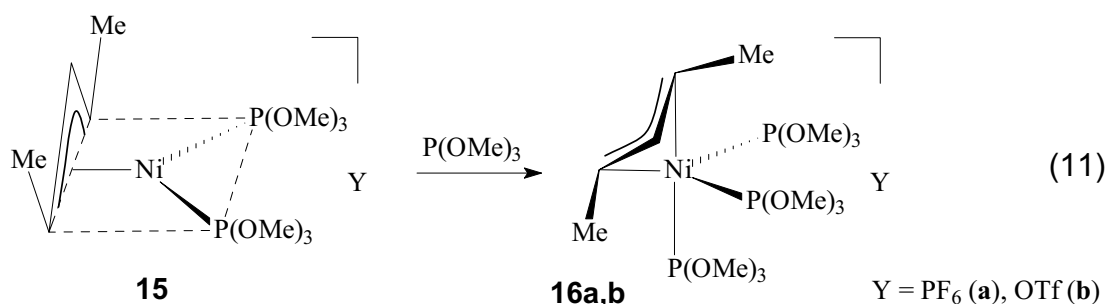
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Br}$ (**14**) reagiert mit TiPF_6 und TiOTf in CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ unter Austausch des Bromid-Ions zu den Ionen-Komplexen $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**15a**), OTf (**15b**)), von denen **15a** aus $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ (2 : 1) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ als orangefarbene Kristalle in 89% Ausbeute isoliert wurde. Das ESIpos-Massenspektrum (CH_2Cl_2) von **15a** zeigt $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$ ($m/e = 375$) als Basis-Ion und größtes nachweisbares Ion; das ESIneg-Massenspektrum enthält lediglich das Anion PF_6^- ($m/e = 145$). Im DSC-Spektrum von **15a** beobachtet man das Schmelzen zwischen 320 und 345 K und eine Zersetzung der Probe ab 360 K. Das OTf -Derivat **15b** wurde nur als orangefarbenes Öl erhalten, das nicht kristallisiert und bei tiefer Temperatur als Glas vorliegt (Ausbeute 75%). **15b** wurde nur NMR-spektroskopisch weiter untersucht.



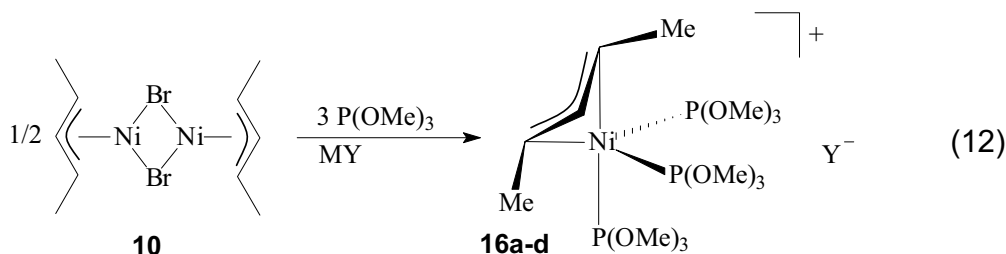
Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **15a,b** in CD_2Cl_2 sind für beide Verbindungen gleich und zwischen $25\text{ }^\circ\text{C}$ und $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nur wenig temperaturabhängig. Sie belegen, dass die Komplexe hauptsächlich als syn,syn-Isomer vorliegen (Tabelle 4). Das ^{31}P -NMR-Spektrum bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt für beide Verbindungen ein scharfes Singulett (**15a**: 94%; **15b**: 90%). Zusätzlich findet man zwei Dubletts (**15a**: 6%; **15b**: 10%), die dem syn,anti-Isomer zugeschrieben werden. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind nur die Signale des syn,syn-Isomeren zu erkennen; diese Signale sind relativ scharf, weisen aber nur schwache P,H- bzw. P,C-Kopplungen auf. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ liegt laut ^{31}P -NMR-Spektren fast ausschließlich das syn,syn-Isomer vor (**15a**: 98%; **15b**: 96%); in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind für CH_{anti} und die Methyl-Protonen wie auch C_{meso} der Allyl-Gruppe deutliche Phosphor-Kopplungen zu erkennen.

III.1.4.2 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ (**16**) ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**a**), OTf (**b**), NTf_2 (**c**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**d**))

Versetzt man die Komplexe $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**15a**), OTf (**15b**)) in Lösung mit einem weiteren Äquivalent $\text{P}(\text{OMe})_3$, so ergeben sich die fünffach koordinierten Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ (**16a,b**). $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Br}$ bildet ein orangefarbenes Öl und wurde nicht weiter charakterisiert.



Die Komplexe **16a,b** und Derivate können auch in einer Eintopf-Reaktion hergestellt werden, indem man eine Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) in CH_2Cl_2 bei -35°C mit drei Äquivalenten $\text{P}(\text{OMe})_3$ und einem Äquivalent TIY ($\text{Y} = \text{PF}_6$, OTf), LiNTf_2 oder $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) pro Ni versetzt. Die Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**16d**)) scheiden sich aus THF unterhalb -40°C (**16a,b**), aus THF/ Et_2O (1 : 1) bei -60°C (**16c**) oder aus Et_2O /Pentan (10 : 1) bei -60°C (**16d**) als orange bis rote Kristalle ab. Die Verbindungen sind alle bei Raumtemperatur stabil, liegen hier jedoch in der plastischen Phase vor (siehe unten). Um die ursprüngliche geordnet-kristalline Struktur zu bewahren, müssen die Komplexe stets bei -78°C gekühlt gehalten werden.



$\text{Y} = \text{PF}_6$ (**a**), OTf (**b**), $\text{M} = \text{Ti}$

$\text{Y} = \text{NTf}_2$ (**c**), $\text{M} = \text{Li}$

$\text{Y} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**d**), $\text{M} = \text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Die ESIpos-Massenspektren (CH_2Cl_2) von **16a–d** weisen einheitlich $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$ ($m/e = 375$) als Basis-Ion aus, das aus dem Kation durch Abspaltung eines $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden entsteht. Als weiteres prominentes Ion wird $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ (251) gefunden (**16a,b**: 50%; **16c,d**: 18%). Die ESI_{neg}-Massenspektren zeigen lediglich das Signal des PF_6^- -, OTf^- -, NTf_2^- - oder $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4^-$ -Anions.

Erwartungsgemäß lassen sich **16a–d** im EI-Massenspektrometer nicht unzersetzt verdampfen. Während für die PF_6 -Verbindung **16a** kein Spektrum erhalten wurde und für die $\text{Al}(\text{OR})_4$ -Verbindung **16d** lediglich $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$ ($m/e = 375$, 25%) als charakteristisches Ion nachgewiesen wurde (das Spektrum von **16d** ist durch Zerfallsreaktionen des $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4^-$ -Anions sehr unübersichtlich), lassen sich die OTf - und NTf_2 -Verbindungen **16b,c** zumindest teilweise verdampfen. Die OTf -Verbindung **16b** (Verdampfungstemperatur 100 °C) zeigt in geringer Intensität das durch Abspaltung zweier $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden generierte $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{OTf}]^+$ (400, 8%), das weiter durch Abspaltung entweder des Diens C_5H_8 zu $[\text{HNi}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{OTf}]^+$ (332, 5%) oder des $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zu $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{NiOTf}]^+$ (276, 7%) fragmentiert. Weitere prominente Ionen sind $[(\text{C}_5\text{H}_8)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ (250, 25%) und $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ (182, 46%); $[\text{P}(\text{OMe})_2]^+$ ist Basis-Ion. Für die NTf_2 -Verbindung **16c** (110 °C) wird ein relativ einfaches Spektrum mit $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{NiNTf}_2]^+$ (407, 23%) als größtem prominentem Ion beobachtet.

Lösungs-NMR-Spektren von 16a–d

Die Lösungs-NMR-Spektren von **16a–d** in CD_2Cl_2 zwischen –80 und 25 °C sind mit dem Vorliegen im wesentlichen des syn,syn-Isomeren (87–100%) der Allyl-Gruppe vereinbar (Tabelle 5), obgleich Anteile des syn,anti-Isomeren auch erkennbar sind. Die Spektren zeigen eine geringe Temperaturabhängigkeit. Kleine Unterschiede im Verhalten der vier Verbindungen sind mit Ionenpaar-Bildung erklärbar.

Als charakteristisch für eine symmetrische syn,syn-Anordnung der beiden Methyl-Substituenten werden in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die 1,3-Dimethylallyl-Gruppe lediglich drei Signale erhalten. Das meso-Proton zeigt im wesentlichen eine Triplett-Aufspaltung durch Kopplung mit zwei anti-Protonen ($J(\text{H},\text{H}) > 10.9 \text{ Hz}$, $J(\text{P},\text{H}) < 1 \text{ Hz}$); für

das meso-C-Atom wird keine Kopplung mit Phosphor gefunden. Die anti-Protonen liefern formal ein Dublett von Quartets, indem sie neben der Kopplung zu den meso-H-Atomen eine weitere mit den CH₃-Protonen zeigen ($J(\text{H,H}) \approx 6\text{--}7\text{ Hz}$); die Kopplung mit Phosphor ist auch hier klein. Im ¹³C-NMR zeigt das Signal des entsprechenden C2-Atoms bei 25 °C gleichfalls keine oder nur eine kleine Kopplung mit Phosphor, während bei –80 °C eine Quartett-Aufspaltung durch Kopplung mit drei äquivalenten Phosphoratomen ($J(\text{P,C}) \approx 8\text{ Hz}$) erkennbar wird. Das CH₃-Signal zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bei 25 °C im wesentlichen eine Dublett-Aufspaltung durch Kopplung mit anti-H; eine eventuelle Phosphor-Kopplung ist wieder sehr klein. Interessanterweise tritt hier bei –80 °C eine markante Quartett-Kopplung mit drei P-Atomen ($J(\text{P,H}) \approx 8\text{ Hz}$) auf. Das ¹³C-Signal der CH₃-Gruppen zeigt weder bei 25 °C noch bei –80 °C eine Phosphor-Kopplung.

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigen **16a–d** bei 25 °C wie bei –80 °C ein scharfes Singulett. Daneben tritt in der Regel bei 1–2 ppm höherem Feld ein zweites, kleines Signal auf, das 0–13% der Probe ausmacht und dem syn,anti-Isomer zugeschrieben wird. Die Singuletts zeigen, dass bei beiden Isomeren die P(OMe)₃-Liganden auch bei –80 °C miteinander im schnellen Austausch sind und die Struktur der Komplexe dynamisch ist.

Aufgrund des geringen Anteils und sich überlagernder Signale ist in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren das syn,anti-Isomer nicht voll zu charakterisieren. Als Nachweis seines Vorliegens ist in den ¹H{³¹P}-NMR-Spektren das paarweise Auftreten von Me-Dubletts für die nun inäquivalenten Me-Substituenten zu werten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die pentakoordinierten 1,3-Dimethylallyl–Ni–P(OMe)₃-Komplexe **16a–d** nahezu temperaturunabhängig im wesentlichen als syn,syn-Isomeres mit nur geringem Anteil des syn,anti-Isomeren vorliegen. Bei –80 °C sind beide Isomere strukturdynamisch. Bei 25 °C ist für das syn,syn-Isomer aufgrund der Verringerung der P,H-Kopplungen eine geringe Dissoziation eines P(OMe)₃-Liganden nicht auszuschließen. Da die beiden ³¹P-Signale erhalten bleiben, kann weder die P(OMe)₃-Dissoziation schnell sein, noch eine schnelle syn,syn/syn,anti-Isomerisierung des Allyl-Liganden erfolgen.

Nachfolgend sind die Festkörper-NMR-Spektren von **16a–d** beschrieben. Durch diese lässt sich das Vorliegen des syn,anti-Isomeren weiter belegen.

Tabelle 5. Lösungs- ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[(\eta^3\text{-1,3-syn, syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al(OC(CF}_3)_3)_4$ (**16d**)) in CD_2Cl_2 . Kopplungen in Hz. ... = Signal ist teilweise überlagert.

	16a (25 °C)	16a (-80 °C)	16b (25 °C)	16b (-80 °C)	16c (25 °C)	16c (-80 °C)	16d (25 °C)	16d (-80 °C)
$\text{C}^3\text{H}_{\text{meso}}$	δH δC $J(\text{H,H})$ $J(\text{P,H})$	4.86 103.7 11.4 <1	4.72 100.8 11.2 1.0	5.04 n.b. 11.7 0.7	4.97 102.1 11.2 ~1	4.87 104.5 11.8 –	4.71 100.9 10.9 0.8	4.71 n.b. 11.2 ...
$\text{C}^2\text{H}_{\text{anti}}$	δH δC $J(\text{H,H})$ $J(\text{P,H})$ $J(\text{P,C})$	3.45 80.5 11.4, 6.4 <3 <1	3.15 79.2 11.2, 6.4 ... 8.1	3.45 80.9	3.40 79.5 11.2, 6.0 ... 8.0	3.44 80.8 12.0, 6.2 – –	3.32 79.2 7.9	3.46 80.7 11.4, 6.7
C^1H_3	δH δC $J(\text{H,H})$ $J(\text{P,H})$	1.39 18.8 6.4 –	1.31 18.2 6.4 8.1	1.45 18.5 6.5 –	1.40 18.8 6.0 ~8	1.40 18.7 6.2 –	1.30 18.2 ~7.3 ~7.3	1.30 18.2 6.8 8.2
P(OMe)_3	δH δC δP $J(\text{P,H})$ $J(\text{P,C})$	3.70 52.9 138.8 6.8 6.5	3.61 52.3 139.7 10.6 3.4	3.77 52.9 139.5 11.0 5.4	3.74 53.1 140.3 10.1 ~2.3	3.70 53.0 138.4 10.8 6.4	3.60 52.3 139.7 8.6 2.6	3.59 52.2 139.7 10.0 –

Festkörper-Eigenschaften von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (16a**)**

Für die PF_6 -Verbindung **16a** wurde der Schmelzpunkt bei 391 K bestimmt. DSC-Messungen zeigen, dass außer dem Schmelzpunkt noch ein zweiter thermischer Effekt vorliegt. Die DSC-Messung in Abbildung 8 zeigt für den ersten Heizvorgang einen endothermen Effekt bei 286 K ($\Delta H_{286\text{ K}} = 21.8\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{286\text{ K}} = 76.2\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), der dem Übergang der kristallinen Phase **16a-II** in die plastische Phase **16a-I** zugeschrieben wird. Beim Abkühlen findet mit einer Unterkühlung von 16 K bei 272 K die Rekristallisation statt. Beide Übergänge sind relativ breit; so erfolgt die **16a**(II→I)-Umwandlung in einem Temperaturintervall von 10 K. Interessanterweise verringern sich die **16a**(II→I)-Übergangstemperaturen mit jedem Zyklus und scheinen einem Wert von ca. 280 K zuzustreben. Ähnlich verringern sich auch die **16a**(II←I)-Rekristallisationstemperaturen auf ca. 266 K. Dies Verhalten wird dadurch erklärt, dass die "wahre" Phasenübergangstemperatur (S. 13) bei ca. 280 K liegt und die **16a**(II→I)-Umwandlung aufgrund einer hohen kristallinen Ordnung von **16a-II** erst nach einem gewissen Überhitzen (Superheating) erfolgt. Mit jedem Übergang in die plastische Phase und anschließender Rekristallisation verringert sich die Ordnung des Kristalls und der erneute Übergang in die plastische Phase wird erleichtert, entsprechend einer abnehmenden Übergangstemperatur. Andererseits wird die Rekristallisation erschwert und erfordert, bezogen auf die "wahre" Phasenübergangstemperatur, ein größeres Unterkühlen (Supercooling).

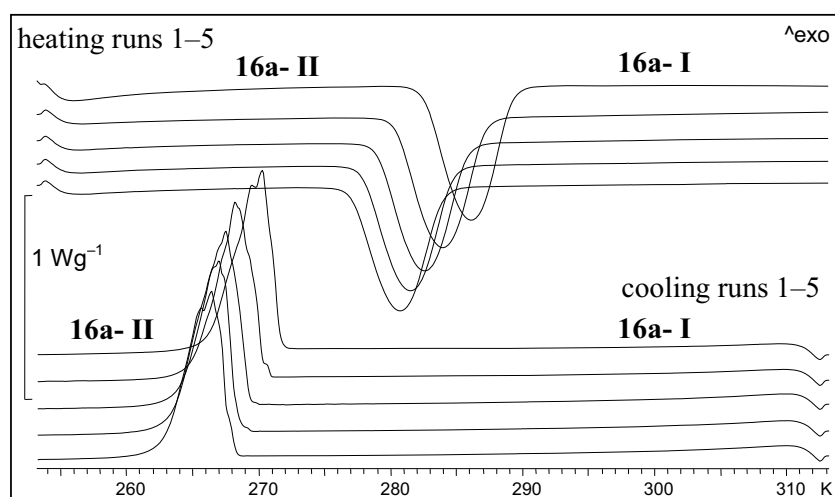


Abbildung 8. DSC-Scans von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (**16a**) im Temperaturbereich 253–313 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind fünf aufeinander folgende Zyklen.

Der **16a(II $\leftrightarrow$ I)**-Phasenübergang wurde auch mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXD) untersucht (Abbildung 9). Die nach Isolierung stets kalt gehaltene geordnet-kristalline Verbindung zeigt bei 100 K das Diffraktionsmuster von Spur a, das somit der Phase **16a-II** entspricht. Dieses Muster bleibt bis 280 K (Spur b) im wesentlichen erhalten. Die temperaturabhängigen Unterschiede im Muster werden zum einen auf eine geringe Homogenität des Pulvers und eine Änderung der Gitterkonstanten zurückgeführt; hierdurch kommt es zu einer Verschiebung der Reflexe und zu Intensitätsänderungen bis hin zur Auslöschung.⁵¹ Außerdem liegt bei 280 K schon ein geringer Anteil der plastischen Phase **16a-I** vor, wie dies an der Schulter des Reflexes bei $6.5^\circ 2\theta$ zu erkennen ist. Beim weiteren Aufwärmen auf 290 K (Spur c) sind nur noch wenige Reflexe vorhanden, die für eine kubische Phase indiziert wurden. Aufgrund der kubischen Kristallsymmetrie ist das Vorliegen einer plastischen Phase

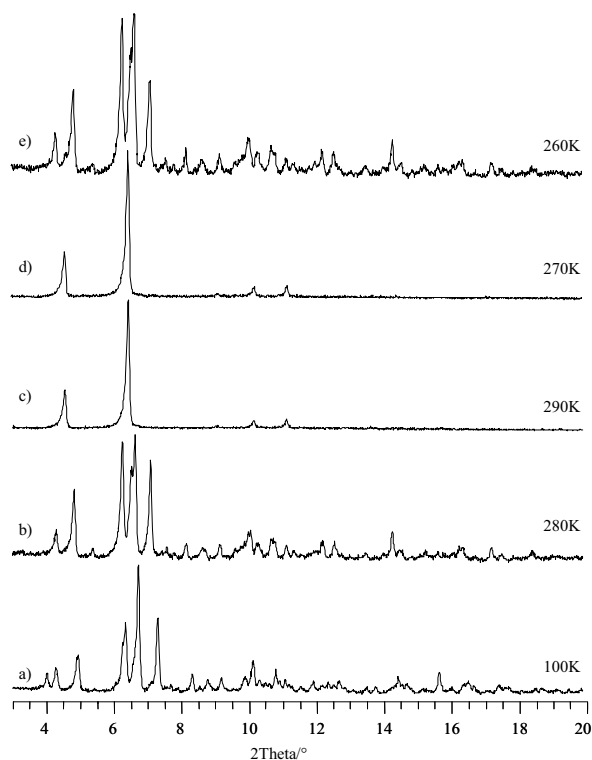


Abbildung 9. VT-Pulver-Röntgendiffraktions-Muster von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (**16a**). (a) Kristallines **16a-II** bei 100 K. (b) Kristallines **16a-II** bei 180 K, wobei die plastische Phase **16a-I** schon zu erkennen ist. (c) Plastische Phase **16a-I** bei 290 K. (d) Beim Abkühlen auf 270 K ist die plastischen Phase **16a-I** unterkühlt. (e) Durch Kühlen auf 260 K rekristallisiert **16a-II** mit einer verbliebenen Spur plastischer Phase (siehe b).

16a-I anzunehmen. Beim Abkühlen auf 270 K (Spur d) bleibt dieses Muster zunächst erhalten; die plastische Phase ist hier unterkühlt. Erst bei 260 K (Spur e) wird die kristalline Phase **16a-II** wieder erhalten, wenngleich ein kleiner Anteil der plastischen Phase **16a-I** noch vorhanden ist. Die Spektren bei 280 K (Spur b) und 260 K (Spur e) sind nahezu identisch.

Eine für $[\eta^3\text{-1,3-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3]\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (**16a**) durchgeführte Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse (100 K) ergab eine annähernd trigonal-bipyramidale Struktur (angularer Parameter $\tau = 0.45$; Seite 27), wobei der π -Allyl-Ligand eine axiale und eine äquatoriale Position besetzt; die übrigen drei Koordinationsstellen werden von den $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden eingenommen (Abbildung 10). Die π -Allyl-Gruppe ist über zwei Orientierungen (80 : 20) fehlgeordnet, von denen eine in der Abbildung dargestellt ist. Als wesentliche Eigenschaft der Struktur zeigt die π -Allyl-Gruppe syn,syn-Anordnung der beiden Me-Substituenten. Durch die Disubstitution erhöht sich der Raumbedarf des Allyl-Liganden; offenbar als Folge haben alle drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden die relativ kleine *B*-Konformation mit zwei trans- und einer gauche-OMe-Gruppe, während in der Stammverbindung $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5]\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (**7b**) nur ein $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Ligand die *B*-Konformation hat und die beiden anderen Liganden die größere *C*-Konformation haben (eine trans- und zwei gauche-OMe-Gruppe).¹¹

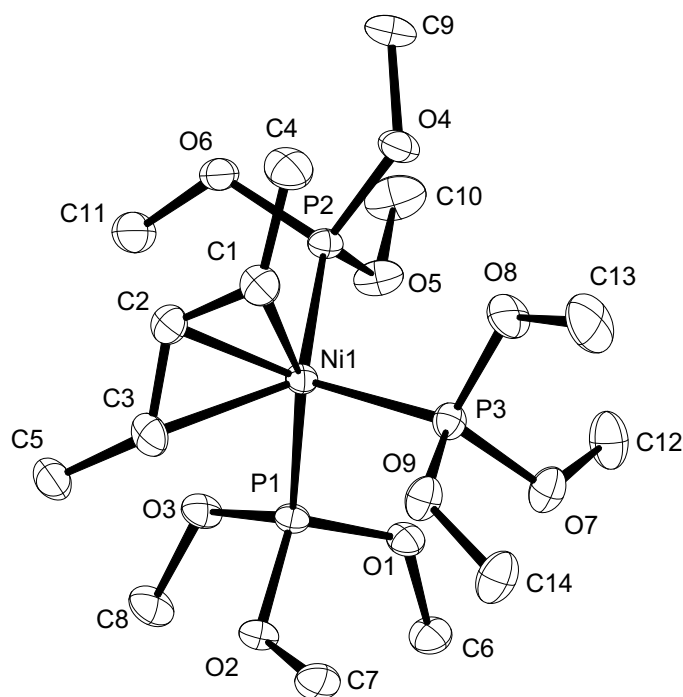


Abbildung 10. Molekülstruktur von **16a** im Kristall (monoklin)

Tabelle 6. Bindungslänge (Å) und –winkel (°) von **16a**

Bindungslänge (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ni1–P1	2.1461(7)	C1–Ni1–C3	68.40(14)
Ni1–P2	2.1984(7)	C1–Ni1–P1	154.68(11) (α)
Ni1–P3	2.1775(8)	C1–Ni1–P2	98.55(12)
Ni1–C1	2.114(3)	C1–Ni1–P3	85.50(12)
Ni1–C2	2.025(3)	C3–Ni1–P1	87.31(10)
Ni1–C3	2.170(3)	C3–Ni1–P2	127.86(12) (β)
C1–C2	1.391(5)	C3–Ni1–P3	115.45(12)
C2–C3	1.372(5)	P1–Ni1–P2	102.16(3)
C3–C5	1.492(6)	P1–Ni1–P3	99.36(3)
C1–C4	1.479(5)	P2–Ni1–P3	113.28(3)

Die Verbindung **16a** wurde auch mittels VT- ^{13}C - und ^{31}P -SSNMR untersucht (Tabelle 7). Das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt bei 220 K (Abbildung 11, Spur a) die kristalline Verbindung **16a-II**. Dieses Spektrum ist bei 194 K unverändert. Obgleich der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung lokalisiert wurde, ist die Aufspaltung der Signale für eine Strukturzuordnung nicht ausreichend. Auch beim Erwärmen der Probe auf 272 K (Spur b) ändert sich das Spektrum nur sehr wenig, und es bleibt auch bei 280 K (Spur c) weitgehend erhalten. Hier sind jedoch zwei neue, sehr scharfe Signale zu erkennen, die innerhalb von 10 Minuten auf ca. 1% relativer Intensität angewachsen sind. Diese neuen Signale werden der plastischen Phase **16a-I** zugeordnet. Nach weiterer Erwärmung um nur 2 K auf 282 K (Spur d) hat sich das Intensitätsverhältnis der beiden Phasen umgekehrt. Bei nochmals 2 K höherer Temperatur, also 284 K (Spur e), wird nur noch die plastische Phase **16a-I** beobachtet. Das Spektrum zeigt nun ausschließlich die beiden Singulets bei $\delta(\text{P})$ 138.6 ($w_{1/2} = 26$ Hz) und $\delta(\text{P})$ 137.4 im Verhältnis von etwa 90 : 10, die den syn,syn- und syn,anti-Isomeren in **16a-I** zugeschrieben werden (das PF_6 -Signal ist nicht gezeigt). Die chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit denen von **16a** in Lösung bei 298 K ($\delta(\text{P})$ 138.8, $w_{1/2} = 5$ Hz; 137.6), und die Linienbreite ist im Festkörper-Spektrum nur wenig breiter.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **16a-I** bei 301 K (Abbildung 12, Spur a) zeigt für das syn,syn-Isomer drei Allyl-Signale und für das syn,anti-Isomer fünf Allyl-Signale. Für das syn,anti-Isomer erfolgte die Zuordnung der Signale analog zu der des syn,anti-Isomers von $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Br}$ (**14**) im Lösungs- ^{13}C -NMR-Spektrum. Die OMe-Gruppen der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden beider Isomere ergeben ein überlagerndes Singulett. Das Spektrum entspricht in seiner Linienschärfe dem Lösungs- ^{13}C -NMR-Spektrum und Rotationsseitenbänder sind nicht zu erkennen, vereinbar mit einer isotropen Umgebung. Das NQS-modifizierte ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum bei gleicher Temperatur (nicht abgebildet) sieht bezüglich der Allyl-Signale (2a und 1a/3a für das syn,syn-Isomer sowie 2b, 1b und 3b für das syn,anti-Isomer) identisch aus; offenbar wird die C–H-dipolare Kopplung durch molekulare Bewegung verringert, so dass die Kreuzpolarisierung erhalten bleibt (siehe Seite 19). Somit ist die Allyl-Gruppe bezüglich des Kristallgitters mobil. Die ^{13}C -SSNMR-Spektren von **16a-I** lassen somit ebenfalls auf eine plastische Phase schließen. Darüber hinaus ließ sich hier sogar das syn,anti-Isomer eindeutig nachweisen, im Unterschied zum Lösungs- ^{13}C -NMR-Spektrum.

Nach Abkühlen auf 254 K (Spur b) verbreitern sich die Signale sehr stark und einige Seitenbänder sind zu erkennen, entsprechend dem Vorliegen der anisotropen kristallinen Phase **16a-II**. Weiteres Abkühlen auf 220 K (Spur c) führt zwar zu einer besseren Aufspaltung der Signale, die aber für eine Strukturzuordnung nicht ausreicht. Wie schon für die plastische Phase ist auch für das rekristallisierte **16a-II** das Vorliegen einer Mischung des syn,syn- und syn,anti-Isomeren anzunehmen, so dass sich deren Spektren überlagern.

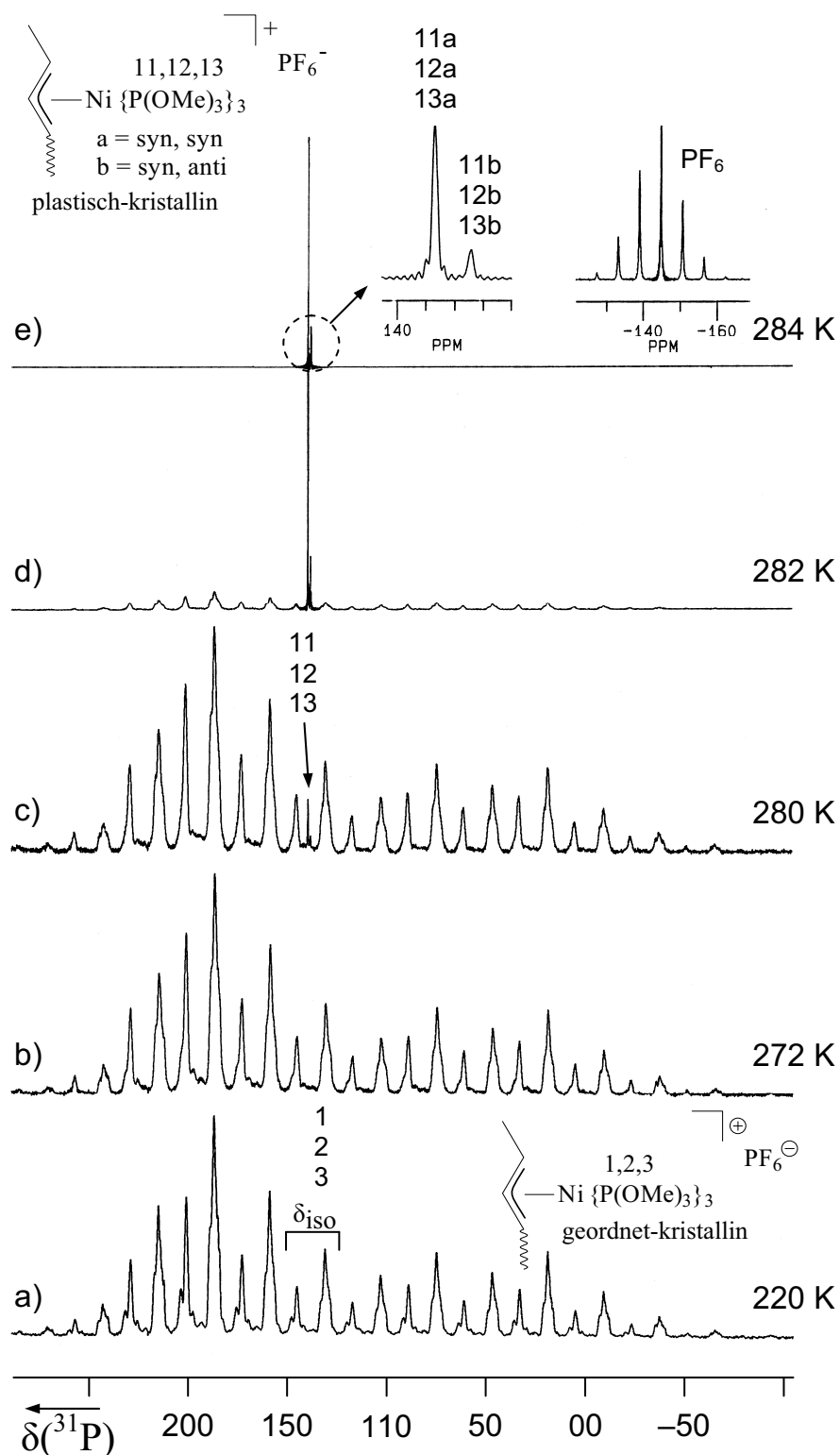


Abbildung 11. VT- ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von $[(C_5H_9)Ni\{P(OMe)_3\}_3]PF_6$ **16a** im Temperaturbereich 220–284 K ($R_0 = 3.40$ kHz). Spur a (220 K) und Spur b (272 K): Geordnet-kristalline Phase **16a-II**. Spur c (280 K): Geordnet-kristalline Phase **16a-II** mit einem geringen Anteil der plastischen Phase **16a-I**. Spur d (282 K): Überwiegend plastisches **16a-I** mit einem Restanteil von **16a-II**. Spur e (284 K): Reine plastische Phase **16a-I**.

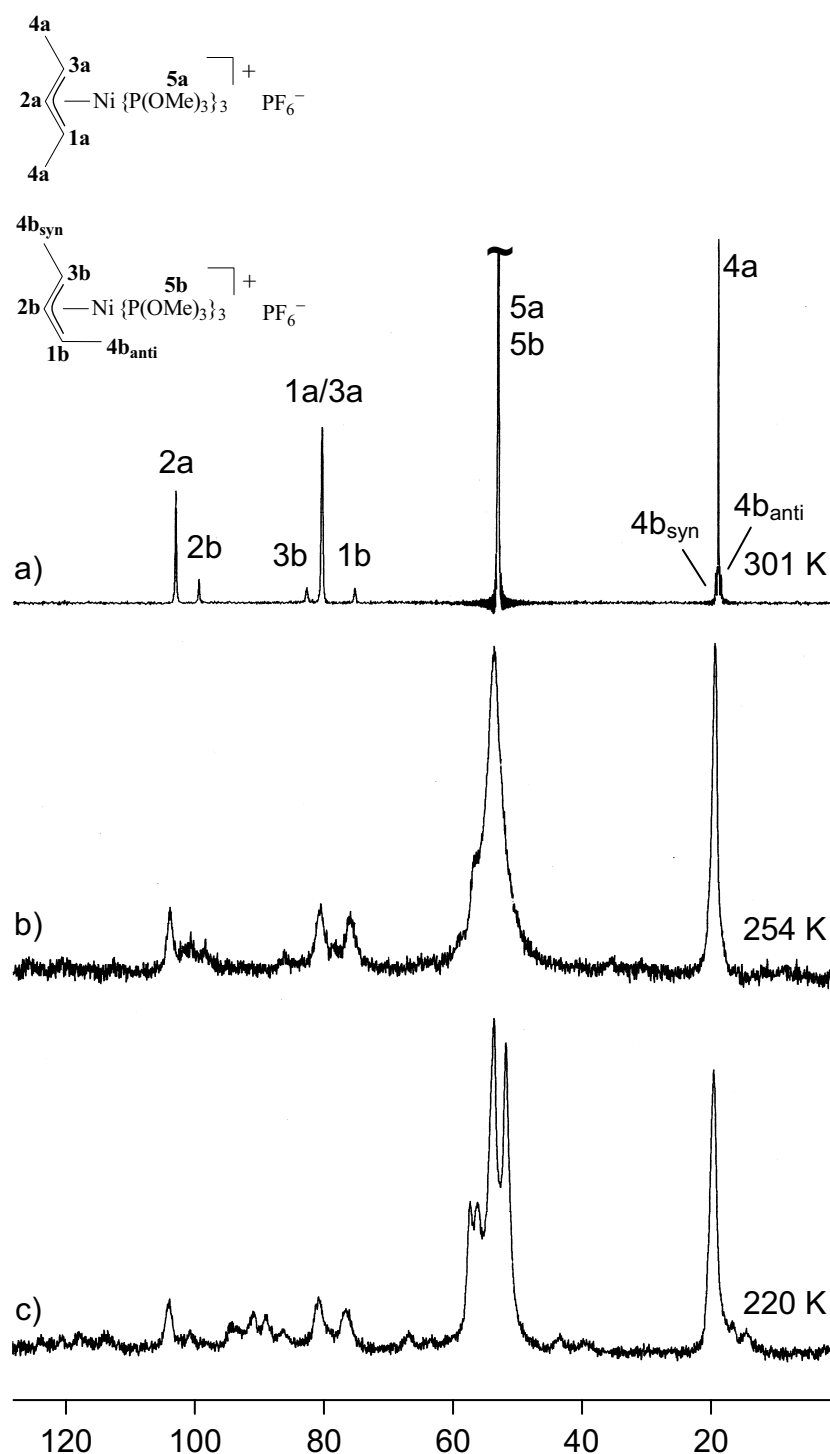


Abbildung 12. VT- ^{13}C -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **16a** im Temperaturbereich 220–301 K. Spur a (301 K, $R_0 = 2.80$ kHz): Plastische Phase **16a-I** mit den Signalen beider Isomere. Spur b (254 K, $R_0 = 3.40$ kHz): Geordnet-kristalline Phase **16a-II**. Spur c (220 K, $R_0 = 2.80$ kHz): Geordnet-kristalline Phase **16a-II** mit vermutlich eingeschränkter Ni-P-Rotation.

Tabelle 7. ^{13}C - und ^{31}P -SSNMR-Daten von $[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**16d**)) als ca. 90 : 10 syn,syn/syn,anti-Isomerenmischung.

	T K	Isomer	$\delta(\text{C})$				$\delta(\text{P})$	
			C2	C1/3	C4/5	P(OMe) ₃	P(1–3)	
16a-II	254	<i>e</i>	103.7	80.4, 75.8	19.3	≈ 53.5	147–127 ^{<i>i</i>}	
16a-I^a	301	syn,syn syn,anti	102.9 99.3	80.2 82.6, 75.1	18.8 19.2, 18.4	52.9	138.5 137.3	
16b-II	229	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>f</i>	20.3–19.2	57.6–49.3 ^{<i>i</i>}	146–123 ^{<i>i</i>}	
16b-I^b	301	syn,syn syn,anti	103.0 99.2	79.8 82.0, 74.8	19.0 19.3, 18.5	53.2	138.4 137.1	
16c-II	220	<i>e</i>	102.1	83.7, 74.9	19.6	57.7–51.5 ^{<i>i</i>}	148.8, 137.7, 127.0 ^{<i>g</i>} (137.8) ^{<i>h</i>}	
16c-I^c	301	syn,syn syn,anti	103.0 99.4	80.0 82.4, 74.9	18.6 18.7, 18.0	52.7	138.4 137.1	
16d-III'	194	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>f</i>	≈ 18.0	≈ 52.3	146–128 ^{<i>i</i>}	
16d-I^d	301	syn,syn syn,anti	102.6 99.3	80.0 82.4, 74.8	17.7 17.8, 17.2	51.6	138.1 137.1	

^a PF_6 : $\delta(\text{P}) -145.0$, $J(\text{P},\text{F}) = 708$ Hz. ^b OTf : $\delta(\text{C}) 122.2$, $J(\text{C},\text{F}) = 324$ Hz. ^c NTf_2 : $\delta(\text{C}) 120.8$, $J(\text{C},\text{F}) = 324$ Hz. ^d $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$: $\delta(\text{C}) 79.8$ (AlOC), 121.8 (CF₃, $J(\text{C},\text{F}) = 296$ Hz). ^e Mischung der syn,syn- und syn,anti-Isomere, für die nur das überwiegende syn,syn-Isomer spektroskopisch erkennbar ist. ^f Signal nicht eindeutig lokalisierbar. ^g Temperatur 254 K. ^h Arithmetisches Mittel. ⁱ mehrere Linien.

Festkörper-Eigenschaften von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{OTf}$ (16b**)**

Für das OTf-Derivat **16b** wird unter dem Mikroskop der Schmelzpunkt bei 397 K beobachtet, wobei sofort Zersetzung eintritt. DSC-Messungen zeigen an der Stelle des Schmelzpunkts einen stark exothermen Effekt, der durch die Zersetzung hervorgerufen ist. Bei deutlich tieferer Temperatur tritt ein endothermer Effekt ein (Abbildung 13). Heizt man eine kristalline Probe von 208 K, so erfolgt bei 251 K ein endothermer Übergang der kristallinen Phase **16b-II** in die plastische Phase **16b-I** ($\Delta H_{251\text{ K}} = 24.6\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{251\text{ K}} = 98.0\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Beim Abkühlen der plastischen Phase **16b-I** findet mit einer Unterkühlung von 16 K bei 237 K die Rekristallisation der geordnet-kristallinen Phase **16b-II** statt. Wie die Abbildung zeigt, lassen sich die Phasenübergänge über mehrere Zyklen reproduzieren, ohne dass sich die Umwandlungstemperaturen verschieben (anders als für **16a**). Die plastische Phase bildet sich für das OTf-Derivat **16b** somit bei deutlich tieferer Temperatur als im Fall des PF₆-Komplexes **16a**.

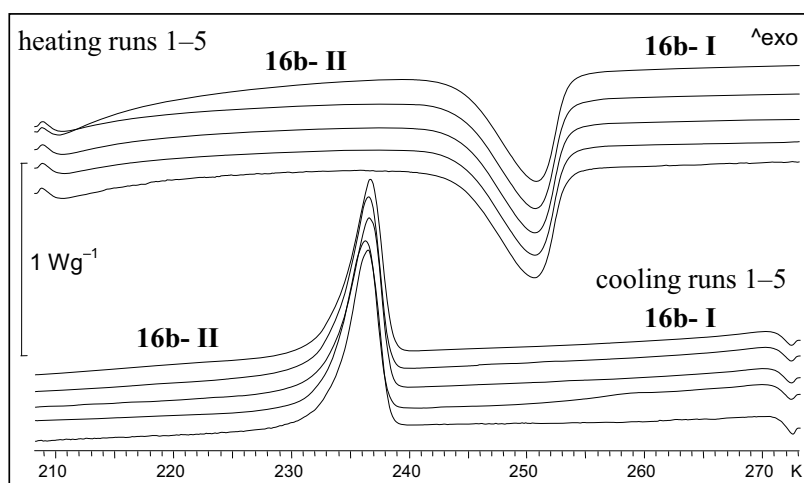


Abbildung 13. DSC-Scans von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{OTf}$ (**16b**) im Temperaturbereich 208–273 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind fünf aufeinander folgende Zyklen.

Der **16b**(II $\leftrightarrow$ I)-Phasenübergang wurde auch mittels PXD untersucht (Abbildung 14). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass **16b** laut DSC eine sehr niedrige Phasenübergangstemperatur zeigt, so dass es kaum möglich ist, die Messkapillare mit **16b-II** ohne einen zumindest

teilweisen Übergang in plastisches **16b-I** zu befüllen. Dementsprechend zeigt das PXD-Muster einer solchen, auf 100 K abgekühlten Kapillare (Spur a) das Vorliegen einer Mischung der kristallinen Phase **16b-II** und der plastischen Phase **16b-I**. Beim Erwärmen auf 200 K (Spur b) kristallisiert **16b-II** weiter aus, und bei 240 K (Spur c) ist die Rekristallisation von **16b-II** vollständig. Beim Aufwärmen auf 250 K (Spur d) liegt wieder eine Mischung der beiden Phasen vor, in Übereinstimmung mit der festgestellten DSC-Übergangstemperatur von 251 K. Bei 260 K (Spur e) hat sich die plastische Phase **16b-I** vollständig gebildet. Das sehr einfache Muster ist für das kubische Kristallsystem indiziert worden. Beim Abkühlen bleibt die plastische Phase unterkühlt bis 240 K (Spur f) erhalten, während bei 230 K (Spur g) die kristalline Phase **16b-II** zurückgebildet ist (vergleiche mit Spur c). Das Pulverdiagramm von **16b-II** bleibt jetzt bis 100 K erhalten.

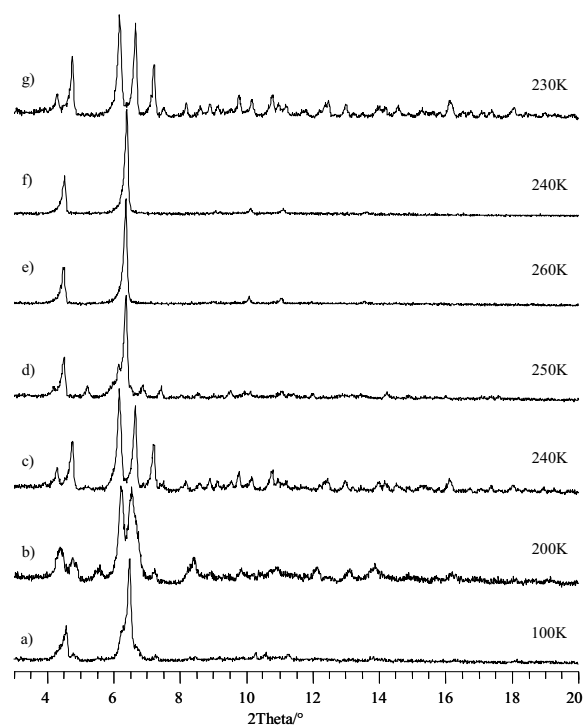


Abbildung 14. VT-Pulver-Röntgendiagramm von $[(C_5H_9)Ni\{P(OMe)_3\}_3]OTf$ (**16b**). Spur a (100 K): Mischung von plastischem **16b-I** und geordnet-kristallinem **16b-II**. Spur b (200 K): Die plastische Phase ist vermehrt auskristallisiert. Spur c (240 K): Reines geordnet-kristallines **16a-II**. Spur d (250 K): Teilweise Bildung von plastischem **16b-I**. Spur e (260 K): Reine plastische Phase **16b-I**. Spur f (240 K): Unterkühlte plastische Phase **16b-I**. Spur g (230 K): Reines rekristallisiertes **16b-II**.

Das Vorliegen von **16b** als Isomerenmischung im Festkörper geht aus den VT- ^{13}C - und ^{31}P -SSNMR-Spektren hervor (Tabelle 7). ^{31}P -CP-MAS-SSNMR zeigt bei 301 K (Abbildung 15, Spur a) zwei Singulets im Verhältnis von etwa 92 : 8 ($\delta(\text{P})$ 138.4, $w_{1/2}$ = 12 Hz; $\delta(\text{P})$ 137.1), die den syn,syn- und syn,anti-Isomeren in der plastischen Phase **16b-I** zugeschrieben werden. Beim Abkühlen auf 237 K werden die Signale breiter (Spur b, $w_{1/2}$ = 115 Hz), und das Spektrum zeigt erste Signale der kristallinen Phase **16b-II**. Nach Abkühlen auf 229 K (Spur c) hat sich die plastische Phase vollständig in die kristalline Phase **16b-II** umgewandelt. Die Linien sind aber zu breit und dicht beieinander, um eine detaillierte Auswertung zu ermöglichen, so dass keine Aussage über die Struktur gemacht werden kann. Weiteres Abkühlen auf 167 K ergibt keine sichtbare Änderung des Spektrums. Wird die Verbindung von 167 K erwärmt, so ist bei 241 K (Spur d) eine kleine Menge der plastischen Phase **16b-I** wieder erkennbar. Der Anteil von **16b-I** vergrößert sich etwas innerhalb von 30 Minuten (Spur e); offenbar erfolgt die Phasenumwandlung bei dieser Temperatur langsam. Bei 246 K (Spur f) liegt die plastische Phase **16b-I** überwiegend und bei 263 K (Spur g) ausschließlich vor.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum bei 212 K (Abbildung 16, Spur a) ist nur teilweise aufgelöst und mit dem Vorliegen einer Isomerenmischung in der geordnet-kristallinen Phase **16b-II** vereinbar. Für die OMe-Gruppen sind sechs Signale auszumachen, die im wesentlichen auf das syn,syn-(Haupt-)Isomer zurückgeführt werden. Offenbar liegt diesem eine starre chirale Struktur zugrunde (9 unterschiedliche OMe-Gruppen erwartet). Bei 254 K (Spur b) ist die Auflösung verringert, und es sind Spuren der plastischen Phase **16b-I** zu erkennen. Nach Erwärmen auf 272 K (Spur c) liegt die plastische Phase **16b-I** vollständig vor. Oberhalb von Raumtemperatur werden bei 349 K (Spur d) die ersten Signale von Zersetzungsprodukten gefunden.

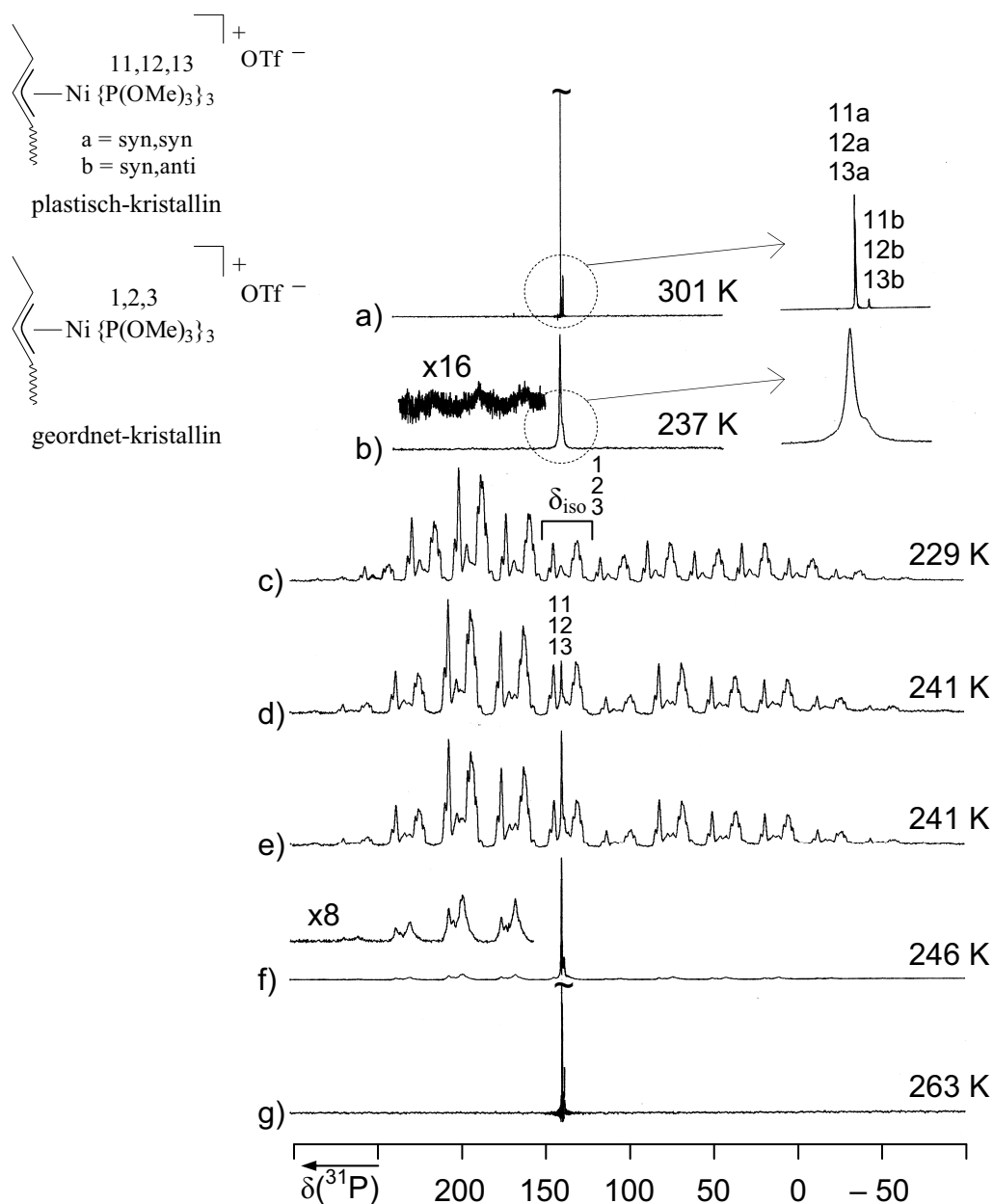


Abbildung 15. VT- ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **16b** im Temperaturbereich 229–301 K ($R_0 = 3.40$ kHz). Spur a (301 K): Plastische Phase **16b-I**, bestehend aus zwei isomeren Komplexen. Spur b (237 K): Schwach unterkühlte plastische Phase **16b-I** mit ersten Spuren der kristallinen Verbindung **16b-II**. Spur c (229 K): Reine kristalline Phase **16a-II**. Spur d (241 K): Langsame Rückbildung von **16b-I**. Spur e (241 K, nach 30 Minuten): Der Anteil der plastischen Phase ist etwas größer geworden. Spur f (246 K): Überwiegend plastisches **16b-I**. Spur g (263 K): Die plastische Phase hat sich vollständig rückgebildet.

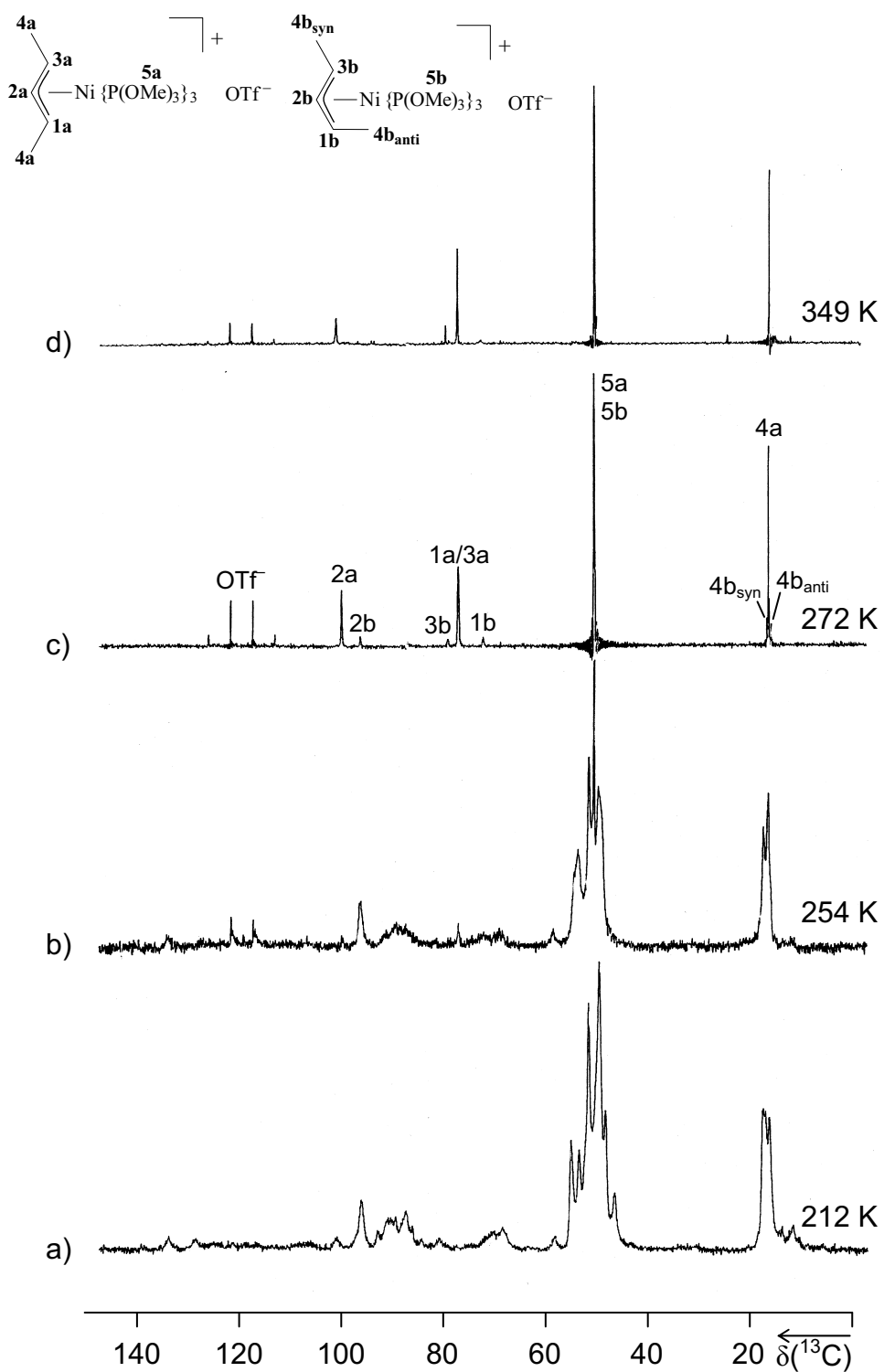


Abbildung 16. VT-¹³C-CP-MAS-SSNMR-Spektren von **16b** im Temperaturbereich 212–349 K ($R_0 = 2.85$ kHz). Spur a (212 K): Spektrum der kristallinen Phase **16b-II**. Spur b (254 K): Die Signale der kristallinen Phase werden breiter und eine geringe Menge der plastischen Phase **16b-I** ist erkennbar. Spur c (272 K): Plastische Phase **16a-I** als Gemisch zweier Isomere. Spur d (349 K): Wie Spur c, aber Signale von Zersetzungsprodukten (★) werden sichtbar.

Festkörper-Eigenschaften von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{NTf}_2$ (16c**)**

Die NTf₂-Verbindung **16c** zeigt unter dem Mikroskop den Schmelzpunkt von 407 K mit Zersetzung der Substanz. Untersucht man das thermische Verhalten mittels DSC, so beobachtet man unterhalb Raumtemperatur zusätzliche Effekte. Dabei wurde bezüglich der Rekristallisierung der Verbindung eine variierende Verhaltensweise festgestellt.

Abbildung 17 zeigt das DSC-Verhalten von **16c**, wie es bei einem "Kaltstart" beobachtet wurde. Die aus der Reaktionslösung isolierten "Urkristalle" der Verbindung, die in der geordnet-kristallinen Phase **16c-II** vorliegen, wurden hier kalt und unter Argon in den DSC-Tiegel eingefüllt und dieser unter Wahrung einer Kühlkette in das vorgekühlte DSC-Gerät eingebracht. Die Messung wurde dann bei 170 K mit dem ersten Heizlauf gestartet. Der erste, kleine endotherme Effekt dieses Heizlaufs bei 235–255 K wird der Desorption der Argon-Belegung der Tiegelwand zugeschrieben (für Einzelheiten siehe experimenteller Teil). Beim weiteren Aufwärmen beobachtet man einen intensiven endothermen Effekt bei 267 K ($\Delta H_{267\text{ K}} = 30.9\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{267\text{ K}} = 116\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), der auf den Übergang von **16c-II** in die plastische Phase **16c-I** zurückzuführen ist. Die sehr große Phasenumwandlungsenthalpie wird durch einen hohen Entropiebeitrag ($\Delta H_{\text{trans}} = T \cdot \Delta S_{\text{trans}}$) des sehr flexiblen NTf₂-Anions erklärt. Beim Abkühlen erfolgt erst bei ca. 196 K, somit nach einer Unterkühlung von 71 K bezogen

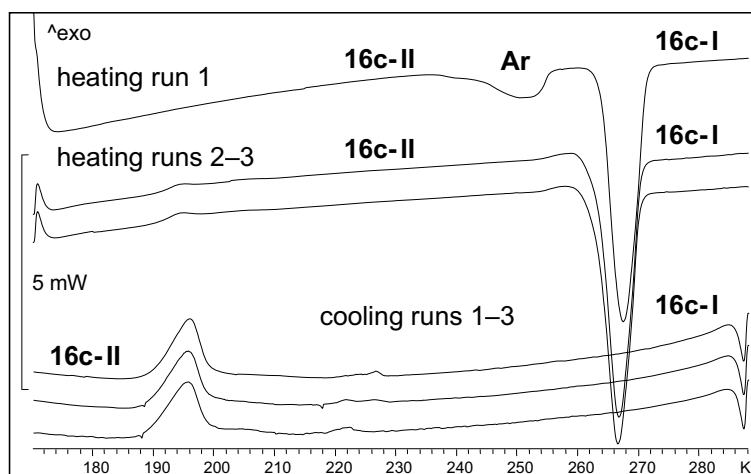


Abbildung 17. DSC-Scans von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{NTf}_2$ (**16c**) als "Kaltstart" im Temperaturbereich 170–288 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinander folgende Zyklen.

auf den **16c**(II→I)-Übergang, ein exothermer Effekt, der als weitgehende Rekristallisation von **16c-II** erklärt wird. Beim erneuten Erwärmen von 170 K in einem zweiten Heizzyklus ist der kleine exotherme Übergang bei 196 K auf die Vervollständigung der Rekristallisation zurückzuführen, während das Argon-Signal nunmehr ausbleibt; als wesentliches Signal ist der endotherme Effekt bei 267 K verblieben. Die folgenden Kühl- und Heizzyklen sind reproduzierbar. Abgesehen von dem Argon-Effekt aufgrund des "Kaltstarts" stimmt das soweit geschilderte DSC-Verhalten von **16c** mit dem von **16a,b** überein.

In wiederholten DSC-Messungen ließ sich der endotherme Übergang des geordnet-kristallinen **16c-II** in plastisch-kristallines **16c-I** bestätigen. Allerdings zeigten diese Proben ein anderes Rekristallisierungsverhalten. Abbildung 18 zeigt den DSC-"Warmstart" einer Probe, das heißt, diese Probe wurde bei Raumtemperatur abgefüllt, wobei sie die plastische Phase annahm, und im Gerät auf die Starttemperatur (153 K) abgekühlt; dabei verblieb sie in einem metastabilen Zustand **16c-I'**. Im nachfolgenden DSC-Heizlauf findet man zunächst bei 180 K einen relativ kleinen endothermen Effekt, der als reversibler Glasübergang der glasartig-kristallinen Phase **16c-I'** in die plastisch-kristalline Phase **16c-I** identifiziert wurde. Beim **16c**(I'→I)-Übergang erhöht sich sprunghaft die spezifische Wärme, verbunden mit einem "enthalpy relaxation peak".⁶⁴ Erst beim weiteren Erwärmen tritt zwischen 196 und 224 K Rekristallisierung zu **16c-II** ein ($\Delta H_{213\text{ K}} = -11.2\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{213\text{ K}} = -52.6\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Bei 260 K wandelt sich **16c-II** wieder in die plastische Phase **16c-I** um ($\Delta H_{260\text{ K}} = 19.8\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{260\text{ K}} = 76.2\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Im Abkühllauf ist kein definierter Übergang zu erkennen. Offenbar wird die plastisch-kristalline Phase **16c-I** zunächst unterkühlt und geht in eine glasartig-kristalline Phase **16c-I'** über, in der die Moleküle (Ionen) orientierungsungeordnet und unbeweglich sind (siehe Seite 10). In dieser Phase **16c-I'** kann aber eine Keimbildung von **16c-II**, zum Beispiel an der Oberfläche, erfolgen, ohne dass die Keime bei der gegebenen tiefen Temperatur innerhalb von **16c-I'** wachsen können. Erst nach Temperaturerhöhung und erneutem Vorliegen der mobilen, aber unterkühlten (metastabilen) plastischen Phase **16c-I** bewirken die Keime die **16c**(II←I)-Rekristallisierung.

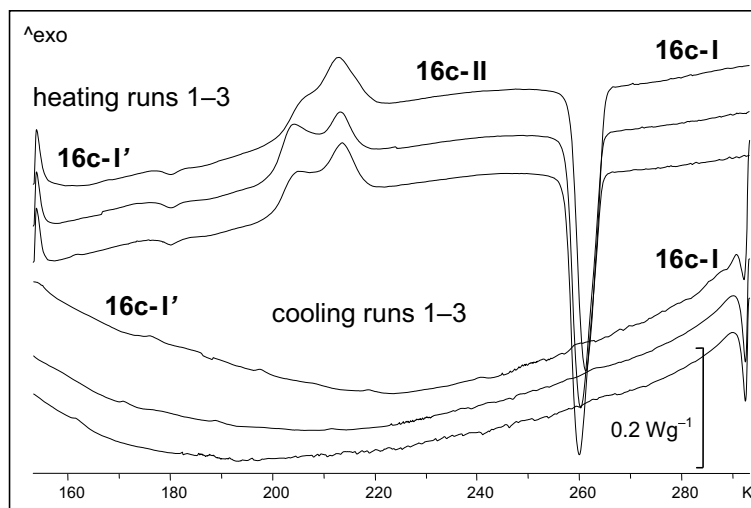


Abbildung 18. DSC-Scans von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{NTf}_2$ (**16c**) im Temperaturbereich 153–293 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinander folgende Zyklen.

Das zuerst beschriebene DSC-Verhalten von **16c** ist mit einer erheblichen Unterkühlung der plastischen Phase **16c-I** von 71 K verbunden, bevor **16c(II←I)**-Rekristallisierung eintritt und die jetzt metastabile Phase **16c-I** sich als **16c-II** stabilisieren kann. Bleibt die Rekristallisierung zunächst ganz aus und wird weiter gekühlt, so wird das als zweites beschriebene DSC-Verhalten beobachtet, indem der unterkühlte plastisch-kristalline Zustand **16c-I** in den glassartig-kristallinen, gleichfalls metastabilen Zustand **16c-I'** übergeht. Hier kann aufgrund der tiefen Temperatur keine **16c(II←I')**-Rekristallisierung erfolgen, es werden aber Keime von **16c-II** gebildet, so dass nach Rückbildung der plastischen Phase **16c-I** bei höherer Temperatur aufgrund der jetzt vorhandenen Keime von **16c-II** die **16c(II←I)**-Rekristallisierung "nachgeholt" wird. Es sind offenbar experimentelle "Unwägbarkeiten" der jeweiligen Probe, die entscheiden, ob die Rekristallisierung der plastischen Phase direkt im Kühlvorgang eintritt oder zunächst ausbleibt und dann im Heizlauf nachgeholt wird, während eine Abhängigkeit von den Messmethoden "Kaltstart" und "Warmstart" nicht gegeben zu sein scheint. Festzuhalten ist, dass das "kapriziöse" Verhalten der Proben zusätzliche Informationen über die Phaseneigenschaften der Substanz lieferte.

PXD-Untersuchungen zum Phasenverhalten von **16c** sind in Arbeit.

SSNMR-Spektren von 16c

Mittels Festkörper- ^{13}C - und ^{31}P -NMR ließ sich das temperaturabhängige Verhalten von Kationen und NTf_2 -Anionen im festen **16c** verfolgen (Tabelle 7). Da der Rotor bei 301 K in das Gerät eingesetzt wurde, lag zu Beginn der Messungen laut DSC-Spektren die plastische Phase **16c-I** vor. Bislang war es nicht möglich, SSNMR-Spektren der stets gekühlt gehaltenen „Urkristalle“ von **16c** aufzunehmen.

Abbildung 19 zeigt das ^{31}P -SSNMR-Verhalten der Probe bei 301 K und während des Abkühlens auf 176 K. Bei 301 K liegen im MAS- wie im CP-MAS-Spektrum (Spur a) zwei scharfe Singulets vor, die einem syn,syn-Dimethyl-substituierten π -Allyl-Komplex ($\delta(\text{P})$ 138.9, $w_{1/2} = 15$ Hz) als Hauptkomponente und einem syn,anti-Isomeren ($\delta(\text{P})$ 137.1) als Nebekomponente zugeordnet werden können (siehe ^{13}C -SSNMR). Aus dem jeweiligen Vorliegen von Singulets ist auf eine dynamische Struktur der Komplexkationen zu schließen, die zu einer Äquilibrierung der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden führt. Die Schärfe der Signale bei praktischer Abwesenheit von Rotationsseitenbanden zeugt von einer hohen Mobilität und folglich isotropen Umgebung der Moleküle, vereinbar mit einer plastischen Phase **16c-I**.

Temperaturerniedrigung auf 229 K (Spur b) führt zu einer zunächst mäßigen ($w_{1/2} = 82$ Hz), aber bei 220 K (Spur c) starken Verbreiterung der Signale ($w_{1/2} = 440$ Hz), so dass diese nicht mehr getrennt sind. Geht man von der DSC-Phasenübergangstemperatur von ca. 260 K aus, so ist **16c-I** jetzt erheblich unterkühlt und damit metastabil. Das Lösungs- ^{31}P -NMR-Spektrum von **16c** zeigt bei der Temperaturerniedrigung von 298 K auf 193 K für das syn,syn-Isomeren-Signal eine deutliche Signalverschärfung von $w_{1/2} = 12$ Hz auf 3.2 Hz und das syn,anti-Isomeren-Signal eine unverändert kleine Halbwertsbreite von ca. 3 Hz, so dass die Strukturdynamik des Komplexes in Lösung durch die Temperaturerniedrigung nicht merklich verlangsamt erscheint. Unsere Erfahrung mit anderen plastischen Komplexen (die jedoch keine glasartig-kristalline Phase bildeten) hat gezeigt, dass eine Strukturdynamik in der plastischen Phase mit ähnlicher Geschwindigkeit wie in Lösung erfolgt. Im vorliegenden Fall ist die oben genannte Signalverbreiterung vermutlich auf eine Verlangsamung von Strukturdynamik *und* Molekülrotation (vergrößerte Korrelationszeit) zurückzuführen als

Folge einer Annäherung der plastischen Phase an den Übergang in eine glasartig-kristalline Phase.

Bei 212 K (nicht gezeigt, siehe aber Heizsequenz) und 202 K (Spur d) liegt ein sehr stark verbreitertes, sich über 300 ppm erstreckendes Signal vor, das auf eine anisotrope Phase hinweist. Bei 194 K hat das Signal (Spur e) eine wellenartige Form angenommen, die bei 176 K (Spur f) unverändert ist; somit ist bei 194 K das limitierende Tieftemperaturspektrum erreicht worden. Eine geordnet-kristalline Struktur ist auszuschließen, da für sie anstelle der Wellenform des Spektrums mit Temperaturerniedrigung eine schärfere Aufspaltung der Banden zu erwarten wäre. Anscheinend liegt bei 194 K eine glasartig-kristalline Phase **16c-I'** vor, in der zumindest die Kationen ihre Rotationsmobilität eingebüßt haben, so dass ihre Umgebung anisotrop ist. Durch Variation der Rotationsfrequenz konnten zwei Signale mit den isotropen chemischen Verschiebungen $\delta(\text{P})$ 144.3 und $\delta(\text{P})$ 128.5 ($\Delta\delta(\text{P}) = 14.5$ ppm) bestimmt werden; diese Signale sind von zahlreichen intensiven Seitenbanden umgeben. Die syn,syn- und syn,anti-Isomere lassen sich spektroskopisch nicht unterscheiden; es ist jedoch davon auszugehen, dass die syn,syn/syn,anti-Isomerenmischung unverändert vorliegt (siehe unten).

Offenbar ist die Struktur der Kationen im limitierenden Tieftemperatur-Spektrum starr, so dass die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zumindest teilweise inäquivalent sind. Das Auftreten von zwei Signalen isotroper chemischer Verschiebungen ist einerseits mit einer *SPY-5*-Struktur der Kationen vereinbar. Diese ist C_5 -symmetrisch, wenn die beiden basalen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden durch Rotationen um die Ni–P-Bindungen im Zeitmittel äquivalent sind. Umgebungsunterschiede könnten sich aufgrund der Orientierungsunordnung der Moleküle herausmitteln. Allerdings ist auch eine *TBP-5*-Struktur der Moleküle in der glasartig-kristallinen Phase nicht auszuschließen; diese entspräche dann der Molekülstruktur im kristallinen **16c-II** (siehe unten). Eine *TBP-5*-Struktur der Kationen ist zwar a priori C_1 -symmetrisch, doch könnten im ^{31}P -NMR-Spektrum die äquatorialen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zufällig isochron sein.

Die temperaturabhängigen ^{31}P -SSNMR-spektroskopischen Veränderungen der glasartig-kristalline Phase **16c-I'** sind zwischen 176 K und 202 K reversibel. Erwärmt man **16c-I'** auf 212 K, so beobachtet man im MAS-Spektrum (Abbildung 20, Spur a) die glasartig-kristalline Phase **16c-I'** in ihrem oberen Temperaturbereich, in dem Rotationsmobilität und interne Strukturpolitik der Moleküle zugenommen haben, ohne dass der plastisch-kristalline Zustand schon erreicht ist. Daneben sind schwache Signale der jetzt zusätzlich vorliegenden geordnet-kristallinen Phase **16c-II** zu erkennen. Diese lässt sich besser im CP-MAS-Spektrum (Spur b) beobachten; das Signal der dynamischen Phase **16c-I'** erscheint hier nicht. Wie die Spektren zeigen, setzt bei 212 K die (Re-)Kristallisierung **16c(II $\leftarrow$ I')** ein.

Das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von **16c-II** bei 212 K stellt ein typisches Festkörper-NMR-Spektrum eines geordnet-kristallinen Komplexes dar. Dem Spektrum sind drei isotrope chemische Verschiebungen bei $\delta(\text{P})$ 150.0 (P1), 139.4 (P2) und 127.8 (P3) zu entnehmen, die sich somit über einen Verschiebungsbereich von $\Delta\delta(\text{P}) = 22.2$ ppm erstrecken (arithmetisches Mittel: 139.1). Bei Erhöhung der Temperatur auf 229 K (Spur c) und 254 K (Spur d) nimmt die Feinaufspaltung der Signale von **16c-II** zu, so dass diese bei 254 K ein Optimum erreicht. Für P3 sind eine sehr große Kopplung $J(\text{P2},\text{P3}) \approx 222$ Hz und eine kleinere Kopplung $J(\text{P1},\text{P3}) \approx 80$ Hz aufgelöst; diese entsprechen P,P-Kopplungen zwischen zwei äquatorialen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden (größter Winkel P–Ni–P) beziehungsweise einem äquatorialen und einem axialen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden in einer trigonal-bipyramidalen Grundstruktur. Die Kationen in **16c-II** hätten somit *TBP-5*-Struktur, bei der der 1,3-Dimethylallyl-Ligand eine axiale und eine äquatoriale Koordinationsstelle belegt. Für eine solche C_1 -symmetrische Struktur erscheinen der große Verschiebungsbereich der ^{31}P -Resonanzen und die große $J(\text{P2},\text{P3})$ -Kopplung als typisch.¹¹

Bei 254 K (Spur d) sind neben den Signalen der geordnet-kristallinen Phase **16c-II** als Hauptkomponente zudem die scharfen Singulets der syn,syn/syn,anti-Isomerenmischung der plastischen Phase **16c-I** zu verzeichnen (eine Spur von **16c-I** lässt sich bereits bei 229 K nachweisen). Bei 263 K (Spur e) stellt plastisches **16c-I** die Hauptkomponente dar, und von **16c-II** werden nur noch Restsignale gefunden. Schließlich ist bei 268 K (Spur f) wieder die reine Phase **16c-I** vorhanden.

Die ^{31}P -SSNMR-Spektren der Heizfolge belegen somit eine Rekristallisierung der in der Kälte vorliegenden glasartig-kristallinen Phase **16c-I'** zur geordnet-kristallinen Phase **16c-II** bei ca. 212 K (**16c**(II $\leftarrow$ I')-Umwandlung) und deren **16c**(II $\rightarrow$ I)-Phasenumwandlung zu **16c-I** im Temperaturbereich von 254–263 K (Mittel: 259 K), in sehr guter Übereinstimmung mit den DSC-Befunden.

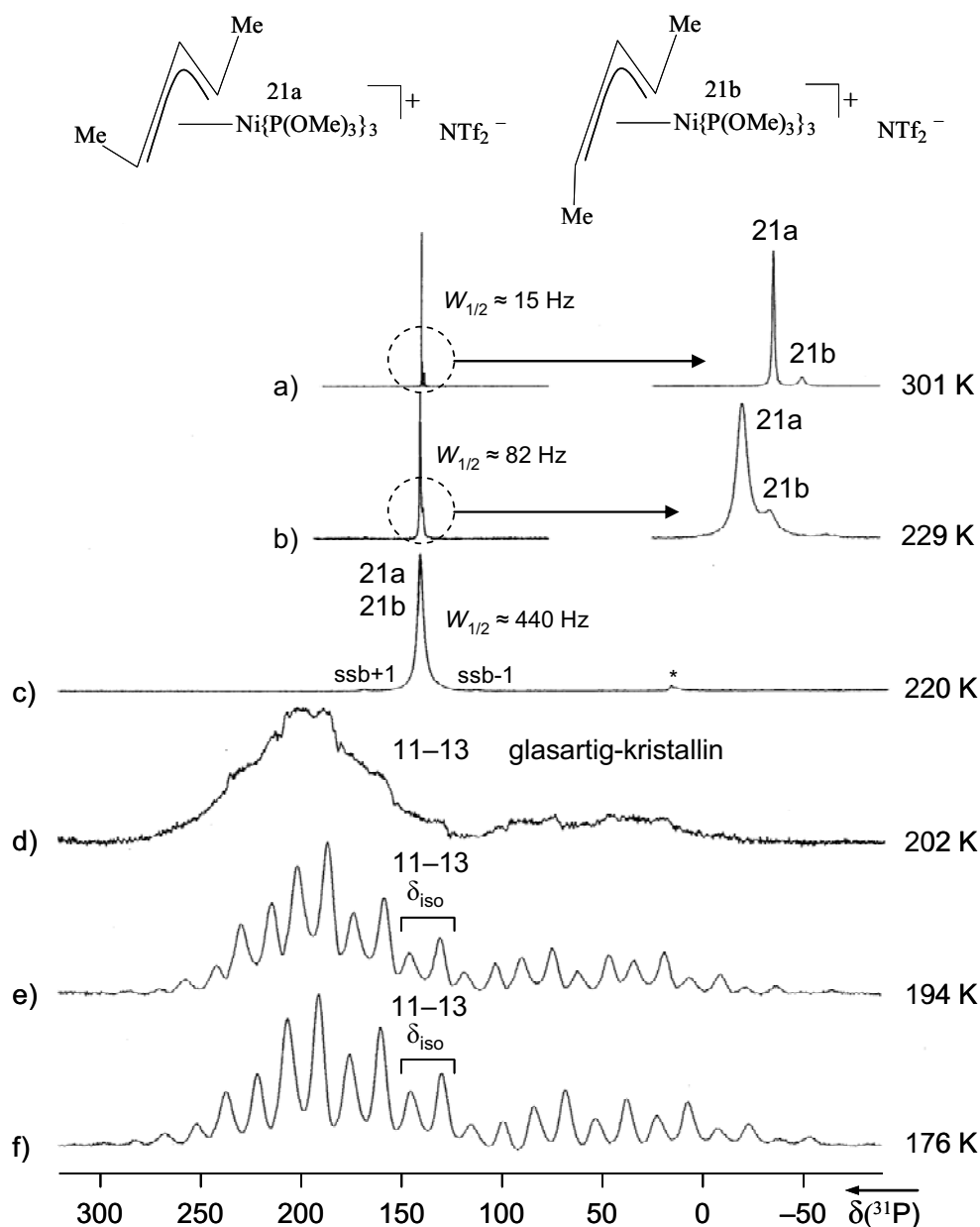
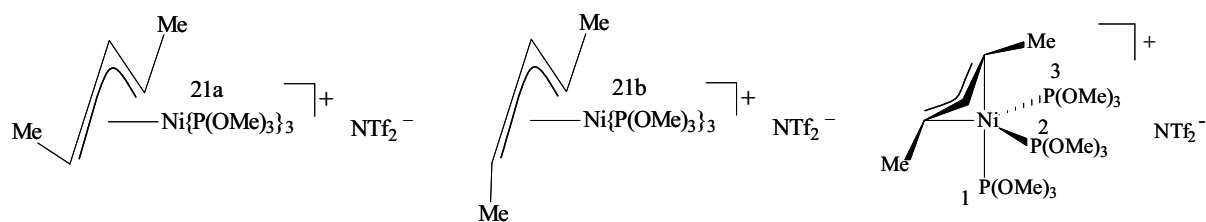


Abbildung 19. ^{31}P -SSNMR-Spektren von **16c** als syn,syn- und syn,anti-Isomerengemisch in der Kühlfolge von 301 K bis 176 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 3.40 \text{ kHz}$ und CP-MAS-NMR, soweit nicht anders angegeben. ★ markiert eine Verunreinigung. Spur a (301 K, $R_0 = 3.50 \text{ kHz}$): Singulets der syn,syn- und syn,anti-Isomere in der plastischen Phase **16c-I**. Spur b (229 K) und Spur c (220 K, MAS): unterkühlte plastische Phase **16c-I**. Spur d (202 K): Übergang der unterkühlten plastisch-kristallinen Phase **16c-I** in die glasartig-kristalline Phase **16c-I'**. Spur e (194 K): Limitierendes Spektrum der glasartig-kristallinen Phase **16c-I'**, vereinbar mit dem Vorliegen rotations-ungeordneter Ni-Kationen mit starrer *SPY*-5- oder *TBP*-5-Struktur. Spur f (176 K, $R_0 = 3.70 \text{ kHz}$): Identifizierung der isotropen chemischen Verschiebungen von **16c-I'** bei veränderter Rotationsfrequenz.



plastisch-kristallin = 21

glasartig-kristallin = 11–13

geordnet-kristallin = 1–3

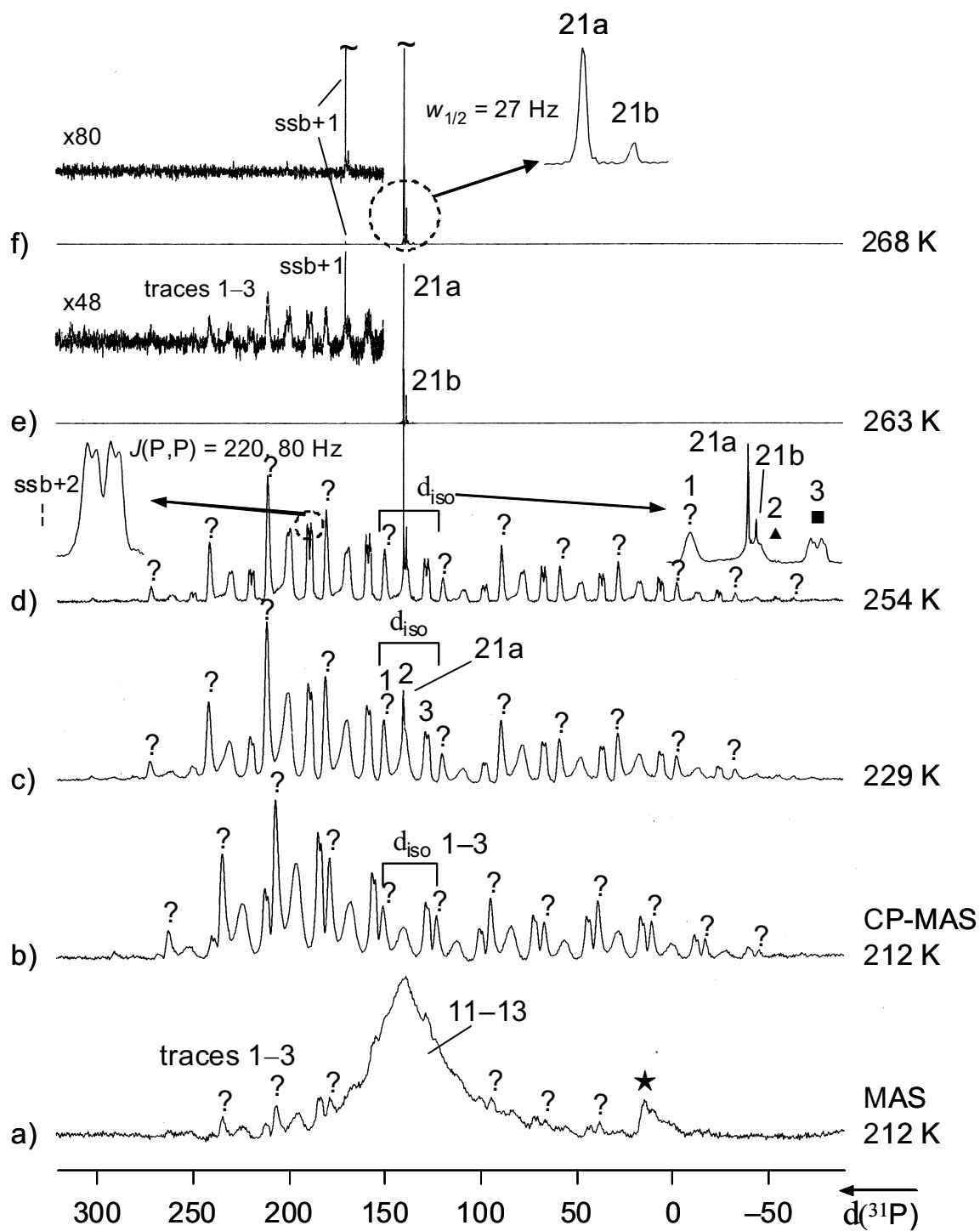


Abbildung 20. ^{31}P -SSNMR-Spektren von **16c** als syn,syn- und syn,anti-Isomerengemisch in der Heizfolge von 176 K bis 301 K. CP-MAS-NMR, soweit nicht anders angegeben. Spuren a und b mit $R_0 = 3.40$ kHz und Spuren c–f mit $R_0 = 3.70$ kHz. Die Spektren im Temperaturbereich 176–202 K und bei 301 K, hier nicht abgebildet, stimmen mit denen in Abbildung 19 überein. Spur a (212 K, MAS): Signal der glassartig-kristallinen Phase **16c-I'** bei aufkommender Rotations- und Strukturdynamik mit zusätzlichen Signalen der geordnet-kristallinen Phase **16c-II**. Spur b (212 K): Geordnet-kristalline Phase **16c-II**; Bereich der Isotropen Chemischen Verschiebung mit Rotationsseitenbanden (zur Verdeutlichung sind die Seitenbänder des Signals 1 mit • markiert). Spuren c (229 K) und d (254 K): Geordnet-kristalline Phase **16c-II**; zusätzlich sind die Singulettts der syn,syn- und syn,anti-Isomere der plastischen Phase **16c-I** zu erkennen. Spur e (263 K): Singulettts der syn,syn- und syn,anti-Isomere der plastischen Phase **16c-I** mit Restsignalen der geordnet-kristallinen Phase **16c-II**. Spur f (268 K): vollständig wiederhergestellte plastische Phase **16c-I**.

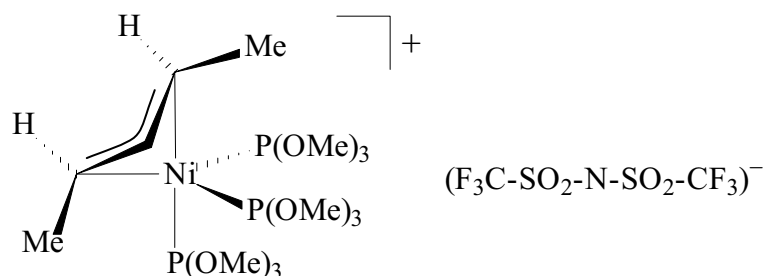
Die temperaturabhängigen ^{13}C -SSNMR-Spektren der Festkörper-Phasen von **16c** sind in Abbildung 21 wiedergegeben und die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Das scharf aufgelöste MAS-Spektrum bei 301 K (Spur a) entspricht dem Lösungsspektrum und zeigt zwei Signalsätze für einen (symmetrischen) syn,syn-1,3-Dimethyl-substituierten π -Allyl-Liganden (Hauptkomponente; 87%) und einen (asymmetrischen) syn,anti-Liganden (Nebenkomponente; 13%). Für die C-Atome des syn,syn-Dimethylallyl-Liganden sind keine P,C-Kopplungen festzustellen. Die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden der beiden Isomere liefern ein gemeinsames scharfes Singulett. Offenbar sind im jeweiligen Isomer aufgrund einer Strukturdynamik die drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden äquivalent, und die gemittelten $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signale der beiden Isomere sind (zufällig) isochron; ein $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Austausch zwischen den isomeren Kationen im Festkörper erscheint unwahrscheinlich. Zudem beobachtet man für die NTf_2 -Anionen ein scharfes CF_3 -Quartett; die NTf_2 -Anionen beider Isomer-Komplexe sind nicht unterscheidbar. Das S/N ist für MAS größer als für CP-MAS. Die Spektren sind mit dem Vorliegen einer plastischen Phase **16c-I** vereinbar, in der Kationen und Anionen aufgrund ihrer Rotationsdynamik eine isotrope Umgebung erfahren und die Kationen strukturdynamisch sind. (Zu dynamischen Prozessen innerhalb des NTf_2 -Anions siehe Lit. ⁶⁵).

Bei Erniedrigung der Temperatur auf 254 K (Spur b) und 229 K (Spur c) verbreitern sich in den MAS-Spektren die Allyl- und $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signale der Ni-Kationen, weniger das Quartett des NTf_2 -Anions. Nach wie vor ist die Umgebung der Moleküle isotrop und es liegen nur wenige Rotationsseitenbanden vor; MAS ist empfindlicher als CP-MAS. Die Spektren entsprechen der stark unterkühlten plastischen Phase **16c-I** mit einer zwar verlangsamten, aber noch hohen Strukturdynamik und Rotationsmobilität der Ni-Kationen sowie hohen Rotationsmobilität der NTf_2 -Anionen.

Bei 194 K (Spur d) ist das CP-MAS-Spektrum grundlegend geändert, indem alle Signale sehr breit sind. CP-MAS ist jetzt empfindlicher als MAS. Im NQS-CP-MAS-Spektrum (nicht abgebildet) sind die CH-Signale des π -Allyl-Liganden unterdrückt; der π -Allyl-Ligand ist somit nicht mehr mobil. Die große Signalbreite lässt auf eine anisotrope Umgebung der Ni-Kationen und NTf_2 -Anionen schließen. Diese Spektren werden einer glasartig-

kristallinen Phase **16c-I'** zugeschrieben, in deren Kristallgitter Orientierungs-ungeordnete Kationen und Anionen vorliegen.

Wird die Temperatur auf 220 K (Spur e) erhöht, so kristallisiert **16c-II**. Die Signale des Dimethylallyl-Liganden und der P(OMe)_3 -Liganden haben an Schärfe gewonnen, nicht so das CF_3 -Signal des NTf_2 -Liganden. Nach wie vor ist die Umgebung der Ionen anisotrop. Die π -Allyl-Gruppe liefert drei Signale für das meso-C-Atom bei $\delta(\text{C})$ 102.1 und für die terminalen C-Atome bei $\delta(\text{C})$ 83.7 und 74.9 ($\Delta\delta(\text{C}) = 8.8$ ppm); Signale der syn,syn- und syn,anti-Isomere sind nicht unterscheidbar. Die für **16c-II** gefundenen Allyl-Signallagen stimmen zwar mit denen des syn,anti-Nebenisomers in der plastischen Phase **16c-I** bei 301/254 K fast genau überein (Tabelle 7). Eine syn,syn $\rightarrow$ syn,anti-Isomerisierung der Dimethylallyl-Gruppen bei der Kristallisation von **16c-II** ist jedoch auszuschliessen, da unmittelbar mit dem **16c(II $\rightarrow$ I)**-Übergang schon bei 229 K das ursprüngliche syn,syn/syn,anti-Isomerenverhältnis von ca. 90 : 10 wiederhergestellt ist (siehe ^{31}P -SSNMR in Abbildung 20, Spur c). Es ist deshalb anzunehmen, dass im geordnet-kristallinen **16c-II** (wie auch im glasartig-kristallinen **16c-I'**) das syn,syn/syn,anti-Isomerenverhältnis der plastisch-kristallinen Phase beibehalten ist. Unter Einbeziehung der ^{31}P -SSNMR-Ergebnisse, die aufgrund der großen $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung eine *TBP*-5-Struktur nahelegen, ist somit für die Kationen in **16c-II** eine asymmetrische, strukturstarre *TBP*-5-Geometrie anzunehmen, bei der (überwiegend) ein syn,syn-1,3-Dimethylallyl-Ligand eine axiale und eine äquatoriale Koordinationsstelle besetzt. Diese Struktur entspricht der des Kations im PF_6 -Salz **16a**, wie sie durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen wurde.



Die relativ starke Differenzierung der Signallagen der terminalen Allyl-C-Atome im kristallinen **16c-II** scheint durch die asymmetrische *TBP*-5-Struktur der Kationen verursacht zu sein. Die OMe-Signale der drei P(OMe)_3 -Liganden sind teilweise getrennt, entsprechend

verlangsamer Ni–P-Rotationen. Das ^{13}C -SSNMR-Spektrum von **16c-II** ist mit den Spektren der gleichfalls kristallinen Phasen von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (Lit. 11, dort Abb. S13a; *TBP*-5-Geometrie mit $\Delta\delta(\text{C})_{\text{term.}} = 6.6$ ppm; bei 301 K sind im Kristall alle OMe-Gruppen äquivalent) und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{I}$ (Lit. 11, dort Abb. 18b; $\Delta\delta(\text{C})_{\text{term.}} = 9.5$ ppm, ansonsten wie vorher) vergleichbar. Bei Erhöhung der Temperatur auf 254 K wird die plastische Phase **16c-I** zurückgebildet (siehe Spur b).

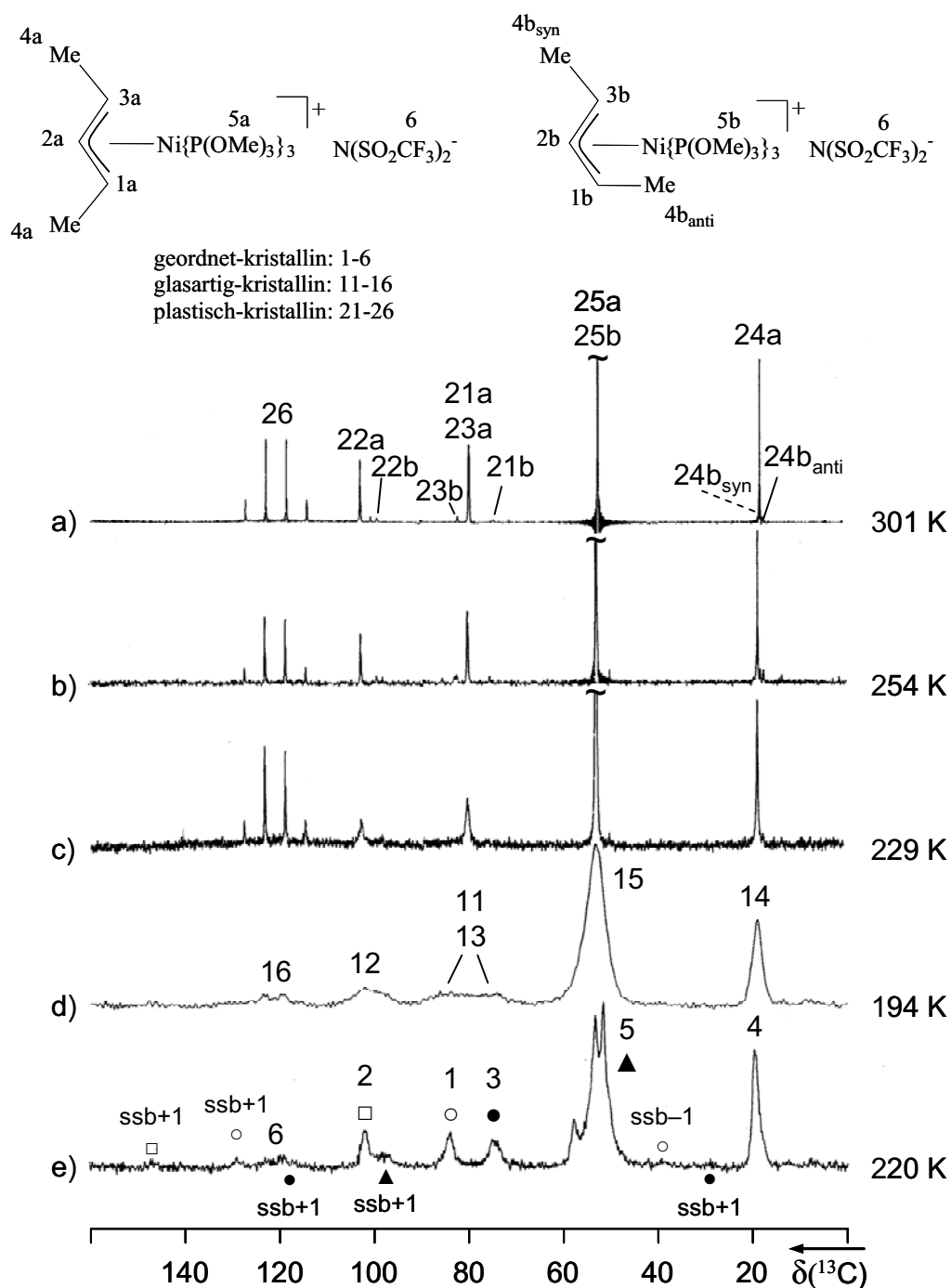


Abbildung 21. ¹³C-SSNMR-Spektren von **16c** als syn,syn- und syn,anti-Isomerengemisch in einem Kühl-Heiz-Zyklus im Temperaturbereich 301–194 K. $R_0 = 3.40$ kHz, soweit nicht anders angegeben. Spur a (301 K, MAS, $R_0 = 3.63$ kHz): plastisch-kristallines **16c-I** als Mischung der syn,syn- und syn,anti-Isomere. Spur b (254 K, MAS): leicht unterkühlte plastisch-kristalline Phase **16c-I**. Spur c (229 K, MAS): stark unterkühlte plastisch-kristalline Phase **16c-I**; die Allyl-Signale des syn,anti-Isomers sind aufgrund des schlechten S/N nicht mehr erkennbar. Spur d (194 K, CP-MAS): glassartig-kristalline Phase **16c-I'**. Spur e (220 K, CP-MAS): geordnet-kristalline Phase **16c-II**.

Festkörper-Phaseneigenschaften von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (16d**)**

Das Phasenverhalten der $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ -Verbindung **16d** unterscheidet sich grundlegend von dem der bisher besprochenen Derivate **16a–c**. Die bei Raumtemperatur undurchsichtig-roten Kristalle von **16d** gehen oberhalb 400 K in einen klaren roten Feststoff und zwischen 420 und 450 K in einen klaren rot-orangen Feststoff über. Zwischen 470 und 485 K verfärbt sich die Substanz über dunkelbraun nach schwarz. Das DSC-Spektrum zeigt zwischen 400 und 440 K ein deutliches Abfallen der spezifischen Wärme (Abbildung 22). Diese Befunde können derzeit nicht interpretiert werden.

Unterhalb 400 K zeigt DSC mehrere thermische Effekte. So werden in einem "Warmstart" ab 173 K (Erklärung siehe **16c**) drei endotherme Übergänge bei 198, 277 und 316 K gefunden (Abbildung 22). Entsprechend ist das Vorliegen von vier Phasen **16d-I**, **16d-II**, **16d-III** und **16d-IV** anzunehmen. Die weiteren Ergebnisse werden zeigen, dass offenbar zusätzliche Zwischenphasen **16d-II'**, **16d-III'** und **16d-IV'** vorliegen. Die Beziehung der Phasen zueinander ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt. Von den Übergängen in Abbildung 22 liegt der bei 277 K in dem für Ni-Komplexe dieses Typs erwarteten Bereich (**16a**: $T = 286$ K, **16b**: 251 K, **16c**: 267 K). Wie noch gezeigt wird, ist der Übergang bei 198 K *nicht* als Glasübergang anzusehen; es erscheint deshalb denkbar, dass dieser Übergang bei 198 K durch das Aluminat-Anion bedingt ist. Der Effekt bei 316 K wurde bei dieser

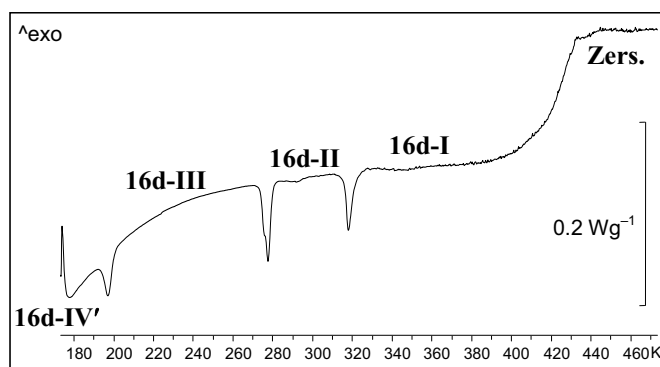


Abbildung 22. DSC-Scan von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ (**16d**) im Temperaturbereich 173–473 K mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Der Scan beginnt mit dem aus **16d-II** rekristallisierten **16d-IV'** (siehe Haupttext).

Temperatur nur beim erstmaligen Übergang **16d**(II→I) gefunden; bei weiteren Messzyklen verschiebt sich der Effekt mit jedem Zyklus um einige Grad zu tieferer Temperatur.

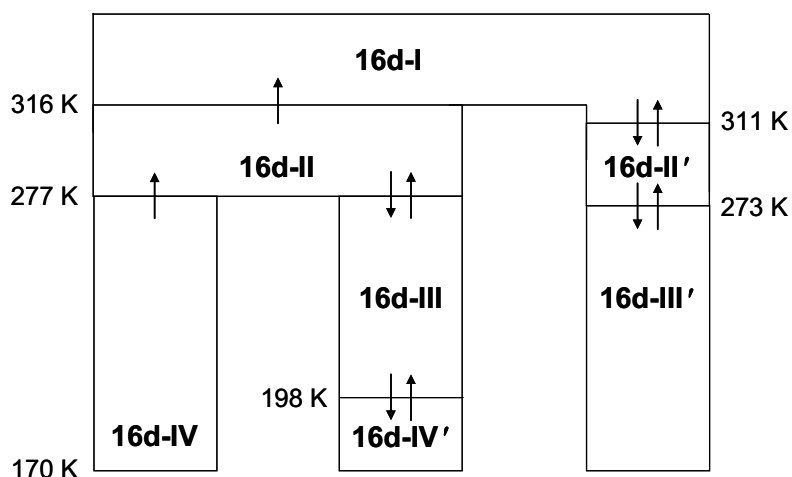


Abbildung 23. Festkörper-Phasen-Diagramm des $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ -Derivats **16d**. Temperaturangaben nach DSC in Heizläufen. Vorläufige Zuordnung der Phasen:

	Kation-Rotation	$\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ -Rotation	Al–O–C-Rotation	Erläuterungen
I	+	+	+	Hexagonale, plastisch-kristalline Hochtemperatur-Phase. Die strukturdynamischen Ni-Kationen rotieren um eine Achse; die Aluminat-Anionen rotieren frei.
II'	+	–	+	Metastabile teilplastische Phase; die strukturdynamischen Ni-Kationen rotieren um eine Achse; die Aluminat-Anionen sind fehlgeordnet, zeigen aber interne Al–O–C-Rotation.
II	+	–	+	Stabile teilplastische Phase; die strukturdynamischen Ni-Kationen rotieren um eine Achse; die Aluminat-Anionen sind geordnet (ähnlich IV), zeigen aber interne Al–O–C-Rotation.
III'	–	–	+	Metastabile kristalline Phase; die Ni-Kationen sind strukturstarr und geordnet; die Aluminat-Anionen sind fehlgeordnet, zeigen aber interne Al–O–C-Rotation.
III	–	–	+	Stabile kristalline Phase; die Ni-Kationen sind strukturstarr und geordnet; die Aluminat-Anionen sind geordnet, zeigen aber interne Al–O–C-Rotation.
IV'	–	–	–	Metastabile kristalline Phase; die Ni-Kationen sind strukturstarr und geordnet; die Aluminat-Anionen sind fehlgeordnet und zeigen keine interne Al–O–C-Rotation.
IV	–	–	–	Hoch geordnete kristalline Phase der "Urkristalle"; die Ni-Kationen sind strukturstarr und geordnet; die Aluminat-Anionen sind geordnet ohne Al–O–C-Rotation; dichteste Packung mit nur geringer interner Dynamik der Ionen, z.B. C–CF ₃ -Rotation.

Zur weiteren thermischen Charakterisierung von **16d** soll zunächst das Ergebnis eines DSC-"Kaltstarts" herangezogen werden (Abbildung 24). Für die in der Kälte isolierten und stets kalt gehaltenen "Urkristalle" **16d-IV**, die als dichtest-gepackte und in der Kälte thermodynamisch stabile kristalline Phase angesehen wird, erfolgt im 170–230 K-Temperaturbereich kein thermischer Effekt. Dies ist verständlich, da die Moleküle in **16d-IV** dicht gepackt sind und keine oder eine nur geringe Dynamik zeigen wie z. B. eine Rotation der CF₃-Gruppen.

In einem Messzyklus im 170–300 K-Temperaturbereich erfolgt im Heizlauf nach dem für einen "Kaltstart" typischen endothermen Argon-Peak bei 246 K (siehe **16c** und Experimenteller Teil) bei 277 K ein endothermer Übergang ($\Delta H_{277\text{ K}} = 12.9\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{277\text{ K}} = 46.5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) in eine plastische Phase **16d-II** (zum Nachweis der Plastizität siehe SSNMR). Beim Abkühlen findet (mit leichter Unterkühlung) bei 272 K die Kristallisation einer Phase **16d-III** statt ($\Delta H_{272\text{ K}} = -4.2\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{272\text{ K}} = -15.5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Diese Phase ist nicht mit den Urkristallen **16d-IV** identisch, weil die Rekristallisierungsenergie zu gering ist. Zudem wird beim weiteren Abkühlen auf 190 K (leichte Unterkühlung) ein zusätzlicher exothermer **16d(IV'←III)**-Übergang in eine weitere kristalline Phase **16d-IV'** ($\Delta H_{190\text{ K}} = -2.3\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{190\text{ K}} = -12.1\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) beobachtet, die gleichfalls nicht mit **16d-IV** identisch ist, wie im folgenden gezeigt wird.

In einem weiteren Messzyklus im 170–300 K-Bereich erfolgt zunächst bei 198 K die umgekehrte Umwandlung **16d(IV'→III)** ($\Delta H_{198\text{ K}} = -2.4\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{198\text{ K}} = -12.1\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Der **16d(III→II)**-Übergang bei 277 K in die plastische Phase **16d-II** ($\Delta H_{277\text{ K}} = 4.2\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{277\text{ K}} = 15.2\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) hat eine kleinere Energie als die **16d(IV→II)**-Phasenumwandlung im vorherigen Zyklus, weil **16d-III** weniger geordnet ist als die Urkristalle **16d-IV**. Solange die Temperatur von 300 K nicht überschritten wird, sind die Übergänge **16d(IV'↔III↔II)** reversibel.

Weiteres Erwärmen in einem 170–330 K-Messzyklus führt bei 316 K zum dritten endothermen Übergang, nämlich **16d(II→I)** ($\Delta H_{316\text{ K}} = 3.4\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{316\text{ K}} = 10.8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). **16d-I** stellt eine zweite plastische Phase dar; das Auftreten zweier plastischer Phasen wurde zuvor z. B. für d-Campher und CCl₄ nachgewiesen.^{23,24} Obgleich **16d-II** und **16d-I** beide

plastisch sind, sind sie doch sehr unterschiedlich. Dies ist daran zu erkennen, dass das Phasenverhalten sich nach Durchlaufen von **16d-I** deutlich ändert.

Beim Abkühlen von **16d-I** wird bei 298 K (leichte Unterkühlung) ein exothermer Übergang ($\Delta H_{298\text{ K}} = -2.8\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{298\text{ K}} = -9.4\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) zu einer neuen plastischen Phase **16d-II'** gefunden. Diese Phase ist verschieden von **16d-II**, denn nach weiterem Abkühlen wird bei 267 K nicht etwa **16d-III**, sondern eine neue kristalline Phase **16d-III'** gebildet ($\Delta H_{267\text{ K}} = -4.0\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{267\text{ K}} = -14.9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Phase **16d-III'** zeigt bis 170 K keine Änderung (im Unterschied zu **16-III**), und beim Aufwärmen wird erst bei 273 K die plastische Phase **16d-II'** zurückgebildet ($\Delta H_{273\text{ K}} = 4.3\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{273\text{ K}} = 15.8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$); der Übergang bei 198 K bleibt somit aus. Bei 311 K geht **16d-II'** in **16d-I** über ($\Delta H_{311\text{ K}} = 2.8\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{311\text{ K}} = 9.0\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Wiederholte Messzyklen im 170–330 K-Temperaturbereich zeigen lediglich die reversiblen **16d(III'↔II'↔I)**-Übergänge.

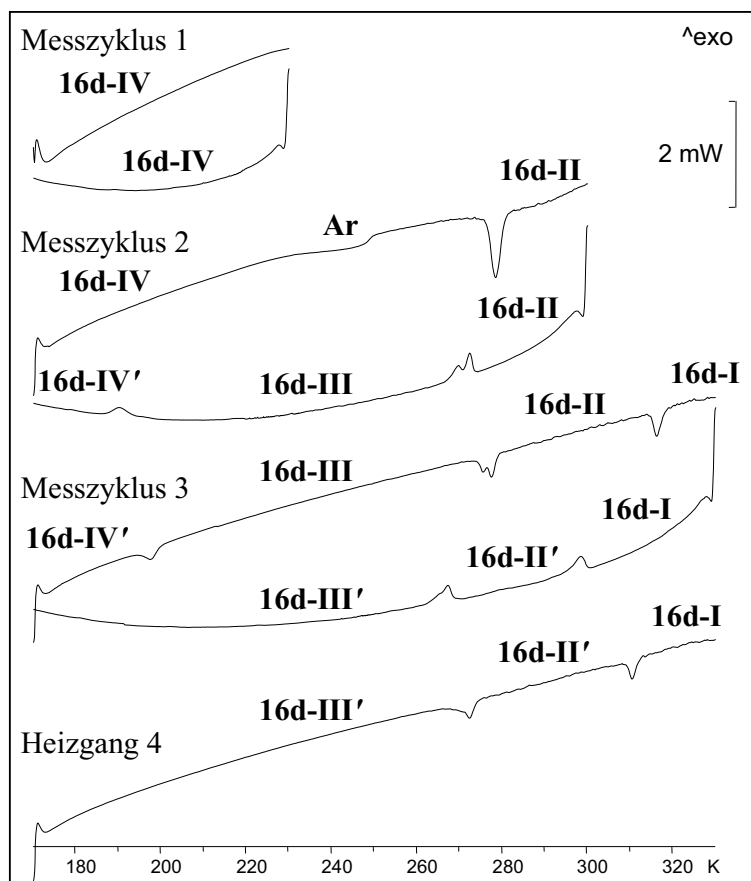


Abbildung 24. DSC-Scans von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ (**16d**) als "Kaltstart" mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind aufeinander folgende Zyklen in den Temperaturbereichen 170–230 K, 170–300 K und 170–330 K.

Für die Zuordnung der Phasen von **16d** sind die PXD-Spektren aufschlussreich (Abbildung 25). Die aus kalter Reaktionslösung auskristallisierten und stets kalt gehaltenen Kristalle von **16d** zeigen im Temperaturbereich von 100–270 K ein abgesehen von der temperaturabhängigen Verschiebung der Reflexe unverändertes Röntgenmuster, das bei 200 K (Spur a) wiedergegeben ist. Das Muster wird dem geordnet-kristallinen **16d-IV** in dichter Packung zugeschrieben, so dass Ni-Kationen und Aluminat-Anionen orientierungsgeordnet sind. Erwärmung von **16d-IV** auf 280 K führt zu dem wesentlich einfacheren Muster der plastischen Phase **16d-II**, die bis 300 K beständig ist (Spur b). Es wird angenommen, dass in **16d-II** nur eines der beiden Ionen dynamisch-orientierungsfehlgeordnet ist, so dass eine Teilordnung beibehalten wäre. Wird **16d-II** auf 250 K abgekühlt (Spur c), so entsteht wieder eine geordnet-kristalline Phase, die jedoch nicht mit **16d-IV** identisch ist und die nach der Ostwaldschen Stufenregel als Zwischenphase **16d-III** angesehen werden kann. Diese Zwischenphase bleibt bis 190 K erhalten. Abkühlung auf 180 K (Spur d) führt zu einem veränderten Pulverdiagramm, das als **16d-IV'** bezeichnet wird. Diese Musteränderung ist reversibel, so dass bei 190 K **16d-III** zurückerhalten wird. Oberhalb 270 K wird **16d-II** zurückgebildet und liegt bei 280 K wieder rein vor.

Oberhalb 300 K zeigt sich das einfachere Röntgenmuster des hexagonal-kristallinen **16d-I**, das bei 320 K (Spur e) voll entwickelt ist. Wie schon **16d-II** ist **16d-I** plastisch-kristallin; vermutlich sind in dieser Phase neben den Ni-Kationen auch die Aluminat-Anionen dynamisch-orientierungsfehlgeordnet. Das hexagonale Kristallsystem lässt für das Ni-Kation auf eine einachsige Rotation vermutlich um die π -Allyl–Ni-Koordinationsachse schließen, während für das annähernd kugelförmige Aluminat-Anion freie Rotation anzunehmen ist. Kühlen auf 300 K führt zu einem neuen Röntgenmuster **16d-II'** (nicht in Abbildung 25 gezeigt), das dem von **16d-II** ähnlich, aber mit diesem nicht identisch ist. Es ist vorstellbar, dass in **16d-I** das Fehlen jeglicher Orientierungsordnung von Kationen und Anionen verhindert, dass die teilgeordnete plastische Phase **16d-II** zurückgebildet wird und stattdessen das gleichfalls plastische **16d-II'** mit einem unverändert rotierenden Ni-Kation und einem orientierungsfehlgeordneten Aluminat-Anion entsteht. Unterhalb 260 K geht **16d-II'** vollständig in **16d-III'** über, dessen Röntgenmuster mit dem von **16d-III** augenscheinlich übereinstimmt

(also gleiches Kristallsystem), aufgrund eines unterschiedlichen Phasenverhaltens mit diesem aber nicht identisch sein kann. Bei 180 K ist das Röntgenmuster von **16d-III'** unverändert, so dass nach Durchlaufen von **16d-I** weder **16d-IV** noch **16d-IV'** zurückgebildet werden.

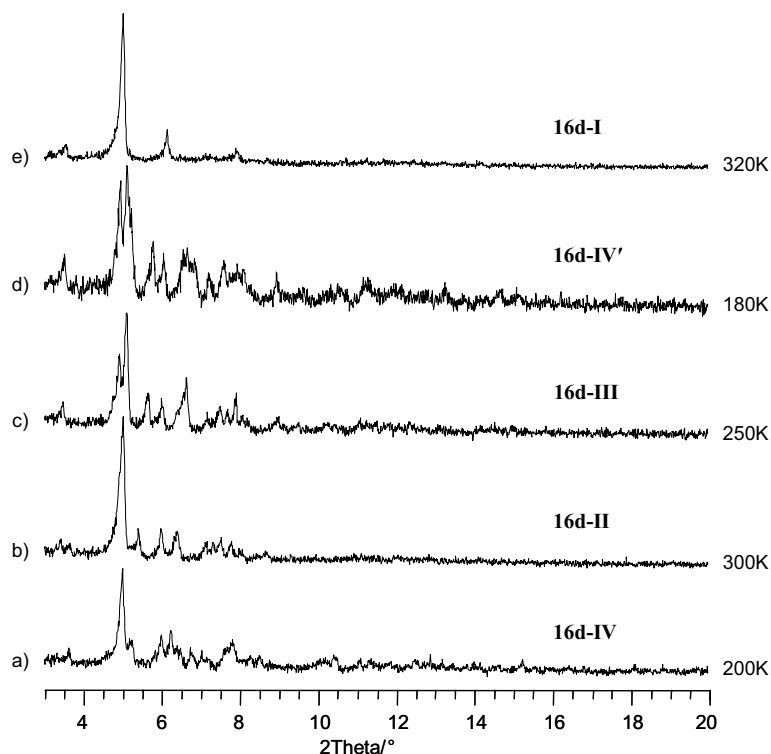


Abbildung 25. VT-Pulver-Röntgendiagramm von $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**16d**). Spur a (200 K): Geordnet-kristalline Phase **16d-IV** der "Urkristalle". Spur b (300 K): Plastische Phase **16d-II** nach Erwärmen der "Urkristalle". Spur c (250 K): Kristalline Phase **16d-III** durch Abkühlen von **16d-II**. Spur d (180 K): Kristalline Phase **16d-IV'** durch Abkühlen von **16d-III**. Spur e (320 K): Hexagonal plastische Phase **16d-I**.

Aus messtechnischen Gründen ließen sich Tieftemperatur-SSNMR-Spektren der "Urkristalle" **16d-IV** bislang nicht erhalten. Ausgangspunkt der VT- ^{13}C -SSNMR-Spektren war stattdessen **16d-II** bei 301 K.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Tabelle 7) von **16d-II** bei 301 K zeigt eine gute Auflösung (Abbildung 26, Spur c): Neben einem sehr scharfen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signal sind für die syn,syn- und syn,anti-Isomere von **16d** (Verhältnis ca. 86 : 14) die unterschiedlichen Signale der meso-Allyl-C-Atome, der terminalen Allyl-C-Atome und der Me-Substituenten zu erkennen. Das Quartett der 12 CF_3 -Gruppen ist aber wenig intensiv, und das Signal der quaternären

OC(CF₃)₃-Atome des Aluminat-Anions ist vom Signal der terminalen-Allyl-C-Atome des syn,syn-Isomeren überlagert. Im Vergleich hierzu ist im entsprechenden MAS-Spektrum (Spur d) das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) besser, und die Signale des Aluminat-Anions haben relativ zu den Signalen der Dimethylallylgruppen deutlich an Intensität gewonnen (das Signal der terminalen Allyl-C-Atome des syn,syn-Isomeren ist jetzt vom OC(CF₃)₃-Signal verdeckt). Offenbar ist der 1,3-Dimethylallyl-Ligand des Kations "weniger dynamisch" als das Al{OC(CF₃)₃}₄-Anion. Im NQS-¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum, das mit dem in Spur c übereinstimmt, sind die Signale der meso-Allyl-C- und terminalen Allyl-C-Atome nicht unterdrückt; hieraus folgt, dass der 1,3-Dimethylallyl-Ligand in **16d-II** tatsächlich mobil ist (siehe Seite 19). Die Äquivalenz der P(OMe)₃-Liganden belegt eine dynamische Struktur des Ni-Kations. Da die Spektren kaum Seitenbanden enthalten, ist die Umgebung der Moleküle isotrop. Für das Al{OC(CF₃)₃}₄-Anion ist neben einer Rotation der CF₃-Gruppen (bereits für die geordnet-kristalline Phase zu erwarten) eine Rotation der AlOC(CF₃)₃-Gruppen um die Al–O–C-Bindungen anzunehmen, während aus den Spektren auf eine Rotationsdynamik des gesamten Al{OC(CF₃)₃}₄-Anions nicht zwingend zu schließen ist. Zusammenfassend sind die Spektren von **16d-II** bei 301 K mit einer zumindest teilweisen dynamisch-orientierungsfehlgeordneten Struktur der Ni-Kationen und damit mit einer plastischen Natur dieser Phase vereinbar; die Aluminat-Anionen zeigen Al–O–C-Bindungsrotation, haben aber möglicherweise ihre aus **16d-IV** herrührende Ordnung noch beibehalten.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 321 K hat die Auflösung der ¹³C-CP-MAS- und ¹³C-MAS-NMR-Spektren weiter an Schärfe gewonnen; beispielsweise sind die Signale der terminalen Allyl-C-Atome und der OC(CF₃)₃-Atome jetzt separiert. Das ¹³C-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 26, Spur b) zeigt im Vergleich zum ¹³C-CP-MAS-Spektrum ein wesentlich besseres S/N. Im ¹³C-CP-MAS-Spektrum (Spur a) hat die relative Intensität der 1,3-Dimethylallyl-Signale im Vergleich zum Spektrum bei 301 K (Spur c) abgenommen und sich damit der Intensität der Al{OC(CF₃)₃}₄-Signale angenähert. Bei 321 K scheinen somit das Ni-Kation (erkennbar am 1,3-Dimethylallyl-Liganden) wie auch das Aluminat-Anion eine relativ hohe Rotationsdynamik zu zeigen. Die Spektren bei 321 K werden somit der "vollplastischen"

Phase **16d-I** zugeordnet; zusätzlich zur Rotation der strukturdynamischen Ni-Kationen um eine Achse scheint jetzt eine freie Rotation der Aluminat-Anionen zu erfolgen.

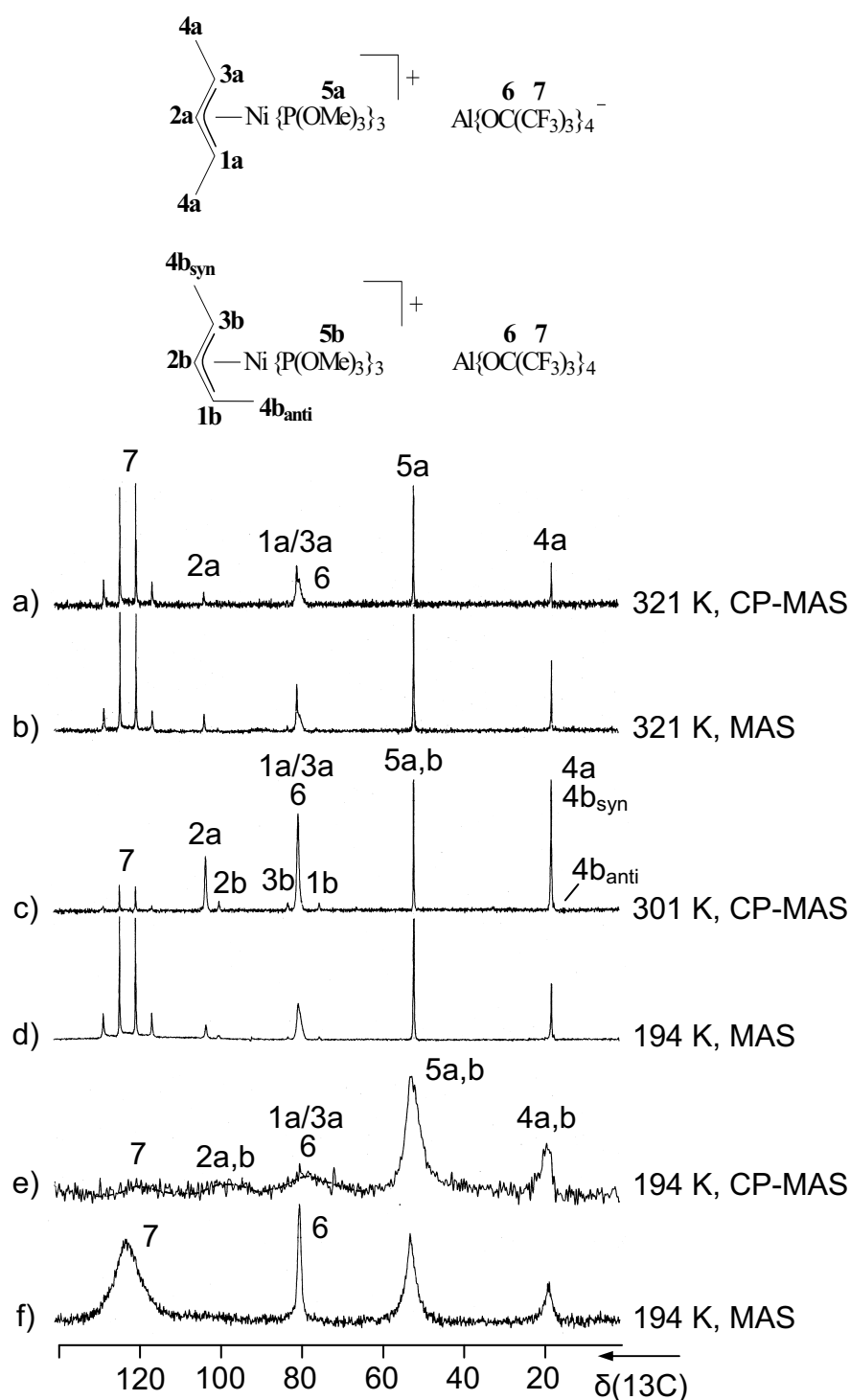


Abbildung 26. VT-¹³C-CP-MAS- und ¹³C-MAS-NMR-Spektren von **16d**. Spur a (321 K, CP-MAS, $R_0 = 3.63$ kHz) und Spur b (MAS): Plastische Phase **16d-I**. Spur c (301 K, CP-MAS, $R_0 = 3.63$ kHz) und Spur d (MAS): Plastische Phase **16d-II**. Spur e (194 K, CP-MAS, $R_0 = 3.40$ kHz) und Spur f (MAS): Kristalline Zwischenphase **16d-III'**.

Kühlt man **16d-I** von 321 K auf 301 K ab, so liegt laut DSC und PXD **16d-II'** vor; die Spektrenänderungen sind reversibel und es werden die gleichen Spektren wie für **16d-II** beobachtet. Bei 263 K sind die Signale des ^{13}C -MAS-NMR-Spektrums von **16d-II'** deutlich verbreitert (nicht gezeigt). Auf der Grundlage von DSC (273 bzw. 267 K) und PXD (260 K) ist etwa bei dieser Temperatur der Phasenübergang **16d(III'←II')** anzunehmen. Unterhalb dieser Temperatur ist eine weitere erhebliche Signalverbreiterung festzustellen, und bei 194 K sind im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **16d-III'** (Abbildung 26, Spur e) nur noch sehr schwache $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ - und 1,3-Dimethylallyl-Signale erkennbar. Im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum (Spur f) sind insbesondere die Signale des $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ -Anions intensiv: während das $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ -Signal scharf ist, zeigt das CF_3 -Signal aber keine Quartett-Aufspaltung mehr, möglicherweise aufgrund eines Relaxationseffekts. Die 1,3-Dimethylallyl-Signale sind nunmehr sehr schwach und lediglich das Methyl-Signal ist gut zu erkennen. Die Spektren von **16d-III'** bei 194 K stehen mit dem Vorliegen geordneter Ni-Kationen mit starrer Struktur in anisotroper Umgebung und (fehlgeordneten?) $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ -Anionen mit Al–O–C-Rotationsdynamik im Einklang; im Detail sind die Spektren derzeit noch nicht interpretierbar.

Aus Abbildung 23 geht hervor, dass die Festkörper-Phaseneigenschaften von **16d** neben der Temperatur von der "Vorgeschichte" der Probe abhängen. Die derzeit vorliegenden ^{31}P -SSNMR-Spektren (Tabelle 7) wurden im Anschluss an die ^{13}C -SSNMR-Spektren aufgenommen. Die Substanz hatte somit bei 320 K die plastische Phase **16d-I** durchlaufen und lag bei 301 K gemäß Abbildung 23 als plastische Phase **16d-II'** vor. Die Probe wurde dann einige Zeit (4 Monate!) bei -20 °C aufbewahrt (möglicher Übergang in **16d-III'**, siehe unten), bevor sie in das Spektrometer zur Aufnahme des ersten ^{31}P -SSNMR-Spektrums bei 301 K eingebracht wurde; jetzt lag die Probe wieder als **16d-II'** vor.

Das ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektrum von **16d-II'** bei 301 K zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta(\text{P})$ 138.1 ($w_{1/2} = 25\text{ Hz}$) sowie ein Nebensignal bei $\delta(\text{P})$ 137.1. Die Signale, die im Intensitätsverhältnis 86 : 14 stehen, sind den syn,syn- und syn,anti-1,3-Dimethylallyl-Isomeren von **16d** zuzuordnen. Die Schärfe beider Signale sowie das im Vergleich zum CP-MAS-NMR-Spektrum bessere S/N zeugen vom plastischen Charakter der Phase. In den ersten Messungen

bei 301 K zeigen die Signale der beiden Isomere eine leichte Schulter bei höherem Feld. Mit zunehmender Messdauer bei gleicher Temperatur verstärkt sich die Schulter beider Signale. Offenbar bestehen die beiden Signale jeweils aus einem intensiven Singulett und einem weiteren, schwächeren Singulett, welches das Erstere teilweise überlagert und mit der Zeit an Intensität gewinnt.

Wird die Temperatur auf 313 K erhöht, so ist im MAS-NMR-Spektrum die zuvor beobachtete Schulter nicht mehr sichtbar; das Signal liegt jetzt bei $\delta(\text{P})$ 137.8 und ist symmetrisch mit $w_{1/2} = 39$ Hz; dieses Signal ist der plastischen Hochtemperatur-Phase **16d-I** zuzuordnen. Der **16d(II'→I)**-Phasenübergang ist somit mittels ^{31}P -SSNMR zwischen 301 und 313 K zu beobachten (DSC: 316 K; PXD: 300–320 K). Bei 321 K ist das Signal ($\delta(\text{P})$ 137.7) weiterhin symmetrisch, aber leicht verbreitert ($w_{1/2} = 48$ Hz), ohne dass der Grund hierfür offensichtlich wäre. Bei 332 K ist unter weiterer Signalverbreiterung ($w_{1/2} = 66$ Hz) eine teilweise Überlappung des Haupt- und des Nebensignals eingetreten, so dass das nun gemeinsame Signal wieder asymmetrisch erscheint.

Kühlt man die Probe erneut auf 301 K, so ist die Linienform zunächst symmetrisch ($\delta(\text{P})$ 138.0, $w_{1/2} = 31$ Hz). Im Verlauf mehrerer Tage ändert sich die Linienform derart, dass nach 2–3 Tagen im CP-MAS-NMR-Spektrum eine Schulter bei tieferem Feld an Intensität gewinnt, während im MAS-NMR-Spektrum das Signal noch als fast symmetrisch erscheint. Offenbar erfolgt eine langsame reversible **16d(II'←I)**-Phasenumwandlung der voll plastischen Phase **16d-I** in die weniger mobile plastische Phase **16d-II'**, deren Signal bei etwas tieferem Feld liegt. Nach 5 Tagen haben sich die Mengen beider Phasen anscheinend so weit angeglichen, dass jetzt im CP-MAS-NMR-Spektrum die linke Flanke des Gesamtsignals ($w_{1/2} = 41$ Hz) mit erhöhter Intensität beobachtet wird (die weniger mobile Phase **16d-II'** wird durch CP effektiver erfasst; der rechte Teil des Gesamtsignals erscheint nur als Schulter) und im MAS-NMR-Spektrum die rechte Flanke des Gesamtsignals mit erhöhter Intensität beobachtet wird (die mobilere Phase **16d-I** wird durch MAS effektiver erfasst; der linke Teil des Gesamtsignals erscheint nur als Schulter).

Geht man von einer Probe aus, die bei 301 K annähernd gleiche Mengen **16d-II'** und **16d-I** enthält und erniedrigt die Temperatur auf 263 K (Abbildung 27, Spur a), so verbreitert

sich im MAS-NMR-Spektrum das Signal der weniger mobilen, jetzt überwiegenden Komponente ($\approx 95\%$) und das verbleibende Signal der mobileren Komponente ($\approx 5\%$) bleibt weiterhin scharf und verschiebt sich etwas zu tieferem Feld. Das Spektrum erscheint jetzt als breites Signal ($w_{1/2} > 190$ Hz) mit aufgesetzter Spitze; zudem haben die Seitenbanden an Intensität zugenommen. Wie unten gezeigt wird, ist das breite Signal der kristallinen Phase **16d-III'** zuzuschreiben, während das scharfe Signal vermutlich von einer Restmenge **16d-I** oder **16d-II'** herrührt. Bei 263 K ist die Struktur der Ni-Kationen in **16d-III'** dynamisch mit äquivalenten P(OMe)₃-Liganden, aber die Ionen sind nicht mehr rotationsdynamisch.

Bei 246 K (Spur b) hat sich das Signal von **16d-III'** weiter verbreitert und an Intensität gewonnen; die unterschiedlichen Signale für die syn,syn- und syn,anti-Isomeren sind jetzt nicht mehr aufgelöst. Nach wie vor ist das S/N für das MAS-Spektrum besser als für das CP-MAS-Spektrum, so dass die Moleküle beider Komponenten dynamisch sein sollten.

Bei 229 K ist im MAS-NMR-Spektrum (Spur c) das Restsignal von **16d-I/16d-II'** immer noch scharf ($\delta(\text{P})$ 138.9). Das breite Signal von **16d-III'** erstreckt sich jetzt von $\delta(\text{P})$ 230 bis 50 ppm und wird als Koaleszenzsignal der dynamischen Struktur von **16d-III'** angesehen. CP-MAS hat an Effektivität zugenommen, entsprechend einer verringerten Dynamik.

Bei 212 K (Spur d) stellt das CP-MAS-NMR-Spektrum ein typisches Festkörper-NMR-Spektrum dar mit einem Anisotropiebereich von ca. 300 ppm. Neben vielen Rotationsseitenbanden sind im Bereich der isotropen chemischen Verschiebungen 2 Signale auszumachen. Nach Kühlen auf 194 K (Spur e) sind diese Signale in 3 Signale aufgespalten; zudem haben die Rotationsseitenbanden an Schärfe gewonnen. Mit fortschreitendem Abkühlen auf 167 K (Spur f) ändert sich die Intensitätsverteilung aller Signale und Rotationsseitenbanden. Obgleich die drei Signale isotroper chemischer Verschiebung der Kationen die Inäquivalenz der drei Phosphoratome und damit eine chirale Struktur nahelegen, sind diese Signale doch zu breit und zu wenig aufgelöst, um eine Strukturzuordnung zu ermöglichen. Vermutlich ist für **16d-III'** bei 167 K das limitierende Spektrum noch nicht erreicht und die Moleküle zeigen eine anhaltende Dynamik, etwa durch Ni–P–OMe-Rotationen oder Rotationen im Anion. Auch das Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Moleküle in der Elementarzelle ist nicht auszuschließen.

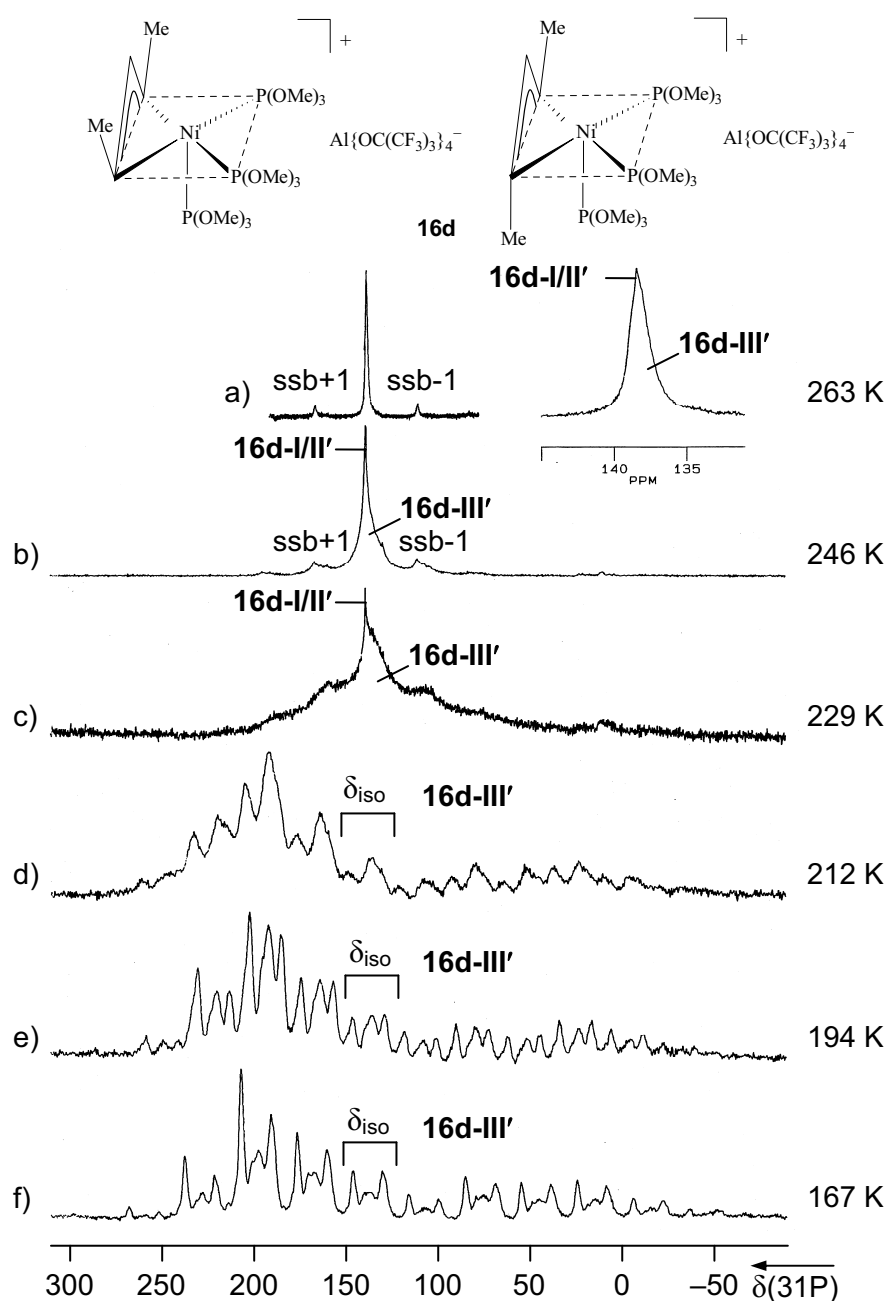


Abbildung 27. VT- ^{31}P -NMR-Spektren von **16d-III'**. Die Probe enthält etwa 90% des syn,syn-1,3-Dimethylallyl-Isomeren und 10% des syn,anti-Isomeren. Spuren a–c, MAS; Spuren d–f, CP-MAS. Spuren a–e, $R_0 = 3.40$ kHz; Spur f, $R_0 = 3.70$ kHz. Spuren a (263 K) und b (246 K): Das Signal von kristallinem **16d-III'** mit strukturdynamischen Molekülen ist von einem scharfen Restsignal von (unterkühltem) **16d-I** und/oder **16d-II'** überlagert. Spur c (229 K): Koaleszenzpunkt der Strukturdynamik von **16d-III'** mit Restsignal von **16d-I/II'**. Spuren d (212 K), e (194 K) und f (167 K): Spektren von **16d-III'** mit teilweise "eingefrorener" Strukturdynamik. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebungen konnte lokalisiert werden.

Erwärmt man **16d-III'** von 263 K (Abbildung 28, Spur a) auf 272 K (Abbildung 28, Spur b), so verringert sich im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum die Halbwertsbreite des Signals von $> 190\text{ Hz}$ auf $w_{1/2} > 120\text{ Hz}$ entsprechend einer erhöhten internen Strukturdynamik der Kationen. Die beiden intensiven Rotationsbanden lassen auf eine nach wie vor anisotrope Umgebung schließen. Bei 280 K (Spur c) hat sich die Halbwertsbreite sprunghaft auf $w_{1/2} = 33\text{ Hz}$ verringert (das Signal zeigt rechts eine leichte Schulter). Das Hauptsignal des syn,syn-1,3-Dimethylallyl-Isomeren und das Nebensignal des syn,anti-Isomeren sind jetzt wieder unterscheidbar und Rotationsseitenbanden sind kaum noch zu erkennen. Diese Signale werden entsprechend einer reversiblen **16d(III'↔II')**-Phasenumwandlung der "teilplastischen" Phase **16d-II'** zugeschrieben, die jetzt offenbar fast rein vorliegt. Temperaturerhöhung auf 289 K (Spur d) und 301 K (Spur e) führt zur Entwicklung eines Signals bei höherem Feld, das der "vollplastischen" Phase **16d-I** zugeordnet wird. Bei 301 K sind etwa gleiche Mengen **16d-II'** und **16d-I** vorhanden, und bei 313 K (Spur f) wird allein das symmetrische Signal von **16d-I** ($w_{1/2} = 39\text{ Hz}$) beobachtet. Das Verhalten von **16d-I** oberhalb dieser Temperatur wurde bereits oben beschrieben.

Diese Festkörper- ^{31}P -NMR-Spektren sind mit einer reversiblen Phasenänderung **16d(III'↔II'↔I)** zwischen einer metastabilen, kristallinen Zwischenphase III' und zwei plastisch-kristallinen Zuständen II' und I vereinbar, wobei die mit SSNMR festgestellten Phasenübergangstemperaturen von ca. 272 K (III'↔II') und ca. 301 K (II'↔I) mit den durch DSC festgestellten Temperaturen von 273 K bzw. 311 K sehr gut übereinstimmen.

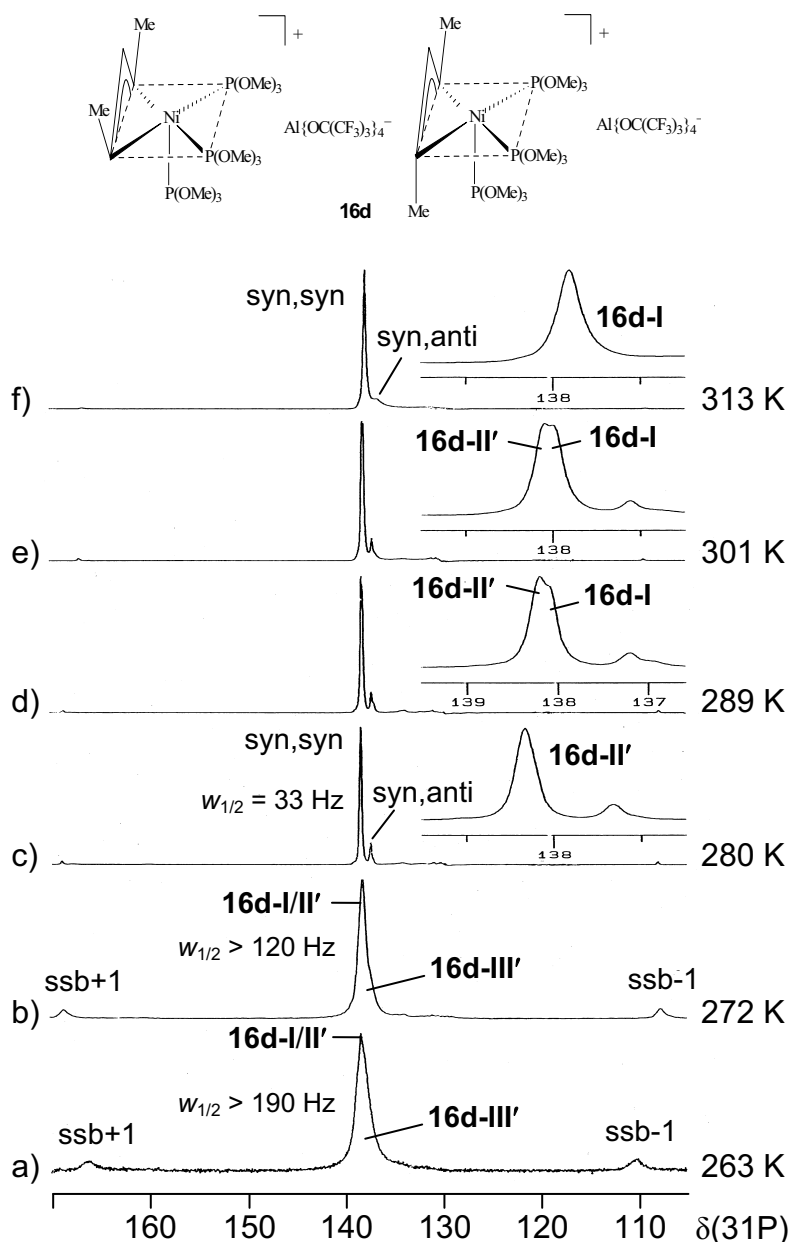
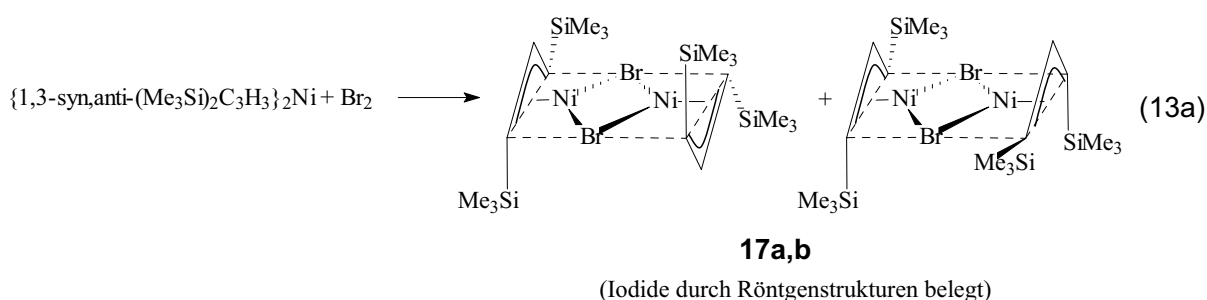


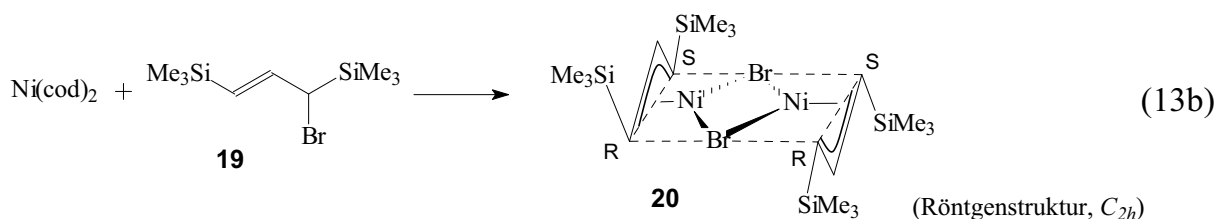
Abbildung 28. VT- ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von **16d** in einer Heizfolge von 263 K bis 313 K. Spur a, $R_0 = 3.40$ kHz; Spuren b–d, $R_0 = 3.70$ kHz; Spuren e–f, $R_0 = 3.50$ kHz. Spur a (263 K) ist identisch mit Spur a in Abbildung 27 und zeigt das Signal von kristallinem **16d-III'** mit strukturdynamischen Molekülen ($w_{1/2} > 190$ Hz) und das scharfe Restsignal von **16d-I/II'**. Spur b (272 K): wie für Spur a, aber $w_{1/2} > 120$ Hz. Spur c (280 K): Signal von fast reinem "teilplastischem" **16d-II'**. Das Hauptsignal entspricht dem *syn,syn*-1,3-Dimethylallyl-Isomer und das Nebensignal dem *syn,anti*-Isomer. Spuren d (289 K) und e (301 K): wie Spur c, aber mit steigendem Anteil der "vollplastischen" Phase **16d-I** (rechte Signalflanke). Spur f (313 K): symmetrisches Signal der reinen "vollplastischen" Phase **16d-I**.

III.2 (η^3 -1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)Ni(II)-Verbindungen

Vor einigen Jahren beobachteten Hanusa et al., dass SiMe₃-substituierte π -Allyl-Verbindungen thermisch stabiler sind als die unsubstituierten Grundkörper. So sind (η^3 -1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃)₂M (M = Cr, Fe, Co) thermisch beständig, während die Grundkörper nicht bekannt sind.⁶⁶ (π -C₃H₅)₂Ni (**2**) ist nur bis 0 °C stabil und entzündet sich an der Luft. Demgegenüber ist das aus (DME)NiBr₂ und K[1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃]] als orangefarbene Nadeln zugängliche und durch Röntgenstruktur charakterisierte (η^3 -1,3-syn,anti-(Me₃Si)₂C₃H₃)₂Ni (cis/trans-Mischung 9 : 1, Smp. 64 °C) bis 100 °C stabil, lässt sich bei 46 °C sublimieren und ist für mehrere Stunden an der Luft stabil.⁶⁷ Umsetzung von (η^3 -1,3-syn,anti-(Me₃Si)₂-C₃H₃)₂Ni mit Br₂ führt zum rotvioletten Zweikernkomplex {(η^3 -1,3-syn,anti-(Me₃Si)₂-C₃H₃)NiBr}₂ (**17**) (Gl. 13a). Verbindung **17** liegt laut ¹H-NMR-Spektrum als 2:1-Mischung von zwei Diastereomeren vor, in denen die syn,anti-substituierten-Allylgruppen entweder cis oder trans zueinander stehen.



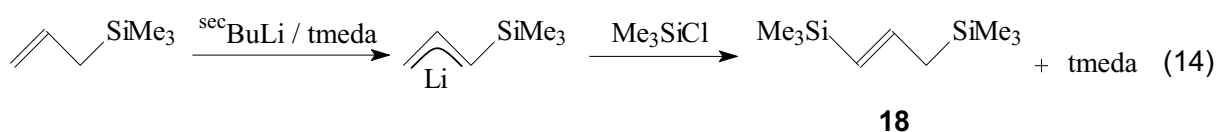
Die Reaktion von Ni(cod)₂ mit 3-Br-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃ (**19**) liefert nach Hanusa et al. rotviolette Kristalle von {(η^3 -1,3-syn,syn-(Me₃Si)₂C₃H₃)NiBr}₂ (**20**) (Gl. 13b) als ein Isomer von **17**. Laut Einkristall-Strukturanalyse liegt **20** als trans-Komplex vor. Das Lösungs-¹H-NMR-Spektrum bestätigt die syn,syn-Anordnung; da nur ein Isomer nachgewiesen wurde, wurde das Spektrum dem trans-Komplex zugeordnet. Das für die Reaktion nach Gl. 13b erforderliche Bromid **19** ist wie unten gezeigt aus *E*-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₄ (**18**) zugänglich.



Im Sinne der Problemstellung dieser Arbeit war es von Interesse zu untersuchen, ob in Analogie zu den Verbindungen $[\{\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3\}\text{NiL}_3]\text{Y}$ (**16a–d**) das syn,syn-Isomer **20** mit PMe_3 und P(OMe)_3 zu Komplexen des Typs $[\{\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\}\text{NiL}_3]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$; $\text{Y} = \text{komplexes Anion}$) umgesetzt werden kann. Dabei ergaben sich neue Erkenntnisse zur Synthese bzw. Struktur der Ausgangsverbindungen **18**, **19** und **20**, so dass auf diese zunächst eingegangen werden soll.

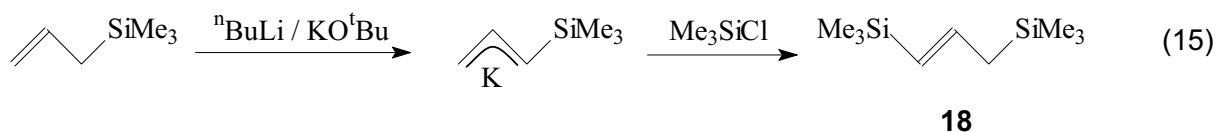
III.2.1 Synthese von (*E*)-1,3-(Me_3Si) $_2\text{C}_3\text{H}_4$ (**18**) und 3-Br-1,3-(Me_3Si) $_2\text{C}_3\text{H}_3$ (**19**)

(*E*)-1,3-(Me_3Si) $_2\text{C}_3\text{H}_4$ (**18**) wird nach Literatur hergestellt, indem $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_5$ mit $^{\text{sec}}\text{BuLi/tmeda}$ zu $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_4\text{Li}$ metalliert wird und das Li-Produkt mit Me_3SiCl umgesetzt wird.⁶⁸ Laut Literatur wird das Produkt nach Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit in 44% Ausbeute erhalten.

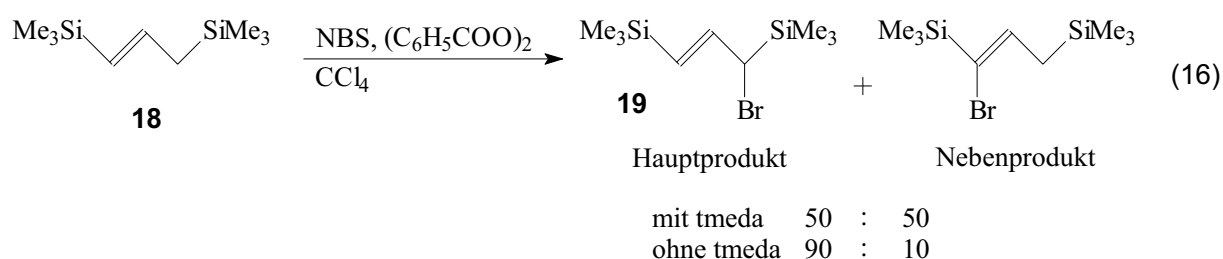


Wie sich zeigte, ist **18** durch diese Reaktion auch nach mehreren fraktionierten Destillationen nur in ca. 95%iger Reinheit zu erhalten und stets mit tmeda verunreinigt. Es stellte sich heraus, dass im anschließenden Bromierungsschritt tmeda die Bildung eines unerwünschten Nebenprodukts begünstigt. Um dies zu verhindern war es erforderlich, die Reaktion so abzuändern, dass **18** tmeda-frei erhalten wird.

Ich habe deshalb $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_5$ mit der Schlosser'schen "Superbase" $^{\text{n}}\text{BuLi/KO}^t\text{Bu}$ metalliert⁶⁹; das Zwischenprodukt reagiert mit Me_3SiCl zu **18**, das nach Vakuumdestillation als farblose, jetzt tmeda-freie Flüssigkeit in 43% Ausbeute erhalten wird (Gl. 15).



(*E*)-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₄ (**18**) wurde dann nach Literatur durch Wohl-Ziegler-Bromierung mit NBS (NBS = *N*-Bromsuccinimid) zu Me₃SiCH=CHCH(Br)SiMe₃ (**19**) umgesetzt (Gl. 22) und das Produkt einer Vakuumdestillation unterzogen.⁶⁷ Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, dass neben **19** zu ca. 10% das Strukturisomere Me₃Si(Br)C=CHCH₂SiMe₃ als Nebenprodukt aufgrund einer Bromierung von **18** in 1-Position erhalten wird. Beide Produkte haben eine sehr ähnliche Flüchtigkeit und konnten destillativ nicht getrennt werden. Die Reinigung von **19** ist zwar mittels präparativer GC möglich, ist aber mit deutlichen Verlusten verbunden. Da bei der Umsetzung von Ni(cod)₂ mit **19** das andere Isomere keine Reaktion eingeht, ist seine Abtrennung nicht zwingend notwendig.



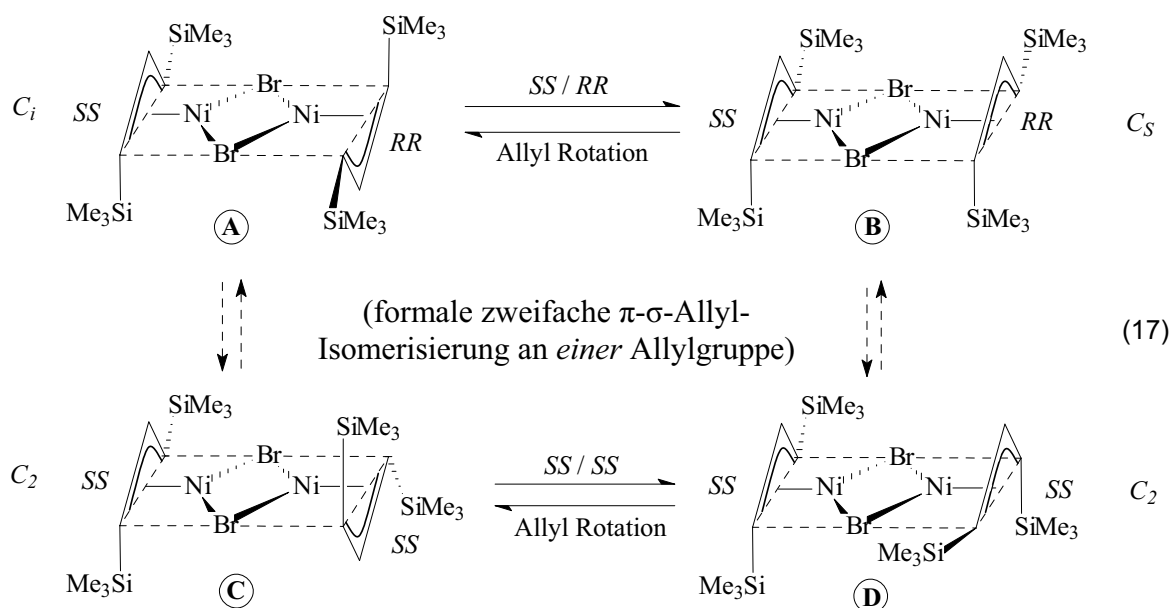
Das als farblose Flüssigkeit erhaltene **19** ist im ¹H-NMR-Spektrum leicht an dem Doppeldublett bei tiefen Feld für das meso-Proton ($\delta(\text{H})$ 6.09) und zwei Dubletts für die benachbarten Protonen ($\delta(\text{H})$ 5.78, 3.91) zu erkennen: Demgegenüber liefert das andere Isomer ein Tieffeld-Triplett ($\delta(\text{H})$ 6.33) und ein Dublett doppelter Intensität ($\delta(\text{H})$ 6.09).

Wird bei der Reaktion nach Gl. 16 das mit tmeda verunreinigte **18** eingesetzt, so ist ein deutliche Dunkelfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten und das Nebenprodukt ist zu 50% vorhanden. Dies bedeutet zumindest einen Verlust der Hälfte des eingesetzten Me₃SiC₃H₅. Zudem ist bei dieser Reaktionsführung auch eine Abtrennung des tmeda vom Produkt wünschenswert, da das für die weitere Umsetzung erforderliche **19** sonst mit dem Isomer *und* tmeda verunreinigt wäre.

III.2.2 $\text{trans-}\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) und $\text{meso-trans-}\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**17c**)

Die Umsetzung von Ni(cod)_2 mit $\text{Me}_3\text{SiCH=CHCH(Br)SiMe}_3$ (**19**) zum dimeren $\{(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) wurde nach Literaturvorschrift durchgeführt (Gl. 13b).⁶⁷ Kristallisation aus THF ergab beim Abkühlen auf -78°C das Produkt als rote Kristalle. Zwar wird **20** als reines trans-syn,syn -Isomer beschrieben,⁶⁷ die von mir erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen aber das Vorliegen zweier Isomere im Verhältnis 88 : 12 (Tabelle 8). Die Hauptsignale sind dem trans-syn,syn -Isomer **20** zuzuordnen, dessen symmetrischer 1,3- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3$ -Ligand drei Signale ergibt, die mit den Literaturangaben übereinstimmen. Die fünf Nebensignale lassen auf ein (asymmetrisches) syn,anti -Isomer **17c** schließen.

Für die Struktur dieses syn,anti -Isomeren **17c** sind zwei trans-cis -Isomerenpaare zu berücksichtigen; die jeweiligen trans- und cis- Isomere bilden Diastereomerenpaare. Die Me_3Si -substituierten Kohlenstoffe eines Allyl-Liganden sind chirale Zentren und haben aufgrund der syn,anti -Substitution innerhalb dieses Liganden die gleiche Chiralität (SS oder RR). Zusätzlich können in den zweikernigen Verbindungen die Allyl-Gruppen entweder trans oder cis zueinander stehen. Somit sind vier Isomere möglich, die paarweise verglichen werden können (Gl. 17). Die Isomere A (trans-SS/RR ; C_i -Symmetrie) und B (cis-SS/RR ; C_s -Symmetrie) stellen jeweils meso -Diastereomere dar, und die Isomere C (trans-SS/SS bzw. -RR/RR ;



C_2 -Symmetrie) und D (cis-SS/SS bzw. -RR/RR; C_2 -Symmetrie) sind Enantiomere (als Racemat vorliegend). Die jeweiligen trans-cis-Paare lassen sich formal durch Rotation einer Allyl-Gruppe um die Ni- π -Allyl-Bindungsachse ineinander überführen, ohne dass sich die Chiralität der C-Atome ändert. Ein Austausch zwischen den meso-trans- bzw. meso-cis-Diastereomeren und den chiralen trans- bzw. cis-Diastereomeren ist nur durch zweifache π - σ -Allyl-Isomerisierung möglich; hierbei ändert sich die Chiralität beider Allyl-C-Atome (syn-anti-Austausch beider SiMe₃-Substituenten).

Der zweikernige Iodid-Komplex $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{)NiI}\}_2$ (**21a,b**), dessen Kristallstruktur bestimmt wurde,⁶⁷ liegt als Mischung der trans- und cis-Enantiomeren C und D vor. Entsprechend zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 8) die Signale zweier Diastereomere, die sich keinem bestimmten Diastereomer zuordnen lassen. Das Bromid-Derivat **17a,b** (Gl. 19a), dessen Kristallstruktur nicht bekannt ist, zeigt im ¹H-NMR-Spektrum gleichfalls zwei Signalsätze, die denen des Iodid-Komplexes sehr ähnlich sind, so dass angenommen werden kann, dass der Komplex ebenfalls als trans/cis-Isomerenpaar der Diastereomere C und D vorliegt.

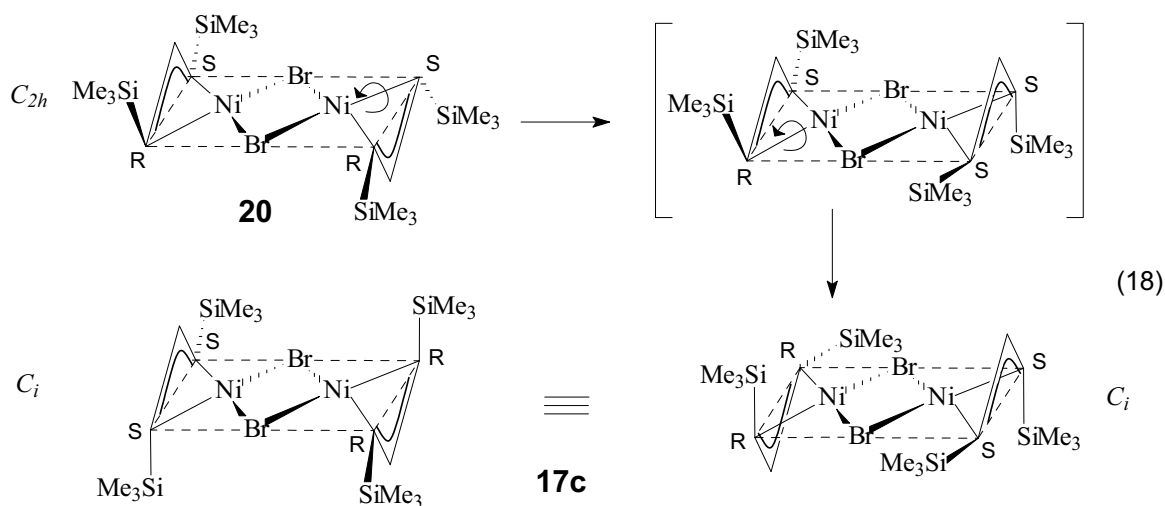
Tabelle 8. ¹H-NMR-Daten der zweikernigen Verbindungen $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{)NiX}\}_2$ (X = Br (**17a,b**), I (**21a,b**)),⁶⁷ $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{)NiBr}\}_2$ (**20**) und der Nebenkompente **17c**.^a Lösungsmittel C₆D₆.

	Strukturmerkmale	H _{meso}	H _{syn}	H _{anti}	SiMe ₃	J(H,H)
20	trans-syn,syn (Br)	5.27	–	1.93	0.22	14.4
17c	syn,anti (Br)	5.57	2.99	2.06	0.43, 0.21	9.3, 15.1
17a	syn,anti (Br)	6.10	2.96	5.46	0.02, 0.04	9, 18.4
17b	syn,anti (Br)	6.34	2.00	5.58	0.07, 0.13	10.0, 18.4
21a	syn,anti (I)	6.09	3.60	5.57	0.06, 0.01	10.0, 18.0
21b	syn,anti (I)	6.36	2.01	5.59	0.08, 0.13	10.0, 18.0

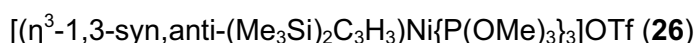
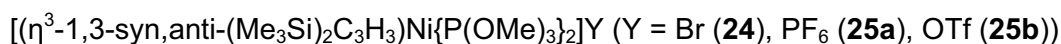
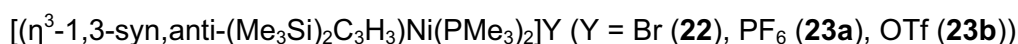
^a Die Zuordnung der Signalen basiert auf der Größe der H,H-Kopplungen.

Vergleicht man die ^1H -NMR-Daten der syn,anti-Nebenkomponente **17c** mit den Literaturdaten der syn,anti-Isomere **17a,b**, so wird deutlich, dass diese nicht übereinstimmen. Besonders auffallend ist die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der anti-H-Atome, die für **17c** bei um ca. 3.5 ppm höherem Feld gefunden wird als für die beiden Diastereomere von **17a,b** C und D. **17c** ist somit nicht mit **17a** oder **17b** identisch; stattdessen kommen für seine Struktur die Diastereomere A oder B in Betracht. Im C_S -symmetrischen Diastereomer B stehen alle Substituenten der cis-ständigen π -Allyl-Liganden ekliptisch zueinander; diese Anordnung ist energiereich und deshalb auszuschließen. So ergibt sich für **17c** als mögliche Struktur nur die meso-trans-SS,RR-Anordnung des C_i -symmetrischen Diastereomers A mit einer gauche-artigen Stellung der SiMe_3 -Substituenten. Nimmt man an, dass die chiralen Diastereomere **17a,b** (C und D) die energetisch günstigeren Strukturen darstellen, so muss die Bildung der meso-Form **17c** (A) kinetisch bedingt sein.

Die kinetische Bildung von **17c** lässt sich erklären, indem für das bereits zweikernige syn,syn-Isomer **20** eine zweifache π - σ -Allyl-Isomerisierung mit syn-anti-Austausch des SiMe_3 -Substituenten eintritt. Aufgrund der all-syn-Substitution in **20** erfolgt der erste π - σ -Allyl-Isomerisierungsschritt offenbar unbehindert und führt zu einem syn,anti/ syn,syn-Intermediat mit cis-ständigen π -Allyl-Gruppen. In diesem kann der zweite syn-anti-Austausch an der anderen π -Allyl-Gruppe möglicherweise nur an dem C-Atom erfolgen, das dem bereits vorliegenden anti- SiMe_3 -Substituenten nicht benachbart ist. Somit entsteht unter Rückbildung eines trans-Isomeren das C_i -symmetrische **17c**. Es bleibt zu prüfen, ob Gl. 24 eine Gleichgewicht darstellt oder ob eine quantitative Isomerisierung von **20** in **17c** möglich ist.



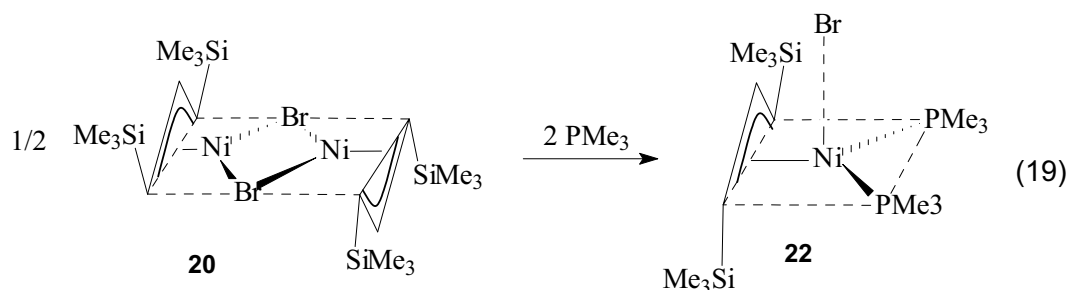
Durch Umsetzung von $\text{trans-}\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**), das als Mischung mit dem isomeren $\text{meso-trans-}\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**17c**) vorlag, mit Phosphanen und Phosphiten sowie anschließendem Anionen-Austausch wurde versucht, Komplexe des Typs $[(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiL}_3]\text{Y}$ herzustellen. Dabei wurden als Produkte



isoliert, die nachfolgend beschrieben werden.

III.2.3 $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br (22)}$

Gibt man zu einer dunkel rot-violetten Lösung von $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Äquivalente PMe_3 (pro Ni) in Pentan, so ändert sich der Farbe nur wenig. Nach Kühlen der Reaktionslösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich violette Kristalle von $[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) in 78% Ausbeute isolieren. Die bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrockneten Kristalle enthalten eine kleine Menge THF. Beim Aufwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ färben sich die Kristalle reversibel rotbraun. Das THF kann erst beim mehrstündigen Trocknen bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden; hierbei ändert sich die Farbe der Kristalle irreversibel von violett nach rotbraun.



Ein im Temperaturbereich 173–423 K aufgenommener DSC-Scan von **22** zeigt bei ca. 320 K ein irreversibles endothermes Signal und bei 345 K ein weiteres endothermes Signal, dem sogleich ein exothermer Effekt folgt. Vermutlich setzt **22** leicht PMe_3 frei. Aufgrund der Irreversibilität der Effekte wurden diese nicht weiter untersucht.

Im EI-Massenspektrum (55 °C) wird als größtes Ion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}\}]^+$ ($m/e = 398$, 27%) beobachtet, das aus **22** durch Abspaltung eines PMe_3 -Liganden resultiert; Basis-Ion ist das Phosphonium-Ion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3\text{PMe}_3]^+$ (261). Das ESIpos-Massenspektrum (MeOH) zeigt als größtes Ion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}]^+$ ($m/e = 395$, 47%) und als Basis-Ion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)\}]^+$ ($m/e = 319$).

Vor der Beschreibung der Lösungs-NMR-Spektren sei das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **22** mitgeteilt (Abbildung 29). Zunächst ist festzustellen, dass der 1,3- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3$ -Ligand in der syn,anti-Konformation vorliegt; somit ist der im Startkomplex **20** vorliegende 1,3-syn,syn- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_3\text{H}_3$ -Ligand bei der Synthese von **22** isomerisiert worden. Die Struktur von **22** ist annähernd quadratisch-pyramidal, wobei die basalen Positionen von der π -Allyl-Gruppe und den beiden PMe_3 -Liganden belegt sind. Das Bromid-Ion besetzt von den beiden apicalen Positionen ausschließlich diejenige, die exo zur Öffnung der π -Allyl-Gruppe steht. Diese Konfiguration ist entgegengesetzt zu der sonst angetroffenen endo-Konfiguration, findet aber eine Parallele in der exo/endo-Fehlordnung des PMe_3 -Liganden in **12** (Seite 27). Offenbar blockiert die anti-ständige SiMe_3 -Gruppe die endo-apicale Koordinationsstelle. Der Winkelparameter τ (siehe Seite 27) beträgt 0.21 und weicht somit deutlich von der idealen quadratisch-pyramidalen Struktur ab. Die Verzerrung ist offenbar dadurch bedingt, dass PMe_3 -Liganden und benachbarte SiMe_3 -Substituenten einander abstoßen; folglich stehen die Methylgruppen der beiden $\text{PMe}_3/\text{SiMe}_3$ -Kombinationen auf Lücke zueinander. Der Ni1-Br1 -Abstand von 2.983 Å ist sehr groß (durchschnittliche Werte liegen zwischen 2.4 und 2.5 Å);⁷⁰ die Bindung kann deshalb als Ionenpaar-Bindung angesehen werden.

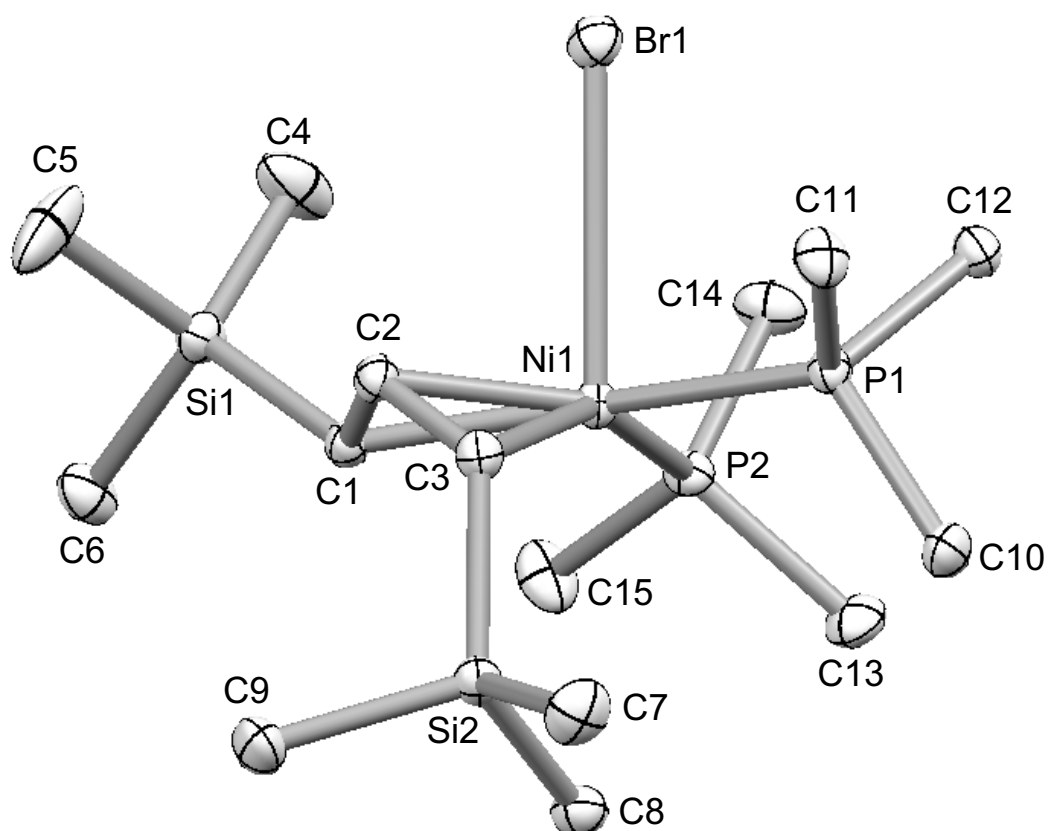


Abbildung 29. Molekülstruktur von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti}\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) im Kristall.

Tabelle 9. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **22** ($\tau = 0.21$)

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ni1–P1	2.1921(4)	C1–Ni1–C3	72.61(5)
Ni1–P2	2.2014(4)	C1–Ni1–P1	164.93(4) (α)
Ni1–Br1	2.983	C1–Ni1–P2	96.20(4)
Ni1–C1	2.1216(12)	C1–Ni1–Br1	98.08
Ni1–C2	2.0131(12)	C3–Ni1–P1	92.37(4)
Ni1–C3	2.0672(12)	C3–Ni1–P2	152.36(4) (β)
C1–C2	1.4197(18)	C3–Ni1–Br1	103.78
C2–C3	1.4166(17)	P1–Ni1–P2	97.889(14)
C1–Si1	1.8888(13)	P1–Ni1–Br1	83.98
C3–Si2	1.8860(13)	P2–Ni1–Br1	102.79

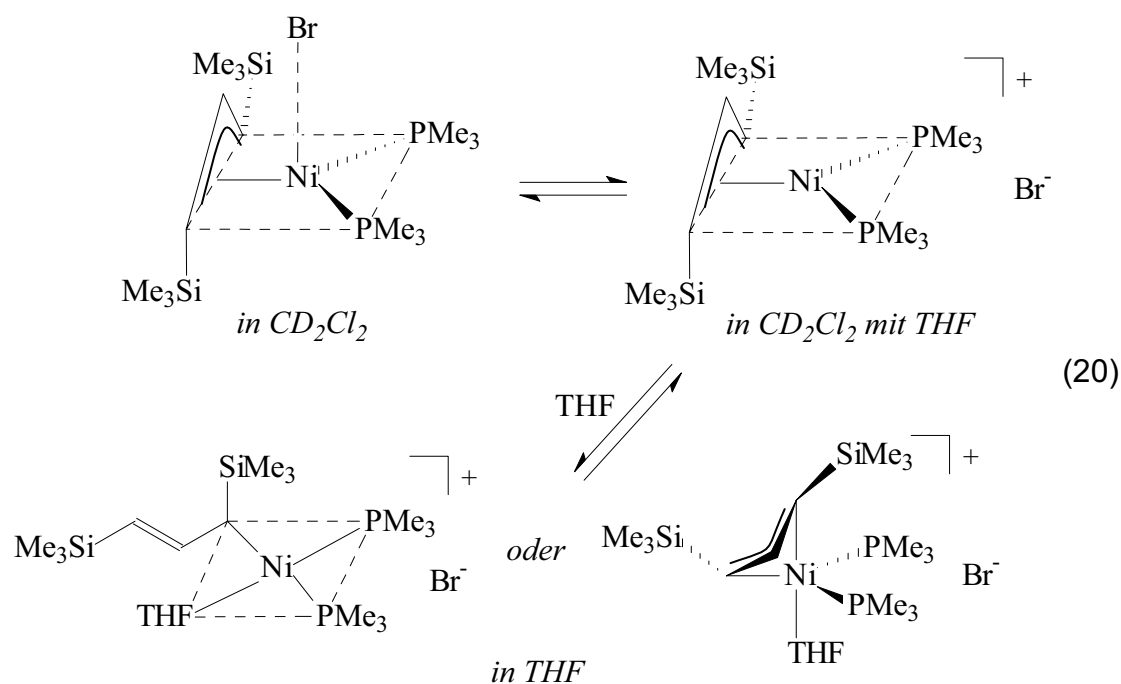
^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden von sowohl den violetten, THF-haltigen Kristallen als von den rotbraunen, THF-freien Kristallen von **22** in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Tabelle 10). Die ^1H - und ^{13}C -Spektren zeigen für den π -Allyl-Ligand jeweils fünf Signale in Übereinstimmung mit der syn,anti-Anordnung der SiMe_3 -Substituenten.

Bereits die ^{31}P -NMR-Spektren sind stark lösungs- und temperaturabhängig. In CD_2Cl_2 beobachtet man für **22** (THF-frei) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zwei relativ scharf aufgelöste Dubletts bei $\delta(\text{P})$ -9.4 und -20.8 , die somit 11.4 ppm auseinander liegen und eine P,P-Kopplung von 41.5 Hz zeigen. Enthält die Lösung eine kleine Menge THF, so bleiben die Signallagen nahezu unverändert, jedoch ist nun das Signal bei tieferem Feld schärfer und das Signal bei höherem Feld breiter. Dieses Verhalten erscheint typisch für das "Einfrieren" eines dynamischen Prozesses zwischen zwei sehr ähnlichen Strukturen, etwa unterschiedlichen Ionenpaaren. Demgegenüber werden für eine Lösung von **22** in THF-d_8 zwei Dubletts bei $\delta(\text{P})$ -3.0 und -29.9 gefunden, deren Signalabstand von 27 ppm und deren P,P-Kopplung von 59.8 Hz deutlich größer sind als in CD_2Cl_2 . Offenbar ist die Struktur des Komplexes in THF-Lösung derart verändert, dass der P–Ni–P-Winkel aufgeweitet ist und die P,P-Kopplung somit größer ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **22** in CD_2Cl_2 (THF-frei) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt für die drei Allyl-Protonen leicht verbreiterte Signale und für die beiden PMe_3 -Liganden nur ein Signal; offenbar sind die ^1H -Kerne der inäquivalenten Liganden (siehe ^{31}P -NMR) isochron. Entsprechend werden im ^{13}C -Spektrum scharfe Signale für das meso-Atom, für isochrone PMe_3 -Liganden und die inäquivalenten SiMe_3 -Substituenten gefunden, während die Signale der terminalen Allyl-C-Atome verbreitert sind. Das ^1H -Spektrum von **22** in CD_2Cl_2 -Lösung mit etwas THF ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) ist deutlich schärfer aufgelöst. So sind die PMe_3 -Liganden jetzt inäquivalent, und das syn-H-Signal (Doppeldublett) weist eine trans-P-Kopplung auf. In dem Spektrum ist keine Dynamik zu erkennen. Die Signale im ^{13}C -Spektrum sind zu schwach für eine Aussage. Das ^1H -Spektrum von **22** in THF-d_8 ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) zeigt für die π -Allyl-Gruppe relativ breite Signale, die auf eine Dynamik hindeuten. Dennoch treten zwei PMe_3 -Signale auf (jeweils ein Dublett); dies gilt auch für das ^{13}C -Spektrum.

Bei 25 °C sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **22** in den genannten Lösungsmitteln sehr scharf aufgelöst, jedoch zeigen die Signale der π -Allyl-Gruppe keine P,H- oder P,C-Kopplungen. Die Signallagen der Allyl- H_{syn} - und H_{anti} -Protonen sind deutlich verschoben und nach wie vor lösungsmittelabhängig. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man nur ein sehr breites Signal. Vermutlich tritt bei 25 °C eine teilweise PMe_3 -Dissoziation ein.

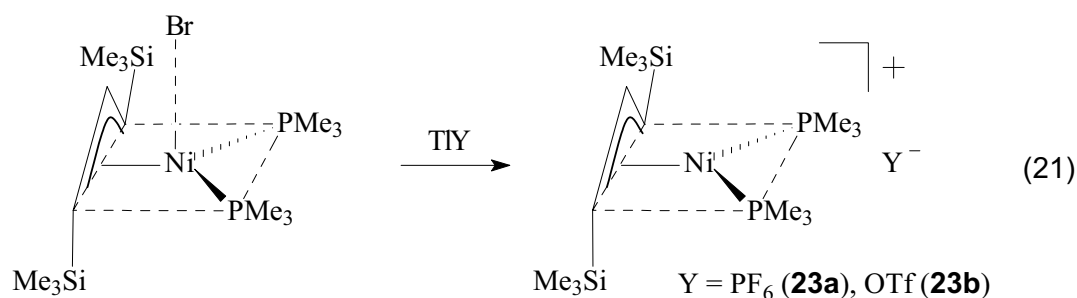
Die stark Temperatur- und Lösungsmittel-abhängigen NMR-Spektren lassen nur eine vorläufige Interpretation zu. Vermutlich entsprechen die in CD_2Cl_2 bei -80 °C aufgenommenen NMR-Spektren von **22** dem nicht solvatisierten und damit undissoziierten Komplex. Mit zunehmender Temperatur und auch in Gegenwart von THF ist eine Ionenpaar-Bildung denkbar. Wird **22** in reinem THF gelöst, so bildet sich möglicherweise ein ionischer Solvat-Komplex, dessen Geometrie noch unbestimmt ist. Die verschiedenen denkbaren Formen sind in Gl. 20 zusammengefasst.



Versuche, $\{(\eta^3\text{-syn, syn-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) mit mehr als zwei Äquivalenten PMe_3 oder $[(\eta^3\text{-1,3-syn, anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) mit einem weiteren PMe_3 umzusetzen, schlugen fehl. Hierbei wurde entweder **22** isoliert oder die Bildung von $\text{Ni(PMe}_4)_4$ festgestellt. Eine Verbindung mit drei PMe_3 -Liganden konnte nicht isoliert werden.

III.2.4 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (**23**) (Y = PF₆ (**a**), OTf (**b**))

Um einen möglicherweise "störenden" Einfluss des in $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) schwach koordinierenden Bromid-Ions auszuschließen, wurde ein Anionen-Austausch mit PF₆ und OTf durchgeführt. So reagiert **22** mit TIY (Y = PF₆, OTf) in CH₂Cl₂ bei –30 °C zu den Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (Y = PF₆ (**23a**), OTf (**23b**)), die sich aus THF/Et₂O (1 : 1) bei –60 °C (**23a**) bzw. –40 °C (**23b**) als kleine braune Kristalle abscheiden. Für **23a** wurde eine DSC-Messung durchgeführt; diese zeigt im Temperaturbereich 173–473 K lediglich den Schmelzpunkt bei 429 K und anschließende Zersetzung.



Die ESIpos-Massenspektren (CH₂Cl₂) sind für beide Verbindungen erwartungsgemäß sehr ähnlich und zeigen nur zwei Signale, nämlich $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]^+$ ($m/e = 395$; **23a**: ca 50% relative Intensität, **23b**: Basis-Ion) und das nach Abspaltung eines PMe₃ gebildete $[(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3]\text{Ni(PMe}_3)^+$ ($m/e = 319$; **23a**: Basis-Ion, **23b**: ca 50% relative Intensität) mit allerdings unterschiedlicher Intensitätsverteilung. Die ESI_{neg}-Massenspektren zeigen die Peaks der entsprechenden Anionen.

Die NMR-Spektren der beiden Verbindungen **23a,b** in THF-d₈ zeigen ähnliche chemische Verschiebungen, die sich aber von den Werten von **22** (THF-d₈, –80 °C) unterscheiden; zudem zeigen alle Spektren eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit (Tabelle 10). Zunächst ist festzuhalten, dass laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren für **23a,b** die syn,anti-Anordnung der SiMe₃-Substituenten in der Allyl-Gruppe beibehalten ist.

Die Spektren des PF₆-Derivats **23a** sind schon bei 25 °C scharf aufgelöst. In den ¹H und ¹³C-Spektren weisen die H_{syn}- und H_{anti}-Signale wie auch die Signale der entsprechenden

C-Atome der π -Allyl-Gruppe Phosphor-Kopplungen auf, und es werden für die inäquivalenten PMe_3 -Liganden zwei separierte Signale angetroffen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegen scharfe Dubletts vor ($\delta(\text{P})$ -11.5 und -17.2 , $J(\text{PP}) = 33.3$ Hz); diese liegen deutlich enger beieinander und ihre Kopplung ist nur halb so groß als für das Bromid **22** (die Kopplung ist allerdings immer noch größer als für die 1,3- Me_2 Allyl-Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**) OTf (**13b**)), deren P,P-Kupplung ≈ 14 Hz beträgt). Die gleichen Spektren werden in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel erhalten; in beiden Lösungsmitteln sind die Spektren bis -80°C nicht temperaturabhängig. Offenbar tritt für **23a** keine Wechselwirkung des PF_6 -Anions mit dem Kation ein, und die Struktur des Kations ist bei 25°C starr.

Entsprechende Spektren des OTf -Derivats **23b** (THF-d_8) werden bei -20°C beobachtet, so dass auch hier eine starre Struktur anzunehmen ist. Bei 25°C tragen die CH_{syn} - und CH_{anti} -Signale keine bzw. nur eine sehr schwache Phosphor-Kopplung, und es wird nur ein Signal für die PMe_3 -Liganden erhalten; im ^{31}P -Spektrum ist das {AB}-Signal verbreitert. Somit scheint die Struktur von **23b** mit steigender Temperatur an Dynamik zuzunehmen.

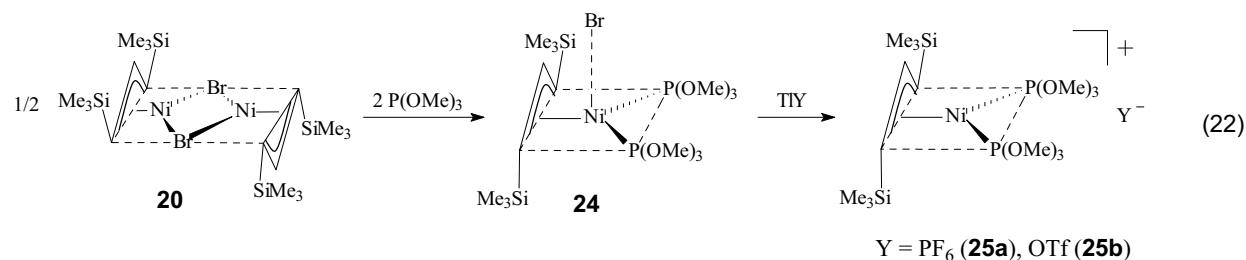
Die Spektren von **22** und **23a,b** belegen somit eine Abhängigkeit der Struktur- und Dynamik vom Anion. Während für das PF_6 -Derivat **23a** die Struktur bei 25°C voll ionisch und somit starr ist, ist dies für das OTf -Derivat **23b** nur bis -20°C der Fall. Oberhalb dieser Temperatur kann hier eine reversible Assoziat-Bildung eintreten, die zur Äquivalenz der beiden PMe_3 -Liganden in einem pentakoordinierten Intermediat führt. Die Tendenz zur Ausbildung eines beständigen Ionenpaares oder assoziierter Komplexes ist für das Bromid noch stärker, so dass das beschriebene NMR-spektroskopische Verhalten resultiert.

Auch für **23a,b** führte eine Umsetzung mit weiterem PMe_3 nicht zu einer fünffach koordinierten Verbindung $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-MeC}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$. Stattdessen wurde die jeweilige Ausgangsverbindung zurück erhalten, die jetzt mit $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ verunreinigt war.

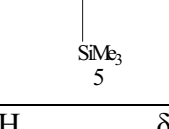
III.2.5 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = Br (**24**), PF₆ (**25a**), OTf (**25b**))

Es war nun von Interesse zu untersuchen, welche Eigenschaften 1,3-Bis-(trimethylsilyl)allyl-Ni-Komplexen durch P(OMe)₃ anstelle von PMe₃ als Liganden verliehen werden. Setzt man die rote Lösung von $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) in THF mit zwei Äquivalenten P(OMe)₃ (pro Ni) bei –30 °C um, so lassen sich rote Kristalle von $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Br}$ (**24**) mit ca. 60% Ausbeute isolieren. Der Komplex **24** bildet sich auch in Gegenwart eines Überschusses P(OMe)₃. Somit tritt für P(OMe)₃ wie für PMe₃ eine syn,anti-Isomerisierung des π -Allyl-Liganden ein.

In **24** kann durch Umsetzung mit TIY (Y = PF₆, OTf) das Bromid-Ion gegen ein anderes Anion ausgetauscht werden. Dabei lassen sich die Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = PF₆ (**25a**), OTf (**25b**)) jedoch nur als hellbraune Öle isolieren.

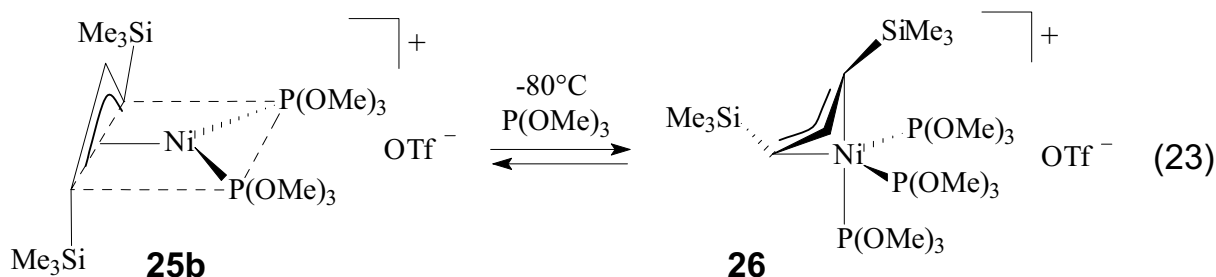


Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **24** und **25a,b** in THF-d₈ wurden bislang nur bei Raumtemperatur gemessen (Tabelle 11). Obgleich **25a,b** nicht kristallin vorlagen, lassen die Spektren keine wesentlichen Verunreinigungen erkennen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen für alle drei Verbindungen eine syn,anti-Anordnung der SiMe₃-Substituenten des π -Allyl-Liganden, indem für diesen fünf Signale gefunden werden; das syn,syn-Isomer ließ sich nicht nachweisen. Während die Spektren von **25a** und **25b** nahezu identisch sind, zeigen die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren der Br-Verbindung **24** unterschiedliche chemische Verschiebungen. In allen Verbindungen haben die ¹H- und ¹³C-Signale der Allyl-Gruppe keine *J*(P,H)- oder *J*(P,C)-Kopplungen. Das ³¹P-Signal der OTf-Verbindung **25b** ist ein relativ

		24 (25 °C)	25a (25 °C)	25b (25 °C)	26 (25 °C)	26 (−80 °C)
C^3H_{meso}	$\delta(H)$	5.74	5.90	6.01	6.01	5.58
	$\delta(C)$	122.7	130.8	131.3	131.2	137.0
	$J(H,H)$	9.2, 16.6	9.8, 17.2	9.8, 17.2	9.8, 17.1	8.9, 14.7
C^2H_{anti}	$\delta(H)$	2.97	2.92	2.90	2.89	2.56
	$\delta(C)$	nb	86.2	85.5	nb	nb
	$J(H,H)$	16.6	17.2	17.2	17.1	14.7
C^4H_{syn}	$\delta(H)$	3.30	4.67	4.68	4.67	4.21
	$\delta(C)$	85.4	85.5	85.3	85.3	nb
	$J(H,H)$	9.2	9.8	9.8	9.8	8.9
Si^1Me_3	$\delta(H)$	0.23	0.25	0.25	0.25	0.13
	$\delta(C)$	0.8	0.2	0.3	0.3	1.2
Si^5Me_3	$\delta(H)$	0.19	0.15	0.14	0.15	0.06
	$\delta(C)$	−0.1	−0.3	−0.2	−0.2	−0.9
$P(OMe)_3$	$\delta(H)$	3.59	3.84	3.84	3.71	3.77
	$\delta(C)$	50.9	53.9	53.9	52.2	53.3
	$\delta(P)$	136.9	129.8	130.5	134.2	133.5
	$J(P,H)$	~8.7	9.6	11.4	11.2	10.2
	$J(P,C)$			5.1		

III.2.6 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (**26**)

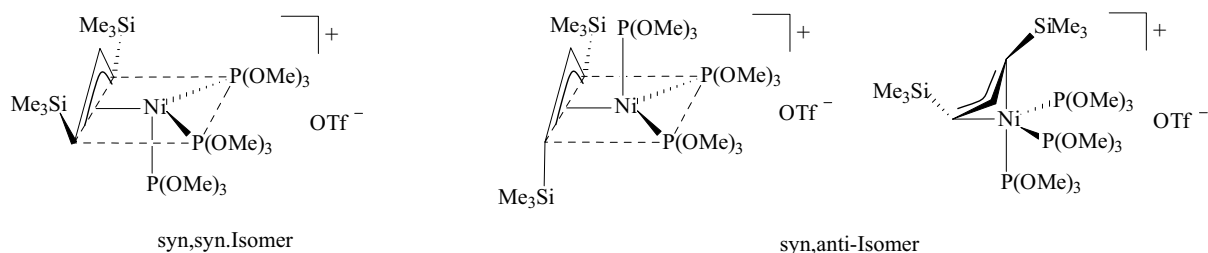
Während das Bromid **24** nicht mit weiterem P(OMe)_3 reagiert, ließ sich die OTf-Verbindung $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{OTf}$ (**25b**) in THF bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent P(OMe)_3 zu der fünffach koordinierten Verbindung $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (**26**) umsetzen, die bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Form kirschroter Kristalle in 23% Ausbeute isoliert wurde. Diese Kristalle enthielten allerdings noch THF, das erst nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden konnte. Die THF-freien, ansonsten anscheinend unveränderten Kristalle zeigten einen niedrigen Schmelzpunkt von $38\text{ }^\circ\text{C}$. Wurde das THF nicht sorgfältig entfernt, so bildete der Komplex schon bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ein rotes Öl. (Der PF_6 -Komplex **25a** wurde noch nicht mit weiterem P(OMe)_3 umgesetzt.) Wie die unten näher beschriebenen NMR-Spektren nahelegen, stellt Gl. 23 ein Gleichgewicht dar. Vermutlich liegt **26** in Lösung zumindest teilweise dissoziiert vor, und der Tris(phosphit)-Komplex scheidet sich bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund seiner geringeren Löslichkeit ab. Hervorzuheben ist auch, dass P(OMe)_3 durch gauche–trans-Konformationsänderung der Ni–P–O–Me-Gruppierungen den sterischen Raumbedarf herabsetzen kann (anders als PMe_3), so dass erst hierdurch drei Liganden an der $(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}$ -Einheit Platz finden.



Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **26** in THF-d_8 (Tabelle 11) sind temperaturabhängig. Die ^1H -Spektren bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ stimmen mit einem Gehalt von drei P(OMe)_3 -Liganden überein. Zudem belegen die Spektren das Vorliegen zweier Isomere. Als Hauptisomer (ca. 95%) liegt der syn,anti-SiMe₃-substituierte Komplex vor, dessen ^1H - und ^{13}C -Spektren in Lage und Aufspaltung nahezu gleiche Signale der π -Allyl-Gruppe ergibt wie für das nur vierfach koordinierte $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{OTf}$ (**25b**). Die zusätzlich beobachteten drei Nebensignale lassen auf ein weiteres Isomer mit einem syn,syn-SiMe₃-

substituierten π -Allyl-Liganden schließen. Bei Erniedrigung der Temperatur auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschieben sich die ^1H -Signale der Allyl-Gruppe zu höherem Feld. Für beide Isomere zeigen die Signale des π -Allyl-Liganden im gesamten Temperaturbereich $-80/25\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine $J(\text{P},\text{H})$ - bzw. $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur *ein* relativ scharfes Singulett ($\delta(\text{P})$ 134.2, $w_{1/2} = 17\text{ Hz}$), das bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein verbreitertes Hauptsignal bei $\delta(\text{P})$ 133.5 ($w_{1/2} = 40\text{ Hz}$) und ein sehr scharfes Nebensignal bei $\delta(\text{P})$ 134.8 ($w_{1/2} = 7\text{ Hz}$) aufgespalten ist.

Das NMR-spektroskopische Verhalten von **26** wird vorläufig so erklärt, dass entsprechend dem Gleichgewicht nach Gl. 23 der Komplex in Lösung zumindest teilweise dissoziiert vorliegt und ein rascher Austausch der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden stattfindet. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wäre für das syn,syn-Nebenisomer eine (C_5 -symmetrische) quadratisch-pyramidale Struktur plausibel, wobei über die exo/endo-Positionierung des apicalen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden keine Aussage getroffen werden kann (siehe hierzu $[(1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**), S. 27). Im Fall des syn,anti-Hauptisomers wären sowohl eine quadratisch-pyramidale Struktur mit einem exo-apicalen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden denkbar (die endo-Position ist durch den anti-SiMe₃-Substituenten blockiert) oder auch eine trigonal-bipyramidale Struktur, bei der der π -Allyl-Ligand eine axiale und eine äquatoriale Position belegt (beide Strukturen wären C_1 -symmetrisch). Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Austausch bereits so langsam, dass für das syn,anti- und das syn,syn-Isomer unterschiedliche ^{31}P -Signale gefunden werden, aber in den ^1H - und ^{13}C -Spektren noch keine $J(\text{P},\text{H})$ - bzw. $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen aufgelöst werden, während bei höherer Temperatur ein einheitliches ^{31}P -Signal vorliegt. Auch bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterliegen die Isomere einer internen Strukturdynamik, die zur Äquilibration der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden führt. Eine syn,anti–syn,syn-Isomerisierung ist im gesamten Temperaturbereich offenbar langsam.



Strukturvorschläge für **26**

Das thermische Verhalten von **26** als Feststoff wurde mittels DSC untersucht. Hierzu wurde der DSC-Tiegel mit den THF-freien roten Kristallen von **26** bei Raumtemperatur befüllt. In einem Heizdurchlauf von 173 K bis 473 K ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) beobachtet man bei 240 K einen kleinen endothermen Effekt, zwischen 260 K und 295 K einen breiten endothermen Effekt und bei 314 K den Schmelzpunkt mit einer sehr hohen Schmelzenthalpie und -entropie von $\Delta H_{314 \text{ K}} = 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta S_{314 \text{ K}} = 115 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Der breite Übergang bei 260–295 K wird in nachfolgenden Heiz/Kühl-Zyklen schwächer und hier nicht näher diskutiert. Die bei tiefer Temperatur vorliegende geordnet-kristalline Phase wird als **26-II** bezeichnet, die somit bei 240 K in **26-I** übergeht; diese Phase ist bis zum Schmelzpunkt beständig. Ab 325 K tritt Zersetzung ein.

Wird die Probe lediglich im Temperaturbereich 173–298 K erhitzt und wieder gekühlt, so ist der **26(II→I)**-Übergang bei 240 K ($\Delta H_{240 \text{ K}} = 4.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{240 \text{ K}} = 18.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) reversibel, wie Abbildung 30 zeigt. Im Kühldurchlauf ist die exotherme Umkehrung des Übergangs bei 240 K sehr breit und zwischen 230 und 190 K kaum lokalisierbar. Die Natur des **26(II→I)**-Übergangs konnte noch nicht geklärt werden. Für einen kristallin-kristallinen Phasenübergang sollte man als (II←I)-Umkehrung einen ähnlich deutlichen exothermen Effekt ohne wesentliches Supercooling erwarten. Dagegen erinnert das beobachtete Verhalten eher an einen kristallin–plastisch-kristallinen Übergang; für einen solchen ist aber die Übergangsenthalpie sehr niedrig, während die Schmelzenthalpie sehr hoch ist.

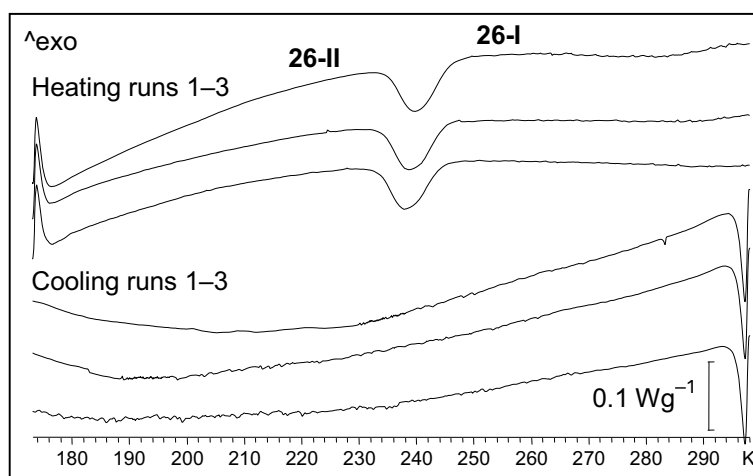


Abbildung 30. DSC-Scans von **26** im 173–298 K-Temperaturbereich bei einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinander folgenden Zyklen.

Nachdem **26** über den Schmelzpunkt von 314 K erwärmt worden ist, zeigt der Komplex ein anderes thermisches Verhalten. In Abbildung 31 ist die DSC-Messung im 173–298 K-Temperaturbereich bei ansteigenden Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten wiedergegeben; dieses Verhalten ist für einen Glasübergang typisch. Aus der Schmelze kristallisiert **26** somit nicht wieder aus, sondern diese wird bis ca. 200 K unterkühlt, bevor der Glasübergang erfolgt. Dieser Glasübergang ist reversibel; die kristallinen bzw. teilkristallinen Phasen **26-II** und **26-I** werden nicht zurückgebildet.

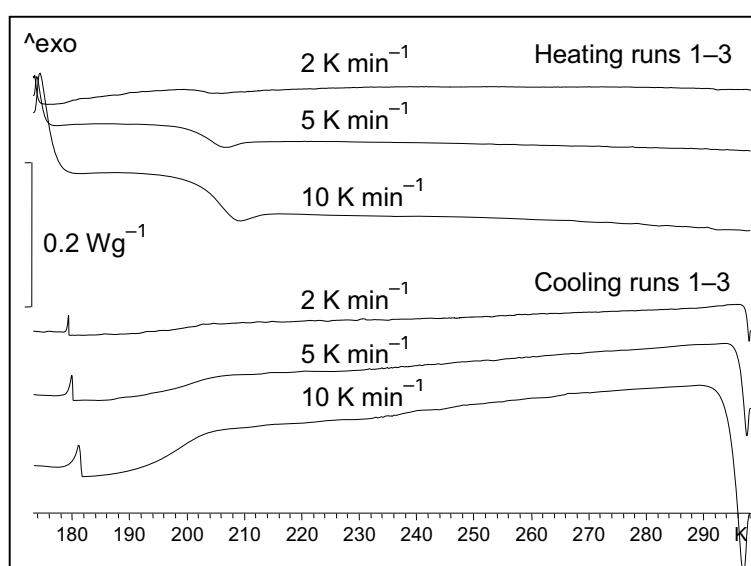


Abbildung 31. DSC-Scans von **26**, das aus der Schmelze abgekühlt wurde, im 173–298 K-Temperaturbereich. Gemessen sind drei aufeinander folgende Zyklen mit jeweiligen Heiz- und Kühl-Geschwindigkeiten von 2, 5 und 10 K min⁻¹.

Zur weiteren Charakterisierung der thermischen Festkörper-Eigenschaften von **26** wäre es wünschenswert, zunächst die Natur der Phase **26-I** zu klären. So sollte sich mittels PXD- sowie ¹³C- und ³¹P-SSNMR-Untersuchungen feststellen lassen, ob diese Phase geordnet-kristallin oder plastisch ist. Künftige DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten könnten zudem dazu dienen, den **26(II↔I)**-Übergang näher zu charakterisieren.

III.3 (η^3 -Cycloalkenyl)Ni(II)-Verbindungen: Erste Versuche

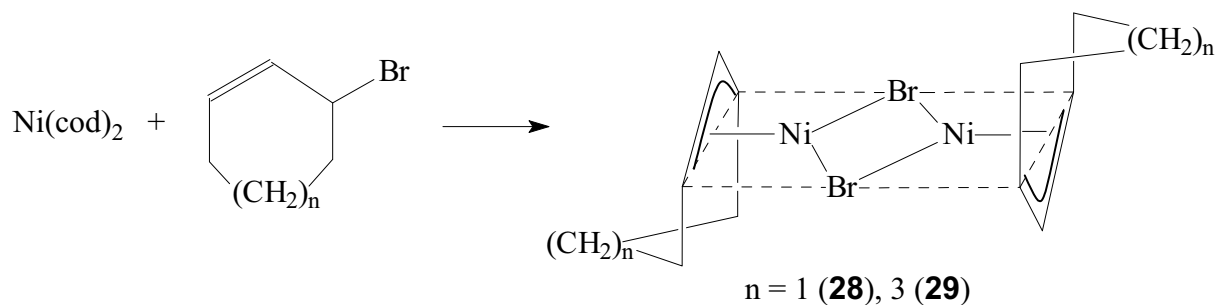
In voranstehenden Abschnitten wurden die Synthesen und die Eigenschaften von 1,3-disubstituierten Ni- π -Allyl-Komplexen $[(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ mit zwei oder drei Donorliganden (dmpe, PMe_3 , P(OMe)_3) berichtet. Substituenten waren Methyl (**III.1**) und SiMe_3 (**III.2**), die entweder die syn,syn- oder syn,anti-Positionen an der π -Allyl-Gruppe einnahmen. Eine anti,anti-Stellung können voneinander unabhängige Substituenten einer π -Allyl-Gruppe offenbar nicht einnehmen. Dies warf die Frage auf, ob fünffach koordinierte $[(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Komplexe mit Cycloalkenyl-Liganden möglich sind, in denen aufgrund ihrer zyklischen Struktur eine anti,anti-Stellung der 1,3-Substituenten der π -Allyl-Gruppe erzwungen wird.

Als Ausgangsstoffe in Betracht kommende zweikernige Verbindungen $\{(\pi\text{-Cycloalkenyl})\text{NiCl}\}_2$ sind erstmals von Keim und Wilke in hiesigem Institut hergestellt worden.^{61c,71} Die Cyclohexenyl-, Cycloheptenyl- und Cyclooctenyl-Verbindungen wurden aus Ni(cod)_2 und dem entsprechenden Cycloalkenylchlorid hergestellt und als rote Kristalle isoliert; mit zunehmender Ringgröße nahm die Ausbeute von 20% auf 80% zu. Diese $\{(\pi\text{-Cycloalkenyl})\text{NiCl}\}_2$ -Komplexe sind auch durch Protolyse der entsprechenden Bis(π -cycloalkenyl)Ni-Verbindungen mit HCl zugänglich.⁷¹ Die Verbindungen sind alle bei Raumtemperatur stabil und reagieren nur langsam an der Luft. Durch Protolyse von $\text{CpNi(C}_5\text{H}_7)$ mit HCl wurde auch $\{(\pi\text{-Cyclopentenyl})\text{NiCl}\}_2$ hergestellt, über das nur wenig bekannt ist.⁷²

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich $\{(\pi\text{-Cyclohexenyl})\text{NiBr}\}_2$ (**28**) und $\{(\pi\text{-Cyclooctenyl})\text{NiBr}\}_2$ (**29**) aus Ni(cod)_2 und dem entsprechenden Cycloalkenylbromid hergestellt. Grund für die Wahl der Bromide anstelle der Chloride war, dass $\{(\pi\text{-Allyl})\text{NiBr}\}_2$ -Verbindungen sich generell als vorteilhaft für weitere Umsetzungen erwiesen haben. Während Cyclohexenylbromid kommerziell verfügbar ist, wurde Cyclooctenylbromid nach Literatur durch eine Wohl-Ziegler-Bromierung von Cycloocten mit NBS (NBS = *N*-Bromsuccinimid) hergestellt und nach einer Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit erhalten.⁷³ Die Herstellung von **28** und **29** erfolgte dann analog zu der der Chloride.⁷¹ Die Dimere **28** und **29**

wurden als weinrote Kristalle aus Ether bzw. THF/Ether (4 : 1) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 38 bzw. 88% Ausbeute erhalten.

Die ^1H -NMR-Spektren von **28** und **29** zeigen das Vorliegen eines symmetrisch substituierten Allyl-Liganden mit syn-ständigen Protonen ($J(\text{H}_{\text{meso}}, \text{H}_{\text{syn}}) \approx 8.1\text{ Hz}$), entsprechend einer anti,anti-Anordnung der Substituenten im Zyklus.

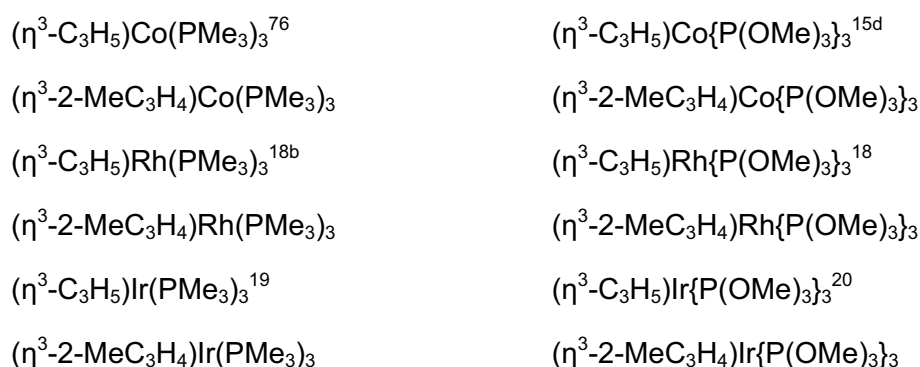


Erste Versuche der Umsetzung von des Cyclooctenyl-Komplexes **29** mit PMe_3 bzw. P(OMe)_3 und TiY ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{OTf}$) zum Austausch des Anions haben eine Mischung mehrerer Produkte gegeben. Unter diesen konnten die $\text{Ni}(0)$ -Komplexe NiL_4 ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) identifiziert werden, die auf eine leichte reduktive Eliminierung des Cyclooctenyl-Rests schließen lassen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Bildung eines Komplexes des Typs $[(\eta^3\text{-cyclo-C}_8\text{H}_{13})\text{NiL}_n]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$; $n = 2, 3$; $\text{Y} = \text{Br}, \text{PF}_6, \text{OTf}$) nachzuweisen.

IV. (π -Allyl)ML₃ Verbindungen (M = Co, Rh und Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃)

Die ionischen Ni-Komplexe $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ enthalten stets ein Anion, dessen Einfluss auf die Festkörper-Phaseneigenschaften nur schwer einzuschätzen ist. Es war deshalb von Interesse, zum Vergleich auch die Phaseneigenschaften der neutralen Gruppe-9-Verbindungen $(\eta^3\text{-Allyl})\text{ML}_3$ (M = Co, Rh, Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃) näher zu untersuchen, die kein Anion enthalten. Die unsubstituierten Grundkörper dieser Komplexe sind schon in den 1970er Jahren von Muettertief und Mitarbeitern insbesondere in ihren Lösungseigenschaften untersucht worden. So wurden im Rahmen der Überprüfung katalytischer Eigenschaften bereits die hohe Struktur- und Stabilitätsdynamik der Komplexe in Lösung wie auch "wachsartige" Festkörper-Eigenschaften festgestellt. Trotz entsprechender Bemühungen sind seinerzeit Einkristall-Strukturanalysen für die Grundkörper nicht gelungen. Es wurden jedoch mit $(\eta^3\text{-Cyclooctenyl})\text{-Co}\{\text{P(OMe)}_3\}_3$ (**30**)⁷⁴ und $(\eta^3\text{-Benzyl})\text{Co}\{\text{P(OMe)}_3\}_3$ (**31**)^{15d,75} auch Derivate mit sterisch aufwendigeren π -Allylgruppen hergestellt, für die sich die Kristallstrukturen bestimmen ließen.

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich die Muettertief-Komplexe und auch ihre 2-Methallyl-Derivate hergestellt und die Festkörper-Eigenschaften bestimmt. In Einzelnen wurden folgende Verbindungen untersucht:

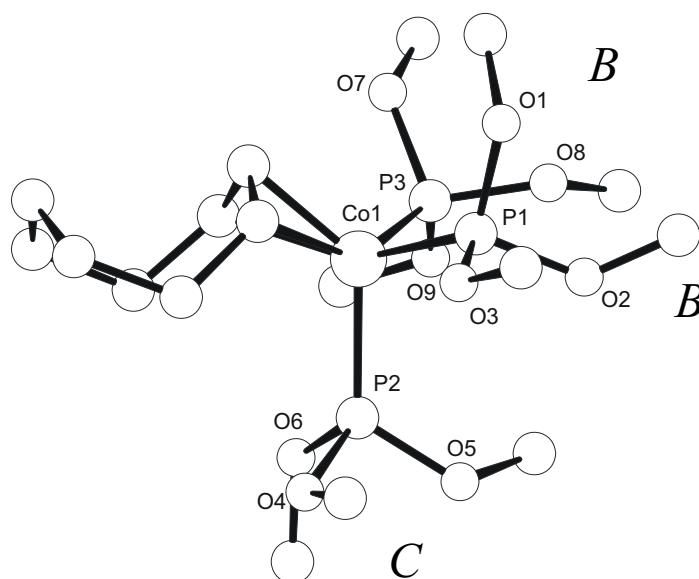


Alle Verbindungen konnten durch DSC, Pulver-Röntgendiffraktometrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie als plastische Kristalle charakterisiert werden; zudem gelangen für einzelne Vertreter Einkristall-Strukturanalysen. Das sehr umfangreiche Datenmaterial ist für die PMe₃-Derivate zu einem geschlossenen Bericht zusammengefasst worden, der in Abschnitt IV.4 dieses Kapitels aufgeführt ist.

Zunächst werden ergänzende Untersuchungen zu den bekannten Komplexen (η^3 -Cyclooctenyl)Co{P(OMe)₃}₃ (**30**) und (η^3 -Benzyl)Co{P(OMe)₃}₃ (**31**) geschildert; hier interessierte die Frage, ob die bei Raumtemperatur geordnet-kristallin vorliegenden Komplexe bei erhöhter Temperatur ebenfalls eine plastische Phase bilden (**IV.1** und **IV.2**). Des weiteren wurde (η^3 -C₃H₅)Rh(PEt₃)₃ (**32**) mit dem im Vergleich zu PMe₃ sterisch anspruchsvolleren PEt₃ als Ligand hergestellt und in seinen Festkörper-Eigenschaften charakterisiert (**IV.3**).

IV.1 (η^3 -Cyclooctenyl)Co{P(OMe)₃}₃ (**30**)

Der Cyclooctenyl-Komplex (η^3 -C₈H₁₃)Co{P(OMe)₃}₃ (**30**) bildet orangebraune Kristalle, deren monokline Kristallstruktur von Muettertief, Day und Mitarbeitern bestimmt wurde (siehe Abbildung).⁷⁴ Das Cobalt-Atom ist quadratisch-pyramidal koordiniert (angularer Parameter $\tau = 0.10$; Seite 27), wobei die Allyl-Gruppe des Octenyl-Liganden und zwei P(OMe)₃-Liganden die basalen und ein weiterer P(OMe)₃-Ligand die endo zur Allyl-Gruppe befindliche apicale Koordinationsstelle besetzen. Wie für π -Allyl-Liganden typisch,³ sind die anti-Substituenten der Allyl-Gruppe aus ihrer Ebene vom Metall abgewinkelt. Der Cyclooctenyl-Ligand hat Wannen-Konformation, bei der die benachbarten Methylen-Protonen auf "Lücke" stehen und die Pitzer-Spannung minimalisiert ist (entgegengesetzt zur Situation für Cyclohexan). In den beiden eng benachbarten basalen P(OMe)₃-Liganden stehen zwei OMe-



Gruppen trans und eine OMe-Gruppe gauche zur Co–P-Bindung, entsprechend einem relativ kleinen Tolmanschen Kegelöffnungswinkel von 117° (*B*-Konformation). Demgegenüber stehen im apicalen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Ligand eine OMe-Gruppe trans und zwei gauche zur Co–P-Bindung, und dieser Ligand nimmt den Kegelwinkel von 130° ein (*C*-Konformation).

Das DSC-Spektrum von **30** zeigt oberhalb von 180 K erst bei 367 K einen endothermen Effekt, der dem Schmelzen zugeschrieben wird, in Übereinstimmung mit einer Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop. Oberhalb von 375 K findet Zersetzung statt (diese Beobachtungen unterscheiden sich von der Literaturangabe⁷⁴ des Schmelzpunkts bei 414 K). Da im DSC-Spektrum unterhalb des Schmelzpunkts kein anderer endothermer Effekt gefunden wird, ist für **30** ein Phasenübergang von der geordnet-kristallinen Phase in eine plastisch-kristalline Phase auszuschließen. Das Ausbleiben einer plastischen Phase für **30** ist vermutlich auf die Sperrigkeit des Cyclooctenyl-Liganden zurückzuführen, die eine Mobilität im Feststoff erschweren dürfte.

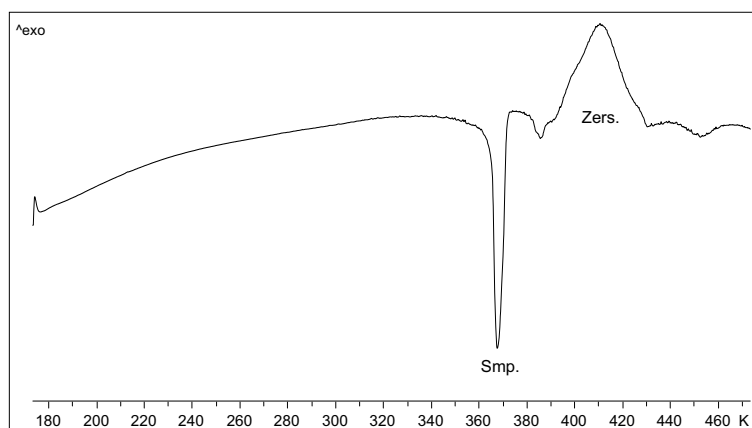
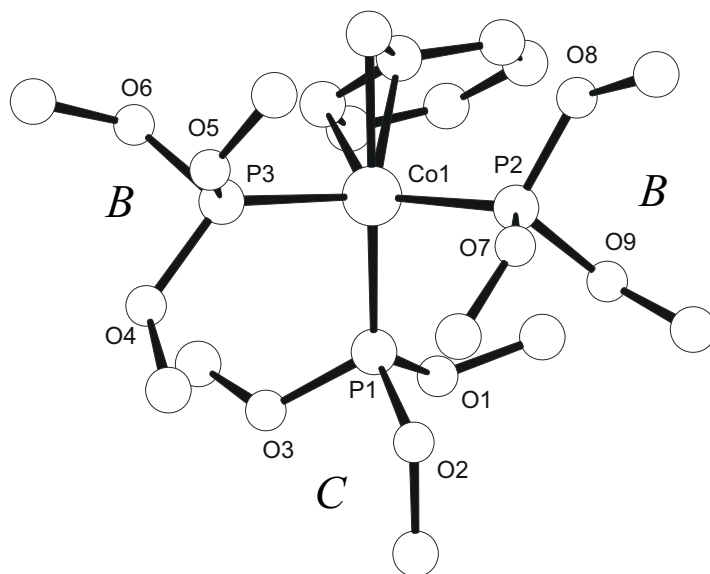


Abbildung 32. DSC-Scan von $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**30**) von 178 K bis 433 K

IV.2 $(\eta^3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**31**)

Die rotbraune Nadeln bildende Benzyl-Verbindung $(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**31**) ist gleichfalls bei Raumtemperatur monoklin, zeigt aber eine trigonal-bipyramidale Struktur ($\tau = 0.47$), bei der der Benzyl-Ligand mit der stärker basischen Methylengruppe eine axiale ($\text{Co-C} = 2.04 \text{ \AA}$) und mit einem ortho-Phenyl-C-Atom ($\text{Co-C} = 2.41 \text{ \AA}$) eine äquatoriale

Koordinationsstelle besetzt; die übrigen Koordinationsstellen werden von den drei P(OMe)_3 -Liganden eingenommen.^{75b} Hier zeigen die beiden äquatorialen P(OMe)_3 -Liganden die kleinere *B*-Konformation mit zwei trans- und einer gauche-OMe-Gruppe, während der axiale P(OMe)_3 -Ligand mehr Raum zur Verfügung hat und die größere *C*-Konformation mit einer trans- und zwei gauche-OMe-Gruppen einnehmen kann.



Im DSC-Scan von **31** zwischen 173 K und 473 K beobachtet man bei 317 K einen endothermen Effekt, dem sich oberhalb 365 K ein exothermes Ereignis anschließt (Abbildung 33). Unter dem Mikroskop ändert sich die Farbe bei 317 K von rotbraun zu braun-schwarz und bei 378 K wird die Substanz flüssig. Demgegenüber wird in der Literatur der Schmelzpunkt für **31** mit 410 K angegeben. Eine detailliertere Untersuchung des endothermen Effekts bei 317 K ergab, dass dieser irreversibel erfolgt. Misst man das DSC-Spektrum zyklisch zwischen 173 K und 343 K (Abbildung 34), so wird der Effekt in voller Stärke nur im ersten Heizlauf beobachtet und verliert sich in den folgenden Heizläufen; in den Kühlläufen wird kein Effekt gefunden. Sofern der Effekt bei 317 K den Übergang in eine plastische Phase darstellt, so ist hiermit offenbar bereits Zersetzung verbunden (siehe Farbänderung).

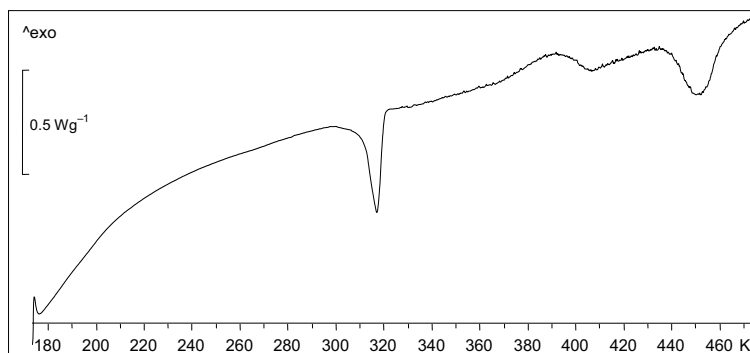


Abbildung 33. DSC-Scan von $(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**31**) von 173 K bis 473 K

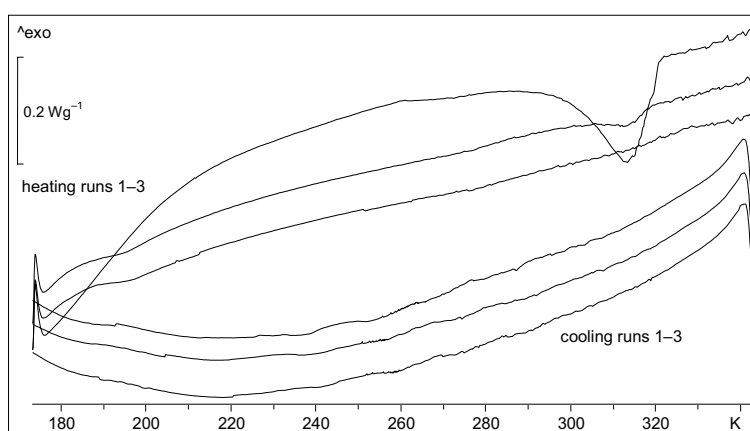
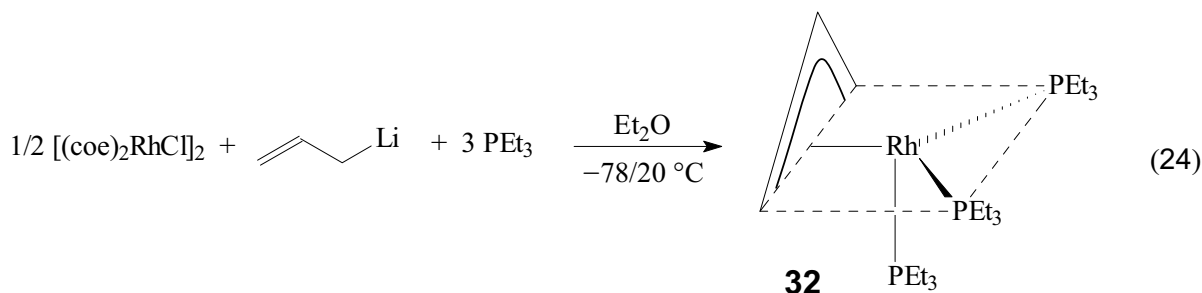


Abbildung 34. Zyklischer DSC-Scan von $(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**31**) zwischen 173 K und 343 K

IV.3 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PET}_3)_3$ (**32**)

Sowohl in den Kristallstrukturen von $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**30**) und $(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**31**) als auch in den Kristallstrukturen der $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)⁷⁷ liegen die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zumindest teilweise in der *C*-Konformation vor, die einem Tolmanschen Kegelöffnungswinkel von 130° entspricht. Dieser Winkel ist dem des PET_3 -Liganden mit 132° sehr ähnlich⁷⁸, so dass auch Komplexe $(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{PET}_3)_3$ als möglich erschienen. Es wurde deshalb versucht, neben dem $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ (Kegelöffnungswinkel von PMe_3 : 118°) eine analoge PET_3 -Verbindung $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PET}_3)_3$ herzustellen.

Werden zu der orangefarbenen Suspension von $[(\text{coe})_2\text{RhCl}]_2$ (coe = Cycloocten) in Et_2O ein Äquivalent $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$ und drei Äquivalente PEt_3 pro Ni gegeben, so wird die Farbe gelb. Nach Abtrennung des ausgefallenen LiCl kristallisieren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3$ (**32**) in 73% Ausbeute.



Der Komplex **32** ist in Ether wie auch Pentan bei Raumtemperatur sehr gut löslich. Im EI-Massenspektrum ($40\text{ }^\circ\text{C}$) von **32** tritt das Molekül-Ion nicht auf; als Basis-Ion wird $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2]^+$ ($m/e = 380$) und als zweitgrößtes Ion $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]^+$ (337 , 81%) gefunden. Der Komplex ist bei Raumtemperatur stabil, zeigt aber einen sehr niedrigen Schmelzpunkt bei 306 K . Schwarzfärbung der Schmelze beobachtet man erst ab ca. 490 K . Im DSC-Spektrum findet man zwischen 173 K und 373 K lediglich den endothermen Effekt des Schmelzens mit einer sehr hohen Schmelzenthalpie- und -entropie ($\Delta H_{306\text{ K}} = 60\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{306\text{ K}} = 196\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$); die Rekristallisierung erfolgt erst nach Unterkühlung der Schmelze um ca. 35 K (Abbildung 35). Im Gegensatz zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ bildet **32** somit keine plastische Phase.

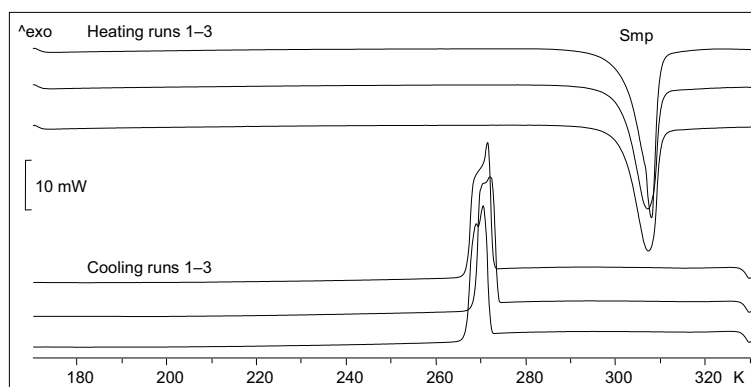


Abbildung 35. DSC-Scans von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3$ (**32**) im Temperaturbereich $173\text{--}330\text{ K}$. Gezeigt sind drei aufeinander folgende Zyklen.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **32** in THF- d_8 sind temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur liefert H_{meso} ($\delta(\text{H})$ 4.61) des Allyl-Liganden ein gut aufgespaltenes Multiplett mit $J(\text{H,H})_{\text{cis}} = 7.0$ Hz, $J(\text{H,H})_{\text{trans}} = 12.3$ Hz und $J(\text{Rh,H}) = 2.0$ Hz. Für H_{syn} ($\delta(\text{H})$ 2.86) und H_{anti} ($\delta(\text{H})$ 1.81) werden jeweils ein Dublett gefunden durch Kopplung mit H_{meso} . Es werden keine P,H-Kopplungen beobachtet. Das CH_2 -Signal des PEt_3 -Liganden ist ein sehr breites Signal durch Kopplungen mit CH_3 , Phosphor und Rhodium. Das CH_3 -Signal des PEt_3 -Liganden zeigt ein Doppeltriplett durch Kopplungen mit CH_2 und Phosphor. Im ^{13}C -NMR werden 4 Signale beobachtet. Für die Allyl-Gruppe findet man zwei Dubletts durch Kopplung mit Rhodium; eine $J(\text{P,C})$ -Kopplung liegt nicht vor. Die drei PEt_3 -Liganden geben für CH_2 ein breites Signal (nicht aufgelöste Kopplungen mit P und Rh) und für CH_3 ein scharfes Dublett ($J(\text{P,C}) = 5.7$ Hz). Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei breite Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 1 gefunden, die aber keine Aufspaltungen zeigen. Dieses deutet auf eine langsame Strukturdynamik des Komplexes in Lösung hin; das Fehlen der $J(\text{P,H})$ - und $J(\text{P,C})$ -Kopplungen des Allyl-Liganden lässt zudem auf eine mögliche Dissoziation schließen.

Bei -80°C sind im ^1H -NMR-Spektrum alle Signale breit. Die Allyl-Signale sind jetzt P,H-gekoppelt. Die Signale von H_{syn} ($\delta(\text{H})$ 1.62) und H_{anti} ($\delta(\text{H})$ 0.35 ppm) sind stark zu höherem Feld verschoben; die PEt_3 -Signale sind wenig strukturiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Allyl-Signale nicht mehr sichtbar und es werden nur 2 breite PEt_3 -Signale gefunden. Demgegenüber sind im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -80°C die beiden Signale jetzt sehr scharf aufgelöst und zeigen ein Doppeldublett bei $\delta(\text{P})$ 17.4 ($J(\text{P,P}) = 37.0$, $J(\text{Rh,P}) = 151$ Hz) und ein Doppeltriplett bei $\delta(\text{P}) -0.3$ ($J(\text{P,P}) = 37.0$, $J(\text{Rh,P}) = 153$ Hz). Demnach hat der Komplex bei -80°C eine starre *SPY-5*-Struktur.

Da **32** keine plastischen Eigenschaften zeigte, wurden keine weiteren $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-M}(\text{PEt}_3)_3$ -Komplexe hergestellt.

**IV.4 The Solid-State Phase Properties of the Muetterties Complexes
(η^3 -Allyl)ML₃ (L = PMe₃, P(OMe)₃) of Cobalt, Rhodium, and Iridium.
(η^3 -2-RC₃H₄)M(PMe₃)₃ (R = H, CH₃)**

Charlotte M. Creusen, Richard Goddard, Anna Ruffńska, Claudia Weidenthaler,
and Klaus-Richard Pörschke*

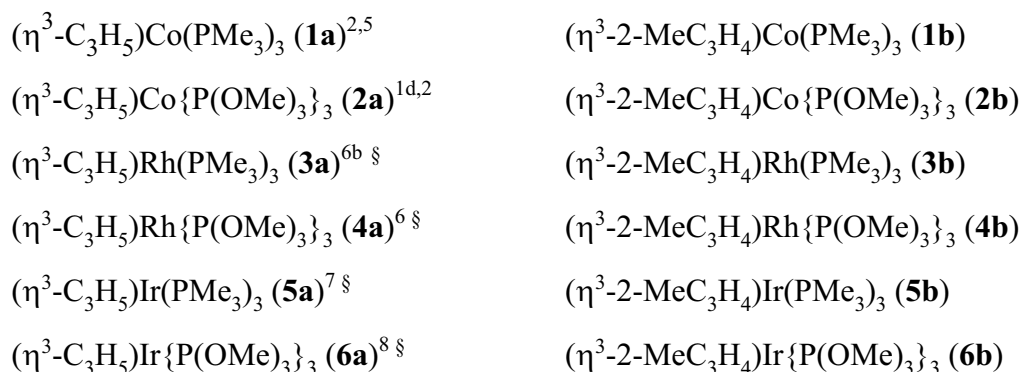
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Received , 2009

Twelve related neutral, formally five-coordinate, 18-e d⁸ metal complexes (π -2-RC₃H₄)ML₃ with M = Co, Rh, and Ir, R = H and CH₃, and L = PMe₃ and P(OMe)₃ (**1a,b**–**6a,b**) have been prepared and characterized in their solution and solid-state properties. For **1a,b**–**6a,b** the variable temperature solution NMR spectra are described and EI-MS data are given. While the solid-state properties of all complexes have been investigated by means of differential scanning calorimetry, single-crystal and powder X-ray diffractometry, and solid-state ¹³C and ³¹P NMR, the detailed description in this report is confined to the set of PMe₃ complexes (η^3 -2-RC₃H₄)M(PMe₃)₃ (R = H, CH₃) (**1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**). In the single-crystal, the parent **1a**, **3a**, and **5a** have isomorphous square-pyramidal structures. The ordered structures of **1a,b**, **3a,b**, and **5a,b** transform thermally reversibly into a dynamically orientationally disordered mesophase; thus the complexes represent plastic crystals. The phase transition temperatures are lowest with little variance for the metallyl complexes (**1b**, 217 K; **3b**, 228 K; **5b**, 220 K), and they are substantially higher for the parent allyl complexes (**1a**, 289 K; **3a**, 312 K; **5a**, 321 K), here increasing in the series Co<Rh<Ir. Thus, at ambient temperature only **3a** and **5a** are stable in the ordered crystalline phase, whereas all others are present in their plastic phase. The solid-state phase properties of the P(OMe)₃ complexes are reported in the subsequent paper.

Introduction

Starting in the early 1970ies Muetterties et al. have intensely studied the solution structural and catalytic properties of the neutral 18-e d⁸ pentacoordinate (π -allyl)M(I)L₃ (M = Co, Rh, Ir) complexes with L = PMe₃ and P(OMe)₃, assuming that the η^3 -allyl ligand occupies two coordination sites. Their interest originated from the Co complexes (η^3 -C₃H₅)Co{P(OMe)₃}₃ (**2a**) (besides (η^3 -1-MeC₃H₄)Co{P(OMe)₃}₃)¹ and (η^3 -C₃H₅)Co(PMe₃)₃ (**1a**),² for which high structural fluxionality in solution and also activity as catalysts for homogeneous arene hydrogenation³ have been established. While the structure of (η^3 -cyclooctenyl)Co{P(OMe)₃}₃ was shown to be square-pyramidal^{4a} and that of (η^3 -benzyl)Co{P(OMe)₃}₃ trigonal-bipyramidal,^{4b} no solid-state structural characterization of the parent Co-allyl complexes (η^3 -C₃H₅)CoL₃ was achieved.^{1d,2,4a}



§ An improved synthesis is described in this paper.

In the course of these studies (η^3 -C₃H₅)Rh(PMe₃)₃ (**3a**)^{6b} and (η^3 -C₃H₅)Rh{P(OMe)₃}₃ (**4a**)⁶ have also been synthesized and were described as “waxy crystals”.^{6b} There is some controversy concerning fluxionality of the complexes in solution, since **4a** is characterized as having a static structure at –40 °C and being fluxional at ambient temperature,^{6a} while (η^3 -C₃H₅)RhL₃ complexes are generally described as being fluxional on the NMR time scale between –80 and 20 °C.^{6b} Although catalytic activity of the Rh complexes appears lower than that of the Co complexes, **4a** is reported to form an effective hydrosilylation catalyst for terminal olefins, aldehyds, and ketones.^{6a} The complexes react readily

with hydrogen by cleavage of the Rh–allyl bond to yield polynuclear hydrides, which in turn represent catalyst precursors for olefin and acetylene hydrogenation reactions.⁶

The iridium complex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**5a**) has been mentioned in the literature without giving any details.⁷ $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**6a**) has been prepared by Muettertietes et al. by displacement of the cod ligand in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}(\text{cod})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$ with an excess $\text{P}(\text{OMe})_3$. A *SPY-5* structure was concluded for **6a** on the basis of the low temperature ^{31}P NMR spectra, while the structure was found fluxional in solution above -70°C . The complex (being converted into various iridium hydrides $\text{H}_n\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_m$) serves as a catalyst precursor for alkene hydrogenation, but not for arene hydrogenation. No detailed investigation into the solid-state properties of **1a–6a** has been performed so far. Also, the 2-methallyl derivatives **1b–6b** are unknown to date.

In a recent study we have investigated the solution and solid-state properties of the likewise 18-e d^8 and pentacoordinate, but ionic complexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{II})\text{L}_3]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ (**7**), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**8**)) with the anions $\text{Y} = \text{OTf}$ (**a**), PF_6 (**b**), Br (**c**), and I (**d**).⁹ While most of these complexes undergo crystalline–crystalline phase transitions, which is not unusual, we discovered that **8a,b** form a dynamically disordered mesophase and thus represent plastic crystals.¹⁰ Follow-up studies that are in progress will show that (a) in $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_3]\text{Y}$ complexes the formation of a mesophase depends on both cations and anions, that is, noncoordinating anions such as $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$, and in particular NTf_2^- will support the formation of a mesophase, and that (b) the 2-methallyl derivatives $[(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiL}_3]\text{Y}$ likewise form a mesophase.¹¹ For the ionic $\text{Ni}(\text{II})$ complexes electrostatic forces provide a major contribution to cohesion of the lattice.

In the neutral Muettertietes complexes $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co–Ir}$; **1a–6a**), while isoelectronic to our $\text{Ni}(\text{II})$ complexes, cohesion of the lattice is merely based on van-der-Waals forces and dipol–dipol interactions. The complexes also lack the entropic disorder contribution otherwise possibly associated with the anion. Since some of their properties such as having remarkable fluxionality in solution and being “waxy” as a solid nevertheless appeared similar to those of our $\text{Ni}(\text{II})$ complexes, we conjectured that **1a–6a** also might form a dynamically orientationally disordered mesophase.

We have therefore prepared the known **1a–6a** and the new 2-methallyl analogues **1b–6b** and have studied their solution and solid-state properties, inter alia by differential scanning calorimetry (DSC),¹² single-crystal (XRD) and powder X-ray diffractometry (PXD), and solid-state NMR (SSNMR). We report here on the synthesis and solution properties of all complexes and the solid-state phase properties of $(\eta^3\text{-allyl})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ (**1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**), while in view of the distinctly different properties and the extensive available data the solid-state properties of $(\eta^3\text{-allyl})\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**2a,b**, **4a,b**, and **6a,b**) will be described separately.¹³ We will show that all complexes represent plastic crystals.

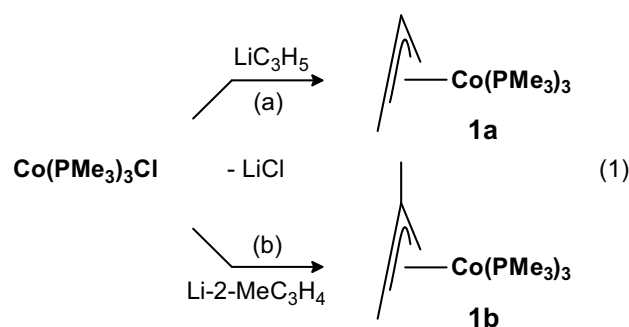
Results

IV.4.1 Synthesis and General Characterization of $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ and $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Co–Ir}$) (1a,b–6a,b**).** The synthesis of all complexes was performed in solution between -30 and $20\text{ }^\circ\text{C}$, and in most cases the products were crystallized from pentane solutions at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. After removal of the solvent the solids were dried under vacuum between -50 and $-30\text{ }^\circ\text{C}$ and were stored at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ to await further investigation. The purity of all products has been checked, inter alia, by elemental analysis and solution ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR at -80 and $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Tables 1 and 2); the products are at least 99% pure. To accomplish this, we reverted to the literature protocols only for **1a** and **2a**, while for **3a–6a** improved procedures and for the previously unknown **1b–6b** new preparations have been developed. In the following, the synthesis and general properties of **1a,b–6a,b** are described and, where appropriate, contrasted with the literature data.

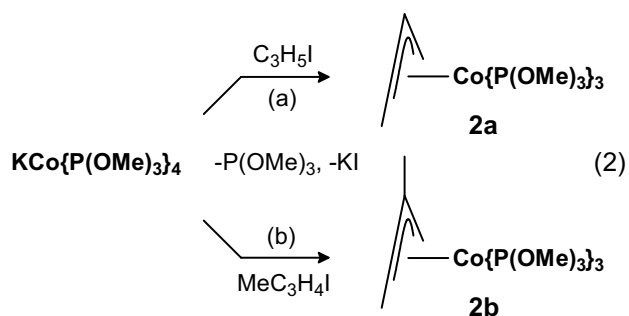
$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (1a,b**) and $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**2a,b**).** The phosphine complex **1a**, synthesized by the literature route (eq 1a),² was sublimed under high vacuum at $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$, so that the orange-red crystalline product deposited on a cooled glass surface ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) in 75% yield. For most measurements the microcrystalline sublimate has been used. The complex is very soluble in cold pentane and can be crystallized from a concentrated solution only with substantial losses in the form of small rods; the single-crystal for the X-ray structure determination has been obtained this way. The complex is extremely air-sensitive

and immediately sparks in air. Melting is observed at 117 °C in agreement with the DSC data (see below) and goes along with a color enhancement to dark red.^{14a} Decomposition occurs at 165 °C, where the color turns black.

Synthesis and isolation of the new methallyl derivative **1b** (eq 1b) was similar to that of **1a**. Thus, sublimation under high vacuum (40 °C) gave a brownish red solid, which was deposited on a glass surface at −40 °C in 73% yield. We will show below that under the given conditions the sublimate is present in the plastically crystalline (p.c.) phase **1b-I**, but while being stored at −78 °C crystallizes as **1b-II**.¹⁵ Attempts to crystallize **1b** from a pentane solution at −78 °C resulted merely in separation of a solidified oil. As for the parent **1a**, **1b** ignites in air.



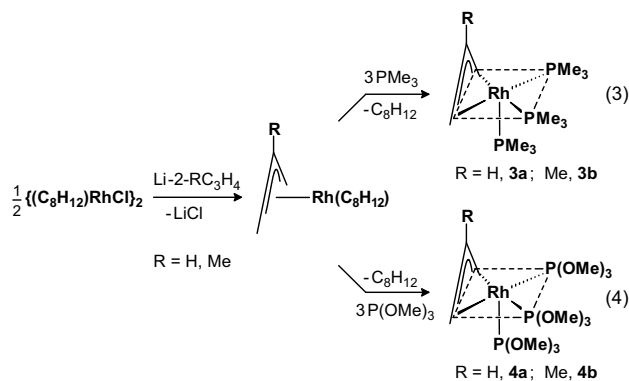
The phosphite complex **2a** represents the first and most widely employed Muetterties complex and was described as stable orange crystals, having a melting point at “154.0 °C dec”.^{1d} We synthesized **2a** following the original protocol (eq 2a) and crystallized it from pentane solution at −78 °C. In our hands, complex **2a** shows a reversible thermochromy between yellow (−78 °C) and ocher (20 °C) and darkens further upon heating to give a red liquid above 168 °C; decomposition (blackening) occurs at 195 °C. These high temperature thermal properties are reflected in DSC by a broad endothermic absorption which begins at 160 °C (433 K) and lasts up to 200 °C (473 K), when the scan was terminated. Complex **2a** does not melt sharply; possibly, the melting occurs concomitant with an incipient dissociation of P(OMe)₃.



As stated by Muetterties et al. **2a** is fluxional in solution. However, the authors observed a temperature-dependent ^{31}P NMR spectrum (36 MHz; no solvent given) “in which there is a transition from an A_3 to an AB_2 pattern ... below $-120\text{ }^\circ\text{C}$ ”, while in the Experimental Section they noted a “multiplet” with “ $J = 60\text{ Hz}$ ” at $-80\text{ }^\circ\text{C}$.^{1d} These findings are contrasted with our own description of the variable temperature (VT) ^{31}P NMR spectra given below.

We have also synthesized the new methallyl derivative **2b** following eq 2b. The complex crystallizes from pentane at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ forming small yellow crystals, which reversibly become dark orange at ambient temperature. When heated, the solid darkens further above $160\text{ }^\circ\text{C}$ and gradually fuses in the range of $167\text{--}187\text{ }^\circ\text{C}$, while DSC reveals a broad endothermic effect above $160\text{ }^\circ\text{C}$ (433 K), similar to the properties of **2a**. Similar to the ready sublimation of **1a,b**, both phosphite complexes **2a,b** sublime undissociated under vacuum at $60\text{ }^\circ\text{C}$.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ (**3a,b**) and $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**4a,b**). There is little known in the literature about the allyl–Rh– PMe_3 complex **3a**, besides its synthesis, characterization as waxy yellow crystals, and a partially unresolved ^1H NMR spectrum (in C_6D_6).^{6b} We prepared the parent **3a** and the new methallyl derivative **3b** in one-pot reactions by a modification of the literature route in 70–87% yield (eq 3). **3b** forms yellow crystals from pentane at $-78\text{ }^\circ\text{C}$, which are compact only below $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (223 K), but become soft and sticky at higher temperatures. Complexes **3a,b** are highly volatile and sublime at ambient temperature.

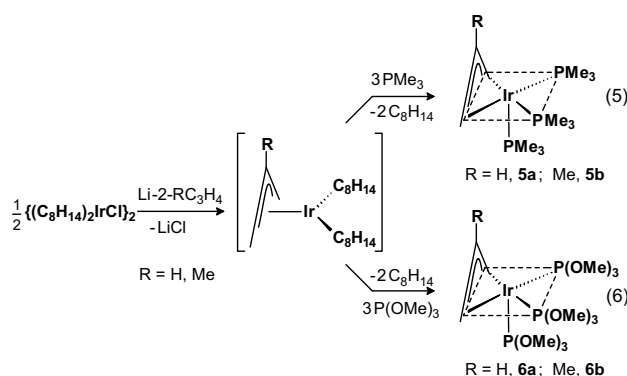


The $\text{Rh-P}(\text{OMe})_3$ complexes **4a,b** have been synthesized according to eq 4;⁶ they precipitate from pentane at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ as yellow crystals. As a solid the parent **4a** is *very* sticky

and difficult to handle even in the $-30/0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperature range, while **4b** becomes waxy and sticky at ambient temperature. Both complexes **4a,b**, despite their relatively high mass, are highly volatile in the vacuum, and it is interesting to note that the methallyl derivative **4b** sublimates at an even lower temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) than the parent allyl **4a** ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}$)Ir(PMe₃)₃ (5a,b**) and ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}$)Ir{P(OMe)₃}₃ (**6a,b**).** It was noted that complex **5a** was obtained from Ir(PMe₃)₄Cl and (C₃H₅)MgBr, but no further details on neither synthesis, nor properties of **5a** were given.⁷ Muetterties et al. reacted ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ir(cod){P(OMe)₃} with an excess of P(OMe)₃ under forcing conditions (refluxing toluene, 5 h) to yield **6a**.⁸ In preliminary experiments we have prepared the related Ir–cod complexes ($\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4$)Ir(cod)(PMe₃) (R = H, Me) by treating {(cod)Ir(μ -Cl)}₂ with Li-2-RC₃H₄ and 1 equiv of PMe₃ in pure form (see Supporting Information). These react with an excess of PMe₃ under Muetterties' conditions by displacement of the cod ligand to give **5a,b**. However, the corresponding reaction of {(cod)Ir(μ -Cl)}₂ with Li-2-MeC₃H₄ and P(OMe)₃ gave only impure ($\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4$)Ir(cod){P(OMe)₃}, which was mixed with about 10–20% of (C₈H₁₂C₃H₄CH₃)Ir{P(OMe)₃}₃, resulting from nucleophilic attack of the methallyl anion at the cod ligand. When this mixture was heated with an excess of P(OMe)₃, the byproduct underwent β -H-elimination, so in the end product **6b** was mixed with HIr{P(OMe)₃}₄.

We therefore looked for an easier access to **5a,b** and **6a,b** and found it in the one-pot reaction of Shaw's {(C₈H₁₄)₂Ir(μ -Cl)}₂ (C₈H₁₄ = cis-cyclooctene) with stoichiometric amounts of Li-2-RC₃H₄ and PMe₃ or P(OMe)₃ in diethyl ether at ambient temperature (eqs 5 and 6). The complexes precipitate from pentane solutions at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, forming colorless or pale yellow crystals. Complexes **5a,b** and **6a,b** are stable at ambient temperature. Complex **5a** sublimates readily above $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum is thus the most volatile among the Ir complexes.



EI-Mass Spectra of 1a,b–6a,b. The high volatility of complexes **1a,b–6a,b** suggested a characterization by EI mass spectroscopy. For the Co complexes (**1a,b**, **2a,b**) and the mostly lesser volatile Ir complexes (**5a,b**, **6a,b**) the molecular ions are observed in marked intensities (10–50%), whereas for the most volatile Rh complexes (**3a,b**, **4a,b**), oddly enough, the molecular ions are only of low intensity (**3a** and **4a**; <1%) or even hardly detectable (**3b** and **4b**). The molecular ions of **1a,b** fragment by successive elimination of a PMe_3 ligand (**1a**: $m/e = 252$, 47%; **1b**: 266, 68%) and the allyl group to afford the base ion $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (211); for all other complexes the allyl group remains at the metal and $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{ML}_2]^+$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$) is base ion. In the case of $[(\text{allyl})\text{IrL}_2]^+$ a subsequent alkene elimination takes place, so that **5a,b** (after propene or isobutene elimination) generates $[\text{Ir}(\text{P}_2\text{Me}_5\text{CH}_2)]^+$ and **6a,b** (after elimination of the corresponding allyl methyl ether) $[\text{Ir}(\text{P}_2(\text{OMe})_5)]^+$ as further prominent ions.

Solution NMR spectra of 1a,b–6a,b. The VT ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra of **1a,b–6a,b** in $\text{THF-}d_8$ solution have been recorded in the 193–298 K temperature range (Tables 1 and 2; Figures S1–S3 of the Supporting Information). At 193 K the solution structures of all Ir complexes are rigid, whereas the structures of all Co complexes and some Rh complexes are dynamic. At ambient temperature the dynamics of the Ir complex **5b** are still slow, all other complexes having highly dynamic structures. For all M-PMe_3 complexes (**1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**; Table 1) the allyl ^1H and ^{13}C resonances are at higher field than for the $\text{M-P}(\text{OMe})_3$ derivatives (**2a,b**, **4a,b**, and **6a,b**; Table 2), to the extent that for **1a,b** and **5a,b** the shift of the allyl anti protons is in the range of $\delta \approx 0$. In the following the temperature dependent spectra of the twelve complexes are described in more detail.

In the ambient temperature solution ^{31}P NMR spectra (121.5 MHz), all Co complexes **1a,b** and **2a,b** (Figure S1) give rise to a single broad signal ($w_{1/2} = 300\text{--}400$ Hz). The occurrence of only one signal is due to a fluxional nature of the anticipated *SPY-5* ground state structures (see below). The broadness of the line is attributed to dipolar coupling of ^{31}P with the ^{59}Co quadrupole nucleus ($I = 7/2$) at an intermediate length of the ^{59}Co relaxation time T_1 ; that is, ^{59}Co relaxation, while slow, is still too fast (T_1 is not long enough) as to allow full coupling and splitting of the ^{31}P resonance into a multiplet, but it is not fast enough (T_1 is

not short enough) as to completely average the spin states and offset the coupling. With a decreasing temperature the solution becomes more viscous and ^{59}Co relaxation increases,¹⁶ so the signal sharpens to a singlet.^{17, 18c,d} For the parent PMe_3 -ligated **1a**, the half-line width assumes a minimum at about 223 K ($w_{1/2} = 142$ Hz) before the line broadens again at 193 K ($w_{1/2} = 205$ Hz) because of a diminished rate of the dynamic process. In the ambient temperature ^1H NMR spectrum the allyl syn and anti protons^{14b} of **1a** give rise to two apparent “quintets” (overlapping doublets of quartets due to coupling with the three time-averaged ^{31}P nuclei), thus evidencing that the complex is undissociated; at 193 K the ^1H NMR signals are broad. The ^{13}C NMR spectrum^{5a} is almost independent of the temperature.

In contrast to the VT spectra of **1a**, the broad ^{31}P “singlet” of **1b** at 298 K splits upon cooling to 193 K into two signals in 2:1 intensity ratio with largely unresolved $J(\text{P},\text{P})$ couplings. The signals are in agreement with a *SPY-5* structure in which the two equivalent basal PMe_3 ligands and the apical PMe_3 ligand are still slowly interchanging. All allyl ^1H resonances (including Me) of **1b** are split as quartets at 298 K. While these signals are poorly resolved at low temperature, the ^{13}C NMR spectrum of **1b** displays separate signals for the basal and apical PMe_3 ligands at 193 K.

For the $\text{P}(\text{OMe})_3$ -ligated **2a,b** the broad ^{31}P “singlets” observed at 298 K sharpen steadily when the temperature is lowered to 193 K ($w_{1/2} = 40\text{--}50$ Hz), without indication of an obvious slowdown of the dynamics. In contrast, the ^1H NMR allyl signals are well resolved at ambient temperature with distinct quartet splittings¹ due to the coupling with three firmly coordinated, equivalent phosphorus atoms, but the resolution of these signals is lost at 193 K. The ^{13}C NMR spectra of **2a,b** appear temperature-independent in the 193–298 K range.

The solution ^{31}P NMR signal of the Rh complexes **3a,b** and **4b** at ambient temperature is again a broad singlet ($w_{1/2} \geq 111$ Hz; Figure S2). The occurrence of a single resonance evidences fluxionality of the *SPY-5* ground state structures, and the absence of ^{103}Rh coupling an incipient PMe_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ dissociation.¹⁹ In the corresponding ^1H and ^{13}C NMR spectra of **3a** and **4b** practically no ^{31}P and ^{103}Rh couplings are seen, while for **3b** all methallyl nuclei display ^{103}Rh couplings but no ^{31}P couplings, consistent with a firmly coordinated methallyl ligand and partially dissociating PMe_3 ligands. As compared to the

broad ^{31}P singlets of **3a,b** and **4b**, the ambient temperature ^{31}P NMR signal of **4a** is sharper and split into a doublet due to ^{103}Rh coupling ($J(\text{Rh,P}) = 234 \text{ Hz}$), so $\text{P}(\text{OMe})_3$ dissociation must be relatively slow here; nevertheless the allyl ^1H and ^{13}C NMR resonances are again devoid of ^{31}P and ^{103}Rh couplings.

When for **3a** the temperature is lowered to 253 K, the ^{31}P NMR signal splits into a doublet due to ^{103}Rh coupling, so PMe_3 dissociation has ceased while the structure is still fluxional. Further lowering of the temperature to 193 K causes decoalescence into two broad doublets at $\delta(\text{P}) -10.0$ and -27.0 in 2:1 intensity ratio (the arithmetic mean of chemical shifts is -15.7 and thus 2 ppm at lower field from the coalesced signal), the ^{103}Rh coupling being resolved while the smaller P,P couplings remaining buried in the half-line width. The corresponding ^1H and ^{13}C NMR spectra reveal only one PMe_3 signal. The allyl ^1H signals represent unresolved multiplets due to couplings with ^1H , ^{103}Rh , and three ^{31}P nuclei, and the allyl ^{13}C signals are a doublet for the meso C atom ($J(\text{Rh,C}) = 6.2 \text{ Hz}$) and a poorly resolved doublet of quartets for the terminal C atoms ($J(\text{Rh,C}) \approx J(\text{P,C}) \approx 9 \text{ Hz}$). The low temperature spectra of **3a** are in agreement with a *SPY-5* structure undergoing slow dynamics, similar to the dynamic situation of the Co-methallyl complex **1b**.

When **3b** is cooled, the original ^{31}P singlet decoalesces and at 193 K the ^{31}P NMR spectrum displays for the two basal PMe_3 ligands a doublet of doublets at $\delta(\text{P}) -10.0$ and for the apical ligand a higher field doublet of triplets at $\delta(\text{P}) -29.3$ (arithmetic mean of chemical shifts, -16.4), both signals revealing well-resolved couplings $J(\text{Rh,P}) = 151 \text{ Hz}$ and $J(\text{P,P}) = 47 \text{ Hz}$. In the corresponding ^1H NMR spectrum, the PMe_3 ligands give also rise to two signals in 2:1 intensity ratio. The ^1H doublets of the allyl syn and anti protons and the Me substituent arise from $J(\text{Rh,H})$ couplings; additional broadening of the signals is ascribed to couplings with the three phosphorus atoms. Similarly, separate ^{13}C signals appear for the basal and apical PMe_3 ligands, and the allyl ^{13}C signals have all multiplet structures due to the various couplings. Hence, the solution NMR spectra of **3b** at 193 K are in agreement with a rigid *SPY-5* structure of C_S symmetry, the structure evidently being the least fluxional of all reported Rh complexes.

The ^{31}P NMR spectra of the Rh-P(OMe)_3 complexes **4a,b** at 193 K furnish just doublets due to ^{103}Rh coupling. In the corresponding ^1H and ^{13}C spectra there is only one P(OMe)_3 signal, and while the allyl syn protons are still devoid of ^{31}P and ^{103}Rh couplings, the anti protons show a narrow quartet arising from ^{31}P couplings with the equivalent P(OMe)_3 ligands. So the anticipated *SPY-5* ground state structures of **4a,b** seem to be fluxional down to 193 K, with distinctly lower barriers of the P(OMe)_3 ligand equilibration than for the PMe_3 ligands in **3a,b**.

The ambient temperature solution ^{31}P NMR signal of the Ir-PMe_3 complex **5a** is also a broad singlet ($w_{1/2} = 201$ Hz; Figure S3), and ^1H NMR shows a single sharp PMe_3 signal. By contrast, for **5b** two broad ^{31}P resonances in a 2:1 intensity ratio are found, which when raising the temperature to 367 K (toluene- d_8 ; see Figure 25) coalesce also into a singlet ($w_{1/2} = 129$ Hz). The ^{31}P resonances of the Ir-P(OMe)_3 complexes **6a,b** in turn represent sharp singlets ($w_{1/2} = 10\text{--}11$ Hz) already at ambient temperature, so the dynamic process resulting in the equivalence of the three phosphorus ligands occurs here most easily. In the ^1H spectra of **5a** and **6a** the couplings of the allyl syn and anti H to the meso H are exceedingly small ($J(\text{H,H})_{\text{syn}} = 4.2\text{--}4.5$ Hz and $J(\text{H,H})_{\text{anti}} = 4.7\text{--}6.4$ Hz at 298 K), as small couplings for $\text{Ir-}\pi\text{-allyl}$ complexes have been observed before.⁷⁹ For **5a** the allyl syn and anti H give rise to “doublets of quartets” due to additional P,H spin–spin couplings; for the methallyl complex **5b** the corresponding signals represent higher-order multiplets because of the lower exchange rate. While for **6a** P,H coupling of the allyl syn H is about zero (doublet observed) and for **6b** is small (quartet; 1.4 Hz), the signal of the allyl anti H in **6a** is an apparent quintet ($J(\text{H,H})_{\text{anti}} \approx J(\text{P,H}) \approx 6.4$ Hz) and that of the methallyl anti H in **6b** is a quartet. The methallyl methyl ^1H and ^{13}C signals of **5b** and **6b** are also quartets. Likewise, the allyl CH_2 carbon atoms in **5a** and **6a,b** furnish quartets due to P,C coupling, whereas the signal of **5b** is a higher-order “doublet”. The existence of the phosphorus couplings and their patterns indicate for the Ir complexes—in contrast to the situation for the Rh homologues—the continued coordination of all phosphorus ligands, and for **5a** and **6a,b** also the equivalence of the three PMe_3 or P(OMe)_3 ligands at ambient temperature on the NMR time scale, while the dynamics of **5b** are slower.

At 193 K the ^{31}P NMR spectra of **5a,b** and **6a,b** evidence rigid C_S symmetrical *SPY*-5 structures for all Ir-allyl complexes. Thus, for the two equivalent basal and the apical phosphorus ligands of the PMe_3 complexes **5a,b** A_2B multiplets with the coupling $J(\text{P,P}) = 53$ Hz are observed, while the reversed order AB_2 with a larger coupling $J(\text{P,P}) = 91\text{--}97$ Hz is found for the $\text{P}(\text{OMe})_3$ derivatives **6a,b**. There are also two PMe_3 or $\text{P}(\text{OMe})_3$ signals in the ^1H and ^{13}C NMR spectra. The allyl anti protons now show a strong $J(\text{P,H})$ coupling (24–30 Hz) to one phosphorus ligand and a weaker coupling (4–8 Hz) to a further phosphorus atom. For the allyl Me substituent in **5b** and **6b** we note also a relatively strong coupling $J(\text{P,H}) = 10\text{--}12$ Hz, presumably to the opposing apical phosphorus atom.

It follows from the VT NMR investigation of **1a,b–6a,b** (Figures S1–S3) that the Co and Ir complexes and also the allyl–Rh– $\text{P}(\text{OMe})_3$ complex **4a** are essentially undissociated in solution at ambient temperature, hence evidencing strong ligand binding, while the Rh complexes **3a,b** and **4b** are subject to partial phosphorus ligand dissociation. In addition, qualitative line-shape inspection of the ^{31}P spectra reveals that the barrier of the solution structural dynamics increases in the series $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$, and for a given transition metal it is higher for the PMe_3 than for the $\text{P}(\text{OMe})_3$ complexes and also higher for the methallyl than for the parent allyl ligand. Thus, the barrier is highest for the methallyl–Ir– PMe_3 complex **5b**, followed by the parent allyl **5a**, but it is also relatively high for the Ir– $\text{P}(\text{OMe})_3$ complexes **6a,b** and the methallyl–Rh– PMe_3 complex **3b**, whereas it appears lowest for the Co– $\text{P}(\text{OMe})_3$ complexes **2a,b**. As far as the limiting low temperature spectra have been observed (for all Ir complexes **5a,b** and **6a,b**, the Rh complex **3b** and to some extent also **3a**, and the Co complex **1b**), these are consistent with the presence of C_S symmetrical *SPY*-5 ground state structures. The greater rigidity of the *SPY*-5 structures for the methallyl derivatives (**1b–6b**) as compared to the parent allyl complexes (**1a–6a**) and for the PMe_3 versus the $\text{P}(\text{OMe})_3$ complexes is explained with a larger activation energy of the complexes to assume a *TBP*-5 transition state geometry in a formal turnstile rotation process.

Table 1. Solution ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR Data of the $(\eta^3\text{-allyl})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ Complexes **1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**.^a

		Allyl				PMe_3		
T (K)		$\delta(\text{H})$		$\delta(\text{C})$		$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{P})$
		H _{meso}	H _{syn}	Me	C2	C1/3	Me	
1a	298	4.11	1.04	0.05	64.4	35.4	1.16	22.8
	193	4.06	0.95	-0.09	63.1	35.4	1.14	22.4
1b	298	1.12		0.02	79.4	38.2	1.17	22.6
	193	1.05		-0.11	78.2	38.2	1.15	22.6, 21.0
3a	298	4.33	1.57	0.73	66.0	34.9	1.22	24.0
	193	4.26	1.40	0.55	63.9	34.1	1.21	23.7
3b	298	1.67		0.82	n.d.	38.0	1.22	23.6
	193	1.49		0.63	81.5	36.6	1.24, 1.11	24.0, 22.3
5a	298	3.59 m	1.26 dq	0.07 dq	45.9 s	19.9 q	1.40 d	24.9 m
			$J(\text{H,H}) = 4.2$	$J(\text{H,H}) = 4.7$		$J(\text{P,C}) = 8.1$		
			$J(\text{P,H}) = 2.5$	$J(\text{P,H}) = 6.6$				
	193	3.50 m	1.15 m	-0.07 dt	44.7 dt	19.3 m	1.41, 1.33	24.5, 24.0
			$J(\text{H,H}) = 3.8$	$J(\text{H,H}) = 4.0$	$J(\text{P,C}) = 12.8, 5.4$			$J(\text{P,P}) = 53.0$
5b	298	1.34 m		$J(\text{P,H}) = 9.9, 1.1$				
				$J(\text{P,H}) = 24.6, 5.1$				
				0.26 m	62.7 br	22.9 m	1.41 br	br
				$J(\text{P,H}) = 3.4$				$J(\text{P,C}) = 3.8$
				2.24 d	61.2 dt	22.4 m	1.43, 1.28	24.3, 23.6
				$J(\text{P,H}) = 26.8, 4.3$	$J(\text{P,C}) = 15.9, 5.5$			$J(\text{P,P}) = 53.0$
				0.14 dd				
	193	1.22 dd						

^a Solvent THF- d_8 . Couplings are given in hertz. br = broad, d = doublet, dd = doublet of doublets, dq = doublet of quartets, dt = doublet of triplets, m = multiplet, q = quartet, s = singlet; n.d. = not detected (obscured by solvent).

Table 2. Solution ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR Data of the $(\eta^3\text{-allyl})\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ Complexes **2a,b**, **4a,b**, and **6a,b**.^a

Allyl											
T(K)		$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$			$\text{P}(\text{OMe})_3$			
		H _{meso}	H _{syn}	H _{anti}	Me	C2	C1/3	Me	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{P})$
2a	298	4.50	1.95	0.95		70.5	38.8		3.48	50.7	173.9
	193	4.54	1.89	0.86		69.3	38.8		3.44	50.7	174.8
2b	298		2.00	1.09	1.95	86.7	42.5	24.4	3.49	50.9	171.0
	193		1.97	1.00	1.90	85.6	42.9	24.2	3.47	51.0	171.7
4a	298	4.77	2.27	1.48		73.3	37.3		3.44	50.3	163.3
	193	4.86	2.20	1.38		72.5	30.1		3.40	50.2	
4b	298		2.43	1.68	2.05	n.d.	41.4	n.d.	3.46	50.4	160.8
	193		2.37	1.57	2.07	91.4	41.4	25.5	3.43	50.4	162.9
6a	298	4.22 m	1.94 d	0.88 quint		54.9 s	20.8 q		3.42 m	50.9 s	120.0 s
			$J(\text{H,H}) = 4.5$	$J(\text{H,H}) = 6.4$			$J(\text{P,C}) = 10.4$				
				$J(\text{P,H}) = 6.4$							
193	4.30 m	1.86 d	0.78 dt			54.5	20.9 m		3.42,	50.9,	123.8,
		$J(\text{H,H}) = 3.6$	$J(\text{H,H}) = 7.0$			m			3.36	50.7	120.3
				$J(\text{P,H}) = 26.9, 7.0$							AB_2
6b	298		2.07 q	1.19 q	2.40 q	73.0 s	25.2 q	23.7 q			$J(\text{P,P}) = 91.3$
			$J(\text{P,H}) = 1.4$	$J(\text{P,H}) = 7.4$	$J(\text{P,H}) = 4.0$		$J(\text{P,C}) = 9.9$	$J(\text{P,C}) = 4.0$			
193		2.04 s	1.10 dd	2.40 d	2.40 d	72.7	n.d.	24.0 br	3.42,	51.2,	123.3,
				$J(\text{P,H}) = 29.5, 7.4$	$J(\text{P,H}) = 12.3$	br			3.38	50.9	119.4
											AB_2
											$J(\text{P,P}) = 97.2$

^a Solvent THF- d_8 . Couplings are given in hertz. br = broad, d = doublet, dd = doublet of doublets,

dt = doublet of triplets, m = multiplet, q = quartet, quint = quintet, s = singlet; n.d. = not detected

(obscured by solvent).

IV.4.2. Solid-State Phase Properties of $(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Co-Ir}$; **1a,b, **3a,b**, and **5a,b**).** While **1b** has been isolated only as a sublimate, all other complexes crystallize from pentane solutions at -78°C in a close-packed (c.p.) highly ordered crystalline phase, termed pristine **II**.¹⁵ These phases transform at a higher temperature into a dynamically orientationally disordered mesophase, thus p.c. **I**. Moreover, it has turned out that the structures of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ (**1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**) and $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**2a,b**, **4a,b**, and **6a,b**) are dynamic in the solid-state and that these dynamics determine the mode of the phase transitions. Since the solid-state phase properties of the two groups of compounds are distinctly different and deserve each close attention, we report them separately.¹³ We describe here the phase properties of **1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**, starting with the molecular structures of **1a**, **3a**, and **5a** in the ordered crystal.

Single-Crystal Molecular Structures of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}$ (1a**), **Rh** (**3a**), and **Ir** (**5a**)).** As will be shown below, the Co complex **1a-II** transforms into p.c. **1a-I** at 289 K, so that this phase is present at ambient temperature, while the Rh and Ir homologues **3a-II** and **5a-II**, which transform into the plastic phases only at 312 K and 321 K, respectively, persist at ambient temperature in their ordered crystal phase. In practice, after isolation all three complexes had to be kept cold any time and for all handlings to allow for a proper diffraction of the single-crystals.²¹ Eventually, the structures were determined by X-ray crystallography at 100 K (Tables 3 and 4). For **5a-II** we have also been able to determine the single-crystal structure at 293 K and found no other effect than the usual enlargement of the unit cell dimensions.

1a-II, **3a-II**, and **5a-II** are isomorphous and crystallize in the monoclinic crystal system in the space group $P2_1/n$ (No. 14) with of four molecules in the unit cell, the molecules forming two identical racemate pairs. Drawings of the structures with atomic displacement ellipsoids are shown in Figure 1. For a quantitative assessment of the deviation of a five-coordinate structure from the ideal *SPY-5* or *TBP-5* geometry²² one can draw on the angular parameter τ which is defined as $(\alpha - \beta)/60$,^{22b} where α is the largest and β the second largest L–M–L bond angle of the total of ten angles. In the given structures, the two largest angles are C1–M1–P1 (α) and C3–M1–P2 (β), resulting in $\tau = 0.04$ which indicates an almost

ideal *SPY*-5 geometry (Table 4).⁹ It is remarkable that Co as the smallest metal of the series accommodates the three PMe_3 ligands (Tolman cone angle $\theta = 118^\circ$)²³ in a complex of *SPY*-5 geometry, not distorting toward a more spacious *TBP*-5 geometry. This evidences that the PMe_3 ligands exert little conformational strain on the structure of **1a**, which is even more true for the isostructural and isomorphous **3a** and **5a** containing the larger Rh and Ir.

In the given complexes the contiguous methyl groups (C4, C6, and C7) of the two basal PMe_3 ligands are staggered, thereby rendering the complex chiral in the crystal, and one methyl group (C10) of the apical PMe_3 ligand is staggered to P1 and P2. Thus, there appears to be a gear-type meshing of the three PMe_3 ligands in the complexes. For all three complexes the M1–P3 bond to the apical PMe_3 ligand is longer than M1–P1/P2 to the basal PMe_3 ligands (Table 4). The Rh and Ir atoms have about the same size and isomorphism of their complexes is quite common.²⁴ While most bond distances and angles virtually coincide for **3a** and **5a**, the Rh1–P3 bond (2.3308(3) Å) is markedly longer than is Ir1–P3 (2.2913(3) Å). As compared to the M–C and M–P bonds in **3a** and **5a**, the Co–C bonds in **1a** are 0.10–0.13 Å and the Co–P bonds 0.11–0.15 Å shorter, since Co is the smallest metal of the series. As a result, the volume of the unit cell of **1a** is about 2% smaller and that of **3a** is about 1% larger than for the Ir complex **5a**.

Concomitant with the relatively short M1–P1/P2 bonds, the P1–M1–P2 angle between the basal PMe_3 ligands ($\approx 99^\circ$) is smaller than the angles between the axial and the basal ligands ($102\text{--}106^\circ$), so that the two basal PMe_3 ligands are more crowded than the axial PMe_3 ligand. For example, this is indicated in **1a** by the short distance between the two basal PMe_3 of $\text{P1}\cdots\text{P2} = 3.29$ Å as compared to $\text{P1/P2}\cdots\text{P3} = 3.41\text{--}3.46$ Å for the apical PMe_3 . While a DFT study has confirmed the expectation that the barrier of M– PMe_3 rotation is generally small ($< 6 \text{ kJ mol}^{-1}$),²⁵ independent M–P rotation appears easiest for the axial PMe_3 ligand and any hindrance in rotation should first be seen for the basal ligands.

We have not been able to perform single-crystal structure determinations on the M–methallyl derivatives **1b**, **3b**, and **5b**, because of the unavailability of single-crystals for **1b** and the exceedingly low temperatures of transition into the plastic phases for all these complexes.²¹

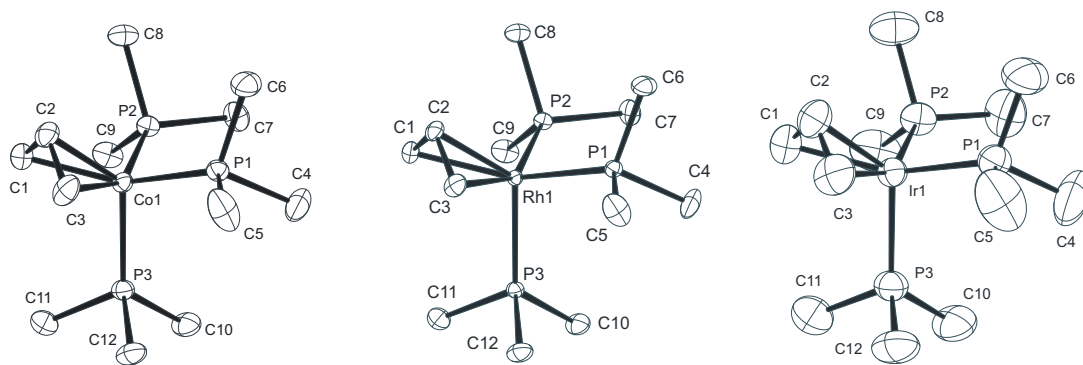


Figure 1. Molecular structure of the isomorphous complexes (η^3 -C₃H₅)M(PMe₃)₃ (M = Co (**1a**), Rh (**3a**), and Ir (**5a**)) in the crystal (atomic displacement ellipsoids shown at the 50% probability level). For structural data, see Table 4.

Table 3. Crystal Data for $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ (M = Co, 1a; Rh, 3a; Ir, 5a)

	1a	3a	5a
empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{CoP}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{P}_3\text{Rh}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{IrP}_3$
color	red brown	yellow	pale yellow
formula wt (g mol^{-1})	328.22	372.20	461.49
temp (K)	100	100	100
wavelength ($\text{\AA}$)	0.71073	0.71073	0.71073
cryst syst	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/n$ (No. 14)
unit cell dimens			
a ($\text{\AA}$)	9.2645(3)	9.3571(2)	9.3175(1)
b ($\text{\AA}$)	11.8443(3)	12.0076(2)	11.9850(2)
c ($\text{\AA}$)	15.8320(5)	15.8935(2)	15.8302(2)
α (deg)	90.0	90.0	90.0
β (deg)	90.751(1)	90.593(1)	90.537(1)
γ (deg)	90.0	90.0	90.0
V ($\text{\AA}^3$)	1737.12(9)	1785.64(5)	1767.68(4)
Z	4	4	4
V/Z ($\text{\AA}^3$)	434.3	446.4	441.9
calcd density ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.255	1.384	1.734
abs coeff (mm^{-1})	1.243	1.205	7.804
$F(000)$ (e)	704	776	904
cryst size (mm^3)	$0.16 \times 0.12 \times 0.04$	$0.24 \times 0.22 \times 0.16$	$0.06 \times 0.04 \times 0.03$
θ range for data collecn (deg)	3.06–31.54	3.75–31.49	3.40–31.54
index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$
no. of rflns collected	49180	46752	48898
no. of indep rflns	5793 ($R_{\text{int}} = 0.1118$)	5911 ($R_{\text{int}} = 0.0291$)	5901 ($R_{\text{int}} = 0.0302$)
no. of rflns with $I > 2\sigma(I)$	4013	5701	5551
completeness (%)	99.8 ($\theta = 31.54^\circ$)	99.4 ($\theta = 31.49^\circ$)	99.8 ($\theta = 31.54^\circ$)
abs correction	semiempirical from equivalents	semiempirical from equivalents	semiempirical from equivalents
max/min transmission	0.97/0.53	1.00/0.87	0.75/0.39
full-matrix least-squares	F^2	F^2	F^2
no. of data/restraints/params	5793/0/145	5911/0/145	5901/0/273
goodness of fit on F^2	0.987	1.101	1.086

final R indices ($I > 2\sigma(I)$)

R1 0.0341 0.0173 0.0126

wR2 0.0727 0.0439 0.0259

 R indices (all data)

R1 0.0715 0.0182 0.0148

wR2 0.0799 0.0444 0.0265

largest diff peak/hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) 0.617/−0.347 0.380/−0.508 0.509/−0.352**Table 4. Bond Lengths ($\text{\AA}$), Selected Nonbonding Distances ($\text{\AA}$),****Bond Angles (deg), and the Angular Parameter τ for $(\eta^3\text{-}$** **$\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ (M = Co, 1a; Rh, 3a; Ir, 5a)**

	1a	3a	5a
M1–P1	2.1614(5)	2.2762(3)	2.2712(4)
M1–P2	2.1542(5)	2.2699(3)	2.2693(3)
M1–P3	2.1788(6)	2.3308(3)	2.2913(3)
M1–C1	2.0622(17)	2.1693(11)	2.1634(15)
M1–C2	1.9638(16)	2.1023(10)	2.1000(14)
M1–C3	2.0499(17)	2.1721(11)	2.1635(14)
C1–C2	1.412(3)	1.4305(16)	1.442(2)
C2–C3	1.411(3)	1.4291(16)	1.448(2)
P1...P2	3.287(3)	3.452(2)	3.442(2)
P1...P3	3.410(3)	3.588(2)	3.559(2)
P2...P3	3.457(3)	3.633(2)	3.586(2)
C1–M1–C3	69.41(7)	66.54(5)	66.37(6)
C1–M1–P1 (α)	151.34(6)	151.99(3)	151.62(4)
C1–M1–P2	87.46(5)	90.42(3)	90.60(4)
C1–M1–P3	101.28(6)	100.90(3)	101.71(4)
C3–M1–P1	92.72(6)	94.16(3)	94.12(5)
C3–M1–P2 (β)	149.09(6)	149.58(3)	149.43(4)
C3–M1–P3	98.81(7)	99.56(3)	100.44(4)
P1–M1–P2	99.212(19)	98.821(10)	98.563(13)
P1–M1–P3	103.557(19)	102.294(10)	102.036(13)
P2–M1–P3	105.844(19)	104.318(10)	103.903(13)
τ	0.038	0.040	0.037

DSC, Powder X-ray Diffraction, and Solid-State NMR Properties of the Complexes. (η^3 -C₃H₅)Co(PMe₃)₃ (1a**).** Studying the thermal behaviour of **1a** by DSC in a 173–473 K heating scan (5 K min⁻¹), we found a major endothermic effect stretching from 280 K to 292 K with a maximum at 289 K and the enthalpy and entropy of transition at $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{289 \text{ K}} = 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{289 \text{ K}} = 44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, attributed to a phase transition of the ordered crystalline **1a-II** into the p.c. mesophase **1a-I**. Therefore, at room temperature the complex is present in its plastic phase **1a-I**. The energy and entropy values are included in Table 5 and will be discussed later on. An additional minor effect at 388 K ($\Delta H(\text{fusion})_{388 \text{ K}} = 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{fusion})_{388 \text{ K}} = 7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) appears due to melting.

As shown in Figure 2, the **1a**(II→I) transition occurs quite reproducibly over several transition cycles. In contrast, **1a**(II←I) recrystallization occurs only after 20–50 K supercooling and consists of numerous effects with irregular distribution and intensities. In repeats of the experiment we encountered also cases where (i) only a single sharp exothermic effect occurred, (ii) supercooling was larger than 50 K, and (iii) partial or full recrystallization arrested during the cooling run but caught up in the subsequent heating run. To our experience and as compared to PXD and SSNMR, these with a rotating sample, supercooling is most significant for DSC, since here the metastable plastic phase is at rest and undisturbed, rendering nucleation of the ordered crystalline phase more difficult. We explain the many small effects by the presence of relatively loosely packed particles with little contact surface, each of the particles having its own nucleation energy and individually undergoing recrystallization. More details on the DSC experiment are contained in the caption of Figure 2.

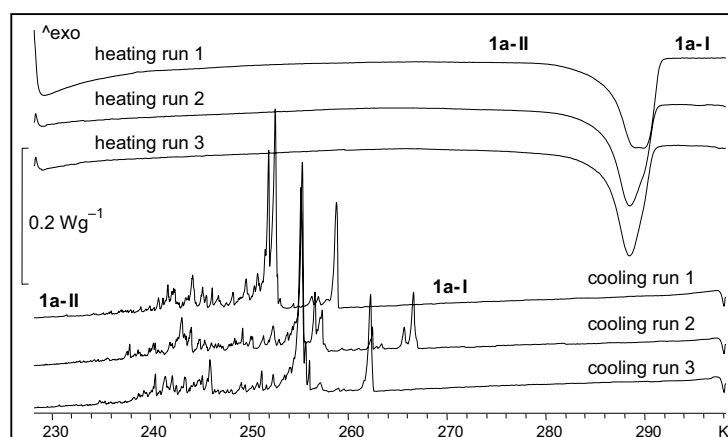


Figure 2. DSC scans of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**1a**) in the 228–298 K temperature range at 1 K min^{−1} heating and cooling rates, showing phase transitions between the ordered crystalline **1a-II** and p.c. **1a-I**. Sample weight was 11.7 mg. The crucible with the sample was placed in the calorimeter at ambient temperature, where p.c. **1a-I** was formed. When cooled to 233 K this phase recrystallized largely into **1a-II**; then the experiment started with heating run 1. Heating to 298 K assured that no ordered crystalline domains remained. Consequently, the subsequent cooling runs were associated with marked supercooling.

The **1a**(II→I) transition has also been studied by in-situ powder X-ray diffraction (Figure 3). The powder pattern of **1a-II** recorded at 100 K agrees nicely with the pattern calculated for the monoclinic structure determined from single-crystal X-ray diffraction data of **1a** at the same temperature, and this pattern is retained up to 270 K (traces a–c). While at 280 K there is only minor overlap of **1a-II** with the pattern of **1a-I**, the pattern of **1a-I** predominates at 285 K, so that both phases appear in equilibrium in the 280–285 K range, suggesting a “true” transition temperature ($\Delta G = 0$ kJ mol^{−1}) of about 282 K and thus slightly lower than deduced from DSC (see Figure S4 for a detailed view). At 290 K (trace d) the pure **1a-I** gives rise to a rather simple 2-line pattern that has been indexed for a hexagonal crystal system without further refinement and which nevertheless is consistent with the presence of a p.c. mesophase. Cooling the sample below 270 K restores the pattern of the monoclinic **1a-II**, being fully developed at 260 K (trace e). The supercooling of about 20 K is markedly less than in the DSC scans. While the observed reflexions of the pristine **1a-II** and the recrystallized **1a-II** agree in number and position, their intensities vary with each

recrystallization. We attribute these fluctuations in the pattern to variations in the morphology the crystals, rather than assuming a change in structure.

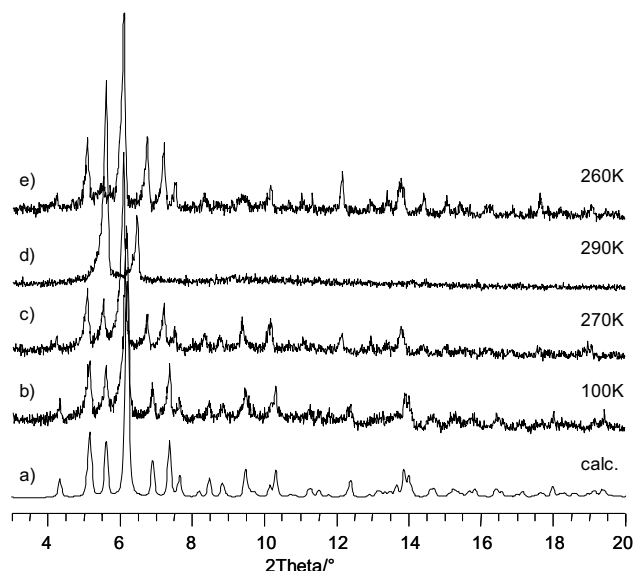


Figure 3. VT powder X-ray diffraction pattern of **1a**. Trace a: powder pattern calculated from the single-crystal data of **1a-II** determined at 100 K. Traces b and c: observed pattern for the pristine monoclinic **1a-II** at 100 and 270 K. Trace d: pattern of **1a-I** at 290 K with a hexagonal unit cell. Trace e: pattern of the recrystallized monoclinic **1a-II** at 260 K. Details of the **1a(II→I)** transition are shown in Figure S4.

A more detailed insight into the properties of the solid phases of **1a** and their transition was gained from VT solid-state ^{13}C and ^{31}P NMR (Table 6), starting the recordings at ambient temperature.²⁶ The ^{31}P MAS NMR spectrum of **1a-I** at 301 K (Figure 4, trace a) displays a singlet with a half-line width ($w_{1/2} = 140$ Hz) even smaller than for the solution ^{31}P NMR spectrum ($w_{1/2} = 404$ Hz; Figure S1) and flanked only by minor spinning-side-bands (ssbs). Besides, the signal sharpens still further when the temperature is lowered ($w_{1/2} = 60$ Hz at 220 K). In the ambient temperature CP-MAS spectrum the signal-to-noise ratio (S/N) is poor since cross polarization is little effective, which is attributed to a dynamic nature of the compound. The absence of ssbs is in line with isotropic surroundings.

While the presence of a single ^{31}P SSNMR signal is in accord with equivalent PMe_3 ligands due to a fluxional structure, the sharpness of the signal is exceptional for a solid Co–phosphine complex. Crystalline ^{59}Co –phosphine complexes give rise to more or less resolved

asymmetric multiline resonances resulting from a long quadrupole relaxation time and second-order quadrupolar effects.^{18, 27} Collapse of such a multiline resonance is to be expected at *increasing* temperature because of the emerging fluctuating electric field gradient and a consequently decreasing relaxation time.^{18b} In contrast, the observed ^{31}P MAS NMR singlet of p.c. **1a-I** and its further sharpening at a *decreasing* temperature are similar to the behaviour expected for a solution at high viscosity, where very short quadrupole relaxation times are typical (see above for solution NMR). Therefore, conventional wisdom that quadrupolar relaxation times are much longer in the solid state holds obviously not for plastic phases.

The ambient temperature ^{13}C MAS NMR spectrum (not shown here) of p.c. **1a-I** is also sharply resolved, almost like the solution spectrum. It displays for the allyl group one signal each for the meso carbon and the two equivalent terminal carbon atoms. All PMe_3 ligands are equivalent; their ^{13}C methyl signal is a multiplet due to couplings with magnetically inequivalent ^{31}P nuclei. In the ^{13}C CP-MAS NMR spectrum the S/N is again poor, and in the NQS ^{13}C CP-MAS NMR spectrum²⁸ the CH and CH_2 signals are unchanged indicating mobility of the allyl ligand. All features of the ^{13}C and ^{31}P SSNMR spectra of **1a-I** are consistent with the presence of a dynamically orientationally disordered mesophase, as this was suggested also by DSC and PXD.

When the temperature is lowered via 263 K to 220 K, the singlet of **1a-I** sharpens further. The signal of the supercooled plastic **1a-I** is most easily followed by ^{31}P MAS NMR. Besides, additional signals of new components arise, spread over a range of about 300 ppm, and these signals are particularly well visible in the CP-MAS spectra (Figure 4, traces b and c), so the structures of the corresponding complexes appear more static. There is an unknown impurity (1%) with an isotropic chemical shift at δ 41.7 (★), flanked by a characteristic set of sharp ssbs, and the trace of another impurity at $\delta \approx 1.0$ (☆); these signals remain unaltered upon further lowering the temperature. For the major new component the signal is broad and undulated at 263 K (trace b), but some structuring becomes visible at 220 K (trace c), and further sharpening occurs down to 185 K (trace d). Due to the multitude of lines resulting from second-order quadrupolar effects of the ^{59}Co nucleus¹⁸ and limitations in the efficiency of MAS²⁹ we have not been able to determine the isotropic chemical shifts, nor coupling

constants for **1a-II**, so that its structure (see Figure 1) cannot be derived from the SSNMR data. Nevertheless, it can be inferred from the data that the structure of recrystallized **1a-II** at 185 K is rigid (quadrupole relaxation time is apparently long) and immobile (giving rise to anisotropic surroundings). Cooling to 167 K does not significantly alter the spectrum. While it is not possible to quantify of the existing amounts of **1a-I** and **1a-II** during the **1a(II←I)** recrystallization, it is obvious that the recrystallization, as it is followed in a ^{31}P SSNMR cooling sequence, is associated with marked supercooling of **1a-I** and stretches over a wide temperature range. Under suitable conditions a trace of **1a-I** can be observed even at 185 K (the half-line width has now increased to $w_{1/2} \approx 130$ Hz), corresponding to an about 100 K supercooling of the plastic phase.

Reheating the ordered crystalline **1a-II** from 167 K to 301 K, the ^{31}P CP-MAS NMR lineshape, which is serrated at 167 K and 185 K (Figure 5, trace a), becomes gradually smoothened at 263 K (traces b and c), but sharpens again at 280 K (trace d). There appears to be a constant amount of plastic **1a-I** (at 185 K its broadened signal is presumably overlapped by other signals). The spectrum at 280 K has been recorded just below the DSC **1a(II→I)** transition temperature of 289 K, whereas at 301 K the plastic **1a-I** is fully recovered (trace e). Thus, under ^{31}P SSNMR conditions the **1a(II→I)** transition has been found to occur within the 280–301 K temperature range, in perfect agreement with the results from DSC (280–292 K, with the strongest response at 289 K) and PXD (280–285 K).

To sum up the results from DSC, single-crystal and powder X-ray diffractometry, and SSNMR on parent **1a**, the complex crystallizes from solution as the monoclinic **1a-II**, consisting of rigid and asymmetric *SPY-5* geometrical molecules. At the “true” transition temperature of 282 K this phase transforms into plastic **1a-I**, belonging to the hexagonal crystal system. While the plastic character appears due to an in-plane rotation of the π -allyl ligand, thereby retaining the Co– π -allyl coordination axis in the crystal lattice, the structure of the molecules in **1a-I** is fluxional, and this fluxionality is preserved even when **1a-I** is supercooled to 185 K. While the enthalpy and entropy of the **1a(II→I)** transition are of reasonable magnitude, recrystallization appears difficult particularly in DSC, possibly due to the high fluxionality of **1a-I**.

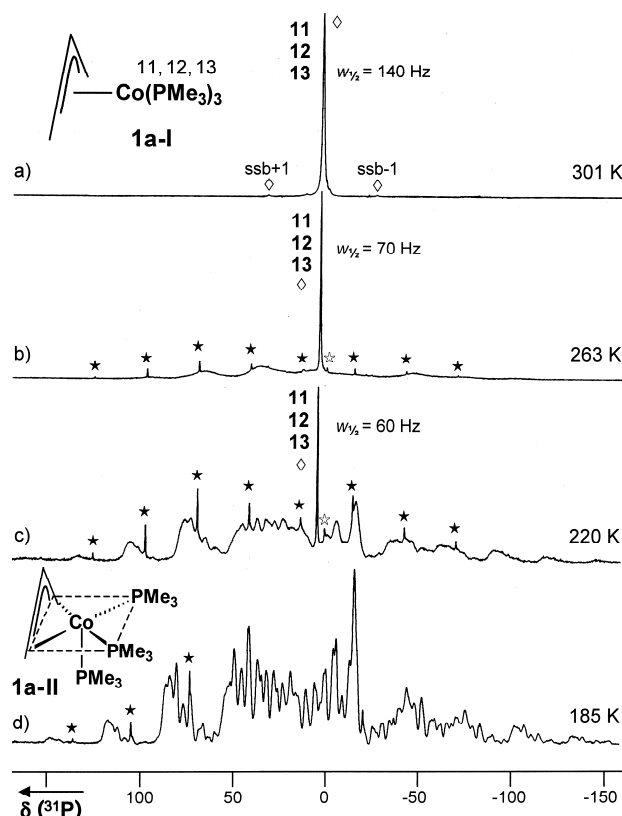


Figure 4. VT ^{31}P MAS (trace a) and CP-MAS (traces b–d) NMR spectra of **1a** in the 301–167 K cooling sequence. Trace a (301 K, $R_0 = 3.55$ kHz): singlet of p.c. **1a-I**, with the half-line width of $w_{1/2} = 140$ Hz being independent of R_0 (1.55–4.55 kHz). Trace b (263 K, $R_0 = 3.40$ kHz): the singlet of **1a-I** has sharpened further and some “wavelike” broad lines arise, attributed to recrystallized **1a-II** at a restricted ^{59}Co quadrupole relaxation time. An additional sharp signal with a set of ssbs marked ★ (isotropic chemical shift δ 41.7) and a signal marked ☆ ($\delta \approx 1.0$) are due to impurities. Trace c (220 K, $R_0 = 3.40$ kHz): while some p.c. **1a-I** is still present, the lines of the recrystallized **1a-II** predominate and show an improved resolution. Trace d (185 K, $R_0 = 3.80$ kHz): the singlet of **1a-I** has disappeared and resolution of the lines of recrystallized **1a-II** is further improved due to an increased ^{59}Co quadrupole relaxation time. Cooling to 167 K (not shown) does not significantly alter the spectrum.

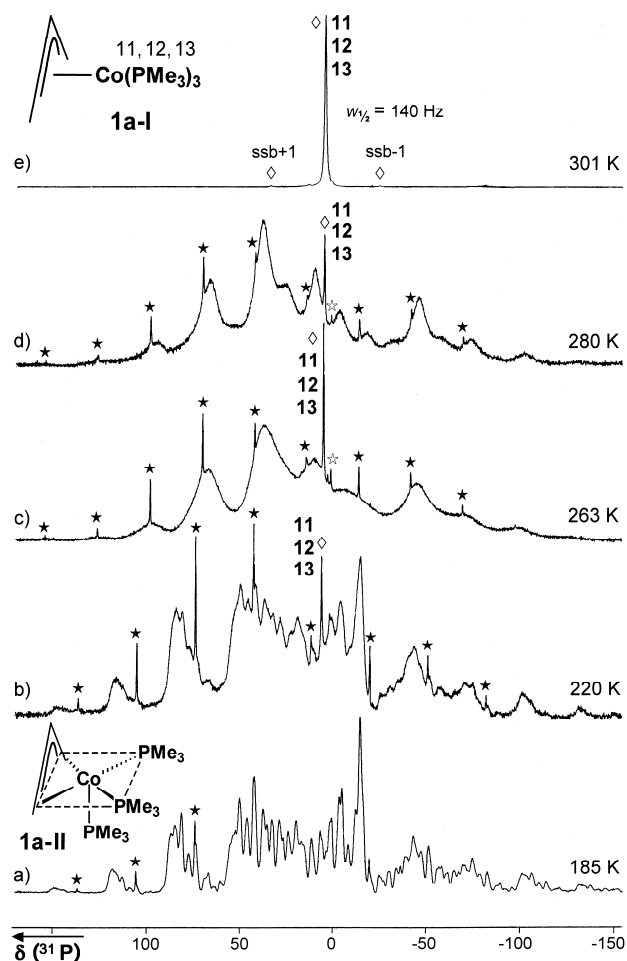


Figure 5. VT ^{31}P CP-MAS (traces a–d) and MAS (trace e) NMR spectra of **1a** as part of a 167–301 K heating sequence. The signal with a set of ssbs marked ★ (isotropic chemical shift δ 41.7) and a signal marked ☆ ($\delta \approx 1.0$) are due to impurities. Trace a (185 K, $R_0 = 3.80$ kHz): spectrum of the recrystallized **1a-II**; the spectrum is very similar to that at 167 K. The sample is likely to contain a minor amount of plastic **1a-I**, whose signal is broadened and overlapped. Trace b (220 K, $R_0 = 3.80$ kHz) and trace c (263 K, $R_0 = 3.40$ kHz): the lineshape of **1a-II** becomes smoothened and the singlet of **1a-I** sharpens. Trace d (280 K, $R_0 = 3.40$ kHz): sharpening of the lines of crystalline **1a-II** is ascribed to an incipient dynamic process. The broadening of the singlet of plastic **1a-I** is attributed to an increased ^{59}Co quadrupole relaxation. Trace e (301 K, $R_0 = 3.40$ kHz): singlet of p.c. **1a-I**.

(η^3 -2-MeC₃H₄)Co(PMe₃)₃ (**1b**). As will be shown below in more detail, the introduction of the methyl group at C2 of the allyl group of the methallyl-M-PMe₃ derivatives **1b**, **3b**, and **5b** (M = Co, Rh, Ir) implicates an astonishing lowering of the transition temperature of the ordered crystalline phase to the plastic phase by about 100 K to 217–228 K. Since most handlings of the solids such as preparing DSC crucibles, mounting single crystals on a diffractometer, filling PXD capillaries, and starting spinning of the SSNMR rotor could be performed only at a higher temperature, unintentional transitions of the pristine phases into the p.c. phases were inevitable. So, the low temperature data on the ordered crystalline phases **1b-II**, **3b-II**, and **5b-II** must be seen under the condition that they refer to the phases as being either crystallized from a plastic sublimate (**1b**) or from a temporarily formed plastic phase (**3b** and **5b**), rather than referring to ideally ordered pristine phases that crystallized from a solution. Besides the low transition temperatures, a further common feature of **1b**, **3b**, and **5b** will be that the II→I transitions are quite broad (10–40 K) and associated with a much lower energy and enthalpy of transition than for the parent allyl complexes (Table 5).

The DSC properties of the methallyl-Co-PMe₃ complex **1b** have been determined in the 173–473 K temperature range. The sublimed solid was placed in the calorimeter at ambient temperature, and upon cooling to 173 K **1b-I** recrystallized into **1b-II**. Heating **1b-II** from 173 K we observed a staged endothermic **1b**(II→II'→I) transition in the 210–220 K range with the minor effect at 214 K ($\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{II}') = 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the major effect at 217 K ($\Delta H(\text{II}' \rightarrow \text{I}) = 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), each of the two sub-steps of this tandem transition being associated with very small enthalpy and entropy changes (Figure 6). Since the sub-steps, separated by merely 3 K, appear closely related to each other we treat them as a whole with an approximated “true” transition temperature at 217 K and a still small totalized enthalpy and entropy of transition at $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{217 \text{ K}} = 3.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{217 \text{ K}} = 17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. In the DSC cooling runs, while supercooling is small (5–10 K), recrystallization occurs with an increased separation of the sub-steps. Reproducibility of the various scans of a certain sample is high.³⁰ As expected for a plastic phase, melting of **1b-I** at 410 K (not shown) represents

also merely a minor thermal effect ($\Delta H(\text{fusion})_{410\text{ K}} = 1.35\text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{fusion})_{410\text{ K}} = 3.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$).

With respect to the small magnitude of the II→I transition enthalpy and entropy one might speculate whether larger values were observed if the initial DSC heating run had been started with an ideally ordered phase instead of the recrystallized **1b-II**. For the present we assume that II←I recrystallization leads to an only partially ordered structure, and this assumption seems in agreement with the results from the PXD investigation (see below). Comparing **1a** and **1b**, we conclude that the methallyl derivative **1b** differs in its phase properties from the parent allyl complex **1a** in (i) the markedly lower transition temperature for formation of the p.c. phase (about 217 K as compared to 289 K), (ii) the occurrence of a stepped thermal effect in both the heating and cooling runs, (iii) the much smaller energetics involved, and (iv) marginal supercooling followed by ready recrystallization.

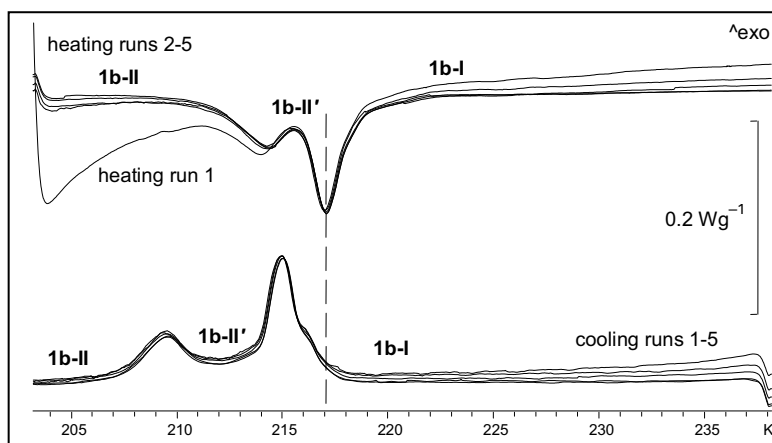


Figure 6. DSC scans of $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Co(PMe}_3)_3$ (**1b**) at 1 K min^{-1} between 203 and 238 K. Shown are the recordings of five cycles atop of each other, illustrating their high reproducibility. The dashed line marks the approximate “true” transition temperature.

Additional insight into the solid-state phase behaviour of **1b** was gained from powder X-ray diffractometry. When we transferred **1b** (after having been stored at 195 K) into a PXD capillary, the temperature of the sample increased to 240–250 K so its back-transition into plastic **1b-I** occurred (see synthesis). The capillary was then kept again at 195 K for some time and mounted on the cooled goniometer head (100 K). The PXD pattern recorded at 100 K (Figure 7, trace a) indicates the presence of the almost pure hexagonal phase of plastic **1b-I**

which, when mounting the capillary, was quenched in a metastable state. At 200 K **1b-I** recrystallizes into **1b-II** (possibly **1b-II'**) (trace b). The reflexions are rather weak and could not be indexed for a certain crystal system, suggesting poor ordering of the phase. At 210 K **1b-II** is partially (not shown) and at 220 K fully reconverted into the now stable hexagonal **1b-I** (trace c), and this phase is preserved up to at least 300 K (see Figure S7 of the Supporting Information). While the hexagonal crystal system of **1b-I** is unambiguous, we have neither been able to determine the point group, nor the exact cell parameters. Recooling **1b-I** to 215 K leaves the hexagonal pattern unaltered (trace d), but cooling to 200 K restores the pattern of the recrystallized **1b-II** (trace e, compare with trace b). This pattern remains invariant in the 100–200 K range.

To summarize the results from the PXD study, crystalline **1b-II** (as obtained from **1b-I**) belongs to an unassigned crystal system and is stable between 100 K and 200 K. At 210–220 K it transforms into the hexagonal p.c. **1b-I**, which is stable at least to 300 K. Assuming a “true” transition temperature around 217 K (DSC), **1b(II←I)** recrystallization after slight supercooling occurs at 210–200 K. When **1b-I** is chilled from 215 K (or above) to 100 K it becomes metastable, whereas annealing the supercooled **1b-I** at 200 K also recrystallizes **1b-II**. Thus, under PXD conditions there is only a narrow temperature window at 200–210 K for **1b(II←I)** recrystallization. Sub-steps of the transition (see DSC) cannot be distinguished with PXD.

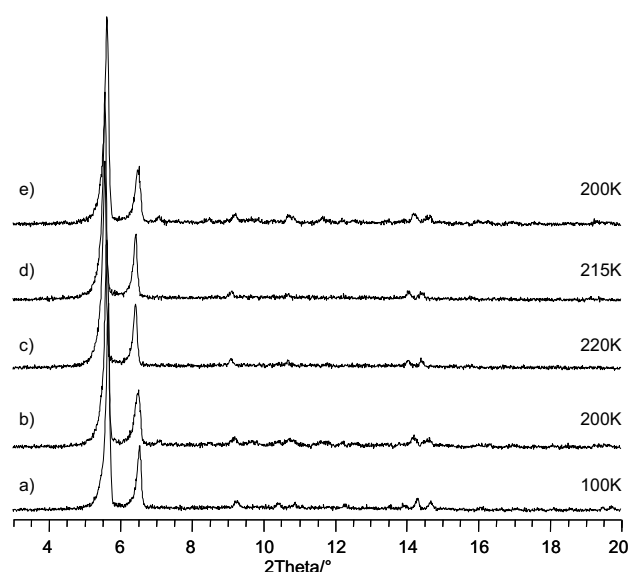


Figure 7. VT powder X-ray diffraction patterns of **1b**. Trace a (100 K): supercooled and thus metastable hexagonal **1b-I** (mainly) after chilling on the goniometer head. Trace b (200 K): crystalline **1b-II** (or **1b-II'**, see text), formed by annealing the supercooled **1b-I**. Trace c (220 K): heating **1b-II** by only 20 K restores the now stable hexagonal **1b-I**. Trace d (215 K): when recooled, **1b-I** is unchanged to this temperature. Trace e (200 K): further cooling recrystallizes **1b-II** (the pattern agrees with that in trace b).

The solid-state ^{13}C MAS NMR spectrum of **1b-I** at 301 K (Table 6) is sharply resolved and the two allyl CH_2 groups are equivalent, very similar to the corresponding solution spectrum (Table 1) and in agreement with a plastic nature of the phase. The S/N is poor for the CP-MAS NMR spectrum, and in the NQS modified spectrum the allyl CH_2 signal is unaltered, indicating mobility of the allyl group. While an expected coupling of the allyl C atoms with ^{31}P is not resolved, all PMe_3 groups are equivalent and give rise to an apparent ^{13}C quartet ($^1J(\text{P},\text{C}) \approx {}^3J(\text{P},\text{C}) \approx 8.6$ Hz), thus evidencing that the complex is undissociated. Similar spectra are observed at 229 K so the plastic phase with its mobile allyl group is retained down to this temperature. No ^{13}C SSNMR spectra were recorded at a lower temperature.

The ^{31}P MAS and CP-MAS NMR spectra of **1b-I** at 301 K reveal a single line, essentially clear of ssbs. Again, the S/N is higher for MAS (Figure 8, trace a) than for CP-MAS NMR. The half-line width ($w_{1/2} = 80$ Hz) is markedly less than in solution ($w_{1/2} = 349$ Hz; Figure S1), as was the case for **1a-I**. All facts are consistent with a dynamic nature of the complex and isotropic surroundings, as expected for the presence of a p.c. mesophase. At about 237 K (trace b) the ^{31}P signal decoalesces, concomitant with typical line-broadening, and two impurities (marked ★ and ☆; same as for **1a**) with presumably rigid structures have also become visible. At 229 K (trace c) and 220 K (trace d) **1b-I** furnishes two increasingly sharpened ^{31}P signals in a 2:1 intensity ratio, still clear of ssbs, and these signals correspond to a now rigid *SPY-5* structure of the complex with two equivalent basal ligands and one apical PMe_3 ligand in as before isotropic surroundings. Obviously, for the *SPY-5* structured **1b-I** at 220 K the *intramolecular* fluxionality has almost come to a rest, while in a continuing *intermolecular* dynamic process the essentially rigid molecules rotate on their sites in lattice. In the whole temperature range the VT ^{31}P NMR spectral changes of the plastic **1b-I** correlate with those of **1b** in solution (Figure Sxx), suggesting similar rates of the dynamic process. The two ^{31}P signals of **1b-I** remain visible down to 212 K as spikes atop of a new major signal (trace e), but they have vanished in the corresponding CP-MAS spectrum, consistent with the fact that cross polarization is ineffective for molecules in motion.

While a new set of broad ^{31}P signals becomes apparent at 220 K (trace d), these signals of “rolling hills” shape incorporate almost all intensity at 212 K (trace e). The new spectrum extents over 250 ppm which indicates anisotropic surroundings of the molecules. A further progressed decoalescence of the signals of **1b-I** can be ruled out as the origin of the new spectrum. Instead, the new spectrum is attributed to occurrence of recrystallized **1b-II** as a new phase. Since the S/N of the signals of **1b-II** is higher for CP-MAS than for MAS NMR, the new phase must be rather static. The structure of the molecules in crystalline **1b-II** at 220 K is a fortiori rigid as this is already true for p.c. **1b-I** at the same temperature. Further gradual cooling of crystalline **1b-II** (via 194 K and 176 K, not shown) leads to serration of the lineshape, but the limiting spectrum has obviously not been reached down to 167 K (trace f). As for **1a-II**, the actual lineshape of the spectrum seems due to second-order quadrupolar

effects of the ^{59}Co nucleus¹⁸ and limitations in the efficiency of MAS so the structure cannot be deduced from the spectrum. Comparison of the ^{31}P NMR spectra with those of the parent **1a-II** suggests that the spectral situations for **1b-II** at 220/212 K and 167 K (Figure 8, traces d/e and f) correspond to those for **1a-II** at 263 K and 220 K (Figure 4, traces b and c), though at an about 50 K lower temperature. Therefore, while the limiting spectrum of **1a-II** was observed at 185 K (Figure 4, trace d), the matching spectrum of **1b-II** is expected markedly below 167 K, being the low temperature limit of our instrument. Nevertheless, the similarity of the VT ^{31}P SSNMR spectra of **1b-II** with those of **1a-II** suggests closely related structures and spectral phenomena, and we infer from the data that the molecules of the recrystallized **1b-II** have a rigid *SPY-5* structure and are immobile at all temperatures, giving rise to anisotropic surroundings. No information is gained from the ^{31}P SSNMR spectra as to a possible rotation of the PMe_3 ligands about their Co–P bond axes in the crystal.

Summarizing the findings from DSC, PXD, and SSNMR, the most striking feature of the methallyl complex **1b** as compared to the parent **1a** is the by 100 K lowered temperature of transition of the ordered crystalline **1b-II** into plastic **1b-I**. In the more or less ordered crystalline **1b-II** (respectively **1b-II'**) the molecules have a rigid *SPY-5* structure and are immobile, causing anisotropic surroundings. In contrast, in the hexagonal plastic **1b-I** at low temperature the molecules, while retaining their rigid *SPY-5* structure, have gained mobility. Since occurrence of a plastic phase seems associated with mobility of the allyl group,⁹ here possibly as a rotation of the rigid molecules about the Co– π -allyl bond axis, the introduction of the 2-methyl substituent obviously facilitates such a rotation in that it gives the allyl group the approximate shape of a three-pointed star. The steric “degeneracy” as well as the continued rigidity of the *SPY-5* structure upon the **1b(II→I)** transition might also be the reason that the enthalpy and entropy of transition are unusually small. While it has become clear that the existence of a plastic phase does not require structural fluxionality of the complexes, such an additional fluxionality might occur at a higher temperature without change of the hexagonal crystal system (e.g., into a cubic system).³¹

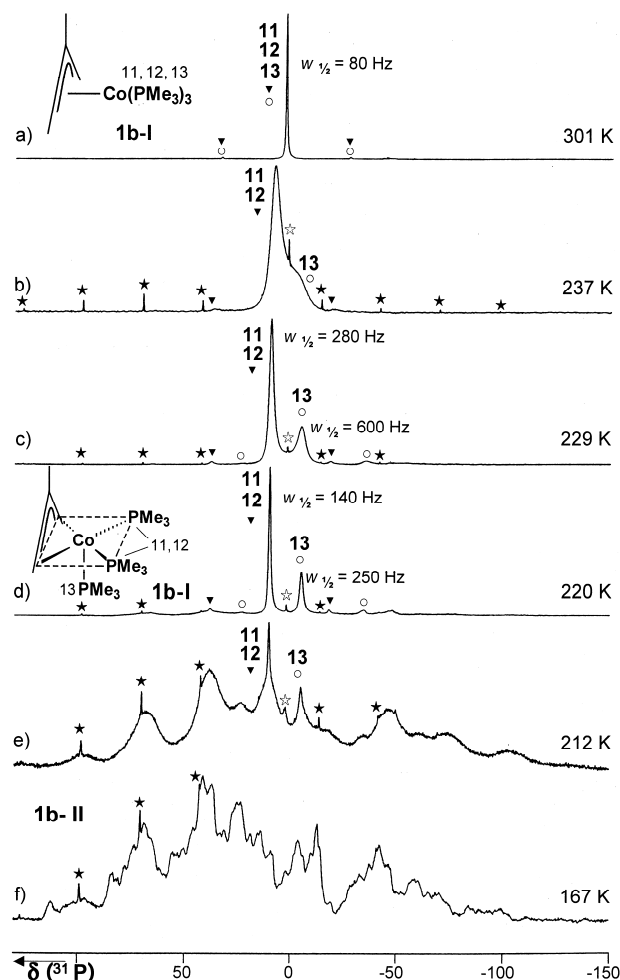


Figure 8. VT ^{31}P CP-MAS and MAS NMR spectra of **1b** ($R_0 = 3.40$ kHz). The numbers denote isotropic chemical shifts; ▼ denotes signal set of P11,12 and ○ of P13. The VT spectral changes are reversible with almost no hysteresis. Trace a (301 K, MAS): the relatively sharp singlet is attributed to the p.c. phase **1b-I**. The half-line width is independent of R_0 (1550–4550 Hz). Trace b (237 K, CP-MAS): the base of the ^{31}P signal of **1b-I** has broadened due to incipient decoalescence. The sharp signals (★) are attributed to a minor amount of a rigid component as an impurity, isotropic chemical shift δ 41.8. A further impurity is marked ☆ ($\delta \approx 1.6$). Since CP-MAS is particularly suited for rigid molecules, there is an overemphasis of these components. Traces c (229 K) and d (220 K, both MAS): the original ^{31}P signal of **1b-I** is decoalesced into two lines, which sharpen upon further cooling (2:1 intensity ratio). A new set of broad signals arises. Trace e (212 K, MAS): while only residual signals of **1b-I** are left, new signals of crystalline **1b-II** are now dominant, extending over 250 ppm and thus

indicative of anisotropic surroundings. Trace f (167 K, CP-MAS): the wavelike lines have split into “pinnacles”, but the limiting spectrum has not yet been reached.

While it has not been possible to slow down the fluxionality of the parent allyl complex in the plastic phase **1a-I**, the situation is different for the methylallyl derivative, thus **1b-I**.

(η^3 -C₃H₅)Rh(PMe₃)₃ (3a**).** Inspection of the melting behavior of **3a** gave a broad melting range of about 383–413 K to afford a red liquid. We assume that the melting proceeds concomitant with dissociation of PMe₃, similar as in solution. When the thermal properties are studied by DSC, hardly any effect is noticed for the melting. However, there is a strong endothermic event at 312 K (Figure 9) with the enthalpy and entropy of transition at $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{312 \text{ K}} = 19.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{312 \text{ K}} = 62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in the heating run, which we attribute to the transition from ordered crystalline **3a-II** to p.c. **3a-I**. The **3a**(II→I) transition presents itself as a staged signal, similar as for **1b** (where it is more resolved). In contrast, the exothermic reverse in the cooling run appears as a very sharp effect, associated with an about 30 K supercooling. No further thermal effect is found down to 173 K.

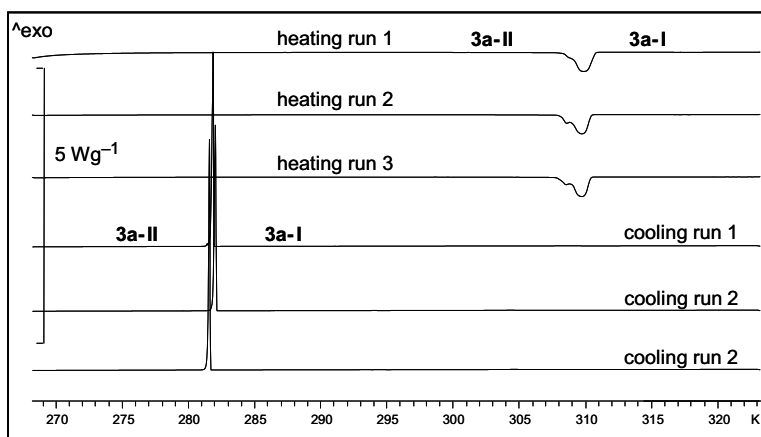


Figure 9. DSC spectrum of (η^3 -C₃H₅)Rh(PMe₃)₃ (**3a**) in the 268–323 K temperature range at a heating and cooling rate of 1 K min⁻¹. Reproducibility has been proven over three cycles.

A powder X-ray diffraction study confirmed, by comparing the observed pattern with the pattern calculated from the single-crystal structure of **3a**, the stability of monoclinic **3a-II** in the 100–300 K temperature range (Figure 10, traces a–c). At 323 K (slightly above the DSC **3a**(II→I) transition temperature) the X-ray pattern was indexed for a hexagonal unit cell, consistent with the presence of a plastic mesophase (trace d). Supercooling preserves the hexagonal phase down to 300 K, but below this temperature the changes are reversible (trace e).

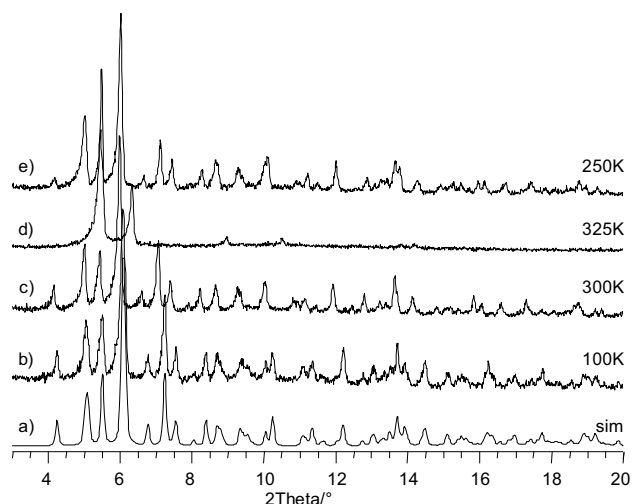


Figure 10. Powder X-ray diffraction patterns of **3a**. Trace a: powder pattern calculated from the single-crystal data of **3a-II** determined at 100 K. Traces b and c: observed patterns for monoclinic **3a-II** at 100 K and 300 K. Trace d: pattern of **3a-I** at 323 K with a hexagonal cell. Trace e: pattern of the recrystallized monoclinic **3a-II** at 250 K.

The solid-state ^{31}P CP-MAS NMR spectrum of crystalline **3a-II** at 280 K (Figure 11, trace a) is in agreement with the chiral static *SPY-5* structure of the complex as it was determined by X-ray crystallography: while the isotropic chemical shifts of the basal P1 and P2 are only slightly different ($\delta(\text{P})$ -11.0 and -12.0), the signal of the apical P3 ($\delta(\text{P})$ -26.6 ; $J(\text{Rh},\text{P}3) = 159$ Hz) lies distinctly at higher field. The isotropic chemical shifts agree nicely with those of the solution NMR spectrum ($\delta(\text{P})$ $-10.0, -27.0$). The coupling constant between the two basal PMe_3 ligands ($J(\text{P}1,\text{P}2) \approx 23$ Hz) is substantially smaller than the couplings between the basal and apical PMe_3 ligands ($J(\text{P}1,\text{P}3) \approx 42$ Hz and $J(\text{P}2,\text{P}3) \approx 46$ Hz), notwithstanding a ± 5 Hz error of margin in these values. When the temperature is raised from 280 K via ambient (trace b) to 311 K (trace c) just below the DSC transition temperature of 312 K, all signals broaden slightly due to incipient dynamics, but coalescence does not yet occur. However, there is also the incidence of a new and very sharp doublet at $\delta(\text{P})$ -17.5 ($w_{1/2} = 8$ Hz; $J(\text{Rh},\text{P}) = 156$ Hz) attributable to p.c. **3a-I**, so the two phases appear in equilibrium at the given temperature. Raising the temperature further by merely 1 K (!) to 312 K (trace d) results in complete disappearance of **3a-II** and only the doublet of **3a-I** is left; the transition is fully reversible. Similar as found for **1a,b** (but there for a different reason), the fact that the solid-state ^{31}P doublet of **3a-I** ($w_{1/2} = 8$ Hz) is sharply resolved whereas the corresponding

signal of **3a** in solution is a broad singlet ($w_{1/2} = 111$ Hz at 298 K; Figure S1) is very unusual. As an explanation, while the two signals evidence isotropic surroundings in both the solution and the plastic phase due to rapid motion of the molecules, the broadening of the solution signal is attributed to an incipient PMe_3 dissociation, whereas in p.c. **3a-I** such dissociation is retarded by the lattice, even at a higher temperature.

Consistent with the rigid chiral *SPY-5* structure, the solid-state ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of the ordered crystalline **3a-II** at 254 K (Figure 12, trace a) displays one signal for the meso allyl C atom (C2) and a broad signal for the slightly inequivalent terminal allyl C atoms (C1 and C3). The PMe_3 ligands are inequivalent and give rise to three separate Me signals. At 301 K (trace b) the signals are somewhat broadened but coalescence of the PMe_3 ligands has not yet occurred. In the NQS CP-MAS NMR spectrum (not shown) the allyl CH and CH_2 signals are fully suppressed, proving immobility of the allyl ligand in **3a-II**. Raising the temperature to 312 K affords p.c. **3a-I**. **3a-I** displays a solution-type MAS spectrum (trace c), whereas in the corresponding CP-MAS spectrum the S/N is poor due to the dynamic nature of the complex. As compared to this spectrum, the NQS CP-MAS spectrum is now unchanged, evidencing that the allyl ligand in **3a-I** is mobile. As for ^{31}P SSNMR, all changes in the VT ^{13}C spectra are reversible without hysteresis.

To summarize the findings from DSC, PXD, and SSNMR on the allyl-Rh- PMe_3 complex **3a**, the solid undergoes a sharp transition at 312 K from a monoclinic ordered crystalline phase **3a-II** to a hexagonal p.c. phase **3a-I**, associated with a substantial energy and enthalpy of transition; there is excellent agreement in the **3a**(II→I) transition temperatures between DSC and SSNMR (not examined by PXD). While both the allyl group and the three PMe_3 ligands are immobile in **3a-II**, they are mobile in **3a-I**. Notable hysteresis of the **3a**(II←I) recrystallization has been established by DSC and PXD, but was not observed with SSNMR.³²

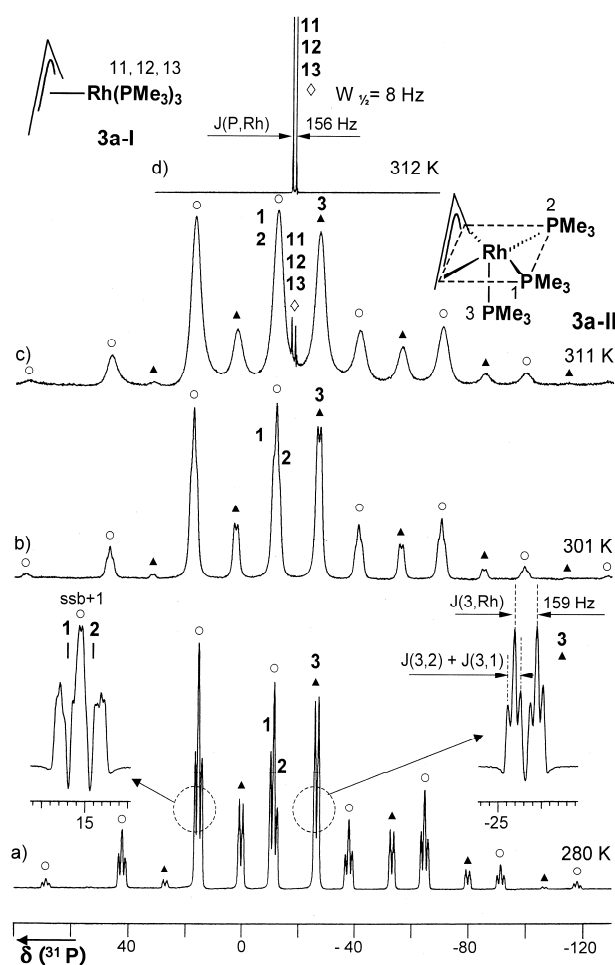


Figure 11. VT ^{31}P CP-MAS NMR spectra of **3a** at 280–312 K ($R_0 = 3.24$ kHz (trace a) and 3.55 kHz (traces b–d)). The numbers denote the isotropic chemical shifts, with the signal sets of the respective P atoms being marked by $\blacktriangle$ and $\circ$. Trace a (280 K; spectrum subjected to Gaussian multiplication prior to Fourier transformation): crystalline **3a-II** in its static structure. The isotropic chemical shifts of P1 and P2 are very similar and the signals overlap partially; left inset scales up the first side band to higher frequency (ssb+1) of P1 and P2. The isotropic chemical shift of P3 at higher field, enlarged in the right inset, represents a doublet of triplets with $J(\text{P3,Rh}) = 159$ Hz and $\Sigma(J(\text{P1,P3}) + J(\text{P2,P3})) \approx 88$ Hz. Trace b (301 K): resolution of the spectrum of **3a-II** has diminished, but P1–3 are still inequivalent. Trace c (311 K): besides the signals of **3a-II**, the new signal of **3a-I** arises ($\diamond$). Trace d (312 K): spectrum of plastically crystalline **3a-I**; all PMe_3 ligands are equivalent and the molecules have isotropic surroundings.

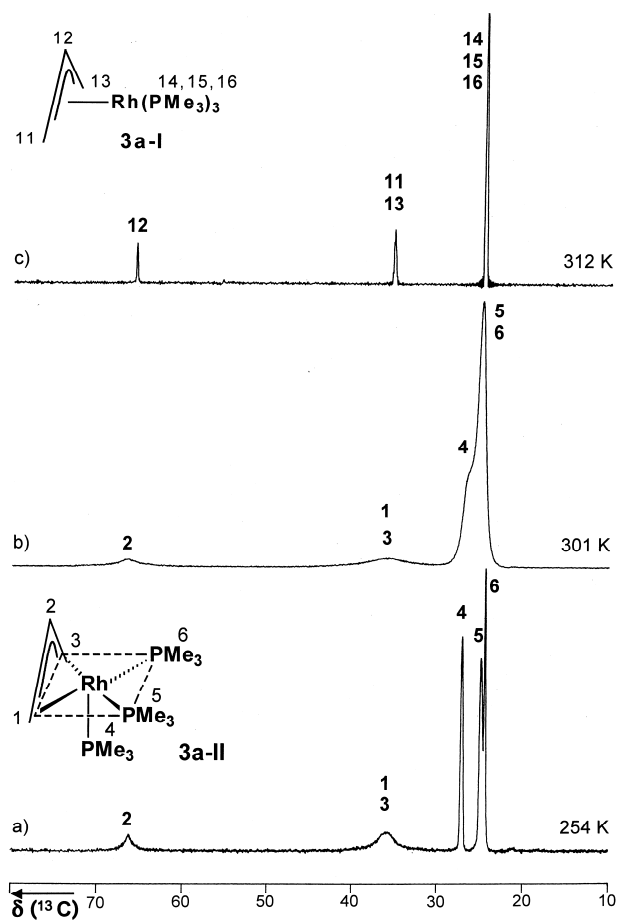


Figure 12. VT ^{13}C CP-MAS and MAS NMR spectra of **3a** at 254–312 K ($R_0 = 3.44$ kHz). Trace a (254 K, CP-MAS): crystalline **3a-II**, the molecules having a rigid chiral structure. Trace b (301 K, CP-MAS): due to incipient dynamics the signals of **3a-II** are broadened, but coalescence of the Me signals has not yet occurred. Trace c (312 K, MAS): plastically crystalline **3a-I** featuring highly dynamic molecules in isotropic surroundings; the terminal allyl methylene groups and the PMe_3 ligands have each become equivalent.

(η^3 -2-MeC₃H₄)Rh(PMe₃)₃ (**3b**). The color of the very sticky, initially yellow methallyl–Rh–PMe₃ derivative **3b** turns orange above ambient temperature, and fusion is visible in the 378–408 K range to afford a dark orange viscous oil. Prior to this temperature, DSC reveals two strong irreversible exothermic absorptions centered at 333 K and 353 K which indicate decomposition of the complex, attributed to dissociation of one or more PMe₃ ligands. Such a dissociation was noted already for the solution and relates also to the properties of the parent **3a**.

The DSC spectrum of **3b** in the 183–253 K temperature range is shown in Figure 13. There is a broad and staged endothermic transition between 220 and 237 K with a maximum at 228 K and a total enthalpy and entropy of transition of as little as $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{228 \text{ K}} \approx 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{228 \text{ K}} = 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. While supercooling is moderate (10–20 K), the exothermic reverse consists of numerous sharp effects caused by the individual particles of the sample, as this was discussed for **1a**. We assign the low temperature solid phase to crystalline **3b-II** and the higher temperature phase to plastically crystalline **3b-I**, which will be verified in particular by solid-state NMR. As compared to the parent **3a**, the determined **3b**(II→I) transition temperature is 84 K lower and the enthalpy and entropy of transition are significantly smaller, similar as in the case of the Co pair **1a,b** (Table 5).

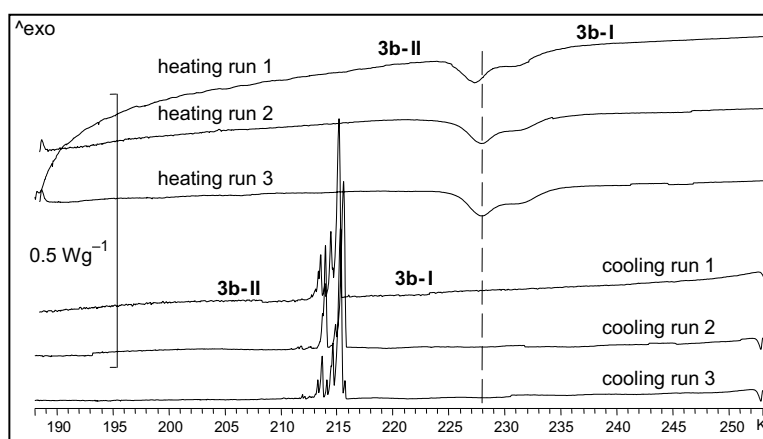


Figure 13. DSC spectrum of (η^3 -2-MeC₃H₄)Rh(PMe₃)₃ (**3b**) in the 183–253 K temperature range at a heating and cooling rate of 1 K min^{−1}. Shown are three consecutive cycles. The dashed line marks the approximate “true” transition temperature, see also ³¹P SS NMR.

Unlike the situation for **3a**, our in-situ powder x-ray diffraction study on **3b** was quite troubled. When filling the PXD capillaries, due to the low **3b**(II→I) transition temperature the pristine **3b-II** transformed into sticky **3b-I** and only the recrystallized **3b-II** could be studied. As Figure 14, traces a and b, shows, the particular PXD pattern of **3b-II** at 100 K is retained up to 210 K, but the quality of the reflexions is poor and does not allow indexing for a certain crystal system. While at 220 K a mixture of phases is present, the pattern of pure p.c. **3b-I** is given at 230 K (trace c). The pattern has been indexed for the hexagonal crystal system, albeit the crystal class has not been allocable (see Supplementary Information). The pattern of **3b-I** is invariant at least up to 300 K and also when recooling the sample to 210 K. Cooling **3b-I** to 200 K restores the recrystallized **3b-II** (trace d), its pattern again being invariant at 100 K. While this pattern is quite similar to the previous pattern of **3b-II**, the individual reflections vary in intensity. We explain this behaviour by texture changes of **3b-II** upon each reversible transition into the soft hexagonal **3b-I**. Nevertheless, the PXD results seem consistent with a **3b**(II→I) transition around 220 K and recrystallization occurring after about 10 K supercooling.

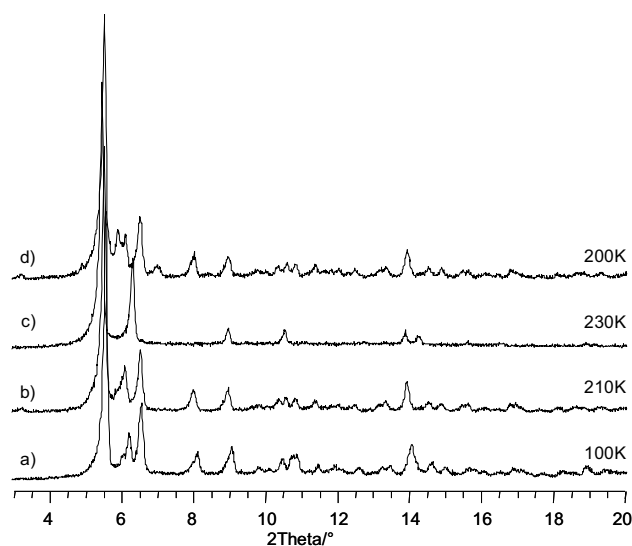


Figure 14. Powder X-ray diffraction patterns of **3b**. Traces a (100 K) and b (210 K): pattern of recrystallized **3b-II**. Trace c (230 K): pattern of hexagonal **3b-I** (invariant up to 300 K). Trace d: after recooling to 200 K the pattern of **3b-II** is recovered. The additional reflections at $2\theta = 6.0$ and 7.0 deg are attributed to a texture change of the sample when passing through the p.c. phase.

More information on the structure of complex **3b** in phases II and I is obtained from the solid-state VT ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. It is convenient to first have a look at the ^{31}P MAS NMR spectra of **3b-I** in the 220–301 K range and to compare these with the solution spectra (Figure 15). Between 237 K and 301 K the S/N is higher for MAS than for CP-MAS, and at 220 K it still is about the same, indicating that high mobility of the phosphorus atoms thwarts effective cross polarization in the whole temperature range. The ^{31}P MAS NMR signal of **3b-I** at 301 K is a doublet ($J(\text{Rh},\text{P}) = 145$ Hz); the occurrence of only one signal indicates a fluxional structure of the complex, with the ^{103}Rh coupling evidencing that the PMe_3 ligands do not dissociate from Rh in the solid. As for p.c. **3a-I**, there is the unusual situation that the SSNMR spectrum of **3b-I** is more resolved than the solution spectrum; the reduced resolution of the latter being ascribed to dissociation. The virtual absence of ssbs suggests isotropic surroundings. All these facts are consistent with a plastic nature of **3b-I**. When the temperature is gradually lowered, the ^{31}P SSNMR signal decoalesces around 263 K. At 220 K the spectrum displays two doublets at $\delta(\text{P})$ –10.8 and –28.9 in a 2:1 intensity ratio, each with $J(\text{Rh},\text{P}) = 150$ Hz. Although the $J(\text{P},\text{P})$ couplings remain unresolved within the line width of the signals, the spectrum of **3b-I** is in agreement with the presence of relatively rigid C_s symmetrical molecules of *SPY-5* geometry. At this temperature **3b-I** is 8 K supercooled below the “true” **3b(II→I)** transition temperature determined by DSC (228 K) and thus metastable. The VT NMR spectral changes of the plastic phase are reversible without noticeable hysteresis.

Thus, owing to the presence of **3b-I** over a broad temperature range (220–301 K) and its fluxional structure with a suitably high barrier of activation, we have been able to follow the slow-down of a structural dynamic process within the plastic phase, similar as in the case of the Co analogue **1b-I** and as will also be the case for the Ir analogue **5b-I**, whereas the parent allyl complexes **1a**, **3a**, and **5a** are always fluxional in the plastic phase. As Figure 15 shows impressively, the line shape of the solid-state spectra of the plastic phase agrees closely with that of the corresponding solution spectra (see also Figure S2), suggesting for the plastic phase a similar rate of the dynamic process as in solution. Hence, at high temperature—in addition to rotational mobility of the whole molecules on their sites in the lattice—the

molecules in the plastic phase **3b-I** display an internal fluxionality, with the dynamic process being represented by turnstile rotation of the three PMe_3 ligands versus the π -allyl ligand. At low temperature the *SPY-5* geometrical molecules are structurally rigid, but the rotational mobility that accounts for the plastic nature continues. Therefore, for **3b-I** (and also **1b-I** and **5b-I**) the formation of a plastic phase appears independent from the occurrence of structural fluxionality.

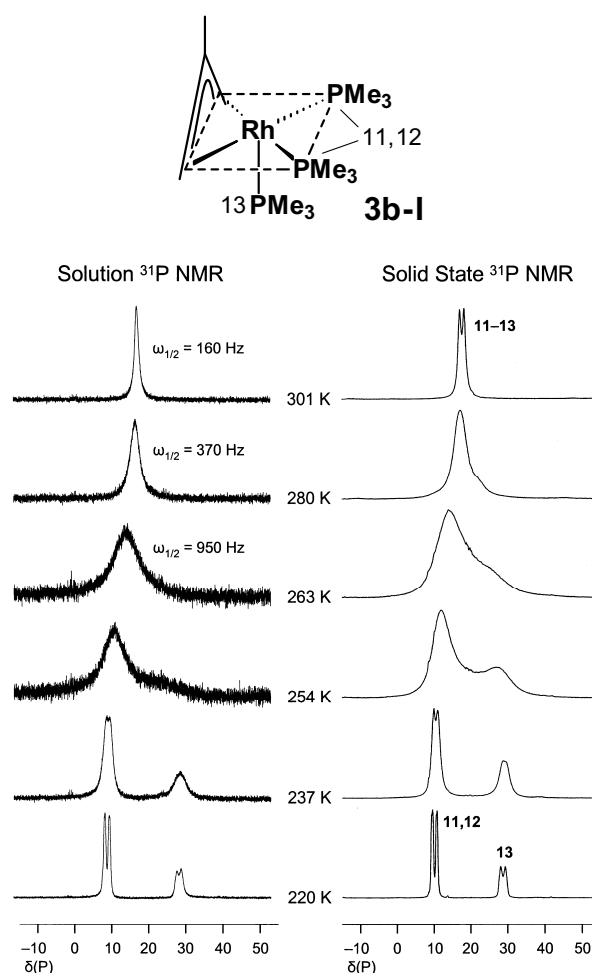


Figure 15. Comparison of the 121.5 MHz solution ^{31}P NMR spectra of **3b** ($\text{THF-}d_8$) and the solid-state ^{31}P MAS NMR spectra of plastic **3b-I** at 220–301 K (301 K: $R_0 = 3.656$ kHz; otherwise $R_0 = 3.40$ kHz). For continuation of the SSNMR spectra to lower temperature, see Figure 16.

Further cooling of supercooled **3b-I** from 220 K (Figure 16, trace a) results in **3b(II←I)** recrystallization. The ^{31}P CP-MAS NMR spectrum at 202 K (trace b) displays exclusively the signals of crystalline **3b-II**, including prominent ssbs as expected for a complex in anisotropic surroundings. This spectrum represents already the limiting spectrum of **3b-II**, since further lowering of the temperature or variation of the rotational frequency R_0 does not significantly alter the spectrum (trace c). While the spectrum allows assignment of the isotropic chemical shifts of P1, P2, and P3 with the resonances being split by $J(\text{Rh},\text{P})$ coupling, it has not been possible to infer the $J(\text{P},\text{P})$ couplings from the spectrum (unlike the situation for **3a**). Nevertheless, the spectrum reveals for **3b-II** a rigid chiral *SPY-5* structure, and the close resemblance of the ^{31}P SSNMR spectrum of **3b-II** to that of **3a-II** suggests the structure of the methallyl derivative **3b** to be similar to that of parent **3a**.

When crystalline **3b-II** is reheated from 167 K to 225 K, the ^{31}P CP-MAS NMR spectrum remains practically unchanged (Figure 17, traces a and b). However, at 229 K (trace c), coincident with the transition temperature found by DSC, the spectrum evidences the coexistence of **3b-II** and **3b-I**, so that the two phases are now in equilibrium. Slightly above this temperature, at 233 K (trace d), almost exclusively the signals of **3b-I** are seen, which agree with those depicted in Figure 15 at the same temperature.

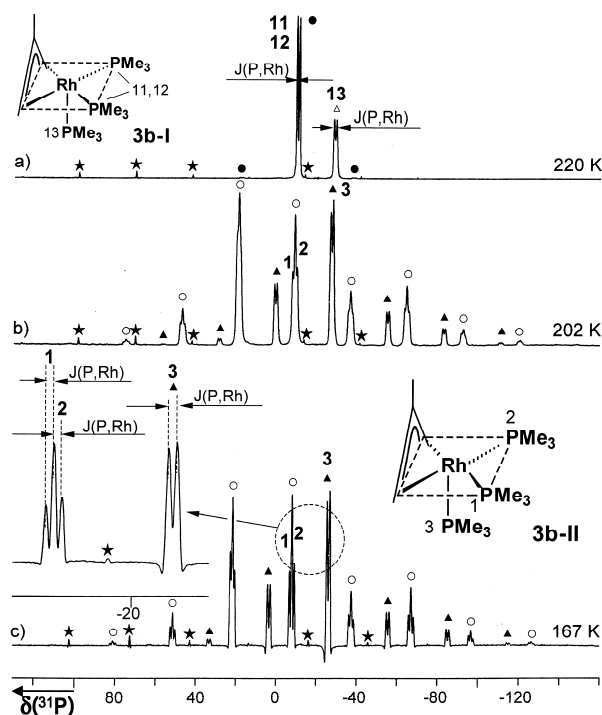


Figure 16. Solid-state VT ^{31}P CP-MAS NMR spectra of **3b** in the 220–167 K cooling sequence. (The sequence continues the 301–220 K sequence of p.c. **3b-I** given in Figure 15 to lower temperature; the full series of the spectra in the 301–167 K cooling sequence is shown in Figure S5.) The numbers mark the isotropic chemical shifts, with the additional symbols allocating the corresponding ssbs: ● denotes P11, P12 and Δ denotes P13 of the decoalesced signals in p.c. **3b-I**, while ○ denotes P1, P2 and ▲ P3 of the recrystallized phase. ★ marks an impurity. Trace a (220 K, $R_0 = 3.40$ kHz, same spectrum as in Figure 15): limiting spectrum of the supercooled p.c. **3b-I**, indicating rigid *SPY-5* molecules. Trace b (202 K, $R_0 = 3.40$ kHz): spectrum of rigid crystalline **3b-II**. Trace c (167 K, $R_0 = 3.60$ kHz, after Gaussian multiplication prior to Fourier transformation): the spectrum is essentially unchanged compared to the prior spectrum (trace b), both when the temperature is lowered further and when the rotational frequency is changed. The inset shows the isotropic chemical shifts of signals 1–3.

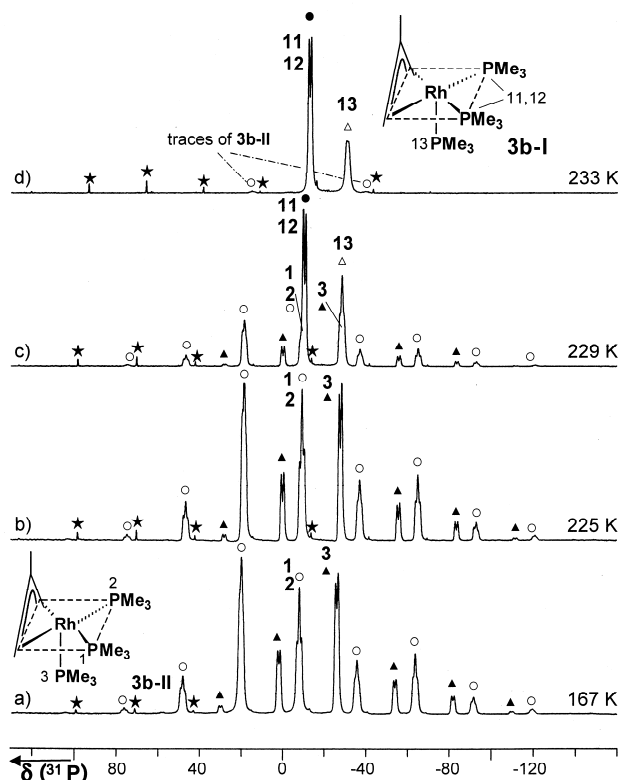


Figure 17. Solid-state VT ^{31}P CP-MAS NMR spectra of **3b** in the 167–233 K heating sequence ($R_0 = 3.40$ kHz). For the definition of the numbers and symbols, see Figure 16. Traces a (167 K) and b (225 K): the spectrum of crystalline **3b-II** (P1, P2, and P3) is invariant up to the DSC transition temperature (228 K). Trace c (229 K): phases **3b-II** (P1, P2, and P3) and **3b-I** (P11/12 and P13) are simultaneously present. Trace d (233 K): a slight increase in temperature causes an almost complete disappearance of **3b-II** ($\circ$), while p.c. **3b-I** remains.

The solid-state CP-MAS and MAS ^{13}C NMR spectra of p.c. **3b-I** at 301 K (Figure 18, trace a) are practically coincident with the solution spectrum but with a slightly larger line width. For the methallyl group neither $J(\text{Rh},\text{C})$, nor $J(\text{P},\text{C})$ couplings are resolved, while the three equivalent PMe_3 ligands give rise to a $J(\text{P},\text{C})$ doublet. The S/N is lower for the CP-MAS than for the MAS NMR spectrum, proving that cross polarization is little efficient. There are no visible ssbs, consistent with isotropic surroundings. In the NQS CP-MAS spectrum²⁸ (trace b) the CH_2 signal of the allyl group is unchanged, confirming its mobility. At 220 K, **3b-I** is here supercooled, the PMe_3 ligands are no longer equivalent and give rise to two ^{13}C signals in a 2:1 intensity ratio (trace c). While the spectrum corresponds to a rigid C_s symmetrical *SPY-5* structure of the molecules, the NQS spectrum (trace d) is again unchanged, evidencing an unabated mobility of the π -allyl ligand.³³ The low temperature ^{13}C SSNMR spectrum of **3b-I** corresponds to the solution spectrum (see Chapter I), although no couplings are resolved.

At 202 K **3b-II** is recrystallized; the CP-MAS ^{13}C SSNMR spectrum (trace e) reveals for **3b-II** three individual PMe_3 signals of equal intensity. While the allyl CH_2 signal is broad and separate lines are not yet resolved, the spectrum is in agreement with a now asymmetric (and naturally continuing rigid) *SPY-5* structure. The appearance of ssbs indicates anisotropic surroundings. In the NQS CP-MAS spectrum (trace f) the broad allyl CH_2 signal is suppressed, proving that the allyl ligand is now immobile. No further spectral changes take place when the temperature is lowered to 185 K.

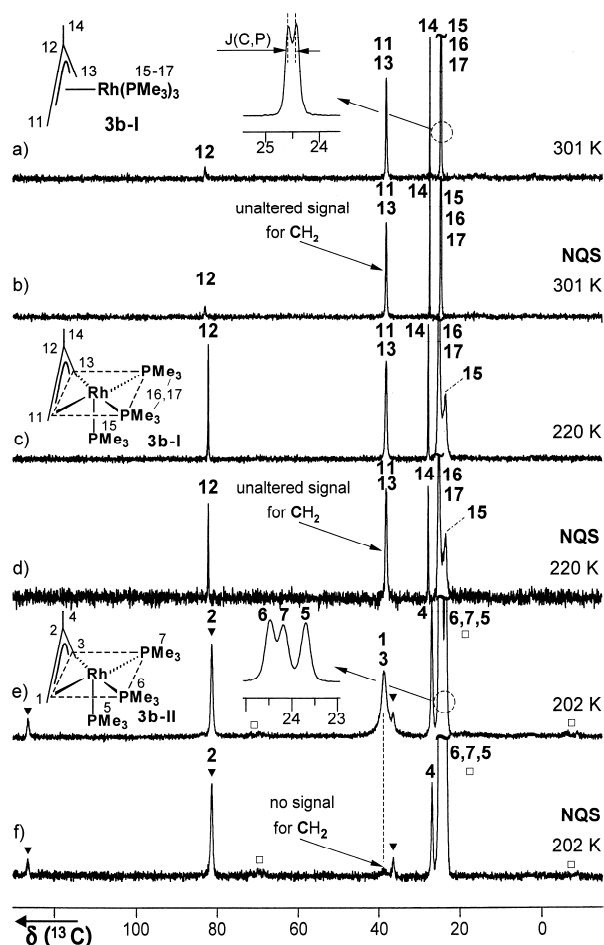


Figure 18. Solid-state VT ^{13}C CP-MAS and NQS CP-MAS NMR spectra of **3b** ($R_0 = 3.40$ kHz, if not noted otherwise). The numbers mark the isotropic chemical shifts and ★ an impurity. For **3b-II**, ▼ marks the isotropic signal and its ssbs of the allyl quaternary C2 atom and □ marks the isotropic signals and their ssbs of the three PMe_3 ligands. Trace a (CP-MAS, 301 K, $R_0 = 2.85$ kHz): the spectrum of p.c. **3b-I** corresponds to that in solution. The intense doublet of the equivalent C15–17 has been cut off (~); the inset shows an expansion after Gaussian multiplication prior to Fourier transformation. Trace b (NQS CP-MAS, 301 K, $R_0 = 2.85$ kHz): the spectrum agrees with the spectrum of trace a; in particular the signal of C11/13 has not vanished, evidencing mobility of the allyl group. Trace c (CP-MAS, 220 K): spectrum of the supercooled **3b-I**. The complex has a symmetrical *SPY-5* structure, giving rise to one methylene signal C11/13 and two PMe_3 signals C15/16 and C17 in 2:1 intensity ratio. Trace d (NQS CP-MAS, 220 K): for the supercooled **3b-I** the allyl signal C11/13 has not vanished, indicating that the allyl group, while now part of a rigid complex, is still mobile with respect to the lattice. Trace e (CP-MAS, 202 K): in crystalline **3b-II** the molecules are rigid,

asymmetric, and immobile. The three PMe_3 ligands give rise to individual signals C5–7, see inset for an expansion. The expected separate allyl methylene signals C1 and C3 are not yet resolved; the broadening of C1/3 may in part be due to unresolved couplings with ^{31}P and ^{103}Rh . Trace f (NQS CP-MAS, 202 K): for crystalline **3b-II** the allyl signal C11/13 has vanished due to dipolar interactions causing dephasing of the ^{13}C polarization, proving that the allyl group is immobile. Further cooling to 185 K leaves the CP-MAS spectrum unaltered.

In short, for the methallyl derivative **3b** the plastic phase **3b-I** is thermodynamically stable in the 228–301 K temperature range and metastable down to 220 K (in SSNMR). Over the whole temperature range the SSNMR spectra of **3b-I** agree with the solution spectra. In fact, the solid-state spectra may even be better resolved than the solution spectra, since a possible dissociation of the complex is retarded in the solid. As compared to the parent **3a** ($T_c = 312$ K), the plastic phase **3b-I** extends to much lower temperature (220 K) and the barrier of the structural dynamics is evidently higher. So within the plastic phase **3b-I** fluxionality comes to a rest and rigid molecules are observed at low temperature. It follows that structural fluxionality is not a prerequisite for the incidence of the plastic state of the M–allyl complexes, insofar as the rigid molecules continue rotating on their sites in the lattice. In this case the allyl groups are nondynamic within the complex, but mobile with respect to the rest of the solid, and the same mobility shows the whole complex.³³ In p.c. **3b-I**, even though the molecules are structurally rigid their mobility suffices to afford isotropic surroundings.

For the ordered crystalline methallyl complex **3b-II** the ^{13}C and ^{31}P NMR spectra are temperature-invariant, evidencing immobile, rigid, and asymmetric molecules that give rise to anisotropic surroundings up to the **3b(II→I)** transition at about 228 K (see Figure 17, trace b at 225 K). Since the **3b(II→I)** transition temperature is quite low, the complex retains its rigid structure when it transforms into the mobile phase **3b-I**. In contrast, the structure of the parent ordered crystalline **3a-II**—while likewise rigid at low temperature— appears to undergo incipient dynamics in the higher 280–311 K range before it eventually transforms into the fully dynamic **3a-I**.

($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ir(PMe₃)₃ (**5a**). When **5a** is heated from ambient temperature, it retains its light yellow color almost up to the relatively high melting point (481 K) when it turns red. In a DSC heating run from 173 to 503 K the sole visible effect is a broad and intense endothermic event centered at 321 K with the considerable enthalpy and entropy of transition of $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{321 \text{ K}} = 20.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{321 \text{ K}} = 64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, whereas no obvious thermal effect is seen for the melting. The observed effect is attributed to the phase transition of the ordered crystalline **5a-II** into the p.c. **5a-I**, thus **5a**(II $\rightarrow$ I) (Figure 19). Recrystallization as the exothermic reverse is associated with 20–35 K supercooling and occurs as a sharp event.

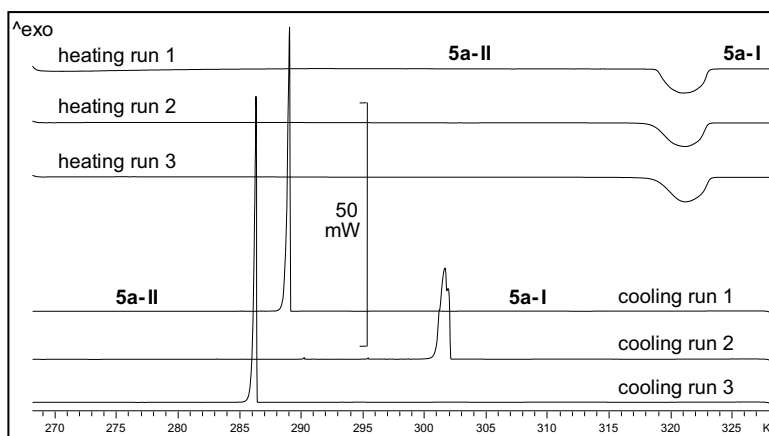


Figure 19. DSC scans of ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ir(PMe₃)₃ (**5a**) in the 268–328 K temperature range at a heating and cooling rate of 1 K min^{−1}. Shown are three consecutive cycles.

Complementing the single-crystal structure determinations at 100 K and 293 K, we have performed an in situ powder X-ray diffraction study on **5a** in the 100–330 K temperature range. The powder pattern of the pristine **5a-II** at both 100 K and 293 K agrees with the pattern calculated from the corresponding monoclinic single-crystal data, and this pattern is maintained up to 310 K (Figure 20, traces a–c). When the temperature is raised to 320 K, about the **5a**(II $\rightarrow$ I) transition temperature determined by DSC, the pattern of **5a-II** has completely vanished and the new pattern of a hexagonal crystal system is found, assigned to plastically crystalline **5a-I** (trace d). After heating the sample further to 330 K and recooling it to 310 K this pattern remains unchanged due to a small thermal hysteresis (cf. DSC). Cooling **5a-I** to 300 K restores a pattern with a very similar distribution of the reflections as for the

pristine **5a-II**, although with marked differences in the intensities (trace e). While the new pattern corresponds unequivocally to monoclinic **5a-II** with the same space group and lattice parameters, the texture of the sample appears to have changed.

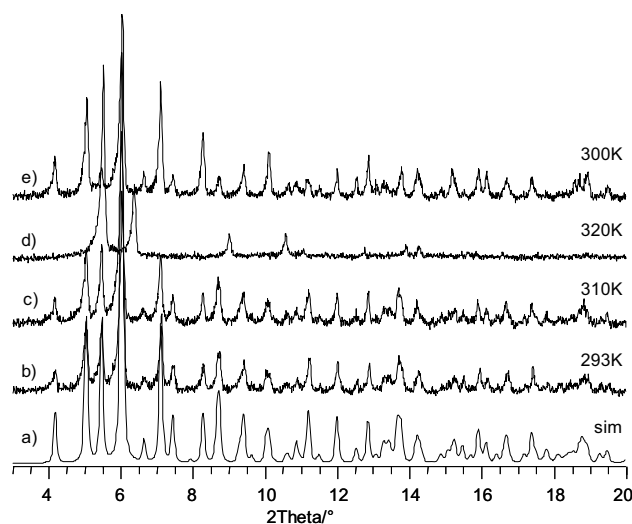


Figure 20. Powder X-ray diffraction patterns for **5a**. Trace a: powder pattern calculated from the single-crystal data of **5a-II** as determined at 293 K. Traces b and c: observed pattern for pristine monoclinic **5a-II** at 293 K and 310 K. Trace d: pattern of the hexagonal p.c. phase **5a-I** at 320 K. Trace e: pattern of the restored monoclinic **5a-II** at 300 K.

The solid-state ^{31}P MAS NMR spectrum of the high temperature phase **5a-I** at 321 K is a singlet ($w_{1/2} = 60$ Hz) with virtually no ssbs (Figure 21, trace a). While the singlet is somewhat broader than for the solution ($w_{1/2} = 34$ Hz; toluene- d_8 , same temperature), it seems consistent with the presence of a plastic phase. Lowering the temperature by only 1 K (trace b) gives rise to a new and much broader signal, flanked by relatively few ssbs of low intensity; we nevertheless assign this signal to the ordered crystalline **5a-II**. At 318 K (trace c) **5a-II** appears to be the major phase with only little **5a-I** left. At 301 K (trace d) and below, **5a-II** is solely present, and the signal is quite broad, with its base extending over >10 ppm. When the temperature is successively lowered to 158 K (traces e–g), the signal of **5a-II** gradually splits into a “triplet” without reaching the limiting spectrum, and it has not been possible to assign the isotropic chemical shifts to P1–P3. The VT ^{31}P NMR spectra are fully reversible.

There are a series of noteworthy features associated with the **5a**(II→I) transition and the ^{31}P spectra of **5a-II**. (a) Similar as for the Rh homologue **3a**, the transition is very sharp, taking place over a temperature range of no more than 3 K. There is practically no thermal hysteresis associated with the cooling sequence in the variable temperature SSNMR spectra, so within the 3 K range both phases are in an equilibrium, in contrast to the supercooling in the DSC and PXD experiments. (b) In agreement with the successful single-crystal X-ray structure determination at 293 K it can be assumed that the *SPY-5* structure of the molecules in **5a-II** is relatively rigid up to the transition temperature. It seems furthermore likely that the chemical shift difference between the basal and the apical PMe_3 ligands in **5a-II** is just as low as in solution (5.3 ppm; the basal PMe_3 ligands are here equivalent), disregarding the expected inequivalence of the basal P1 and P2 in the asymmetric molecular structure (see also ^{13}C SSNMR). Thus, the developing “triplet” splitting with decreasing temperature appears to result from a reducing line width and possibly some temperature dependence of the individual P1–P3 chemical shifts in an essentially rigid structure, rather than to decoalescence of lines due to a slow-down of a dynamic process. It is presumably the still close proximity of the isotropic chemical shifts of P1–P3 and the inadequate linewidth which hamper further resolution of the signals. (c) The low number and intensity of ssbs in **5a-II**, despite the anticipated rigid structure and therefore expected anisotropic surroundings of the molecules, is attributed to spin-orbit coupling of iridium on the basis of a DFT study.³⁴ (d) Hence, although the ordered crystalline phases II of the Co–Ir complexes **1a**, **3a**, and **5a** are isomorphous, their ^{31}P SSNMR spectra are very different; in the Rh case **3a-II** (Figure 11, trace a) it is the larger signal distribution over 20 ppm and the smaller linewidth which allowed observation of the limiting spectrum already at 280 K, concomitant with location of the isotropic chemical shifts of P1–P3 and determination of the couplings.

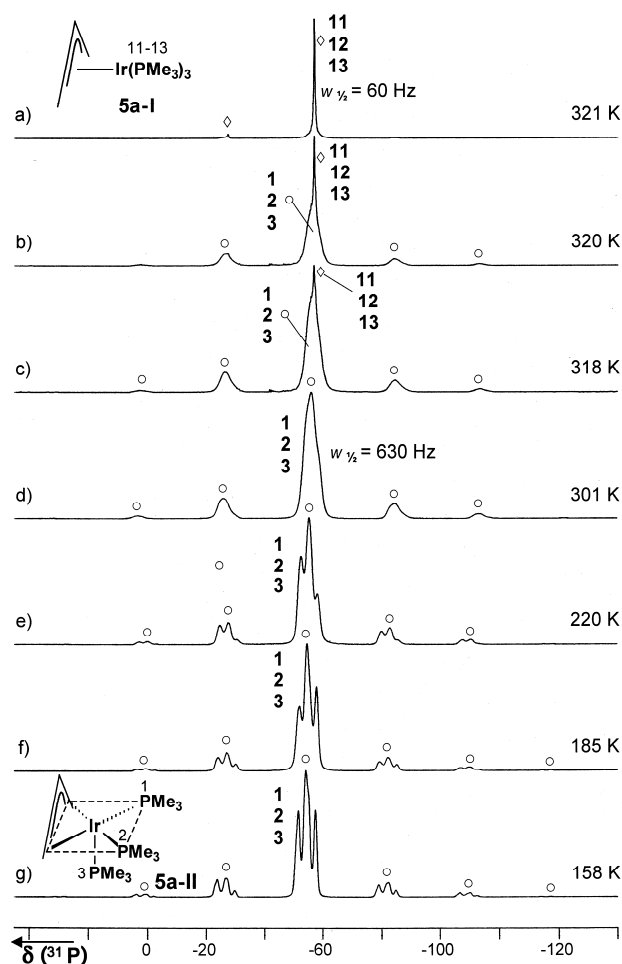


Figure 21. Solid-state VT ^{31}P CP-MAS and MAS NMR spectra of **5a** at 158–321 K. Traces a–c, MAS with $R_0 = 3.52$ kHz; trace d, CP-MAS with $R_0 = 3.52$ kHz; traces e–g, CP-MAS with $R_0 = 3.35$ kHz. The numbers denote the isotropic chemical shifts and the symbols the signal sets of p.c. **5a-I** ($\diamond$) and the ordered crystalline **5a-II** ($\circ$). Trace a (321 K): the singlet is attributed to **5a-I**. Traces b (320 K) and c (318 K): in addition to **5a-I**, an increasing amount of **5a-II** is found. Trace d (301 K): **5a-II** is exclusively present, showing a broad signal ($w_{1/2} = 630$ Hz) for the isotropic chemical shifts of P1–P3. Traces e–g (220–158 K): a triplet-type splitting of the signal occurs, but the isotropic chemical shifts of P1–P3 remain unresolved.

The solid-state ^{13}C MAS NMR spectrum of **5a-I** at 321 K (Figure 22, trace a) is practically identical to the solution ^{13}C NMR spectrum at ambient temperature: it is well resolved and free of ssbs, as typical for isotropic surroundings; there is a singlet for the meso and a quartet for the terminal allyl C atoms ($J(\text{P},\text{C}) = 8.3$ Hz), and the equivalent PMe_3 ligands give rise to a four-line ^{13}C multiplet. The S/N is lower for CP-MAS NMR, indicating high mobility of the molecules. The spectrum is unchanged in the NQS mode, evidencing mobility specifically of the allyl ligand. All features are typical for a plastic nature of **5a-I**, being comprised of fluxional molecules.

Lowering the temperature by just 2 K to 319 K (CP-MAS, trace b) replaces the original spectrum with a spectrum showing substantially broadened ^{13}C resonances, bare of fine structures. While for the PMe_3 ligands two signals in 1:2 intensity ratio are apparent, it seems likely that two resonances overlap (C5, C6) so all PMe_3 ligands are actually inequivalent. In fact, Gaussian multiplication prior to Fourier transformation led to partial line separation for C5 and C6 (not shown here). At 301 K (trace c) all three PMe_3 ^{13}C resonances are nicely resolved, one of them (C5) being split into a doublet by ^{31}P coupling. While the signals C1 and C3 of the terminal allyl C atoms remain unseparated, the spectrum is consistent with the presence of a rigid asymmetric *SPY-5* complex having an apical (C4) and two inequivalent basal PMe_3 ligands (C5, C6) in anisotropic surroundings. Suppression of all allyl resonances in the NQS spectrum evidences immobility of this ligand. When the temperature is further lowered, the CP-MAS NMR spectrum remains essentially unchanged down to 254 K, but at 185 K (trace d) the signals of the basal PMe_3 ligands broaden, which we attribute to a slow-down of the Ir– PMe_3 rotation resulting in inequivalent Me substituents at these ligands. In short, in agreement with the results from solid-state ^{31}P NMR, at 319 K and below the VT ^{13}C SSNMR spectra evidence the presence of ordered crystalline **5a-II**, having structurally rigid and immobile molecules.

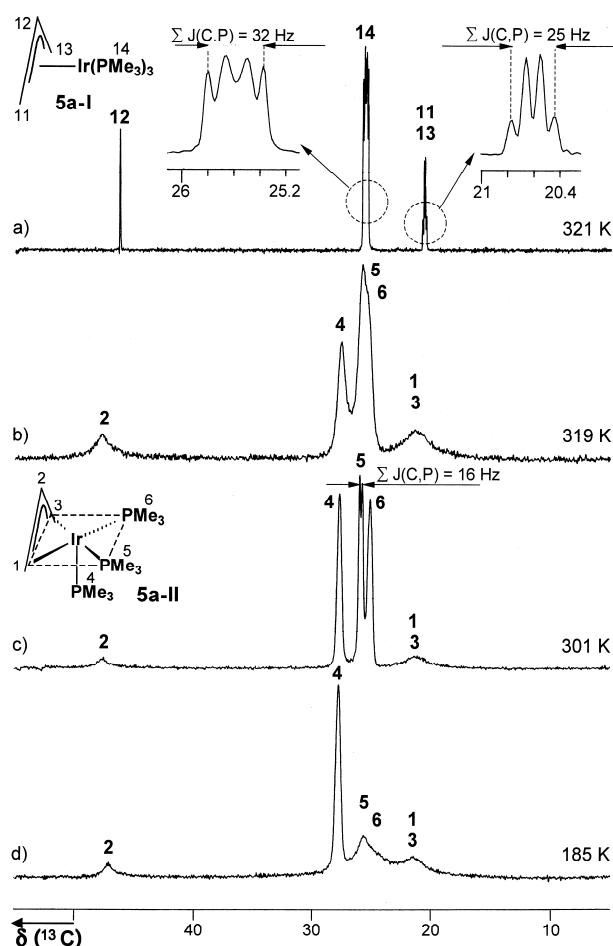


Figure 22. Solid-state VT ^{13}C CP-MAS and MAS NMR spectra of **5a** at 185–321 K. Trace a (321 K, MAS, $R_0 = 3.52$ kHz): solution-type spectrum of plastic **5a-I**. Trace b (319 K, CP-MAS, $R_0 = 3.52$ kHz): the ordered **5a-II** has formed, having a rigid *SPY-5* structure. Trace c (301 K, CP-MAS, $R_0 = 3.52$ kHz): the splitting of the PMe_3 signals reveals inequivalence of the three PMe_3 ligands in the ordered **5a-II**. Trace d (185 K, CP-MAS, $R_0 = 3.35$ kHz): while the signal C4 assigned to the apical PMe_3 is still sharp, the signals C5 and C6 of the basal PMe_3 ligands are broad due to a slow-down of the corresponding Ir– PMe_3 rotation.

(η^3 -2-MeC₃H₄)Ir(PMe₃)₃ (**5b**). The high temperature solid-state properties of the methallyl complex **5b** are quite similar to those of the parent **5a**, inasmuch as **5b** retains its light yellow color up to the high melting point (>493 K) where it turns red. The low temperature phase properties are, however, substantially different as is evident from DSC. When the crucible with the pristine **5b-II** had been placed in the instrument at ambient temperature, the complex assumed the plastic phase **5b-I** and recooling to 173 K afforded recrystallized **5b-II**, so recording the DSC spectrum in the 173–283 K temperature range started with this phase (Figure 23). The heating scan (heating rate 5 K min⁻¹) reveals a wide-stretched, undulated endothermic effect over 210–240 K, which does not alter markedly at a lower heating rate (1 K min⁻¹). We will show below that the “true” transition temperature can be assumed around 220 K, hence, part of the solid becomes overheated in DSC. The total enthalpy and entropy of transition were determined at $\Delta H(\text{II} \rightarrow \text{I})_{220 \text{ K}} = 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S(\text{II} \rightarrow \text{I})_{220 \text{ K}} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and are thus quite small. The broadness of the **5b**(II→I) transition seems related to the low enthalpy and entropy values, as they attest only little distinction of the two phases. Nevertheless, **5b-II** is ordered crystalline and **5b-I** plastically crystalline as will also be proven below.

The exothermic reverse **5b**(II←I) transition occurs after about 10 K supercooling in the narrower 200–214 K region and affords the recrystallized **5b-II**. The **5b**(II→I) transition and its reverse are distinct from that of the parent allyl complex **5a** (Figure 19), inasmuch as for **5b** the endothermic transition (i) occurs at an about 100 K lower temperature and (ii) stretches over a larger temperature range, (iii) the energy ($\frac{1}{3}$) and entropy ($\frac{1}{2}$) of transition are much smaller, and (iv) supercooling prior to recrystallization is relatively small.

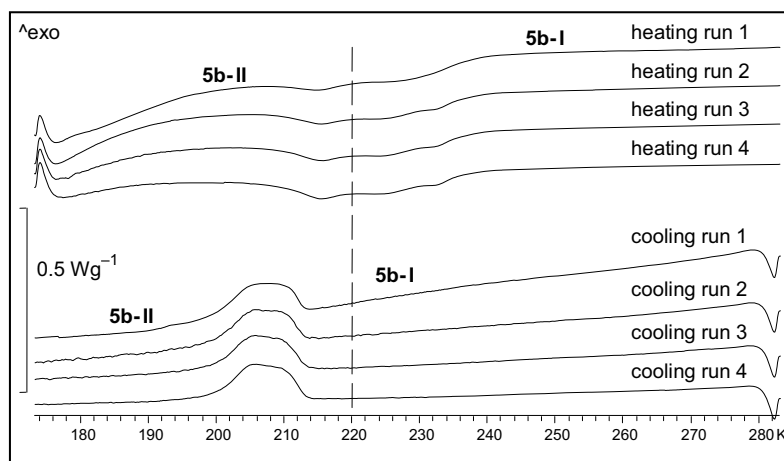


Figure 23. DSC scans of $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ir(PMe}_3)_3$ (**5b**) at 173–283 K (heating and cooling rate of 5 K min^{-1}). Shown are four consecutive cycles, proving reproducibility. The dashed line marks the approximate “true” transition temperature.

The PXD pattern of the pristine **5b-II** at 100 K (Figure 24, trace a) is relatively simple and has been indexed unequivocally for a tetragonal crystal system with $a = 8.99\text{ Å}$ and $c = 12.13\text{ Å}$. **5b-II** is unaltered at 200 K (trace b) and is still mainly observed at 210 K (not shown in the Figure). At 220 K the even simpler PXD pattern of the hexagonal plastic phase **5b-I** is found (trace c), and this pattern is unchanged up to 370 K (trace d). When recooled, the hexagonal **5b-I** remains unaltered down to 210 K due to slight supercooling (trace e), whereas at 200 K the tetragonal **5b-II** is recrystallized (trace f) whose pattern agrees with that of pristine **5b-II** at the same temperature (cf. trace b). Thus, PXD limits the thermal scope of the **5b(II→I)** transition to about 210–220 K and confirms **5b(II←I)** recrystallization at 200–210 K; it furthermore evidences the tetragonal and ordered crystalline nature of **5b-II** and the hexagonal and dynamically orientationally disordered nature of **5b-I**.

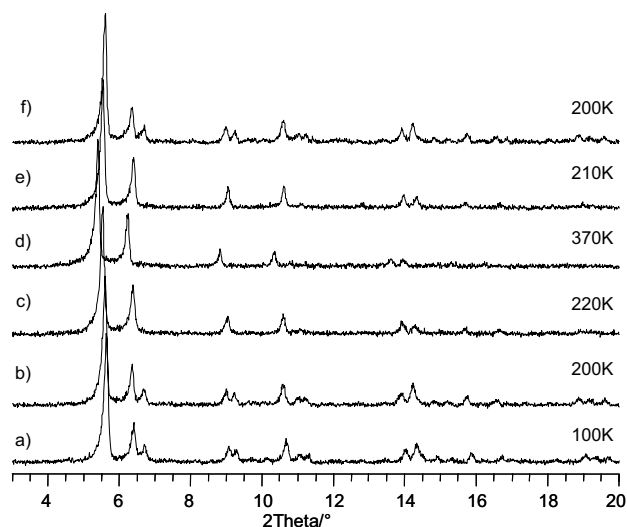


Figure 24. Powder X-ray diffraction patterns for **5b**. Traces a (100 K) and b (200 K): pattern of the pristine **5b-II**, indexed for a tetragonal crystal system. Traces c (220 K) and d (370 K): pattern of the hexagonal p.c. **5b-I**. Trace e: recooling **5b-I** to 210 K leaves the hexagonal phase unaltered. Trace f (200 K): tetragonal **5b-II** is recrystallized.

The solid-state ^{31}P CP-MAS and MAS NMR spectra of **5b** have been recorded between 167 K and 367 K. In the 220–367 K range plastic **5b-I** is present, whose VT ^{31}P MAS NMR spectra correlate closely with the solution spectra with respect to the line shape and the absence of ssbs, albeit with a larger line width (Figure 25; see also Figure S3), very similar to the situation for **1b-I** and **3b-I** (Figure 15). As expected when molecules are mobile, the S/N was found higher for MAS than for CP-MAS. At 367 K the ^{31}P signal of **5b-I** is a broad singlet for both the solid and the solution, indicating fluxionality of the *SPY-5* structure. The signal decoalesces between 349 K and 332 K, and at 301 K it is split into a low field doublet for the equivalent basal PMe_3 ligands and a higher field triplet for the apical PMe_3 ligand ($J(\text{P},\text{P}) \approx 50$ Hz), since the intramolecular dynamics have become slower. There is a particular sharpening of the signals between 301 K and 254 K, while the spectral changes between 254 K and 220 K appear marginal.

Similar as for **1b-I** and **3b-I**, **5b-I** represents a further rare case that an additional intramolecular dynamic process within the plastic phase is observed, besides the rotational mobility of the molecules that accounts for the plastic nature. As is evident from the striking correlation of the solid-state and solution NMR spectra, for all three complexes the dynamics

occur in the solid at a similar rate as in solution. When the fluxionality of the molecules in **1b-I**, **3b-I**, and **5b-I** is compared, as a consequence of an increasing activation barrier of the fluxional process the coalescence temperature rises with the metals in the series Co (≈ 237 K) < Rh (≈ 263 K) < Ir (≈ 340 K). Since for all three methallyl complexes the plastic phase exists down to 220 K, the temperature range for observing the process below the coalescence temperature is largest for the Ir complex **5b-I** and here the linewidth becomes so far reduced that the P,P couplings are resolved (whereas for **1b-I** no couplings and for **3b-I** only the larger P,Rh couplings are found). Thus, the slowdown of the structural dynamics in the plastic phases is most easily observed for **5b-I**. It seems remarkable that a rigid and barely spherical molecule of substantial molecular weight (475.6) rotates on its lattice site at a rather low temperature (220 K).

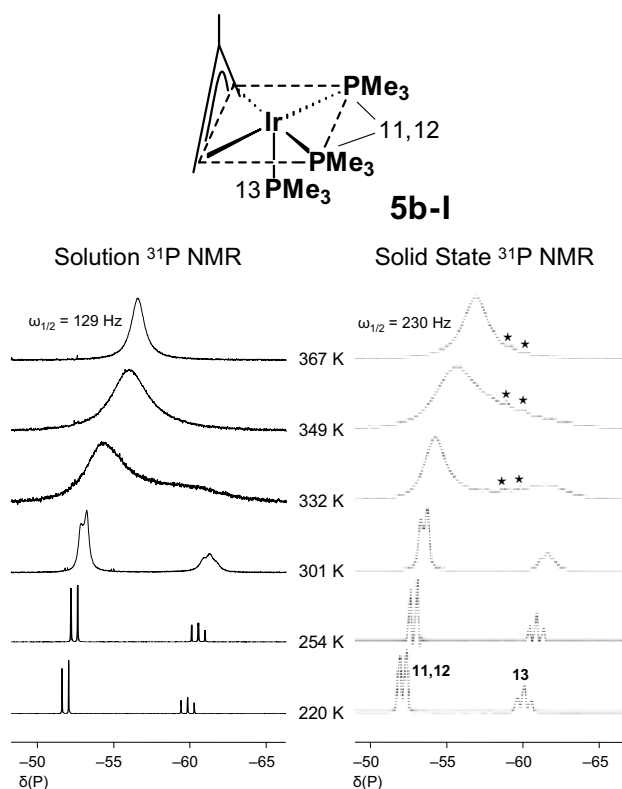


Figure 25. Comparison of the 121.5 MHz solution ^{31}P NMR spectra of **5b** (toluene- d_8) and the solid-state ^{31}P MAS NMR spectra of plastic **5b-I** ($R_0 = 3.40$ kHz) at 220–367 K. The asterisks mark an impurity. For continuation of the spectra to lower temperature, see Figure 26.

When **5b-I** is further cooled from 220 K to 202 K, a new ^{31}P CP-MAS NMR spectrum (Figure 26, traces a and b) arises in which the three PMe_3 ligands are inequivalent. The isotropic chemical shifts fall into a close range of only 9.5 ppm and no $J(\text{P},\text{P})$ coupling is resolved. While some ssbs are visible, they are little pronounced which is attributed to spin-orbit coupling of iridium (similar as for **5a-II**, Figure 21, trace g). The new spectrum is attributed to the ordered crystalline **5b-II**, in which the rigid *SPY-5* geometrical molecules are now immobile and asymmetric. When the temperature is lowered to 167 K (trace c) the centerlines move slightly (≤ 0.74 ppm) to lower field, similar as for the solution (Figure S3), but they remain unchanged when R_0 is varied. Thus, the limiting spectrum of c.p. **5b-II** has already been reached at 202 K, so that within 220–202 K the plastic **5b-I** underwent complete **5b(II←I)** recrystallization.

The **5b(II→I)** transition can be studied in more detail when the ordered crystalline **5b-II** is reheated from 167 K. At 212 K the ^{31}P CP-MAS NMR spectrum of **5b-II** is still unaltered (Figure 27, trace a) so the ordered crystalline phase is at least stable to this temperature. However, at 220 K the additional signals of p.c. **5b-I** arise (trace b), at 223 K **5b-I** represents the major and **5b-II** only the minor component (trace c), and at 229 K almost exclusively **5b-I** is present (trace d). Thus, it has been possible to monitor the **5b(II→I)** transition by ^{31}P SSNMR as the two phases are simultaneously present in the 220–229 K temperature range. It is obvious that, as the **5b(II→I)** phase transition progresses, the spectrum of the ordered crystalline **5b-II** is replaced with the spectrum of the dynamically disordered **5b-I**, ruling out fast structural dynamics in a maintained phase **5b-II** and coalescence of its signals. Based on these spectra a “true” **5b(II→I)** transition temperature of 220 K seems reasonable (see DSC). Above 229 K the VT ^{31}P SSNMR spectra of **5b-I** follow again the regime of Figure 25. The full series of the spectra in the 167–367 K heating sequence is shown in Figure S6.

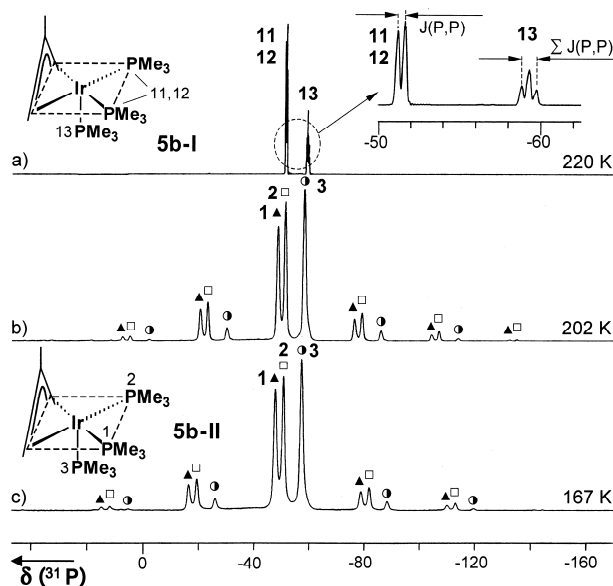


Figure 26. Solid-state VT ^{31}P CP-MAS and MAS NMR spectra of **5b** as part of a 301–167 K cooling sequence. For the spectra at 301 K and 254 K, see Figure 25. Trace a (220 K, MAS, $R_0 = 3.40$ kHz): the spectrum of p.c. **5b-I** (same as in Figure 25) displays separate signals without ssbs for two basal (P11, P12) and an apical PMe_3 ligand (P13), indicating a rigid C_s symmetric *SPY-5* structure. Traces b (202 K, $R_0 = 3.40$ kHz) and c (167 K, $R_0 = 3.80$ kHz, both CP-MAS): spectrum of the ordered crystalline **5b-II**. The inequivalence of the three PMe_3 ligands evidences an asymmetric structure, while the ssbs are due to anisotropic surroundings of the molecules. Lowering the temperature to 167 K implies merely a slight downfield shift of the P1–P3 centerbands, while these are not affected by variation of R_0 .

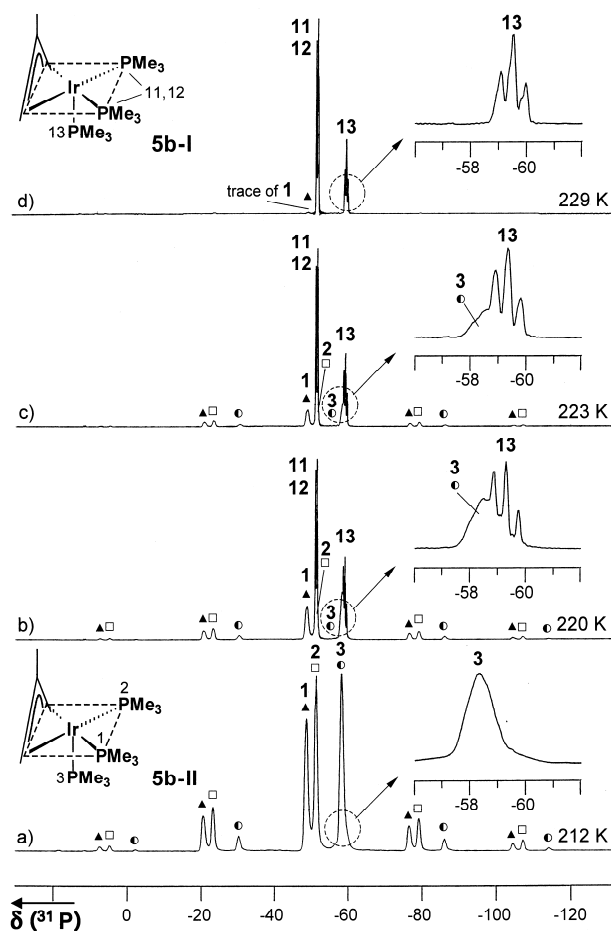


Figure 27. Solid-state VT ^{31}P CP-MAS NMR spectra of **5b** as part of a 167–367 K heating sequence ($R_0 = 3.40$ kHz). For the spectrum at 167 K, see cooling sequence (Figure 26, trace c). Trace a (212 K): the spectrum agrees with the spectra in the cooling sequence at 202 K and 167 K (Figure 26, traces b and c); it is attributed to the pure ordered crystalline **5b-II** (P1–P3) having a rigid asymmetric *SPY*-5 structure in anisotropic surroundings. Traces b (220 K) and c (223 K): the signals of p.c. **5b-I** (P11–P13) arise in an increasing intensity. Trace d (229 K): the spectrum, clear of ssbs, is attributable to the almost pure **5b-I** with a rigid C_s symmetric *SPY*-5 structure in isotropic surroundings; it essentially agrees with that in the cooling sequence at 220 K (Figure 26, trace a). For the spectral behaviour of **5b-I** at higher temperatures, see Figure 25.

While the solution ^{13}C NMR spectrum of **5b** in toluene- d_8 at 367 K is very poorly resolved, the solid-state ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of **5b-I** at the same temperature is sharp (Figure 28, trace a). Besides the doublet (C15) for the three equivalent PMe_3 ligands, the spectrum displays a singlet for the allyl quaternary C12 and a quartet ($J(\text{P},\text{C}) = 8.6$ Hz) for the equivalent CH_2 groups (C11,13); the allyl Me signal (C14) overlaps with the PMe_3 doublet. At 301 K the ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of **5b-I** (trace b) is still well-resolved (see, for example, C12). It corresponds to the solution spectrum (see Chapter I) inasmuch as C15 of the PMe_3 ligands is broad due to the incipient decoalescence into separate signals for the basal and apical PMe_3 ligands, so that the C14 signal has become exposed albeit no quartet splitting is resolved (which is the case in solution), C11,13 represents a higher order “doublet”, and ssbs are marginal because of isotropic surroundings. In the NQS modified spectrum the allyl CH_2 signal C11,13 is not suppressed, evidencing mobility of the allyl group in **5b-I**. When the rotor is cooled to 202 K, the spectrum of the recrystallized **5b-II** is observed (trace c). All signals are broadened and the PMe_3 (C5–7) as well as the methallyl CH_2 (C1,3) and Me (C4) signals overlap; furthermore, ssbs are more pronounced. There is obviously an increased anisotropy. The signal overlap precludes a meaningful NQS spectrum and thus verification of the anticipated immobility of the methallyl group in **5b-II**.

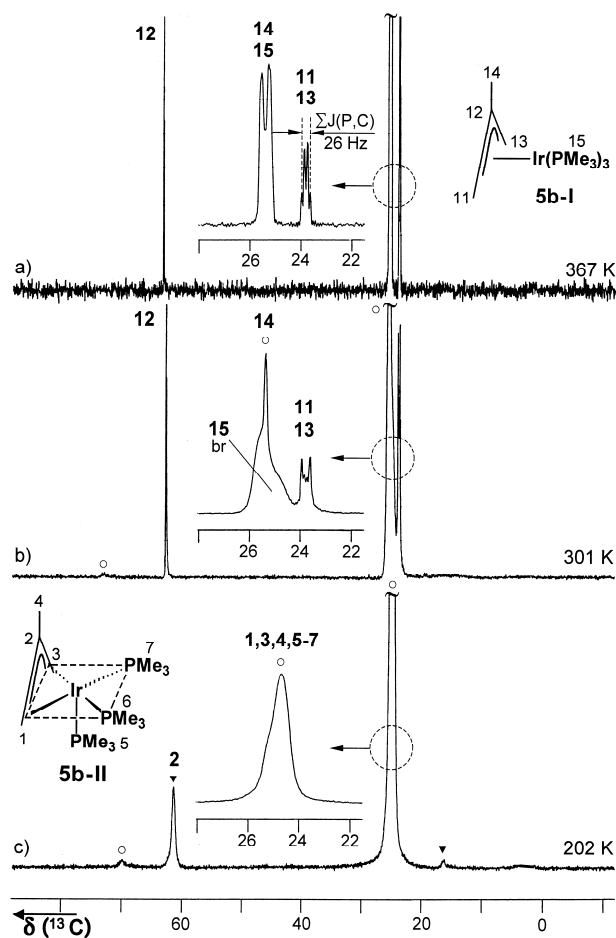


Figure 28. Solid-state VT ^{13}C CP-MAS NMR spectra of **5b** at 367–202 K. The cut-off signal ($\sim$) is fully shown in the insets. $\blacktriangledown$ and $\circ$ correlate centerbands and ssbs. Trace a (367 K, $R_0 = 3.58$ kHz): spectrum of p.c. **5b-I** with a fluxional structure, resulting in equivalent PMe_3 ligands. Trace b (301 K, $R_0 = 3.58$ kHz): spectrum of p.c. **5b-I** undergoing slow intramolecular dynamics. While C15 is broad, the other resonances are sharp in the plastic phase. Trace c (202 K, $R_0 = 3.40$ kHz): there is substantial broadening and consequently overlap of the resonances in the ordered crystalline **5b-II**.

Comparing the results from DSC, PXD, and SSNMR on the **5b**(II→I) transition, the latter is found broadest for DSC (210–240 K) and is restricted to 210–220 K in PXD, while ³¹P SSNMR showed it to occur mainly in the 220–229 K range. Taking some bias in the temperature calibrations into account, all three methods essentially comply with each other in the data, suggesting a “true” transition temperature around 220 K. As ³¹P SSNMR tells us, both phases coexist in a temperature *range* of about 10 K, rather than that the **5b**(II→I) transition occurs sharply at a defined temperature. The extension of the endothermic DSC effect to higher temperature is attributed to partial superheating of the **5b**(II→I) transition, being less serious for PXD and SSNMR with a rotating sample. Conversely, for all three methods an equal supercooling of about 10 K precedes **5b**(II←I) recrystallization.

To summarize the findings on the iridium–PMe₃ allyl and methallyl complexes **5a,b**, both complexes have *SPY*-5 ground-state structures. In the solid state, the *SPY*-5 structures in the ordered crystalline phases **5a-II** and **5b-II** are rigid, immobile, and asymmetric, causing anisotropic surroundings, up to the temperature at which they transform into the plastic phase. For the methallyl derivative **5b-II** the II→I transition proceeds at rather low temperature (215–220 K) so the molecules in the plastic **5b-I** continue to be structurally rigid. The enthalpy and entropy of transition are quite low, since they account only for the rotational mobility of rigid molecules in the plastic phase. Only above about 340 K (the anticipated ³¹P coalescence temperature) the molecules in **5b-I** are markedly fluxional. In contrast, for the parent **5a-II** the II→I transition occurs at 321 K and at this temperature—about 100 K higher than for **5b-II**—the structure of **5a-I** is fluxional. Consequently, the transition enthalpy and entropy are relatively large here, making up for both the rotational mobility and the structural fluxionality of the molecules in p.c. **5a-I**. Similar as for **1b-II** and **3b-II**, fluxionality of the structures in plastic **5b-II** agrees closely with that in solution. As the methallyl complex **5b** has the highest energy barrier of dynamics of all complexes **1a,b–6a,b** in solution (Figures S1–S3), this is also true for the plastic **5b-II** so that in its VT SSNMR spectra both the rigid and the dynamic structures can be observed at the respective temperatures.

IV.4.3 Discussion

This report covers the synthesis, EI mass spectra, and solution NMR properties of the neutral 18-e d^8 Muetterties complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{ML}_3$ ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-Me}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$; **1a,b–6a,b**) and for the subgroup with $\text{L} = \text{PMe}_3$ (**1a,b, 3a,b, and 5a,b**) also the solid-state structures and phase properties, as these have been determined by DSC, single-crystal and powder X-ray diffractometry, and solid-state ^{13}C and ^{31}P NMR. Because of a plethora of data and for the sake of a comprehensive description of the phenomena, the solid-state properties of the other subgroup with $\text{L} = \text{P(OMe)}_3$ (**2a,b, 4a,b, and 6a,b**) will be presented separately.¹³

It has ensued from our study that all complexes **1a,b–6a,b** are crystalline at low temperature but undergo a solid-state phase transition into a dynamically orientationally disordered mesophase at a higher temperature. Previously, we had discovered that the ionic 18-e d^8 Ni- π -allyl complexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_3]\text{Y}$ for $\text{L} = \text{P(OMe)}_3$, $\text{Y} = \text{OTf}$ and PF_6 (**8a,b**,⁹ see introduction) form a plastic phase. For these complexes the structure of the molecules in the ordered crystalline phase may be rigid or fluxional by undergoing turnstile rotation of the phosphorus ligands, whereas in the plastic phase the structure is always fluxional. As has become evident in the meantime from the study of a vast number of related complexes, it is exclusively for the mobility of the π -allyl group with respect to the lattice that the ordered crystalline phase transforms into the plastic phase. Thus, since in the Ni complexes the energy barrier for turnstile rotation of the phosphorus ligands appears generally to be smaller than the barrier for π -allyl mobility, mobilization of the π -allyl group is tantamount to a migration of all ligands. In view of the cubic crystal symmetry of the plastic phases of these Ni complexes, there appears to be a tumbling of the cations on their site in the lattice. However, since the ionic $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_3]\text{Y}$ complexes are held together by relatively strong electrostatic forces, the assumption of the plastic phase is subject to the additional condition that the anions may also become dynamic on their site and contribute to the entropy of transition. For $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-NiL}_3]\text{Y}$ with the highly flexible $\text{L} = \text{P(OMe)}_3$ this condition is met for $\text{Y} = \text{OTf}$ and PF_6 (**8a,b**), but not for $\text{Y} = \text{halogen}$. With the less flexible $\text{L} = \text{PMe}_3$ the cation shows a lower

tendency to orientational disorder, and this deficiency can be compensated by pairing with an anion of high mobility such as $Y = \text{NTf}_2$, to the result that $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{NTf}_2$ is also plastic,¹¹ whereas the corresponding OTf and PF_6 salts are not. Hence, the plastic properties of the ionic Ni complexes depend strongly on the anions. Reference values for the enthalpy and entropy of transition from the ordered crystalline into the plastic phase are given for **8a** at $\Delta H_{256\text{ K}} = 12.5\text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_{256\text{ K}} = 50\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ and for **8b** at $\Delta H_{326\text{ K}} = 19.3\text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S_{326\text{ K}} = 59\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.⁹

As opposed to the ionic Ni complexes, the neutral Muetterties complexes lack an anion and thus its possible entropic contribution supporting transition from the ordered crystalline into a plastic phase. On the other hand, since the crystal lattice is built from neutral molecules which cohere just by the relatively weak van der Waals and dipole forces instead of the stronger ionic interactions, reorientation of the molecules is facilitated, and this seems to compensate for the lack of the anion. In fact, all the Muetterties complexes form a plastic phase. There are a series of remarkable features associated with the solid phases and their transitions of the Muetterties complexes and these are most obvious when comparing them with the solution properties and the solid-state phase properties of the Ni complexes. As long as solely the ordered crystalline phases II and the plastic phases I are concerned (thus excluding the transitions), the spectral changes with temperature in the various methods of investigation show no thermal hysteresis.

1. Properties of the ordered crystalline phases II. The parent ordered crystalline phases **1a-II**, **3a-II**, and **5a-II** undergo II→I transitions around 289 K, 312 K, and 321 K, respectively, and hence show an increasing *thermal stability* in the series $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$. The complexes, which crystallize from solution in an isomorphous monoclinic phase, have almost ideal *SPY-5* molecular structures that are chiral due to the rotational conformation of the basal PMe_3 ligands. In contrast, the ordered crystalline phases of the methallyl derivatives **1b-II**, **3b-II**, and **5b-II**, undergoing II→I transitions at the presumed “true” transition temperatures of 217 K, 228 K, and 220 K, respectively, are of much lower and among themselves remarkably similar thermal stability. While one would perhaps expect the methallyl group because of its increased bulk to enhance the thermal stability of the ordered phase, the actual

lowering of the transition temperature and thus of the thermal stability of **1b-II**, **3b-II**, and **5b-II** by 80–100 K as compared to the parent **1a-II**, **3a-II**, and **5a-II** is quite astonishing. While no single-crystal structure determinations have been possible for the ordered crystalline **1b-II**, **3b-II**, and **5b-II**, *SPY-5* geometry is evident from the ^{31}P SSNMR spectra. Speculating about the reasons why the phase transitions of the methallyl complexes occur at much lower temperature, we presume that it is the sterical pseudo-threefold degeneracy of the methylallyl group which lowers the barrier for its reorientation. The predominance of a common sterical factor which determines the low transition temperature of the methallyl complexes, rather than different chemical properties that arise from the different metal centers, is also suggested by the almost coincident phase transition temperatures of these complexes.

Are the SPY-5 molecular structures rigid or fluxional in the ordered crystalline phases II? As for the ionic Ni complexes, in their ordered crystalline phases II of the Muetterties complexes the allyl group is immobile at all temperatures with respect to the lattice, as this is evidenced by ^{13}C CP-MAS SSNMR and here in particular by the NQS experiment. In fact, mobility of the π -allyl group can be taken as an indicator for the presence of the plastic phase I. Thus, a possible fluxionality of the complexes in the ordered crystalline phases implies solely dynamics of the PMe_3 ligands.

The *SPY-5* structures of the Rh phases **3a-II** and **3b-II** and the Ir phases **5a-II** and **5b-II** are clearly rigid on the NMR time-scale up to the highest temperatures the phases exist. Thus, at the temperatures at which phases II are in equilibrium with p.c. I, the ^{31}P SSNMR spectra of the ordered crystalline phases **3a-II** (311 K, Figure 11), **3b-II** (229 K, Figure 17), and **5b-II** (223 K, Figure 27) show separate signals for the basal and the apical PMe_3 ligands, consistent with rigid *SPY-5* structures. For the Ir complex **5a-II** the ^{31}P SSNMR spectra (Figure 21) are less informative, but the ^{13}C SSNMR spectrum close to the transition at 321 K (Figure 22, traces b and c) reveals inequivalence of the three PMe_3 ligands, in agreement with a rigid chiral structure. For **5a-II** structural rigidity is also evidenced by single-crystal X-ray diffractometry at 297 K.

Structural rigidity is less obvious for the Co complexes **1a-II** and **1a-I**. In the VT ^{31}P SSNMR spectra of the Co phases **1a-II** (Figures 4 and 5, 263–185 K) and **1b-II** (Figure 8,

220–167 K) the change from the wavelike to the serrated lineshape with falling temperature is attributed to second-order ^{59}Co quadrupole coupling effects with an increasing quadrupole relaxation time and additional anisotropy effects, whereas definite information on a possible dynamic process cannot be obtained from these spectra. However, since already the structure of the plastic **1b-I** is essentially rigid at 220–212 K when the **1b(II $\leftrightarrow$ I)** transition occurs (Figure 8, traces d and e), the ordered crystalline **1b-II** must a fortiori be rigid at all temperatures of its existence (≤ 220 K). Furthermore, there is a general close similarity of the ^{31}P SSNMR spectra of **1a-II** and **1b-II** in such a way that the spectrum of the parent **1a-II** at 263 K (e.g. Figure 5, trace c) correlates with the spectrum of **1b-II** at 212 K (Figure 8, trace e), so we conclude that the structure of **1a-II** is likewise rigid, at least up to 263 K, while we cannot exclude an incipient fluxionality of **1a-II** at 280 K just before the **1a(II $\rightarrow$ I)** transition. In short, for all complexes in this report, with some qualification for the parent Co complex **1a-II**, in the ordered phases II the *SPY-5* structures are always rigid on the NMR time scale.

There remains the *question of free or restricted rotation of the PMe_3 ligands* about the M– PMe_3 bond axis. Since the X-ray structure determinations performed on **1a-II**, **3a-II**, and **5a-II** have yielded distinct positions for the PMe_3 methyl groups, M– PMe_3 rotation in the ordered crystal can be assumed to be slow. Nevertheless, for the isolated molecule the intrinsic barrier of independent M– PMe_3 rotation is small as has been verified by a DFT calculation,²⁵ so that such a rotation must be envisaged also for the ordered crystal. NMR techniques may be used to monitor (slow) dynamic processes of a suitable rate. The ^{13}C SSNMR spectra of **3a-II** at 254 K (Figure 12, trace a) and **3b-II** at 202–185 K (Figure 18, trace e) furnish three well-resolved resonances for the three inequivalent PMe_3 ligands in a rigid asymmetric *SPY-5* structure, consistent with fast Rh– PMe_3 rotation on the NMR time scale. For **5b-II** the expected three PMe_3 resonances of the *SPY-5* structure appear isochronous and overlap with allyl resonances at 202 K (Figure 28, trace c), so no conclusion can be drawn here on PMe_3 rotation. In contrast, the ^{13}C SSNMR spectrum of **5a-II** at 185 K displays significant line-broadening of the two PMe_3 signals assigned to the basal PMe_3 ligands, while the signal of the axial PMe_3 ligand remains sharp (Figure 22, trace d). We attribute this line-broadening to restricted Ir– PMe_3 rotation of the two basal PMe_3 ligands and

incipient inequivalence of their Me groups. This seems in agreement with the structural data of the *SPY-5* structures (Table 4), which prove close proximity and thus steric hindrance of the basal PMe_3 ligands, while the axial PMe_3 ligand is more distant. No evidence is found for interlocking of all three PMe_3 ligands.

2. *Properties of the plastic phases I.* For all six $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ complexes **1a,b**, **3a,b**, and **5a,b** the ordered crystalline phase II transform thermally into a dynamically orientationally disordered mesophase, thus plastically crystalline phase I. The *plastic character of this phase* is evident from (i) optical isotropy under the polarizing microscope (not explicitly described here), (ii) endothermic transitions in the DSC scans, in part associated with considerable enthalpy and entropy changes (see below), (iii) a hexagonal crystal system (PXD), and (iv) the typical solution-type ^{31}P and ^{13}C SSNMR spectra essentially bare of ssbs.

While we have studied the plastic phases by DSC over the full thermal range of their existence up to the melting/decomposition, our PXD and SSNMR investigations focussed on the lower temperatures that are close to the II→I transitions, not exceeding 370 K (**5b-I**). So far we have not received any evidence for a further phase change from the hexagonal phase into a cubic phase.³¹ At this time it is an interesting feature that all the plastic phases of the Muetterties complexes belong to the *hexagonal crystal system*, as opposed to the cubic phases of the ionic Ni complexes.⁹

To all of our experience, the occurrence of the plastic phase in the ionic Ni complexes and the neutral Muetterties complexes is accompanied by *mobility of the π -allyl group*, as evidenced by ^{13}C SSNMR. For the plastic phases of the Ni complexes, in agreement with a cubic crystal system, an essentially free migration of the π -allyl group and the $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligands was suggested, corresponding to tumbling of the ions on their sites in the lattice (see above). As compared herewith, the hexagonal crystal system of the Muetterties complexes suggests that the π -allyl group undergoes an “in-plane” rotation about the π -allyl–M coordination bond as a retained axis in the hexagonal crystal system. It should be emphasized that this π -allyl rotation occurs with respect to the crystal lattice, but not necessarily to the triple of PMe_3 ligands which may or may not undergo an independent dynamic process, see

below. For both the cubic (Ni) and the hexagonal (Co, Rh, Ir) crystal system the molecules experience isotropic surroundings, resulting in the practical absence of ssbs in SSNMR.

Regarding the *possible dynamics of the PMe_3 ligands in the plastic phase*, we note that the VT ^{13}C and ^{31}P SSNMR spectra agree very closely with the corresponding solution spectra (Figure 8, Figure 15, Figure 25, and Figures S1–S3 for ^{31}P NMR). Since the *methallyl complexes* comprise low fluxionality in their plastic phase I (corresponding to a activation barrier) and furthermore assume the plastic phase at a rather low transition temperature, the ^{31}P SSNMR spectra of **1b-I** (Figure 8, trace d), **3b-I** (Figure 16, trace a), and **5b-I** (Figure 26, trace a) at 220 K evidence the presence of on the NMR time scale rigid *SPY-5* geometrical molecules having inequivalent basal and apical PMe_3 ligands, just as is the case in solution at the same low temperature. Taking into account that the methallyl groups are mobile, we must follow that the complete rigid *SPY-5* structured molecules rotate on their sites in the lattice. So, for these rigid molecules the PMe_3 ligands must move in the lattice in a process synchronous to that of the methallyl groups. Clearly, the structural rigidity of the molecules in **1b-I**, **3b-I**, and **5b-I** at low temperature implicates that for $\text{M}-\pi$ -allyl complexes *structural fluxionality is not a prerequisite for the presence of a plastic phase*. While a similar rotation of rigid entities can be noted for the plastic phases of cyanoadamantan ($M_r = 161$) and WF_6 (298) as examples of typical plastic crystals, **1b** (342), **3b** (386), and **5b** (476) are markedly more bulky and appear “less spherical”.

When the temperature increases, the so far slow structural dynamics of the *SPY-5* molecular structures in the hexagonal phase become more rapid and the PMe_3 ligands equilibrate at a similar rate as in solution. A conceivable mechanism of stereochemical nonrigidity is turnstile rotation of the three PMe_3 ligands relative to the π -allyl ligand. Thus, when the structures are fluxional the previously synchronous dynamics of the allyl group and the PMe_3 ligands with respect to the crystal lattice have become independent. It seems remarkable that the same hexagonal crystal system persists over a large temperature range and accommodates both rigid and fluxional molecules. While it is well-known that NMR resonances of plastic phases correspond to those in solution, they have hardly ever been

followed over a larger temperature range, allowing the VT observation of intramolecular dynamic processes.

In contrast, the *parent allyl complexes* are always fluxional in their plastic phase. Because of the from the outset higher fluxionality and the much higher transition temperatures the structures of **1a-I**, **3a-I**, and **5a-I** are instantly fluxional when the phases form through II→I transition. Thus, in ^{31}P SSNMR at the lowest temperatures at which the plastic phases have been detected, **1a-I** (185 K, supercooled by 100 K; see text), **3a-I** (311 K; Figure 11, trace c), and **5a-I** (at 318 K; Figure 21, trace c) give rise to sharp singlets due to the equivalence of the basal and apical PMe_3 ligands. While fluxionality is usually retarded in the ordered crystalline phase, it appears as a rule that fluxionality of the molecules in the plastic phase occurs at a similar rate as in solution, and it is the transition into the plastic phase which implements molecular fluxionality.

Hence, we have identified three forms of mobility of $(\pi\text{-allyl})\text{ML}_3$ complexes in the plastic phase, namely for the ionic Ni complexes (i) in the cubic crystal system the occurrence of fluxional ions due to independent dynamics of $\pi\text{-allyl}$ group and phosphorus ligands, causing an apparent tumbling of the ions in the crystal lattice, and for the neutral Muetterties complexes

(ii) in the hexagonal crystal system an in-plane rotation of the $\pi\text{-allyl}$ group about the $\pi\text{-allyl-M}$ coordination axis as part of either rigid molecules with a concerted motion or (iii) of fluxional molecules with an independent motion of the phosphorus ligands.

For the Co complexes **1a,b**, a further similarity between plastic phases and solutions manifests itself in the ^{31}P SSNMR line-shapes. In contrast to conventional wisdom that quadrupolar relaxation times are much longer in the solid state and increase with falling temperature, we find for p.c. **1a,b-I** that the linewidth of the ^{31}P SSNMR resonance is even smaller than for a solution and diminishes further with decreasing temperature due to *fast ^{59}Co quadrupole relaxation*, just as would be expected for a viscous solution (see Chapter I).

3. *On the II↔I phase transitions.* Having established the properties of the ordered crystalline (II) and plastic (I) phases of the Muetterties complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$, we have a closer look at the transitions between these phases. It has already been stated that in

phases II the molecules are structurally rigid on the NMR time scale, which is particularly true for the complexes with $M = \text{Rh}$ and Ir . The parent allyl complexes **1a**, **3a**, and **5a** undergo II→I transitions at relatively high temperatures (≥ 289 K), and thereby the molecules become mobile also their structures instantly fluxional. The *enthalpies and entropies of transition* of **1a**, **3a**, and **5a** (Table 5) are of similar magnitude as for the Ni complexes **8a,b**. In contrast, the methallyl complexes **1b**, **3b**, and **5b** undergo II→I transitions at much lower temperatures (≈ 220 K). This is explained by the approximate three-pointed star shape of the methallyl group, whose spatial degeneracy might facilitate reallocation of the methallyl group in the lattice, hence, its mobility. However, because of the low transition temperature the structures remain rigid here. These features are obviously reflected in for a plastic phase unprecedentedly small enthalpies and entropies of transition (Table 5). Of course, there is a larger entropy gain when the complexes become rotationally mobile *and* structurally fluxional (**1a**, **3a**, and **5a**) as compared to a starting rotation of rigid entities (**1b**, **3b**, and **5b**) upon transition from an ordered into an orientationally dynamically disordered mesophase. When heating plastic **1b-I**, **3b-I**, and **5b-I** from low temperature, the initially (almost) rigid molecules likewise become fluxional, concomitant with an adjustment in entropy which was not determined here. As opposed to the II→I transitions, *fusion of the plastic phases* is associated for the two Co complexes (**1a,b**) with only marginal enthalpy and entropy changes and for the Rh (**3a,b**) and Ir (**5a,b**) complexes with no noticeable thermal effect at all (for the Rh complexes, fusion occurs concomitant with degradation).

A further peculiarity of the II↔I transitions is to be seen in their *broadness* as revealed by the various methods of investigation. An enantiotropic transition involves an equilibrium in which the two phases coexist over a temperature range. Nevertheless, one can note a distinct “true” transition temperature T_c at which $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ holds for equal amounts of the two phases in equilibrium. The observed broadness of the transition may well depend on the method/conditions of investigation. In DSC the transitions are driven by the temperature change and the phases are actually not in an equilibrium. Phase equilibria may, however, be expected for the PXD and SSNMR recordings at constant temperature.

For DSC of the *parent Muettertites complexes* **1a**, **3a**, and **5a**, the endothermic II→I transitions from the crystalline to the plastic phases show a marked broadness of 5–12 K. For **1a**, while PXD suggests a “true” transition temperature around 282 K, the II→I transition stretches in DSC from 280 K to 292 K (Figure 4), attributed to superheating. In contrast, II←I recrystallization occurs after an up to 50 K supercooling of I either as a series (**1a**; Figure 4) or a single sharp effect (**3a**, **5a**; Figures 9 and 19). It appears that the sharp DSC recrystallization effects result from the extended supercooling, rendering the free energy for recrystallization particularly large. Obviously, nucleation of the ordered phase II is difficult and requires sufficient supercooling, but once it happens recrystallization is fast and goes instantly to completion even at low temperature. Superheating and supercooling in DSC seem due to the nondisturbance of the samples, making nucleation of the new phase more difficult than for a rotating sample.

When monitored by in-situ PXD, the II→I transition temperatures of **1a**, **3a**, and **5a** agree closely with the results from DSC if one allows for the fact that the noted DSC peak temperatures are always somewhat elevated as compared to the stated “true” transition temperatures. The observed broadness of the II→I transition in PXD is little more than 5 K, as this is exemplified for **1a** (Figure S4). Likewise, supercooling of the plastic phase does generally not exceed 10 K in PXD. Both ranges are lower than for DSC, which is attributed to slight agitation within the slowly rotating powdered sample.

This seems even more true for solid-state VT NMR, which evidences extraordinarily sharp and reversible II↔I transitions for **3a** at 311–312 K (Figure 11; ^{31}P NMR) and for **5a** at 319–321 K (Figure 22; ^{13}C NMR), being completed within 2 K or less. These sharp transitions are attributed to (i) the relative high energies and enthalpies of transition (Table 5), which effect a clear distinction of the two phases, (ii) the high temperatures which speed-up the kinetics, (iii) fast rotation of the sample that causes agitation of the particles and supports nucleation, and (iv) tight packing with much contact surface between particles. For **1a** VT ^{31}P SSNMR confined the **1a**(II→I) transition to the 280–301 K range (Figure 5) and we have not been able to narrow this range because of experimental reasons. The **1a**(II←I) recrystallization stretches from the anticipated “true” transition temperature (282 K) to below

263 K (Figure 4). Here, the transition enthalpy is lower (less energetical distinction of the phases) and recrystallization occurs at a lower temperature so its kinetics are slower. All in all the studies show that SSNMR is particularly well suited to monitor transitions between ordered crystalline and plastic phases.

The II→I transitions observed by DSC of the *methallyl complexes* **1b** ($T_c \approx 217$ K), **3b** (228 K), and **5b** (220 K) represent undulated curves stretching over a range of about 10 K, 17 K, and even 30 K, respectively. Recrystallization proceeds in as different manners as for **1b** as an immediate, broad, and undulated transition (Figure 6), for **3b** after 10–15 K supercooling as a series of sharp effects (Figure 13), and for **5b** as an immediate broad effect (Figure 23). In PXD the transitions are again more focussed than in DSC; here the **1b**(II→I) transition occurs above 220 K with recrystallization at 210–220 K and the **5b**(II→I) transition at 210–220 K with recrystallization at 200–210 K, thus both without substantial supercooling. (The **3b**(II↔I) transitions have only been confined to occur in the 200–230 K range without attempting to narrow this range.) In ^{31}P SSNMR the reversible **1b**(II↔I) transitions take place at 212–220 K (Figure 8). We find the **3b**(II→I) transition focussed at 225–233 K (Figure 17), while **3b**(II←I) recrystallization proceeds below 220 K after slight supercooling (Figure 16). The **5b**(II→I) transition occurs mainly around 220–223 K (Figure 27) and **5b**(II←I) recrystallization within 202–220 K (Figure 26). Thus, as is particularly evident from DSC and SSNMR, the transition ranges are generally broader for the methallyl complexes **1b**, **3b**, and **5b** than for the parent allyl complexes **1a**, **3a**, and **5a**, which is explained by the here exceedingly low enthalpies and entropies of transition and the hence lower “driving force” for the transition. At the same time, the only small supercooling before recrystallization is attributed to the rigidity and thus already occurred partial ordering of the molecular structures at low temperature that facilitates recrystallization. It is merely the rotational mobility which needs here to be abandoned.

IV.4.4 Conclusions

The Muetterties complexes and their new methallyl derivatives ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}$)M(PMe₃)₃ (R = H, 2-Me; M = Co, Rh, Ir) (**1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**) separate from solution as an ordered crystalline phase II consisting of rigid and asymmetric *SPY-5* geometrical molecules. Phase II transforms enantiotropically into a dynamically orientationally disordered mesophase I. The Muetterties complexes thus represent plastic crystals. For the parent allyl complexes the II→I transition proceeds at about ambient or a higher temperature increasing in the series Co < Rh < Ir, whereas for the methallyl complexes the transitions occur at a consistently low temperature (≈ 220 K), presumably as a consequence of the three-pointed star sterical degeneracy of the methallyl ligand.

The plastic phases in this report belong all to the hexagonal crystal system. In the plastic phase the π -allyl group is mobile with respect to the lattice and is suggested to perform an in-plane rotation about the π -allyl–M coordination axis. The *SPY-5* structures of the molecules in this phase may either be rigid or fluxional. Fluxionality consists of a formal turnstile rotation of the three PMe₃ ligands relative to the π -allyl group, very similar to the structural dynamics in solution. Thus, the dynamics are slower for the methallyl than for the parent allyl complexes and they slow down in the series Co < Rh < Ir (increasing barrier of rotation) and with falling temperature. For the methallyl complexes, undergoing II→I phase transitions at low temperature, the molecules in plastic **1b-I**, **3b-I**, and **5b-I** have rigid structures at low temperature, but become continuously more fluxional when the temperature rises. For the parent allyl complexes the molecules in the plastic **1a-I**, **3a-I**, and **5a-I** are immediately fluxional when the phases are formed by II→I transition at the higher temperatures.

It seems noteworthy that (i) in the plastic phases **1b-I**, **3b-I**, and **5b-I** at low temperature spacious rigid entities rotate on their site in the lattice, (ii) at higher temperature observed molecular fluxionality is just an additional structural feature, rather than a prerequisite for the formation of a plastic phase, (iii) the hexagonal crystal system of the plastic phases can accommodate likewise rigid and fluxional molecules, and (iv) the

molecules in the hexagonal plastic phases experience isotropic surroundings, as evidenced for the solid-state NMR spectra by sharp signals and the practical absence of ssbs. For the Co and Rh complexes the ^{31}P SSNMR signals of the plastic phases are even sharper than for solution NMR, which for **1a,b-I** is attributed to an increased ^{59}Co quadrupole relaxation, corresponding to that of a viscous solution, and for **3a,b-I** to prevented dissociation of the complexes in the plastic phase.

While some of the properties of plastic phases are well-known long since, it is the variety and density of information on the plastic phases of the Muetterties complexes obtained from various investigation methods over an extended temperature range that makes this examination exceptional. In a companion report we will show that the phosphite complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-Me}; \text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) (**2a,b**, **4a,b**, and **6a,b**) also represent plastic crystals. While many properties of their plastic phases follow those outlined for the phosphine complexes **1a,b**, **3a,b**, and **5a,b**, we will particularly present a detailed insight into the II $\leftarrow$ I recrystallization process of the phosphite complexes that involves additional glassy crystalline states.¹³

IV.4.5 Experimental Section

All manipulations were carried out under argon using Schlenk-type glassware. Solvents were dried prior to use by distillation from NaAlEt₄. LiC₃H₅ and Li-2-MeC₃H₄ were prepared from the corresponding Grignard reagents by metal exchange with lithium³⁵ and were used as diethyl ether stock solutions (for explicit protocols, see Supplementary Information). Co(PMe₃)₃Cl,³⁶ KCo[P(OMe)₃]₄,¹ {(cod)Ir(μ-Cl)}₂,^{37a,d,e} {(C₈H₁₄)₂Ir(μ-Cl)}₂,^{37b-e} (η³-C₃H₅)Ir(cod){P(OMe)₃},⁸ (η³-C₃H₅)Co(PMe₃)₃ (**1a**),² and (η³-C₃H₅)Co{P(OMe)₃}₃ (**2a**)^{1d} were prepared according to the literature. Microanalyses were performed by the Mikroanalytisches Labor Kolbe (Mülheim, Germany). EI mass spectra were recorded at 70 eV and refer to ⁵⁹Co and ¹⁹³Ir. Solution ¹H NMR spectra were measured at 300 MHz, ¹³C NMR spectra at 75.5 MHz (both relative to TMS), and ³¹P NMR spectra at 121.5 MHz (relative to external 85% aqueous H₃PO₄) on Bruker AMX-300 and DPX-300 instruments.

Solid-State NMR. Solid-state ¹³C and ³¹P CP-MAS and MAS NMR spectra were recorded on a Bruker MSL-300 spectrometer, equipped with a double-bearing probe and a Bruker B-VT 1000 temperature control unit. The ZrO₂ rotor (7 mm internal diameter) was charged with the complex under argon and sealed by a Kel-F inset. Optimal contact time for ¹³C CP was 2–3 ms and for ³¹P CP ca. 2 ms. The spinning rate was between 2 and 5 kHz. The external standard for ¹³C NMR was adamantane (δ(CH₂) 38.40, relative to TMS) and that for ³¹P NMR solid NaH₂PO₄ (δ(P) 0.314, relative to 85% H₃PO₄(aq)). Temperature calibration of the Bruker MAS 7BL probe was performed according to the literature.^{33a, 38}

Differential Scanning Calorimetry. DSC spectra were recorded with the Mettler-Toledo TA8000 thermal analysis system having a DSC820 measuring module. The crucibles were loaded with the loosely packed crystals at low temperature (240 K), without compacting the material for better wall contact (it must be avoided that the solids become sticky). If not noted otherwise, the crucibles were then inserted into the calorimeter at ambient temperature and were cooled inside the instrument to the starting temperature of the experiment. For

convenience, DSC temperature statements refer to the maximum of the peaks, rather than to the onsets, which would lead to about 5–10 K lower temperatures.

Powder X-ray Diffraction Studies. For the in-situ PXD experiments the crystals were ground to powders at 195 K with a glass rod. In order to preserve the pristine phases and also to reduce the distinct stickiness of some complexes at higher temperatures, the filling of the PXD glass capillaries of 0.5–0.7 mm diameter was performed in a Dewar vessel above a liquid nitrogen surface. Thereby, an upper temperature limit of about 240 K was assured. For all handlings of the samples, including the set-up on the cooled goniometer head of the diffractometer, the temperature was maintained below 240 K. The measurements were performed on a Stoe STADI P transmission diffractometer, equipped with a primary 0.65GeMo monochromator and a linear position-sensitive detector. For cooling and heating of the samples, a Cryostream Plus system (Oxford Cryosystems, 700 series) was used; heating and cooling rate was 5 K min⁻¹. The system allowed temperature control between 80 and 500 K with a 0.1 K temperature stability. The wavelength used was $\lambda(\text{Mo K}\alpha_1) = 0.709\,30\text{ \AA}$. Full powder patterns were taken from 3 to 20° in 2θ in steps of 0.01°. Since no internal standard was added, the given lattice parameters are uncorrected with respect to a potential 2θ shift from instrumental and sample contributions. Indexing the powder data was aided by the TREOR³⁹ program. For a compilation of the PXD patterns of **1a,b-I**, **3a,b-I**, and **5a,b-I**, attributed to the hexagonal crystal system, see Figure S7. Problems of the indexing of the hexagonal cell are demonstrated in Figure S8 and a listing of possible cell parameters is given in Table S1 of the Supporting Information.

(η^3 -2-MeC₃H₄)Co(PMe₃)₃ (1b**).** Synthesis was similar to that of (η^3 -C₃H₅)Co(PMe₃)₃ (**1a**).² To a black suspension of Co(PMe₃)₃Cl (757 mg, 2.35 mmol) in 60 mL of diethyl ether was slowly added a 1.27 M ethereal solution of Li-2-MeC₃H₄ (1.85 mL, 2.35 mmol) at -78 °C. The mixture was stirred for 1 hour and after warming to ambient temperature for further 2 hours. The solvent was removed in vacuo and the product dissolved in pentane, thereby separating it from LiCl. After evaporating the pentane the product was sublimed under vacuum (40 °C, 1 hour), depositing at -40 °C a brownish red solid: yield 586 mg (73%). EI-MS (50 °C): *m/e* (%) 342 ([M]⁺, 12), 266 ([(MeC₃H₄)Co(PMe₃)₂]⁺, 68), 211

$[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{CoP}_3$ (342.1): C, 45.62; H, 10.01; Co, 17.22; P, 27.15. Found: C, 45.75; H, 9.95; Co, 17.33; P, 27.15.

$(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (2b). Synthesis was similar to that of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (2a).¹ To a white suspension of $\text{KCo}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4$ (1.664 g, 2.80 mmol) in 50 mL of THF, neat 2-MeC₃H₄I (0.25 mL, 2.72 mmol) was added (20 °C). After stirring the mixture over night the liquids were removed in vacuo, leaving a yellow-orange solid. The product was extracted with pentane and placing the extract at -78 °C resulted in yellow crystals: yield 801 mg (61%). The product turned orange when warmed to ambient temperature. EI-MS (60 °C): *m/e* (%) 486 ($[\text{M}]^+$, 10), 362 ($[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$, 100), 307 ($[\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$, 42), 238 ($[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, 55), 183 ($[\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, 23). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{CoO}_9\text{P}_3$ (486.3): C, 32.11; H, 7.05; Co, 12.12; P, 19.11. Found: C, 32.00; H, 7.10; Co, 12.23; P, 19.06.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ (3a).^{6b} To an orange suspension of $\{(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (533 mg, 1.08 mmol) in 40 mL of Et₂O was slowly added a 1.32 M ethereal solution of LiC₃H₅ (1.78 mL, 2.35 mmol) at -78 °C. The mixture was stirred for 1 hour to give a clear solution. PMe₃ (0.67 mL, 6.50 mmol) was added dropwise and the yellow solution was stirred at -78 °C for half an hour and then at room temperature for one hour. The precipitated LiCl was filtered off and the solvent was evaporated under vacuum. The yellow-orange solid was extracted with pentane and the solution left over night at -78 °C to give yellow crystals: yield 569 mg (71%). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow recrystallization from pentane. The product became orange at ambient temperature. EI-MS (13 °C): *m/e* (%) 372 ($[\text{M}]^+$, 0.7), 296 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 178 ($[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)]^+$, 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{P}_3\text{Rh}$ (372.2): C, 38.72; H, 8.67; P, 24.96; Rh, 27.65. Found: C, 38.82; H, 8.56; P, 24.86; Rh, 27.44.

$(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ (3b). To an orange suspension of $\{(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (500 mg, 1.01 mmol) in 40 mL of Et₂O was slowly added a 1.27 M solution of Li-2-MeC₃H₄ in Et₂O (1.73 mL, 2.20 mmol) at -78 °C. The mixture was stirred for 1 hour so that a clear solution was formed, and PMe₃ (0.63 mL, 6.11 mmol) was added dropwise. Work-up was as for 3a to afford yellow crystals: yield 676 mg (87%). The product turned orange at ambient temperature. EI-MS (15 °C): *m/e* (%) 310 ($[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 234

$[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PMe}_3)]^+$, 62), 178 $[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)]^+$, 91). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{P}_3\text{Rh}$ (386.2): C, 40.43; H, 8.87; P, 24.06; Rh, 26.64. Found: C, 40.28; H, 8.99; P, 23.95; Rh, 26.79.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (4a).^{6b} To an orange suspension of $\{(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (374 mg, 0.76 mmol) in 25 mL of Et_2O was slowly added a 1.32 M solution of LiC_3H_5 in Et_2O (1.25 mL, 1.65 mmol) at -78°C . The mixture was stirred for 1 hour to obtain a clear solution, and $\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.54 mL, 4.58 mmol) was added dropwise. Work-up was as for **3a** to afford yellow crystals: yield (65%); mp 197°C (DSC). The crystals become sticky and waxy above -30°C . EI-MS (40°C): m/e (%) 516 $[\text{M}]^+$, 0.8), 392 $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$, 100), 351 $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$, 97). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{P}_3\text{Rh}$ (516.2): C, 27.92; H, 6.25; P, 18.00; Rh, 19.93. Found: C, 28.10; H, 6.21; P, 18.19; Rh, 19.86.

$(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (4b). To an orange suspension of $\{(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (507 mg, 1.03 mmol) in 30 mL of Et_2O was slowly added a 1.27 M solution of $\text{Li-2-MeC}_3\text{H}_4$ in Et_2O (1.75 mL, 2.22 mmol) at -78°C . The mixture was stirred for 1 hour so that a clear solution was formed, and $\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.73 mL, 6.19 mmol) was dropwise added. Work-up as for **3a** gave yellow crystals: yield 765 mg (92%); mp 197°C (DSC). The crystals became waxy at room temperature. EI-MS (25°C): m/e (%) 406 $[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$, 100), 282 $[(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, 76). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{P}_3\text{Rh}$ (516.2): C, 29.45; H, 6.46; P, 17.52; Rh, 19.41. Found: C, 29.34; H, 6.42; P, 17.45; Rh, 19.33.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (5a). **Route a.** To the light yellow solution of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}(\text{cod})\text{-}(\text{PMe}_3)$ (475 mg, 1.14 mmol) in 25 mL of toluene was added an excess of PMe_3 (1.47 mL, 14.2 mmol). The mixture was refluxed (111°C) for 5 hours. After cooling the solution to room temperature, all volatiles were removed in a vacuum and the product was extracted with pentane. Keeping the yellow solution at -78°C over night gave yellow crystals: yield 360 mg (68%). **Route b.** To an orange suspension of $\{(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (376 mg, 0.42 mmol) in 30 mL of diethyl ether were added a 1.32 M ethereal solution of LiC_3H_5 (0.65 mL, 0.86 mmol) and PMe_3 (0.27 mL, 2.61 mmol) at -78°C . Warming the stirred mixture to ambient temperature resulted first in a clear yellow solution, followed by the precipitation of LiCl . After the volatiles were removed in vacuo the residue was extracted with pentane to give an off-white solution from which pale yellow crystals separated at -78°C : yield 360 mg (93%).

EI-MS (40 °C): m/e (%) 462 ($[M]^+$, 49), 386 ($[(C_3H_5)Ir(PMe_3)_2]^+$, 100), 344 ($[Ir(P_2Me_5CH_2)]^+$, 87). Anal. Calcd for $C_{12}H_{32}IrP_3$ (461.5): C, 31.23; H, 6.99; Ir, 41.65; P, 20.13. Found: C, 31.20; H, 6.90; Ir, 41.72; P, 20.06.

(η^3 -2-MeC₃H₄)Ir(PMe₃)₃ (5b). **Route a.** Synthesis was as for **5a**, route a, from (η^3 -2-MeC₃H₄)Ir(cod)(PMe₃) (540 mg, 1.25 mmol) and PMe₃ (1.62 mL, 15.7 mmol) in 25 mL of toluene; pale yellow crystals: yield 480 mg (81%). **Route b.** Synthesis was as for **5a**, route b, from $\{(C_8H_{14})_2Ir(\mu-Cl)\}_2$ (502 mg, 0.56 mmol), a 1.27 M ethereal solution of Li-2-MeC₃H₄ (0.89 mL, 1.13 mmol), and PMe₃ (0.35 mL, 3.40 mmol) in 35 mL of diethyl ether; off-white crystals: yield 330 mg (62%). EI-MS (80 °C): m/e (%) 476 ($[M]^+$, 12), 400 ($[(MeC_3H_4)Ir(PMe_3)_2]^+$, 100), 344 ($[Ir(P_2Me_5CH_2)]^+$, 63). Anal. Calcd for $C_{13}H_{34}IrP_3$ (475.6): C, 32.83; H, 7.21; Ir, 40.42; P, 19.54. Found: C, 32.71; H, 7.27; Ir, 40.55; P, 19.36.

(η^3 -C₃H₅)Ir{P(OMe)₃}₃ (6a). For route a, see ref 8. **Route b.** Synthesis was as for **5a**, route b, from $\{(C_8H_{14})_2Ir(\mu-Cl)\}_2$ (394 mg, 0.44 mmol), a 1.32 M ethereal solution of LiC₃H₅ (0.67 mL, 0.88 mmol), and P(OMe)₃ (0.32 mL, 2.71 mmol) in 30 mL of diethyl ether; light yellow crystals: yield 490 mg (92%). EI-MS (70 °C): m/e (%) 606 ($[M]^+$, 50), 482 ($[(C_3H_5)Ir\{P(OMe)_3\}_2]^+$, 100), 410 ($[Ir\{P_2(OMe)_5\}]^+$, 61). $C_{12}H_{32}IrO_9P_3$ (605.5).

(η^3 -2-MeC₃H₄)Ir{P(OMe)₃}₃ (6b). The synthesis followed that of **5a**, route b, by reacting $\{(C_8H_{14})_2Ir(\mu-Cl)\}_2$ (896 mg, 1.00 mmol) with a 1.27 M ethereal solution of Li-2-MeC₃H₄ (1.60 mL, 2.03 mmol) and P(OMe)₃ (0.71 mL, 6.02 mmol) in 30 mL of Et₂O; yellow crystals: yield 585 mg (47%). EI-MS (65 °C): m/e (%) 620 ($[M]^+$, 20), 496 ($[(MeC_3H_4)Ir\{P(OMe)_3\}_2]^+$, 100), 410 ($[Ir\{P_2(OMe)_5\}]^+$, 59). Anal. Calcd for $C_{13}H_{34}IrO_9P_3$ (619.6): C, 25.20; H, 5.53; Ir, 31.03; P, 15.00. Found: C, 25.34; H, 5.60; Ir, 30.95; P, 14.93.

Supporting Information Available: Protocols for the synthesis of various starting compounds, Figures S1–S7, Table S1, and CIF data for **1a**, **3a**, and **5a**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Table 5. Temperature, Enthalpy, and Entropy of the $II \rightarrow I$ Transition of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{-M(PMe}_3)_3$ with M = Co (1a,b), Rh (3a,b), and Ir (5a,b) and R = H, 2-Me

Compd	T_c [K]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
1a	289	12.8	44
3a	312	19.4	62
5a	321	20.5	64
1b	217	3.7	17
3b	228	2.2	10
5b	220	6.3	29

Table 6. Solid-State ¹³C and ³¹P NMR Data of the $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M(PMe}_3)_3$ Complexes 1a,b, 3a,b, and 5a,b in the Plastically Crystalline (I) and Ordered Crystalline (II) Phases

	T (K)	Allyl			PMe ₃	
		$\delta(\text{C})$			$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{P})$
		C2	C1/3	Me		
1a-I	301	64.7	36.2	—	23.6	3.9
1a-II	185	<i>a</i>	<i>a</i>	—	<i>a</i>	<i>b</i>
1b-I	301	79.3	39.1	26.5	23.3	3.1
1b-II	167	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
3a-I	312	65.6	35.4	—	24.7	−17.5
3a-II	237	66.1	35.8	—	27.0, 24.7, 24.3	−10.3, −11.3, −26.2
3b-I	301	83.0	38.0	27.3	24.5	−18.1
3b-II	202	81.3	38.6	26.6	24.8, 24.2, 23.2	−8.5, −9.5, −27.1
5a-I	321	46.3	20.6	—	25.6	−56.7
5a-II	301	47.5	21.4	—	27.7, 25.9, 25.1	(−55.9) ^{<i>b</i>}
5b-I	367	63.2	23.8	25.4	25.4	−56.1
5b-II	202	61.2	24.7	24.7	24.7	−48.7, −51.4, −58.2

^{*a*} Not recorded. ^{*b*} Isotropic chemical shifts are not resolved.

* e-mail: poerschke@mpi-muelheim.mpg.de

(1) (a) Muetterties, E. L.; Hirsekorn, F. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 683. (b) Muetterties, E. L.; Hirsekorn, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5419. (c) Muetterties, E. L.; Hirsekorn, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4063. (d) Muetterties, E. L.; Hirsekorn, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7920. (e) Hirsekorn, F. J.; Rakowski, M. C.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 237. (f) Muetterties, E. L.; Rakowski, M. C.; Hirsekorn, F. J.; Larson, W. D.; Basus, V. J.; Anet, F. A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1266. (g) Stuhl, L. S.; Rakowski DuBois, M.; Hirsekorn, F. J.; Bleeke, J. R.; Stevens, A. E.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2405. (h) Bleeke, J. R.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 556.

(2) Rakowski, M. C.; Hirsekorn, F. J.; Stuhl, L. S.; Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2379.

(3) (a) Muetterties, E. L.; Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 324. (b) For an application of the Muetterties catalyst, see: Larsen, J. W.; Chang, L. W. *Fuel* **1978**, 57, 57. (c) For a critical comment on the activity of the Muetterties catalyst, see: Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Höhne, G. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2804.

(4) (a) Thompson, M. R.; Day, V. W.; Tau, K. D.; Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1237. (b) Bleeke, J. R.; Burch, R. R.; Coulman, C. L.; Schardt, B. C. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1316.

(5) For alternative syntheses of **1a**, see: (a) Hammer, R.; Klein, H.-F. *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 138. (b) Klein, H.-F.; Hammer, R.; Wenninger, J.; Friedrich, P.; Huttner, G. *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1267. (c) Klein, H.-F.; Helwig, M.; Koch, U.; Lull, G.; Tadic, M.; Krüger, C.; Hofmann, P. *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1427.

(6) (a) Bottrill, M.; Green, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, C6. (b) Sivak, A. J.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4878.

(7) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, 1, 879.

(8) Muetterties, E. L.; Tau, K. D.; Kirner, J. F.; Harris, T. V.; Stark, J. *Organometallics* **1982**, 1, 1562.

(9) Ruffńska, A.; Goddard, R.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2006**, 25, 2308.

(10) (a) Timmermans, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, 18, 1. (b) Aston, J. G. In *Physics and Chemistry in the Organic Solid State*; Fox, D., Labes, M. M., Weissberger, A., Eds.; Interscience: New York, 1963–1967; Vols. 1–3; p 543. (c) Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Horwood: Chichester, U.K., 1974; Vols. I and II. (d) Schmid, D.; Wannagat, U. *Chem.-Ztg.* **1974**, 98, 575. Schmid, D. *Chem.-Ztg.* **1975**, 99, 12. (e) Sherwood, J. N., Ed. *The Plastically Crystalline State*; Wiley: Chichester, U.K., 1979.

(11) Ruffńska, A.; Goddard, R.; Weidenthaler, C.; Pörschke, K.-R. To be published.

(12) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed.; Springer: Berlin, 2003.

(13) Creusen, C.; Goddard, R.; Ruffńska, A.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K.-R. In preparation.

(14) (a) The reported discoloration at 110 °C² appears to be due to reaction with oxygen. Hence, the reported high melting point >140 °C^{2,5} seems also mistaken. (b) For **1a** an extreme high-field chemical shift of the anti allyl protons ($\delta(\text{H}) -1.01$) in an unknown solvent is given in ref 2.

(15) By convention, the main solid phases of the compounds are designated **I**, **II**, ... in the order of decreasing transition temperatures starting from the melting/decomposition. Additional phases that are in close relationship to the former are marked as **II'** and **II''**.

(16) While ^{59}Co quadrupole relaxation is slow in the crystal with low molecular motion and is relatively fast in solution due to high molecular motion, it is an apparent contradiction that quadrupole relaxation still increases further when the viscosity of the solution and the molecular volume are increased or the temperature is lowered, all of which retarding the mobility of the molecules in solution. An explanation is given by the fact that the tumbling of the molecules in solution gives rise to a fluctuating electric field gradient at the quadrupole, and only the component of these fluctuations whose frequency coincides with that of the magnetic dipole transition of the quadrupole nucleus provides a spin-relaxation mechanism.^{17a} Thus, the slow-down of tumbling in solution brings for more molecules the fluctuating electric field gradient in resonance with the magnetic dipole transition of the quadrupole.

(17) (a) Whitesides, G. M.; Mitchell, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2245. (b) Saito, T.; Sawada, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1985**, *58*, 459. (c) Werbelow, L. G.; Allouche, A.; Pouzard, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1987**, *83*, 871. (d) Granger, P.; Elbayed, K.; Raya, J.; Kempgens, P.; Rosé, J. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *117*, 179.

(18) (a) Gobetto, R.; Harris, R. K.; Apperley, D. C. *J. Magn. Reson.* **1992**, *96*, 119. (b) Schurko, R. W.; Wasylishen, R. E.; Nelson, J. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8057. (c) Kempgens, P.; Hirschinger, J.; Elbayed, K.; Raya, J.; Granger, P.; Rosé, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2045. (d) Asaro, F.; Gobetto, R.; Liguori, L.; Pellizer, G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 414.

(19) Meakin, P.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5751.

(20) Green, M.; Parker, G. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 333.

(21) To our experience single-crystal structure determinations of crystals that form a p.c. mesophase can only be successfully performed when the temperature for all handlings of the pristine crystalline phase is at least 30 K below the phase transition temperature determined by DSC.

(22) (a) Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843. (b) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349. Alvarez, S.; Llunell, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288.

(23) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

(24) Due to the lanthanide contraction, isomorphism of rhodium and iridium compounds is quite common, with the bonds involving iridium often being even slightly shorter than their rhodium counterparts. For some references, see: (a) Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Sacconi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L543. (b) Schnabel, R. C.; Roddick, D. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1513. (c) James, S. L.; Mingos, D. M. P.; Xu, X.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1335. (d) Baker, M. V.; Brayshaw, S. K.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2312.

(25) Bühl, M. Unpublished computations at the BP86/Wachters/6-31G* level for **3a**.

(26) For all low temperature SSNMR experiments, after the rotor had been loaded with the crystalline compound at low temperature, the rotor was placed in the spectrometer at ambient temperature (301 K), and only thereafter the measuring head was cooled to the desired temperature because of instrumental reasons.

(27) For reviews on quadrupolar effects in SSNMR, see: (a) Cohen, M. H.; Reif, F. *Solid State Phys.* **1957**, 5, 321. (b) Harris, R. K.; Olivieri, A. C. *Progr. in NMR Spectrosc.* **1992**, 24, 435. (c) Freude, D.; Haase, J. *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance* in *NMR Basic Principles and Progress*; Pfeifer, H., Barker, P., Diehl, P., Fluck, E., Günther, H., Kosfeld, R., Seelig, J., Eds.; Springer-Verlag: New York, 1993; vol. 29; pp 1–90.

(28) The NQS (nonquaternary suppression) experiment takes advantage of the fact that the ^{13}C signals of CH and CH₂ *in motion* (as for quaternary carbons and rotating CH₃) do not vanish during a dephasing delay, since dipolar interactions to protons in the surrounding area are ineffective. (a) Opella, S. J.; Frey, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5854. (b) Alemany, L. B.; Grant, D. M.; Alger, T. D.; Pugmire, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6697.

(29) (a) Fenzke, D.; Gerstein, B. C.; Pfeifer, H. *J. Magn. Reson.* **1992**, 98, 469. (b) Eichele, K.; Wasylishen, R. E.; Grossert, J. S.; Olivieri, A. C. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10110.

(30) For different samples there might be some variation in the line shape of the scans and the transition temperatures.

(31) A transition between a hexagonal plastic phase and a cubic plastic phase has been described for Fe(C₅H₃Cl₂)₂. Daniel, M. F.; Leadbetter, A. J.; Mazid, M. A.; Piper, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1983**, 79, 1663.

(32) The absence of thermal hysteresis (thus, the occurrence of rapid nucleation) in most VT SSNMR experiments—as opposed to DSC (generally large hysteresis) and PXD (moderate hysteresis)—is attributed to the rubbing of the particles in the rotor, supporting rapid nucleation of the new phase.⁹ For the spinning rotor an increased pressure on the particles due to centrifugal forces has also to be taken into account.

(33) NQS CP-MAS NMR registers intra- and intermolecular dynamics as well. For example, for the bicyclic and as such rigid *d*-camphor NQS evidences for the rhombohedral ordered low temperature phase (233 K) rotation of merely the methyl groups (detection of CH₃, suppression of CH₂ and CH) and for the likewise rhombohedral but plastic high temperature phase (241 K) rotation of the molecular entity (additional detection of CH₂ and CH).^{33a} (a) Haw, J. F.; Crook, R. A.; Crosby, R. C. *J. Magn. Reson.* **1986**, 66, 551.

(34) Bühl, M. Unpublished computations at the ZORA-SO/TZP level, according to which inclusion of spin-orbit coupling significantly reduces the span of the ^{31}P chemical shift tensor in the pristine iridium complex **5a**, thus producing a ‘more isotropic’ environment than, e.g., in **3a**.

(35) Londergan, T. E. US Patent 2 734 091, 1956.

(36) Klein, H. F.; Karsch, H. H. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 473.

(37) (a) Winkhaus, G.; Singer, H. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3610. (b) Shaw, B. L.; Singleton, E. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1683. (c) Herde, J. L.; Senoff, C. V. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 1029. (d) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18. (e) Onderdelinden, A. L.; van der Ent, A. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 420. (f) van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorg. Synth.* **1973**, 14, 92.

(38) Aliev, A. E.; Harris, K. D. M. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, 32, 366.

(39) Werner, P.-E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.

V. Schlussbetrachtung

In dieser Dissertation wurden die Synthese und Festkörpereigenschaften fünffach koordinierter ionischer Ni-Verbindungen $[(\pi\text{-Allyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ und neutraler Co-, Rh- und Ir-Verbindungen $(\pi\text{-Allyl})\text{ML}_3$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) untersucht. Von Interesse waren (a) 1,3-syn,syn/syn,anti-disubstituierte $[(\eta^3\text{-1,3-R}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Komplexe, (b) 1,3-anti,anti-disubstituierte $[(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ -Komplexe sowie (c) die Muettertief-Verbindungen $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$).

(a) Während sich für 1,3- $\text{R}_2\text{C}_3\text{H}_3$ -Liganden ($\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) mit PMe_3 nur vierfach koordinierte Verbindungen $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-R}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ bilden, sind mit P(OMe)_3 die fünffach koordinierten Komplexe $[(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{NTf}_2, \text{Al(OR}^{\text{F}})_4$) zugänglich. Des weiteren wurde $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ isoliert. Die fünffach koordinierten Komplexe mit *TBP*-5-Geometrie des Ni-Atoms bilden mindestens eine plastisch-kristalline Phase mit (überwiegend) kubischem oder hexagonalem Kristallsystem. Für $[(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{NTf}_2$ wurde Rekristallisierung über eine glasartig-kristalline Phase nachgewiesen.

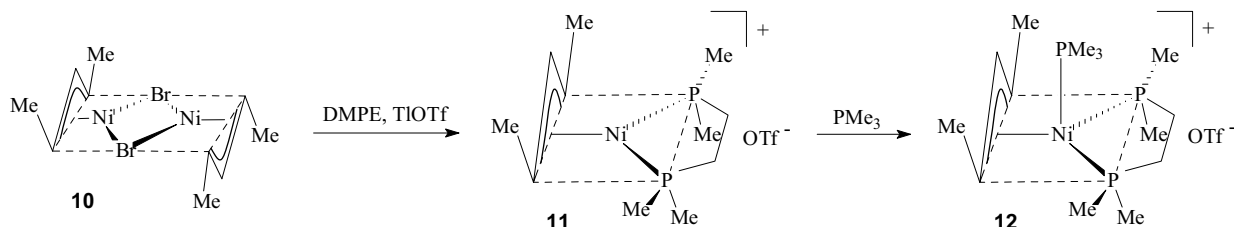
(b) Demgegenüber konnten Komplexe der Zusammensetzungen $[(\eta^3\text{-Cyclohexenyl})\text{-NiL}_3]\text{Y}$ und $[(\eta^3\text{-Cyclooctenyl})\text{NiL}_3]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) bislang nicht rein hergestellt werden; offenbar neigen solche Komplexe zur Reduktion des Nickels.

(c) Die Muettertief-Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$), die in der geordnet-kristallinen Phase laut Strukturanalysen *SPY*-5-Geometrie haben, bilden alle eine plastische Phase mit hexagonalem Kristallsystem. Das dynamische Verhalten der Komplexe in der plastischen Phase entspricht dem in Lösung. PMe_3 - und P(OMe)_3 -Derivate zeigen ein grundsätzlich unterschiedliches Phasen-Verhalten. Für die PMe_3 -Derivate steigt die Phasenübergangstemperatur in der Reihe $\text{Co} (289 \text{ K}) < \text{Rh} (312 \text{ K}) < \text{Ir} (321 \text{ K})$ an. Für die Methallyl-Derivate $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) erfolgt der Phasenübergang übereinstimmend bei etwa 220 K und damit bei deutlich tieferer Temperatur.

Insgesamt ergaben sich durch das Zusammenwirken von DSC, Einkristall- und Pulver-Röntgendiffraktometrie sowie Festkörper-NMR zahlreiche neue Erkenntnisse über das Festkörper-Phasenverhalten metallorganischer Verbindungen.

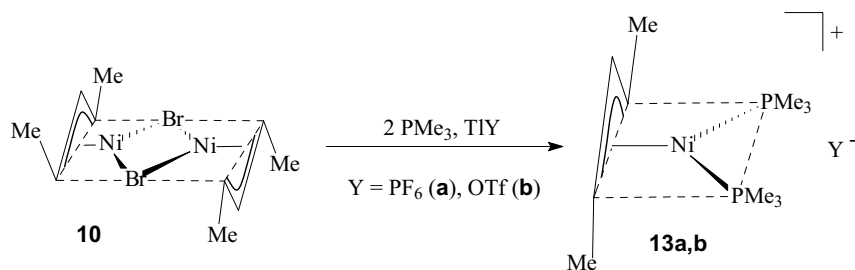
VI. Zusammenfassung

1. Durch Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) mit dmpe bzw. dmpe/ PMe_3 und Austausch des Anions wurden die Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{OTf}$ (**11**) und $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**) hergestellt.

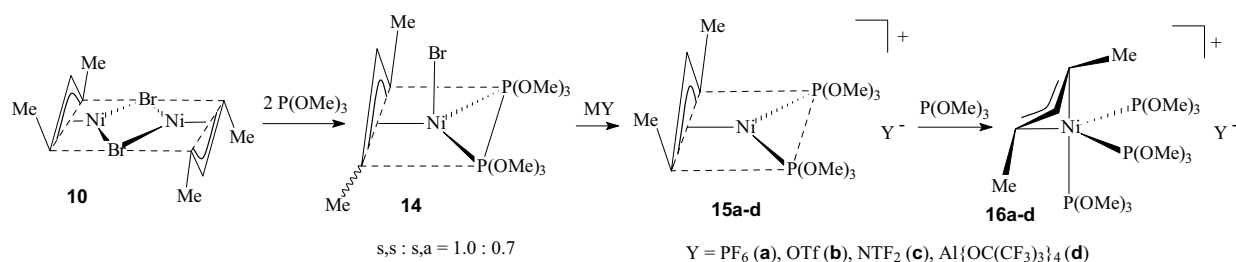


Laut Kristallstrukturanalyse hat die monokline Phase **12-II** eine annähernde *SPY-5*-Struktur, deren apicaler PMe_3 -Ligand zu 70% exo und zu 30% endo zur Öffnung der Allyl-Gruppe fehlgeordnet ist. Bei 337 K entsteht aus **12-II** die plastische Phase **12-I**, die als weniger geordnete Phase **12-II'** kristallisiert; **12-II'** wird bereits bei 289 K reversibel plastisch.

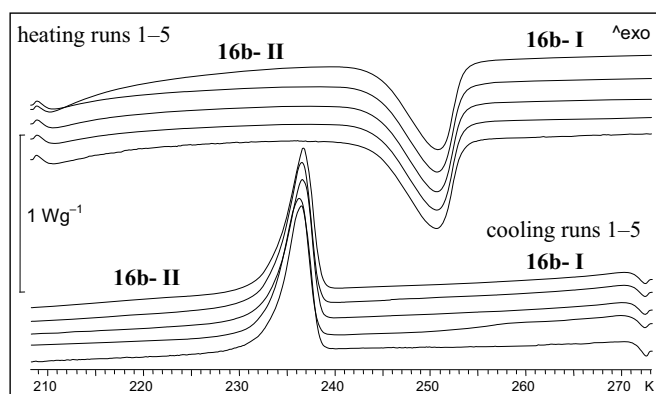
2. Reaktion von $\{(\eta^3\text{-syn,syn-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) mit PMe_3 und TIY führt unter weitgehender Isomerisierung des Allyl-Liganden zu den Verbindungen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**), OTf (**13b**); syn,syn : syn,anti = ca. 7 : 93).



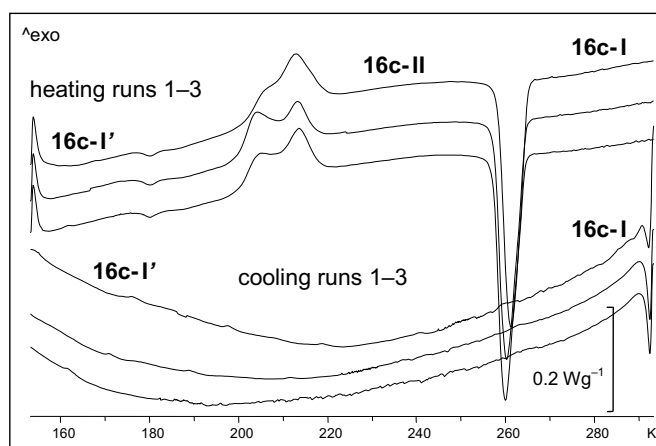
3. Die Reaktion von $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) mit P(OMe)_3 liefert eine 1 : 0.7-Isomeren-Mischung $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn/syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Br}$ (**14**). Durch Anionen-Austausch entstehen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**15a**), OTf (**15b**)) sowie mit weiterem P(OMe)_3 $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al(OR}^{\text{F}})_4$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$; **16d**)). Auch die Komplexe **15** und **16** bilden in Lösung ein syn,syn/syn,anti-Isomerengemisch mit dem syn,syn-Isomer als Hauptkomponente (ca. 90 : 10); vermutlich stehen beide Isomere im Gleichgewicht.



Alle fünffach koordinierten 1,3-disubstituierten Ionen-Komplexe **16a–d** zeigen bereits unterhalb Raumtemperatur einen endothermen Übergang von einer geordnet-kristallinen in eine plastisch-kristalline Phase, siehe DSC-Spektrum von **16b**.

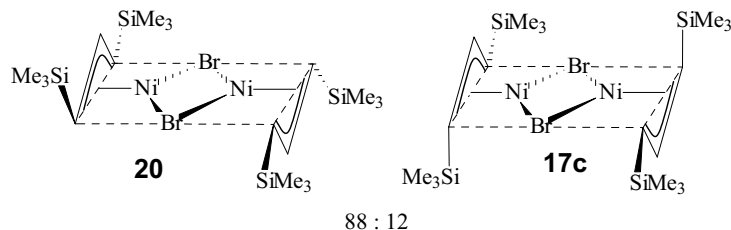


Im Detail unterscheiden sich die Verbindungen stark in ihrem Phasenverhalten. Für den NTf_2 -Komplex **16c** bildet sich nach dem ersten **16c(II→I)**-Phasenübergang beim Abkühlen die glasartig-kristalline Zwischenphase **16c-I'**, aus der heraus **16-II** rekristallisiert (siehe DSC).

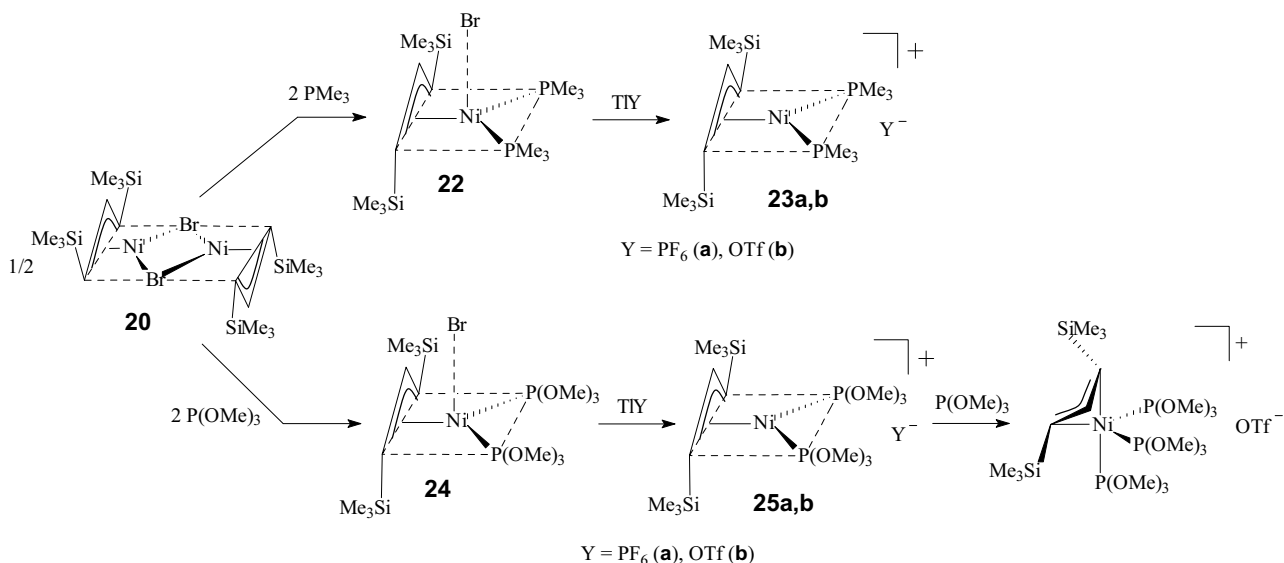


Die $\text{Al}(\text{OR}^F)_4$ -Verbindung **16d** bildet *zwei* plastische Phasen **16d-II** und **16d-I**. Es wird angenommen, dass in **16d-II** nur eins der beiden Ionen dynamisch-orientierungsfehlgeordnet ist, so dass eine Teilordnung beibehalten ist. In der vollplastischen Phase **16d-I** sind sowohl die Nickel-Kationen als auch die Aluminat-Anionen dynamisch-orientierungsfehlgeordnet.

4. Nach NMR-Befunden liegt die bekannte 1,3-Me₃Si-disubstituierte Verbindung $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ als 88 : 12-Mischung von $\text{trans-}\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-NiBr}\}_2$ (**20**) und $\text{meso-trans-}\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**17c**) vor.



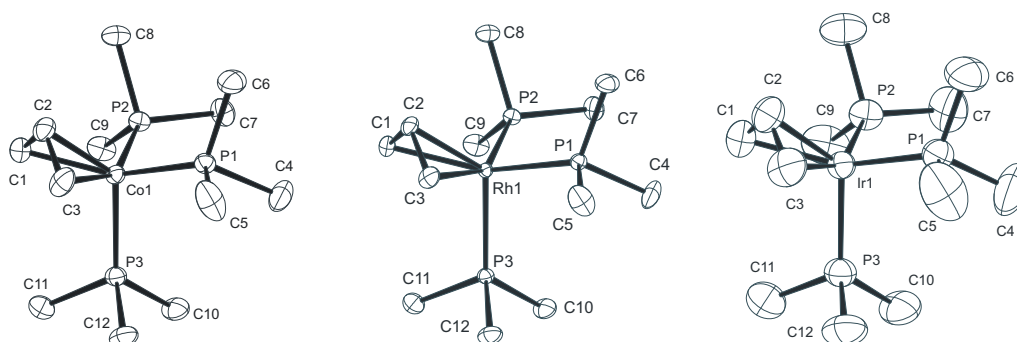
Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ mit 2 PMe₃ bzw. 2 P(OMe)₃ pro Ni sowie anschließender Anionen-Austausch ergab die reinen Bis(ligand)-Komplexe $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (Y = Br (**22**), PF₆ (**23a**), OTf (**23b**)) und $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = Br (**24**), PF₆ (**25a**), OTf (**25b**)). Die PMe₃-Komplexe addieren kein weiteres PMe₃.



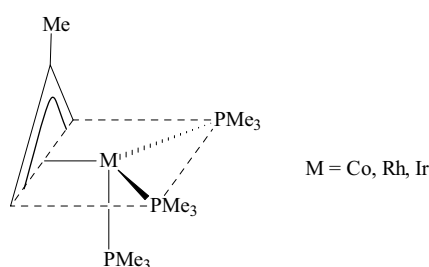
Mit P(OMe)₃ wurde die fünffach koordinierte Verbindung $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (**26**) (syn,syn/syn,anti-Isomerenverhältnis 5 : 95) erhalten, deren Phasenverhalten noch ungeklärt ist.

5. Die Synthesen der neutralen Muettertiers-Verbindungen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ (M = Co, Rh, Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃) wurden teilweise verbessert; zudem wurden die neuen Methallyl-Derivate $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ hergestellt, so dass jetzt ein Satz von 12 eng verwandten Komplexen vorliegt, deren Lösungs- und Festkörper-Eigenschaften bestimmt wurden.

Für die Grundkörper $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) ließen sich Einkristalle für Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen gewinnen. Die drei monoklinen Komplexe sind isomorph. Die Metalle haben *SPY-5*-Koordination ($\tau = 0.04$), und die benachbarten Me-Gruppen (C4, C6 und C7) der beiden basalen PMe_3 -Liganden sind gestaffelt, so dass die Strukturen im Kristall chiral sind. Die Komplexe zeigen eine zunehmende thermische Stabilität der geordnet-kristallinen Phase II in der Reihe $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$. Beim Erwärmen (Co : 289 K, Rh : 312 K, Ir : 321 K) geht diese in eine plastische Phase I über.



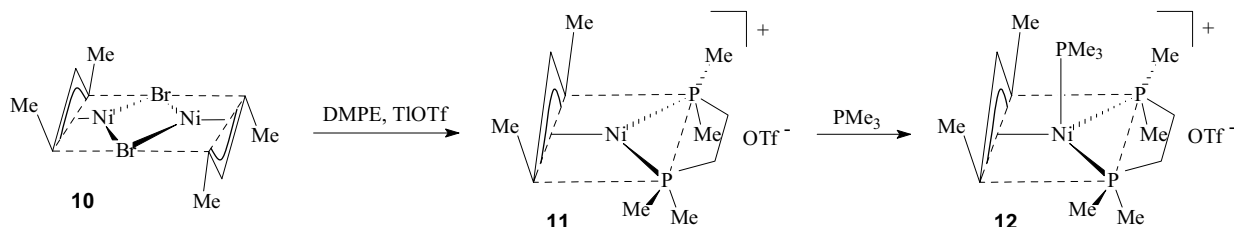
Demgegenüber wandelt sich die geordnet-kristalline Phase II der Methallyl-Derivate $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) bei einer relativ einheitlichen und sehr niedrigen Temperatur (Co : 217 K, Rh : 228 K, Ir : 220 K) in eine plastische Phase I um; dies wird auf den sterischen Effekt des Methyl-Substituenten zurückgeführt.



Beim Übergang in die plastisch-kristalline Phase I werden die Moleküle der unsubstituierten Muettertiers-Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ rotationsmobil, und zusätzlich wird ihre Struktur dynamisch im Sinne einer Turnstile-Rotation der drei PMe_3 -Liganden aufgrund der relativ hohen Übergangstemperatur. Für die Methallyl-Komplexe $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ist die Strukturdynamik a priori langsamer, und der Phasenübergang erfolgt bei tieferer Temperatur. Deshalb sind hier die Moleküle bei Eintritt in die plastische Phase zwar ebenfalls rotationsmobil, aber strukturstarr und werden erst bei höherer Temperatur zusätzlich strukturdynamisch. Fluktionalität ist somit keine Voraussetzung für die Bildung der plastischen Phase.

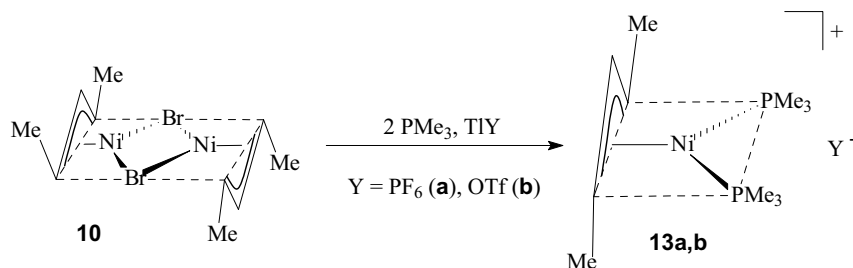
Summary

1. Conversion of $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) with dmpe and dmpe/ PMe_3 and subsequent exchange of the anion affords compounds $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{OTf}$ (**11**) and $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**), respectively.

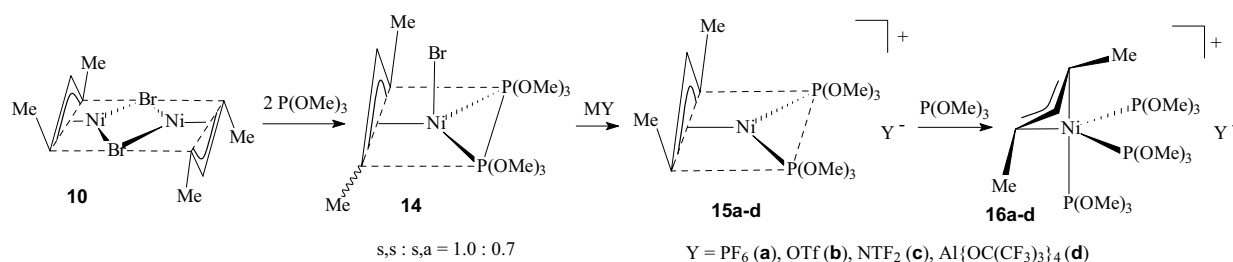


According to X-ray crystallography, the monoclinic **12-II** shows approximate *SPY-5* structure, in which the apical PMe_3 ligand is disordered by 70% over the exo and by 30% over the endo positions with respect to the opening of the allyl group. At 337 K the crystalline **12-II** transforms into the plastic **12-I**, which in turn crystallizes into the less ordered crystalline phase **12-II'**. This phase becomes reversibly plastic at 289 K.

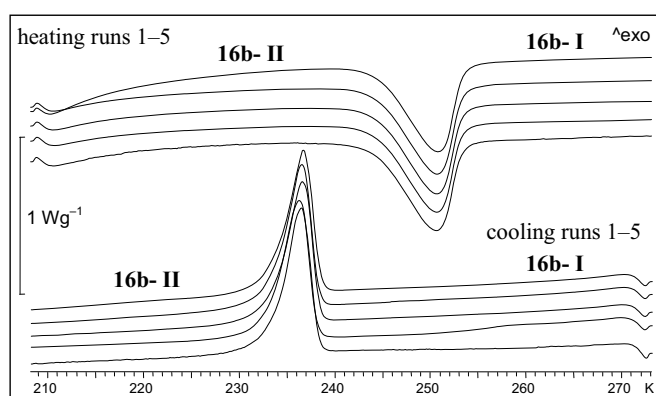
2. The reaction of $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) with PMe_3 and TIY, concomitant with extensive isomerisation of the allyl ligand, yields the compounds $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**), OTf (**13b**); syn,syn : syn,anti = ca. 7 : 93).



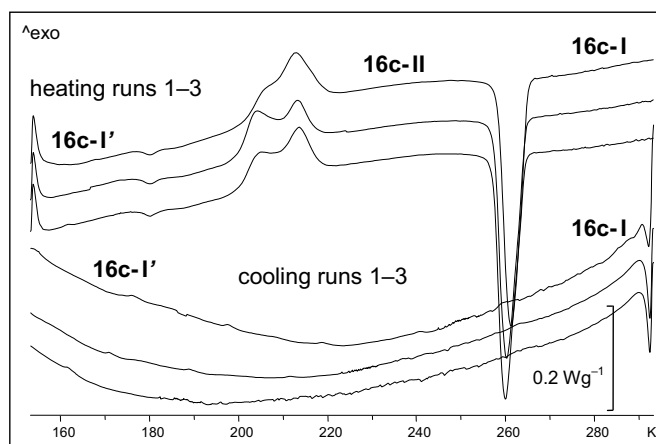
3. Reaction of $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) with $\text{P}(\text{OMe})_3$ yields a 1 : 0.7 isomeric mixture of $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn/syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Br}$ (**14**). After anion exchange the compounds $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**15a**), OTf (**15b**)) are obtained and with additional $\text{P}(\text{OMe})_3$ $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$, **16d**)) is formed. Compounds **15** and **16** likewise represent a syn,syn/syn,anti isomeric mixture in solution, in which the syn,syn isomer is predominant (ca. 90 : 10). Possibly, both isomers undergo an equilibrium reaction.



Already below room temperature all five-coordinate 1,3-disubstituted ionic complexes **16a-d** undergo an endothermal transition from an ordered crystalline phase into a plastically crystalline phase, as this is exemplified by DSC for **16b**.

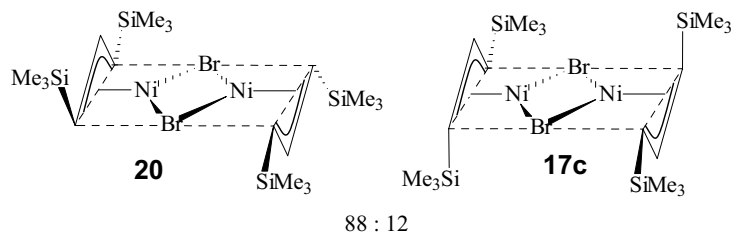


In detail, the compounds differ strongly in their solid-state behaviour. Regarding the NTF₂-complex **16c**, cooling plastic **16c-I** generates the glassy crystalline intermediate phase **16c-I'**, from which **16-II** recrystallizes (see DSC).

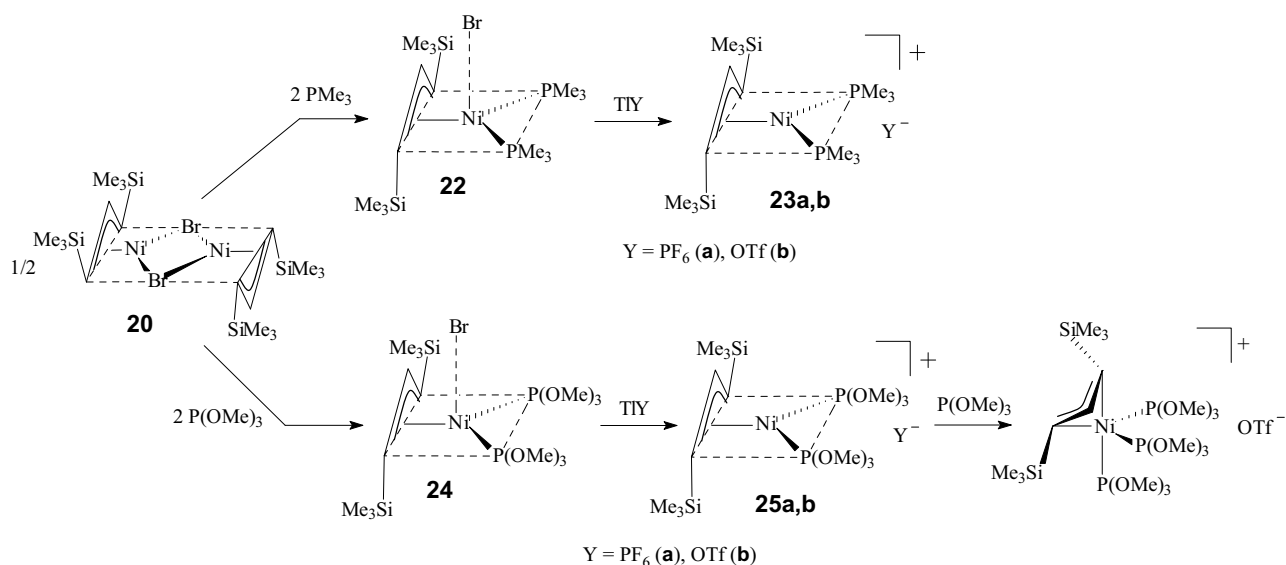


The Al(OR)^F₄ compound **16d** forms *two* plastic phases **16d-II** and **16d-I**. It is assumed that in **16d-II** only one of the two ions is dynamically orientationally disordered and therefore a partial order is maintained. In the fully plastic **16d-I** both the nickel cations and the aluminate anions are dynamically orientationally disordered.

4. According to NMR the known 1,3- Me_3Si -disubstituted compound $\{(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ exists as a 88 : 12 mixture of *trans*- $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,syn-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-NiBr}\}_2$ (**20**) and *meso-trans*- $\{(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**17c**).



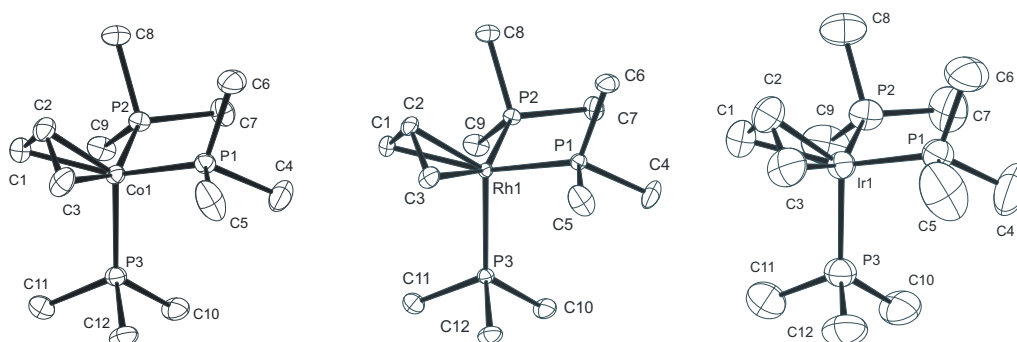
Reaction of $\{(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ with 2 PMe_3 or 2 P(OMe)_3 per Ni and subsequent anion exchange affords the bis(ligand)-compounds $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Br}$ (**22**), PF_6 (**23a**), OTf (**23b**)) and $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Br}$ (**24**), PF_6 (**25a**), OTf (**25b**)) in pure form. No further PMe_3 ligand can be added to the PMe_3 compounds.



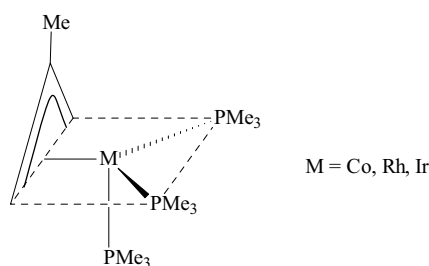
With P(OMe)_3 the five-coordinate $[(\eta^3\text{-1,3-syn,anti-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (**26**) (*syn,syn/syn,anti* isomeric ratio 5 : 95) is obtained, whose phase behaviour is still unclear.

5. The syntheses of the neutral Muetterties compounds $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$) were partially improved; moreover the new methallyl derivatives $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ were synthesized, so that a set of 12 closely related compounds are now available, whose properties in solution and in the solid-state were determined.

For the parent $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) single-crystals suitable for low temperature X-ray analysis have been obtained. The three monoclinic complexes are isomorphous. The metals have *SPY-5* geometry ($\tau = 0.04$) and the contiguous Me groups (C4, C6 and C7) of the two basal PMe_3 ligands are staggered so the structures are chiral in the crystal. The complexes show an increasing stability of the ordered crystalline phase II in the series $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$. When heating (Co : 289 K, Rh : 312 K, Ir : 321 K) phases II transform into a plastic phase I.



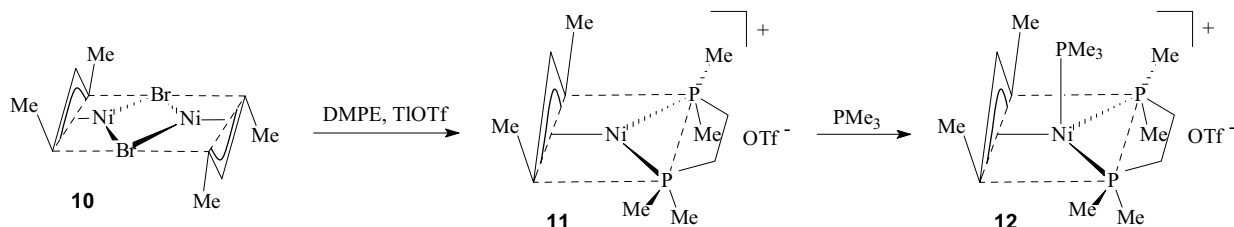
In contrast, the ordered crystalline phase II of the methallyl derivatives $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) transforms into a plastic phase I at a relatively uniform and rather low temperature (Co : 217 K, Rh : 228 K, Ir : 220 K), which is attributed to a sterical effect of the methyl substituent.



Upon transition into the plastically crystalline phase I the molecules of the parent complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ become rotationally mobile and additionally their structures become dynamic in terms of turnstile rotation of the three PMe_3 ligands due to the relatively high transition temperature. For the methallyl complexes $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ the structural dynamics are a priori slower and the phase transition occurs at a lower temperature. Therefore, at the occurrence of the plastic phase the molecules are here likewise rotationally mobile, but remain structurally rigid, and only at higher temperature their structure becomes also dynamic. Fluctuonality is therefore not a requirement for the formation of the plastic phase.

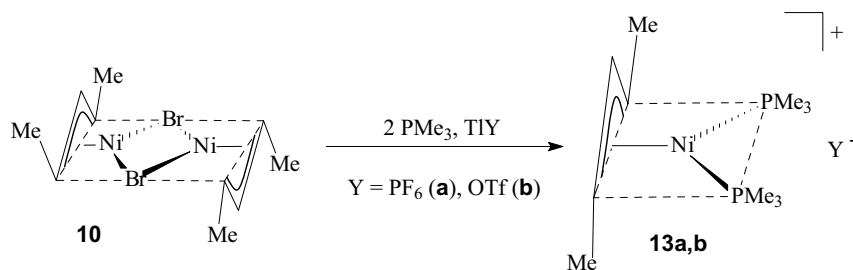
Samenvatting

1. Door omzetting van $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) met dmpe of dmpe/ PMe_3 resp. en uitwisseling van het anion werden de verbindingen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{OTf}$ (**11**) en $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**12**) gesynthetiseerd.

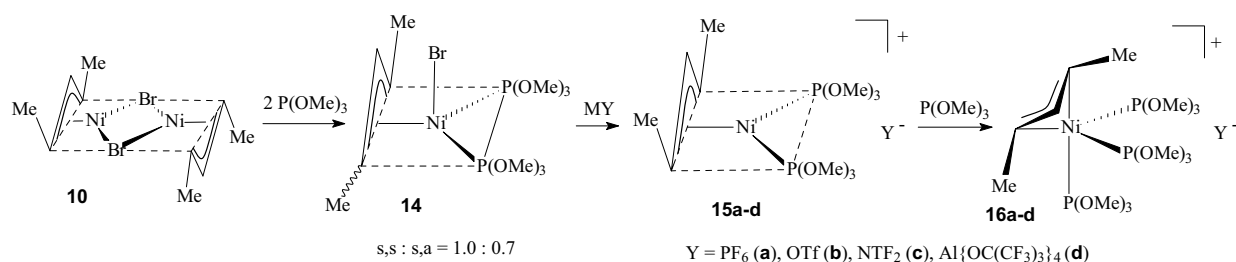


Kristalstructuuranalyse laat zien dat de monokliene fase **12-II** een ongeveer *SPY-5* structuur heeft, wiens apicale PMe_3 -Ligand voor 70% exo en voor 30% endo ten opzichte van de opening van de Allyl-groep gedisordert is. Bij 337 K ontstaat uit **12-II** de plastische fase **12-I**, die als minder geordende fase **12-II'** kristalliseert; **12-II'** wordt al bij 289 K reversibel plastisch.

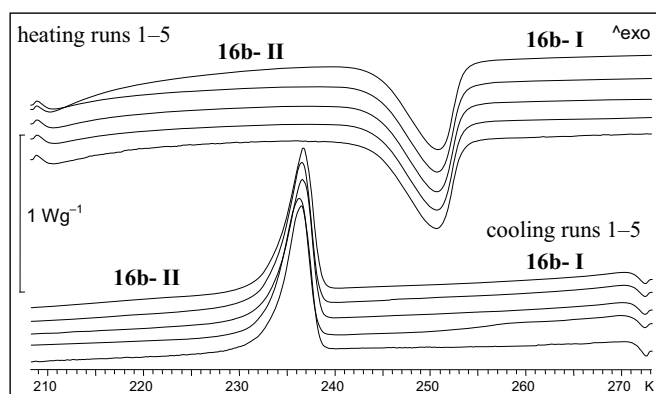
2. Reactie van $\{(\eta^3\text{-syn,syn-}1,3\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) met PMe_3 en TIY leidt onder vergaande isomerisatie van het Allyl Ligand tot de Verbindingen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**13a**), OTf (**13b**); syn,syn : syn,anti = ca. 7 : 93).



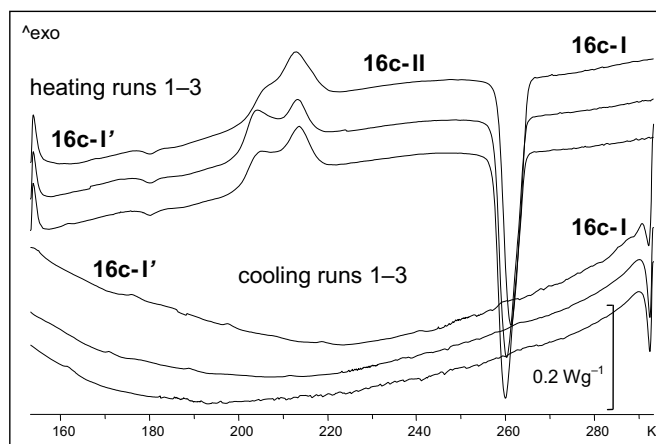
3. De Reactie van $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) met $\text{P}(\text{OMe})_3$ levert een 1 : 0.7 mengsel van isomeren van $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn/syn,anti-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Br}$ (**14**). Na uitwisseling van anion ontstaat $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**15a**), OTf (**15b**)) als ook met extra $\text{P}(\text{OMe})_3$ $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$ (**16a**), OTf (**16b**), NTf_2 (**16c**), $\text{Al}(\text{OR}^F)_4$ ($\text{R}^F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$; **16d**)). Ook de complexen **15** und **16** vormen in oplossing een syn,syn/syn,anti-isomerenmengsel met het syn,syn-isomer als hoofdcomponent (ca. 90 : 10); vermoedelijk staan beide isomeren in evenwicht.



Alle vijfvoudig gecoördineerde 1,3-digesubstitueerde ionen-complexen **16a-d** laten al onder kamertemperatuur een endotherme overgang van een geordend-kristallijne in een plastisch-kristallijne fase zien, zie DSC-Spektrum van **16b**.

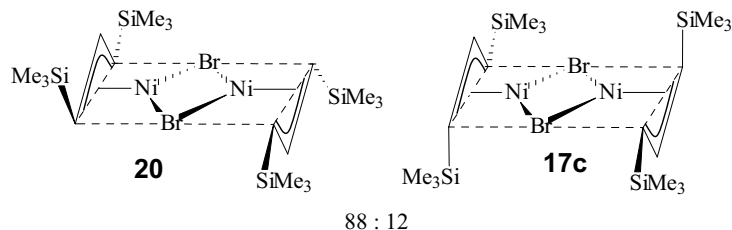


In detail verschillen de verbindingen sterk in hun fasengedrag. Voor het NTF₂-complex **16c** vormt zich na de eerste **16c(II→I)**-fasenovergang bij het afkoelen de glasachtig-kristallijne tussenfase **16c-I'**, waaruit **16-II** rekristalliseert (zie DSC).

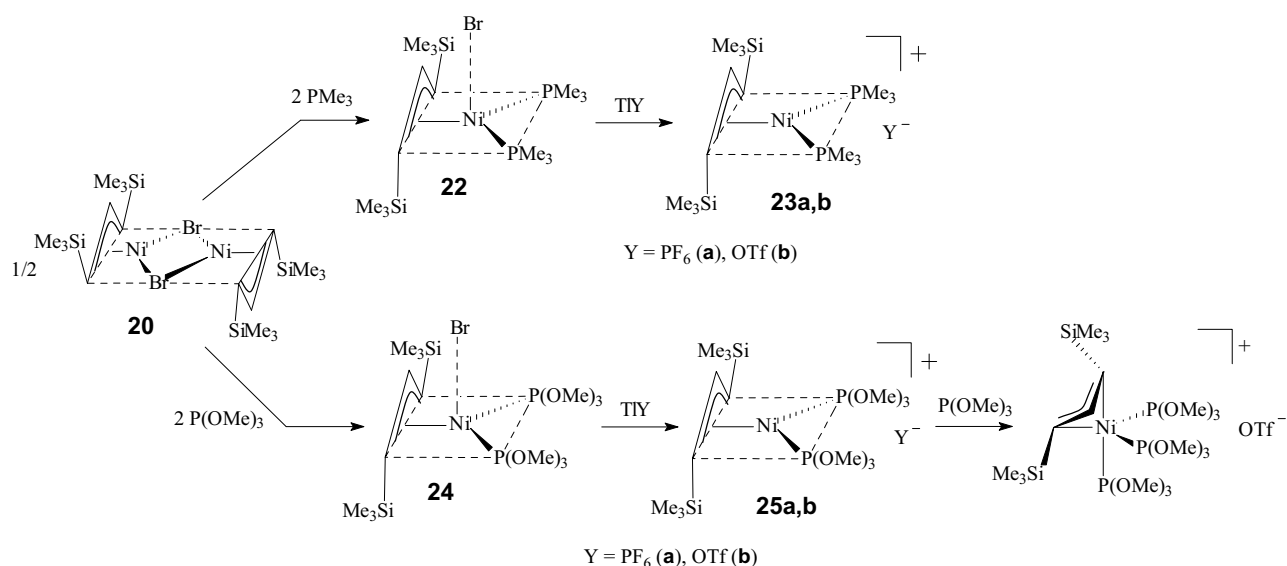


De Al(OR^F)₄-Verbinding **16d** vormt *twee* plastische fasen **16d-II** en **16d-I**. Het wordt aangenomen, dat in **16d-II** slechts een van beide ionen dynamisch oriënteringsdisorderd is, zodat een deelorde behouden blijft. In de volplastische Phase **16d-I** zijn zowel de Nikkel cationen als ook de Aluminaat anionen dynamisch oriënteringsdisorderd.

4. Naar NMR-bevindingen is de bekende 1,3-Me₃Si-digesubstitueerde Verbinding $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ een 88 : 12-mengsel van $\text{trans-}\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,syn-}(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) en $\text{meso-trans-}\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-}(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**17c**).



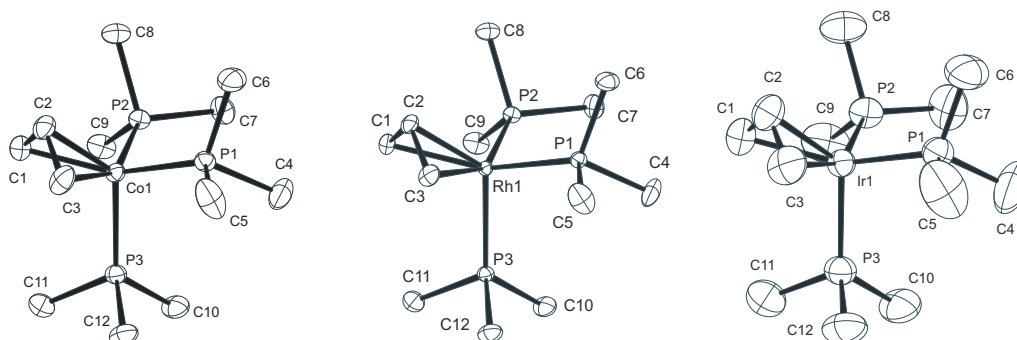
Omzetting van $\{(\eta^3\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ met 2 PMe₃ of 2 P(OMe)₃ per Ni resp. en aansluitende anion uitwisseling leidde tot de pure bis(ligand)-complexen $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-}(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Y}$ (Y = Br (**22**), PF₆ (**23a**), OTf (**23b**)) en $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-}(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Y}$ (Y = Br (**24**), PF₆ (**25a**), OTf (**25b**)). De PMe₃ verbindingen complexeren geen extra PMe₃.



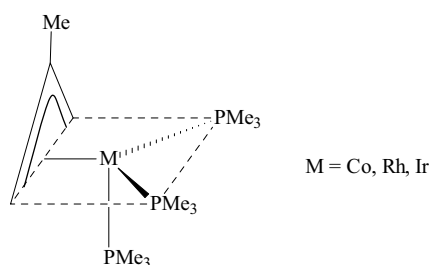
Met P(OMe)₃ werd de vijfvoudig gecoördineerde verbinding $[(\eta^3\text{-}1,3\text{-syn,anti-}(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{-Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf}$ (**26**) (syn,syn/syn,anti-Isomerenverhältnis 5 : 95) gekregen, waarvan het fasengedrag nog onopgehelderd is.

5. De Synthese van de neutrale Muettertities-verbindingen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ (M = Co, Rh, Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃) werd deels verbeterd; bovendien werden de nieuwe Methallyl-derivaten $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ gesynthetiseerd, zodat nu een serie von 12 nauw verwante complexen beschikbaar is en waarvan de eigenschappen in oplossing en in vaste stof bepaald zijn.

Voor de basiscomplexen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) werden kristallen voor lage temperatuur röntgenstrukturaal analyses gekregen. De drie complexen zijn monoklien en isomorf. De metalen hebben *SPY-5*-geometrie ($\tau = 0.04$) en de aangrenzende Me-Groepen (C4, C6 en C7) van beide basale PMe_3 -liganden zijn eclipsed, zodat de structuren in het kristal chiraal zijn. De complexen laten een toenemende thermische stabiliteit van de geordend-kristallijne fase II in de serie $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ zien. Bij verwarmen (Co : 289 K, Rh : 312 K, Ir : 321 K) vormen zij een plastische fase I.



Daar staat tegenover, dat de geordent-kristallijne fase II van de Methallyl-derivaten $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) bij een relatief uniforme en zeer lage temperatuur (Co : 217 K, Rh : 228 K, Ir : 220 K) in een plastische fase I verandert; deze wordt door een sterische effect van de Methyl-substituenten verklaard.



Bij de overgang in de plastisch-kristallijne fase I worden de moleculen van de ongesubstitueerde Muettertjes-complexen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ rotatie-mobiel en daarnaast wordt hun structuur dynamisch door Turnstile rotatie van de drie PMe_3 liganden vanwege de relatief hoge overgangstemperatuur. Voor de methallyl complexen $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ is de structuurdynamiek a priori langzamer en de fasenovergang is bij een lagere temperatuur. Daarom zijn de moleculen bij het begin van de plastische fase welliswaar ook rotatie-mobiel, maar hun structuur onbeweeglijk en pas bij hogere temperatuur wordt de structuur ook dynamisch. Fluktionaliteit is derhalve geen voorwaarde voor de vorming van de plastische fase.

VII. Ausgangsstoffe und Analytik

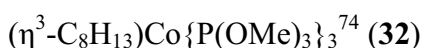
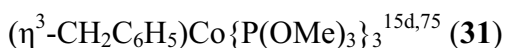
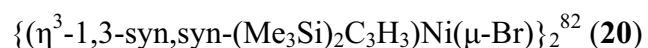
Der größte Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Reagenzien ist luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Alle Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

VII.1 Lösungsmittel

Benzol, Diethylether, Diglyme, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über NaAlEt₄ getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden über P₄O₁₀ getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. Ethanol und H₂O wurden entgast, indem diese 15 Minuten mit Argon durchspült wurden. Die NMR-Lösungsmittel C₆D₆, d₈-Toluol und d₈-THF wurden über NaAlEt₄, CD₂Cl₂ wurde über P₄O₁₀ getrocknet und abkondensiert.

VII.2 Reagenzien

Die Ausgangsstoffe zur Synthese der Verbindungen (η^3 -2-RC₃H₄)ML₃ (R = H, Me; M = Co, Rh, Ir; L = PMe₃, P(OMe)₃) sind im entsprechenden Kapitel erfasst. Zusätzlich wurden folgende Verbindungen nach Literaturvorschriften hergestellt:



VII.3 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Kolbe (Mülheim/Ruhr) durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (300 MHz) und AMX 300 (300 MHz) und die ^{13}C -NMR-Spektren mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (75.5 MHz) und AMX 300 (75.5 MHz) in 5 mm Röhrchen gemessen. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen wurden gegenüber den Lösungsmittelsignalen ermittelt und sind relativ zu $\delta(\text{TMS}) = 0$ angegeben. ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (121.5 MHz) und AMX 300 (121.5 MHz) in 5 mm Röhrchen mit 85%iger wässriger H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen. Alle Proben wurden bei der jeweiligen Messtemperatur unter Argon abgefüllt.

Die Festkörper- ^{13}C - und ^{31}P -CP-MAS- und MAS-NMR-Spektren wurden mit dem FT-Gerät Bruker MSL-300, ausgerüstet mit einem Tieftemperatur-Messkopf und einer Bruker B-VT 1000 Temperatur-Kontrolleinheit, gemessen. Der ZrO_2 -Rotor (7 mm innerer Diameter) wurde unter Argon mit dem Komplex gefüllt und mit einem Kel-F-Einsatz verschlossen. Optimale Kontaktzeit für ^{13}C -CP war 2–3 ms und für ^{31}P -CP ungefähr 2 ms. Die Rotationsgeschwindigkeit lag zwischen 2 und 5 kHz. Externer Standard für ^{13}C -NMR war Adamantan ($\delta(\text{CH}_2)$ 38.40, relativ zu TMS) und für ^{31}P -NMR festes NaH_2PO_4 ($\delta(\text{P})$ 0.314, relativ zu 85% $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$). Die Temperatur-Kalibrierung des Bruker MAS 7BL Messkopfs erfolgte wie in der Literatur beschrieben.^{24g83}

Die DSC-Spektren wurden mit dem thermisch-analytischen System Mettler-Toledo TA 8000 (Tourelle-Wärmestrom-DSC-Gerät) mit einem DSC820-Messmodul gemessen. Wie im theoretischen Teil beschrieben wurde, war es für diese Arbeit wichtig, die Verbindungen in ihrer hoch geordneten kristallinen Struktur (aus der Lösung kristallisierte "Urkristalle") zu vermessen. Da die meisten Verbindungen schon unterhalb Raumtemperatur in die plastische

Phase übergangen, wurde eine Technik entwickelt, die Tiegel bei möglichst tiefer Temperatur mit den Verbindungen zu befüllen und in das Gerät einzubringen.

Zum Befüllen des Aluminium-Tiegels unter Argon und in der Kälte wurde eine Presse, die zu dem Gerät mitgeliefert wurde, umgebaut (Abbildung 36). Hierzu wurde die Presse (1) in ein luftdichtes, durchsichtiges Plastik-Gehäuse eingebaut, das an der hinteren Seite einen Argon-Anschluss (2) mit Auslass hat. In dem Gehäuse befindet sich ein Tiegelhalter (3), der auf einer Schiene steht, damit er nach dem Abfüllen exakt unter die Presse geschoben werden kann. Der Tiegelhalter (3) wurde vorher so umgebaut, dass eine Kühlung (4) angeschlossen werden kann. Oben in dem Gehäuse befindet sich eine Öffnung, auf die eine "Glashose" aufgesetzt wird. Der zum Tiegelhalter gehörende Trichter (5) passt in die Hose und steht stabil auf dem Tiegel. Die Hose wird schließlich mit einem Gefäß (6) mit der zu messenden Substanz verbunden; das Vorratsgefäß wird durch Trockeneis gekühlt.

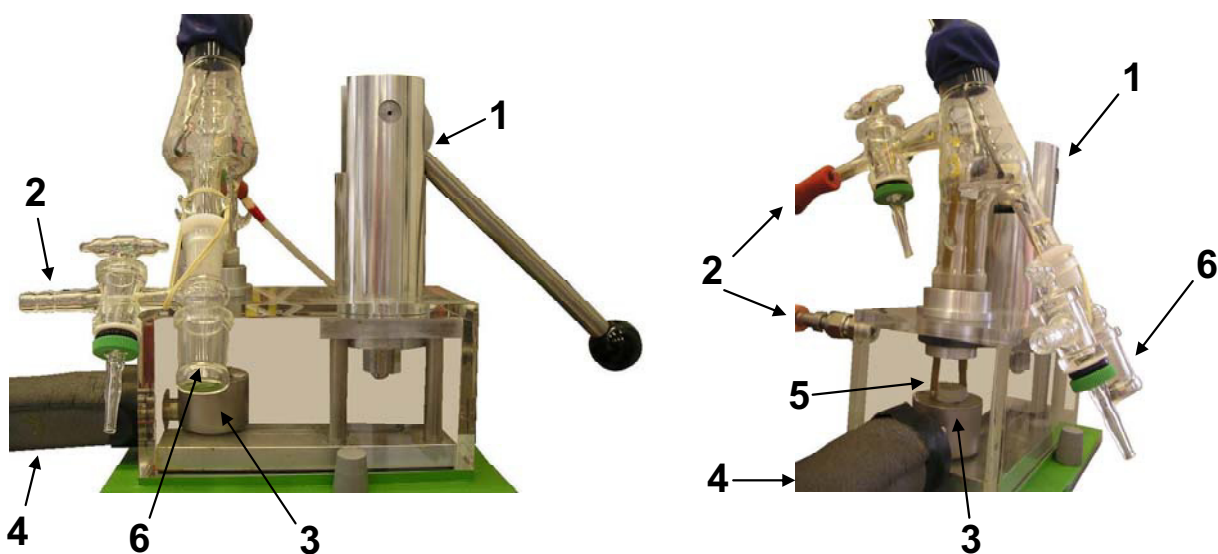


Abbildung 36. DSC-Abfüllstation, mit der bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon eine Probe abgefüllt werden kann. Abbildung des Geräts von zwei unterschiedliche Richtungen. (1) Presse. (2) Argonleitungen. (3) Gekühlter Tiegelhalter. (4) Kühlleitungen. (5) Trichter. (6) Gefäß mit der Probe / Transportgefäß (ohne Trockeneis-Dewar abgebildet).

Mit diesem Abfüllgerät wurde im allgemeinen 5–20 mg einer Verbindung in einen $20\text{ }\mu\text{L}$ -Aluminium-Tiegel eingefüllt. Die Untergrenze der Abfüll-Temperatur der Tiegel

betrug 248 K ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Unterhalb dieser Temperatur wurde das Tiegelmateriale spröde und zerbrach beim Zusammenpressen von Tiegel und Deckel. Nachdem ein Tiegel gefüllt und zugespresst worden war, wurde er in einem Transportgefäß (3) unter Argon und auf Trockeneis zum vorgekühlten Gerät gebracht. Der gekühlte Tiegel wurde, mit Argon vor Reifbildung geschützt, in den mit Stickstoff gefluteten Ofen eingeführt, dessen Kühltemperatur der Anfangs-Messtemperatur entsprach. Dieses Verfahren, bei dem die Verbindung vor der Messung stets unterhalb 248 K gehalten wird, wird in unserer Arbeitsgruppe als "Kaltstart" bezeichnet.

In solchen "Kaltstart"-Messungen wurde im ersten DSC-Heizlauf ein irreversibles endothermes Signal zwischen 243 und 263 K festgestellt. In Übereinstimmung mit Literaturangaben⁸⁴ wird dieses Signal auf die Desorption von Argon zurückgeführt. Offenbar wird beim Transport des Tiegels bei 195 K Argon an der äußeren Tiegelwand absorbiert und im Gerät beim ersten Heizdurchgang bei 243–263 K wieder abgegeben und vom Stickstoffstrom abgeführt.

EI-Massenspektren wurden mittels fraktionierter Verdampfung bei direktem Einlass an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 8200, aufgenommen. ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 95, gemessen. Massenangaben beziehen sich auf ^{35}Cl , ^{58}Ni und ^{193}Ir .

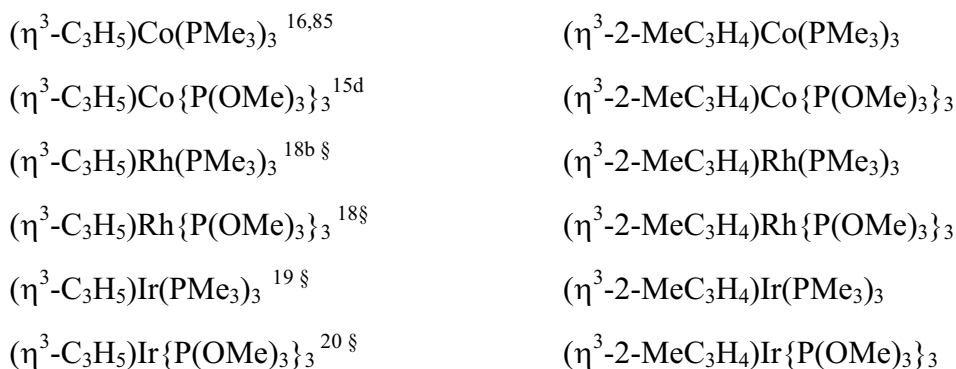
Die *in situ* Röntgenbeugungsexperimente (powder X-ray diffraction, PXD) wurden auf einem Transmissionsdiffraktometer der Firma Stoe (STADI P) durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einem Primärmonochromator zur Erzeugung von monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha 1$ -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 0.70930\text{ \AA}$) und einem linearen ortsempfindlichen Detektor ausgestattet. Die Daten wurden in einem Beugungsbereich zwischen 3 und $30^{\circ} 2\theta$ in einer Schrittweite von $0.01^{\circ} 2\theta$ gesammelt. Für das Heizen und Kühlen der Proben wurde ein Cryostream Plus System (Oxford, Cryosystems, 700 Serie) der Firma Oxford benutzt. Das System erlaubt eine Temperaturkontrolle zwischen 80 und 500 K mit einer Temperaturstabilität von 0.1 K.

Auch für die PXD-Messungen der Verbindungen war es wichtig, diese möglichst mit den "Urkristallen" zu beginnen. Um die luftempfindlichen Proben vor dem Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre zu schützen, wurden die Proben in Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 0.5 oder 0.7 mm gefüllt, die anschließend abgeschmolzen wurden.

Vor dem Abfüllen wurden die Verbindungen auf Trockeneis bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem vorgekühlten Glasstab pulverisiert. Eine Glaskapillare wurde an einem Trichter befestigt, unter Argon gebracht und in ein Dewargefäß oberhalb von flüssigem Stickstoff gehängt; der Dewar wurde oben teilweise mit einer Isolierung abgedeckt. Die Temperatur im Trichter betrug maximal $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wegen der großen Zerbrechlichkeit der Kapillare (0.01 mm Wanddicke) war es nicht möglich, diese anders zu kühlen. Das Vorratsgefäß mit der pulverisierten Verbindung wurde, nachdem es kurz in flüssigen Stickstoff getaucht worden war, mit einer Hose an dem Trichter befestigt, und portionsweise wurde die Verbindung über den Trichter in die Kapillare eingefüllt. Mit Hilfe einer Glasfaser wurde das Pulver in der Kapillare verdichtet. Dann wurde die Kapillare auf 3 cm Höhe abgeschmolzen und in einem Schraubgefäß unter Argon und auf Trockeneis aufbewahrt. Das PXD-Gerät wurde auf 100 K vorgekühlt, und die Kapillare wurde mit einer Pinzette, die mit einem weichen Schlauch gepolstert war, in den gekühlten Goniometerkopf eingeführt.

VIII. Synthesevorschriften

Für die Synthese und analytischen Daten der Co-, Rh- und Ir-Verbindungen



siehe Literaturverweise sowie experimentelle Angaben im vierten Kapitel. Für die mit § gekennzeichneten Verbindungen wurden verbesserte Synthesen beschrieben.

4-Br-2-Penten. Die Synthese von 4-Br-2-Penten erfolgte nach Literatur aus 4-Hydroxy-2-penten und HBr.⁸⁶ Dabei entstand das Produkt im Gemisch mit unbekannten Verunreinigungen, das sich mittels Vakuumdestillation nicht trennen ließ. Kolonnen-Destillation ergab eine Reinheit von maximal 90%; die Ausbeute an 4-Br-2-Penten betrug 50%.

$\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (10). Die Synthese der zuerst von D. Uvalić^{Lit} im hiesigen Institut erhaltene Verbindung ist bisher nur im Laborjournal von H. Schenkluhn beschrieben (SKL-ZA 151 (1971), SKL-HA-007 (1973)). Zur Verbesserung der Ausbeute wurden kleine Änderungen durchgeführt.

Gelbes Ni(cod)_2 (13.75 g, 50.0 mmol) wurde in 100 ml Diglyme und 2 ml cod bei 0 °C suspendiert. Dann wurde eine Lösung von 4-Br-2-Penten (6.2 ml, 90%-ig, 52.1 mmol) in 25 ml Diglyme innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht (15 Stunden) bei 6 °C gerührt, wobei eine rote Lösung entstand. Diglyme und cod wurden im Hochvakuum bei Raumtemperatur abkondensiert und der Rückstand wurde in 100 ml Toluol aufgenommen. Nach Abkühlen auf –78 °C entstanden rotbraune Kristalle, die im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 6.65 g (64%). $\text{Br}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Ni}$ (415.4). $^1\text{H-NMR}$ ($d_8\text{-THF}$, 25 °C): δ 5.14 (t, $J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz, 1H, H_{meso}), 2.69 (dq, $J(\text{H,H}) = 11.8, 6.3$ Hz, 2H, H_{anti}), 0.78 (d, $J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 6H, Me_{syn}). $^{13}\text{C-NMR}$ ($d_8\text{-THF}$, 25 °C): δ 109.8 (1C, C_{meso}), 65.9 (2C, $\text{C}_{\text{terminal}}$), 17.7 (2C, C_{Me}).

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(dmpe)}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (11). Eine rote Lösung von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (10) (208 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei –35 °C mit einer Lösung von dmpe (156 mg, 1.04 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die orange Lösung wurde zu TiOTf (370 mg, 1.05 mmol) gegeben. Nach eine Stunde rühren bei –35 °C wurde das ausgefallene TiBr abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Der orange Rückstand wurde bei Raumtemperatur in 10 ml THF aufgenommen. Abkühlen auf –20 °C ergab orange Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei –25 °C im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 239 mg (56%). $\text{C}_{12}\text{F}_3\text{H}_{25}\text{NiO}_3\text{P}_2\text{S}$ (426.0). Smp. 168 °C (Zers.). ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 277 ($[\text{M} - \text{OTf}]^+$, 100). ESI neg-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 149

([OTf][−], 100). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 4.89 (tt, H_{meso}, $J(\text{H,H}) = 13.1$ Hz, $J(\text{P,H}) \approx 0.7$ Hz, 1H), 3.21 (m, 2H, H_{anti}), 1.75 ('q', $J(\text{H,H}) \approx J(\text{P,H}) \approx 6.2$ Hz, 6H, Me_{Allyl}), Allyl; ≈ 2.0 , ≈ 1.9 (jeweils m, 2H, PCH_aH_b), 1.62, 1.40 (jeweils d, $J(\text{P,H}) = 9.0$ Hz, 6H, PCH₃), dmpe. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 117.6 (1C, C_{meso}), 76.9 (d, $J(\text{P,C}) = 16.1$ Hz, 2C, C_{2/4}), 17.8 (2C, Me), Allyl; 28.0 (dd, $J(\text{P,C}) = 33.0, 13.6$ Hz, PCH₂), 11.7 (d, $J(\text{P,C}) = 27.1$ Hz, 2C, PCH₃), 10.4 (d, $J(\text{P,C}) = 26.1$ Hz, 2C, PCH₃), dmpe. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 32.1. In allen NMR-Spektren werden auch kleine Signale (15%) des asymmetrischen syn,anti-Isomers gefunden (³¹P-NMR: δ 33.1, 32.0; die $J(\text{PP})$ -Kopplung ist offenbar klein und nicht aufgelöst).

[(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni(dmpe)(PMe₃)]CF₃SO₃ (12). Eine orangerote Lösung von [(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni(dmpe)]CF₃SO₃ (11) (427 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde mit PMe₃ (77 mg, 1.01 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ bei −35 °C versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand bei 0 °C in 4 ml THF gelöst. Nach Abkühlen auf −40 °C wurden große rote Kristalle erhalten. Diese wurden mit kaltem Diethylether gewaschen und bei −25 °C im Vakuum getrocknet: Ausbeute 402 mg (80%). C₁₅F₃H₃₄NiO₃P₃S (503.1). Smp. 130 °C (Zers.). Ber. C, 35.85; H, 6.82; Ni, 11.54; P, 18.51. Gef. C, 36.01; H, 6.79; Ni, 11.39; P, 18.55. ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/e (%) 277 ([M − PMe₃ − OTf]⁺, 100). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): m/e (%) 149 ([OTf][−], 100). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 4.85 (t, $J(\text{H,H})_{\text{trans}} = 11.4$ Hz, 1H, H_{meso}), 2.78 (dq, $J(\text{H,H}) = 11.2, 6.3$ Hz, 2H, H_{anti}), 1.53 ('q', $J(\text{H}_{\text{Me}}, \text{H}_{\text{anti}}) \approx J(\text{P,H}) \approx 6.9$ Hz, 6H, Me), Allyl; 1.93 (m, 4H, PCH₂), 1.44 (d, $J(\text{P,C}) = 9.2$ Hz, 12H, PCH₃), dmpe; 1.25 (d, $J(\text{P,H}) = 4.5$ Hz, 9H, PMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 103.1 (1C, C_{meso}), 71.0 (t, $J(\text{P,C}) = 8.5$ Hz, 2C, C_{2,4}), 18.9 (2C, Me), Allyl; 29.7 (t', $^1J(\text{P,C}) \approx ^2J(\text{P,C}) \approx 24$ Hz, 2C, PCH₂), 15.2 (m, 4C, PCH₃), dmpe; 18.3 (d, $J(\text{P,C}) = 13.5$ Hz, PMe₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 34.5 (s, 2P, dmpe), −35.1 (s, 1P, PMe₃). Das ³¹P-NMR zeigt zu ca. 20% unbekannte Verunreinigungen.

[(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni(PMe₃)₂]PF₆ (13a). Eine rote Lösung von {(η³-1,3-Me₂C₃H₃)-NiBr}₂ (10) (208 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei −35 °C mit einer Lösung von PMe₃ (154 mg, 2.03 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Lösung färbte sich orange, und

TlPF₆ (367 mg, 1.05 mmol) wurde zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei –35 °C wurde ausgefallenes TlBr abfiltriert. Die Lösung wurde bei –20 °C auf 6 ml eingeeengt und mit dem gleichen Volumen THF versetzt. Abkühlen auf –40 °C ergab orangefarbene Kristalle, die mit Diethylether gewaschen und bei –25 °C im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 332 mg (78%). C₁₁F₆H₂₇NiP₃ (424.9). Smp. 183 °C (Zers.). Ber. C, 31.09; H, 6.40; Ni, 13.81; P, 21.87. Gef. C, 31.30; H, 6.48; Ni, 13.99; P, 22.40. ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) 279 ([M – PF₆]⁺, 100), 203 ([M – PMe₃ – PF₆]⁺, 33). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) 145 ([PF₆][–], 100).

[(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni(PMe₃)₂]OTf (**13b**). Die Synthese wurde ähnlich wie für **13a** ausgeführt, ausgehend von {(η³-1,3-Me₂C₃H₃)NiBr}₂ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol), PMe₃ (154 mg, 2.03 mmol) und TlOTf (370 mg, 1.05 mmol) in insgesamt 15 ml CH₂Cl₂ bei –35 °C. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand wurde bei 0 °C in 8 ml THF aufgenommen. Abkühlen auf –60 °C ergab orange Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei –25 °C im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 305 mg (71%). C₁₂F₃H₂₇NiO₃P₂S (429.0). Smp. 146 °C (Zers. >149 °C). Ber. C, 33.59; H, 6.34; Ni, 13.68; P, 14.44. Gef. C, 33.38; H, 5.88; Ni, 13.41; P, 14.72. ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) 279 ([M – OTf]⁺, 100), 203 ([M – PMe₃ – OTf]⁺, 33). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) 145 ([OTf][–], 100).

[(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni{P(OMe)₃}₂]Br (**14**). Eine rote Lösung von {(η³-1,3-Me₂C₃H₃)NiBr}₂ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei –35 °C mit einer Lösung von P(OMe)₃ (251 mg, 2.02 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Lösung färbte sich orangebraun. Nach einer Stunde rühren bei –35 °C wurde das Lösungsmittel gegen 10 ml THF/Et₂O (1 : 1) ausgetauscht. Abkühlen auf –78 °C ergab rotbraune Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei –25 °C im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 345 mg (78%). BrC₁₁H₂₇NiO₆P₂ (376.0).

[(η³-1,3-Me₂C₃H₃)Ni{P(OMe)₃}₂]PF₆ (**15a**). Eine rote Lösung von {(η³-1,3-Me₂C₃H₃)NiBr}₂ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei –35 °C mit P(OMe)₃ (253 mg, 2.04 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Lösung färbte sich orangebraun, und TlPF₆

(367 mg, 1.05 mmol) wurde zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das ausgefallene TiBr abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der ölige Rückstand in 9 ml $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (2 : 1) gelöst. Abkühlen auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab orangefarbene Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 463 mg (89%). $\text{C}_{11}\text{F}_6\text{H}_{27}\text{NiO}_6\text{P}_3$ (520.9). Smp. $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers. $> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ber. C, 25.36; H, 5.22; Ni, 11.27; P, 17.84. Gef. C, 25.56; H, 5.16; Ni, 11.17; P, 17.92.

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{OTf}$ (15b). Die Synthese wurde ähnlich wie für **15a** durchgeführt, ausgehend von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (252 mg, 2.03 mmol) und TiOTf (370 mg, 1.05 mmol) in insgesamt 15 ml CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orangefarbene ölige Rückstand ließ sich nicht kristallisieren. Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln ergaben beim Abkühlen ein orangefarbenes Glas: Ausbeute 394 mg (75%).

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{PF}_6$ (16a). Eine rote Lösung von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Lösung von $\text{P}(\text{OMe})_3$ (380 mg, 3.06 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Lösung färbte sich orangerot, und TiPF_6 (367 mg, 1.05 mmol) wurde zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde ausgefallenes TiBr abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml THF gelöst. Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab orangefarbene Nadeln, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 490 mg (76%). $\text{C}_{15}\text{F}_3\text{H}_{36}\text{NiO}_{12}\text{P}_3\text{S}$ (649.1). Smp. $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ber. C, 26.07; H, 5.63; Ni, 9.10; P, 19.21. Gef. C, 26.25; H, 5.72; Ni, 9.19; P, 19.21. ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 375 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{PF}_6]^+$, 100), 251 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{PF}_6]^+$, 36). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 145 ($[\text{PF}_6]^-$, 100).

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{OTf}$ (16b). Die Synthese wurde ähnlich wie für **16a** durchgeführt, ausgehend von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (380 mg, 3.06 mmol) und TiOTf (370 mg, 1.05 mmol) in insgesamt 15 ml CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Abfiltrieren von TiBr wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der

Rückstand bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 8 ml THF aufgenommen. Abkühlen der Lösung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab orangefarbene Kristalle, die mit Diethylether gewaschen und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 457 mg (70%). $\text{C}_{15}\text{F}_3\text{H}_{36}\text{NiO}_{12}\text{P}_3\text{S}$ (649.1). Smp. $124\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ber. C, 27.76; H, 5.59; Ni, 9.04; P, 14.32. Gef. C, 27.60; H, 5.68; Ni, 9.10; P, 14.19. ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 375 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{OTf}]^+$, 100), 251 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{OTf}]^+$, 43). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 149 ($[\text{OTf}]^-$, 100).

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{NTf}_2$ (16c). Die Synthese wurde ähnlich wie für **16a** durchgeführt, ausgehend von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (380 mg, 3.06 mmol) und $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (301.4 mg, 1.05 mmol) in insgesamt 15 ml CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 8 ml THF aufgenommen. Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab kleine verwachsene, orangefarbene Kristalle, die mit Diethylether gewaschen und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 468 mg (60%). $\text{C}_{16}\text{F}_6\text{H}_{36}\text{NNiO}_{13}\text{P}_3\text{S}_2$ (780.2). Smp. $134\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ber. C, 24.63; H, 4.65; Ni, 7.52; P, 11.91. Gef. C, 24.84; H, 4.59; Ni, 7.42; P, 12.04. ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 375 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{NTf}_2]^+$, 100), 251 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{NTf}_2]^+$, 17). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 280 ($[\text{NTf}_2]^-$, 100).

$[(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (16d). Die Synthese wurde ähnlich wie für **16a** durchgeführt, ausgehend von $\{(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**10**) (208 mg, 0.50 mmol), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (380 mg, 3.06 mmol) und $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (1218 mg, 1.05 mmol) in insgesamt 15 ml CH_2Cl_2 bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 3 ml Et_2O /Pentan (10 : 1) aufgenommen. Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab kleine verwachsene, orange Kristalle, die mit kaltem Diethylether gewaschen und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 455 mg (31%). $\text{AlC}_{30}\text{F}_{36}\text{H}_{36}\text{NiO}_{13}\text{P}_3$ (1467.1). Zers.: $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kein Smp.). Ber. C, 24.56; H, 2.47; Ni, 4.00; P, 6.33. Gef. C, 24.84; H, 4.59; Ni, 7.42; P, 12.04. ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 375 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^+$, 100), 251 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^+$, 17). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 280 ($[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$, 100).

(*E*)-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₄ (18). Zu einer Lösung von frisch sublimiertem KO^tBu (11.23 g, 100 mmol) und 3-(Me₃Si)C₃H₅ (15.9 ml, 100 mmol) in 500 ml Benzol wurde eine 2.41 M Lösung von ⁿBuLi in Hexan (41.5 ml, 100 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, wobei er sich olivgrün färbte. Nach Zutropfen von Me₃SiCl (12.6 ml, 99.5 mmol) wurde für 1 h gerührt und die rotbraune Suspension mit 200 ml Pentan versetzt und abfiltriert. Fraktionierte Destillation lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit (Sdp. 61–63 °C/25–26 mbar; farbloser Feststoff bei –78 °C): Ausbeute 10.5 g (40%). C₉H₂₂Si₂ (186.4). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 6.05 (dt, *J*(H,H) = 18.5, 7.8 Hz, 1H, =CH–), 5.44 (dt, *J*(H,H) = 18.5, 1.3 Hz, 1H, SiCH=), 1.64 (dd, *J*(H,H) = 7.8, 1.3 Hz, 2H, CH₂Si), 0.04, 0.00 (jeweils s, 9H, SiMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 144.2 (1C, =CH–), 128.3 (1C, SiCH), 28.7 (1C, CH₂Si), –0.9, –1.9 (jeweils 3C, SiMe₃).

3-Br-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃ (19). Eine Suspension NBS (8.8 g, 49.6 mmol) in 240 ml CCl₄ wurde mit (*E*)-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₄ (18) (9.4 g, 50.3 mmol) und Benzoylperoxyd (117 mg, 0.48 mmol) versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss über Nacht gerührt. NHS wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und die verbliebene Flüssigkeit bei verringertem Druck fraktioniert destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (Sdp. 66–69 °C/6–7 mbar): Ausbeute 5.6 g (59%). BrC₉H₂₁Si₂ (265.3). ¹H-NMR (d₈-THF, 25 °C): δ 6.09 (dd, *J*(H,H) = 18.1, 8.7 Hz, 1H, =CH–), 5.78 (dd, *J*(H,H) = 18.1, 1.1 Hz, 1H, SiCH=), 3.91 (dd, *J*(H,H) = 8.7, 1.1 Hz, 1H, CHBr), 0.12, 0.08 (jeweils s, 9H, SiMe₃). ¹³C-NMR (d₈-THF, 25 °C): δ 144.5 (1C, =CH–), 131.4 (1C, SiCH=), 46.4 (1C, CHBr), –1.3, –3.3 (jeweils 3C, SiMe₃).

[(η³-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃)Ni(PMe₃)₂]Br (22). Zu einer violetten Lösung von {(η³-1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃)NiBr}₂ (20) (324 mg, 0.50 mmol) in 10 ml THF wurde bei –30 °C eine Lösung von PMe₃ (160 mg, 2.10 mmol) in 3 ml Pentan gegeben. Abkühlen auf –60 °C ergab kleine violette Kristalle, die mit Pentan gewaschen und bei –25 °C im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 186 mg (78%). BrC₁₅H₃₉NiP₂Si₂ (476). Zers. > RT.

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (23a). Eine violette Lösung von $[\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) (476 mg, 1.00 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu TiPF_6 (367 mg, 1.05 mmol) gegeben. Nach einer Stunde rühren färbte sich die Suspension braun. Das ausgefallene TiBr wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gegen $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (1 : 1) ausgetauscht. Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ergab kleine braune Kristalle, die mit kaltem Et_2O gewaschen und bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 370 mg (68%). $\text{C}_{15}\text{F}_6\text{H}_{39}\text{NiP}_3\text{Si}_2$ (542.3). Smp. $156\text{ }^\circ\text{C}$.

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{OTf}$ (23b). Eine violette Lösung von $[\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni(PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**22**) (476 mg, 1.00 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu TiOTf (370 mg, 1.05 mmol) gegeben. Nach einer Stunde rühren färbte sich die Suspension rotbraun. Das ausgefallene TiBr wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gegen $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (2 : 3) ausgetauscht. Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ergab kleine braune Kristalle, die mit kaltem Et_2O gewaschen und bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 254 mg (47%). $\text{C}_{16}\text{F}_3\text{H}_{39}\text{NiO}_3\text{P}_2\text{SSi}_2$ (545.4).

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Br}$ (24). Eine violette Lösung von $\{(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{NiBr}\}_2$ (**20**) (324 mg, 0.50 mmol) in 5 ml THF wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit P(OMe)_3 (261 mg, 2.10 mmol) umgesetzt. Zu der rotbraunen Lösung wurde 5 ml Diethylether gegeben. Nach Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurden kleine rote Kristalle erhalten, die mit kaltem Pentan gewaschen und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurden: Ausbeute 344 mg (60%). $\text{BrC}_{15}\text{H}_{39}\text{NiO}_6\text{P}_2\text{Si}_2$ (572.2).

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{PF}_6$ (25a). Eine rote Lösung von $[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Br}$ (**24**) (572 mg, 1.00 mmol) in 10 ml THF wurde bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ mit TiPF_6 (367 mg, 1.05 mmol) versetzt. Nach einer Stunde rühren wurde die hellorange Suspension filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein hellbraunes Öl erhalten, dass sich nicht kristallisieren ließ. $\text{C}_{15}\text{F}_6\text{H}_{39}\text{NiO}_6\text{P}_3\text{Si}_2$ (637.2).

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{OTf (25b)}$. Eine rote Lösung von $[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{Br (24)}$ (572 mg, 1.00 mmol) in 10 ml THF wurde bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ mit TiOTf (353 mg, 1.05 mmol) versetzt. Nach einer Stunde rühren wurde die hellorange Suspension filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein braunes Öl erhalten, dass sich nicht kristallisieren ließ. $\text{C}_{16}\text{F}_3\text{H}_3\text{NiO}_9\text{P}_2\text{SSi}_2$ (641.3).

$[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_3]\text{OTf (26)}$. Zu einer braunen Lösung von $[(\eta^3\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{Ni}\{\text{P(OMe)}_3\}_2]\text{OTf (25b)}$ (641 mg, 1.00 mmol) in 5 ml THF wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ P(OMe)_3 (130 mg, 1.05 mmol) gegeben, wobei sich die Lösung sofort kirschrot färbte. Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ergab kirschrote Kristalle, die isoliert und mit kaltem Pentan gewaschen wurden. Die Kristalle wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet: Ausbeute 23%. $\text{C}_{19}\text{F}_3\text{H}_{48}\text{NiO}_{12}\text{P}_3\text{SSi}_2$ (765.4). Smp. $38\text{ }^\circ\text{C}$.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PET}_3)_3$ (30). Zu einer orangefarbenen Suspension von $\{(\text{coe})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (739 mg, 1.03 mmol) in 15 ml Et_2O wurden langsam eine 1.32 M etherische Lösung von LiC_3H_5 (1.57 ml, 2.07 mmol) und PET_3 (0.91 ml, 6.24 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Der Ansatz wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine gelbe Lösung entstand, aus der unter weiterem Rühren (1 h) weißes LiCl ausfiel, das abfiltriert wurde. Nach Abkühlen der gelben Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden gelbe Kristalle erhalten: Ausbeute 750 mg (73%). $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{P}_3\text{Rh}$ (498.5). Ber. C, 50.60; H, 10.11; P, 18.64; Rh, 20.64. Gef. C, 50.48; H, 10.15; P, 18.45; Rh, 20.73. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_8\text{-THF}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 4.61 (m, $J(\text{H,H}) = 12.3, 7.0\text{ Hz}$, $J(\text{Rh,H}) = 2.0\text{ Hz}$, 1H, H_{meso}), 2.86 (d, $J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$, 2H, H_{syn}), 1.81 (d, $J(\text{H,H}) = 12.3\text{ Hz}$, 2H, H_{anti}), 1.55 (br s, 18H, PCH_2CH_3), 1.08 (dt, $J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 14.3\text{ Hz}$, 27H, PCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_8\text{-THF}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 104.7 (br s, 1C, C_{meso}), 49.3 (d, $J(\text{Rh,C}) \approx 6\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{1/3}$), 21.4 (br s, 9C, PCH_2CH_3), 9.45 (d, $J(\text{P,C}) = 6.0\text{ Hz}$, 9C, PCH_2CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}_8\text{-THF}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 28.1 (br, $J(\text{Rh,P}) = 154\text{ Hz}$, 2P), -17.9 (br, 1P). $^{31}\text{P-NMR}$ ($-80\text{ }^\circ\text{C}$): δ 17.4 (dd, $J(\text{P,P}) = 37\text{ Hz}$, $J(\text{Rh,P}) = 151\text{ Hz}$, 2P), -0.3 (dt, $J(\text{P,P}) = 37\text{ Hz}$, $J(\text{Rh,P}) = 153\text{ Hz}$, 1P).

Versuche zur Herstellung von PhCH=CHCHXPh ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Mit dem Ziel der Synthese eines 1,3-Diphenyl-substituierten Ni-Allyl-Komplexes wurde versucht, nach Literaturvorschrift PhCH=CHCHClPh durch Umsetzung von PhCH=CHCH(OH)Ph mit HCl herzustellen.⁸⁷ Vakuumdestillation des Produkts bei 160–180 °C/1 mbar ergab eine farblose Flüssigkeit, die sich in wenigen Minuten leicht gelb färbte. Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 25 °C) zeigte, dass das Produkt PhCH=CHCHClPh mit $\text{PhCH=CHCH}_2\text{Ph}$ im Verhältnis 2 : 1 verunreinigt war.

PhCH=CHCHClPh : δ 7.1–8.1 (m, 10H, Ph), 6.71 (d, $J(\text{H,H}) = 15.7$ Hz, 1H, PhCH=), 6.60 (dd, $J(\text{H,H}) = 15.7, 7.4$ Hz, 1H, $=\text{CHPh}$), 5.73 (d, $J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1H, CHCl).

$\text{PhCH=CHCH}_2\text{Ph}$: δ 7.1–8.1 (m, 10H, Ph), 6.53 (d, $J(\text{H,H}) = \sim 15.7$ Hz, 1H, PhCH=), 6.42 (dt, $J(\text{H,H}) = \sim 15.7, 6.3$ Hz, 1H, $=\text{CH-}$), 3.59 (d, $J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H, CH_2Ph).

Da das Chlorid nicht rein anfiel, wurde versucht, in ähnlicher Reaktion das Bromid herzustellen. Der Versuch der Umsetzung von PhCH=CHCH(OH)Ph und HBr zu PhCH=CHCHBrPh nach Literatur⁸⁸ führte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan zu großen blassgelben Kristallen, die bei Raumtemperatur ein Öl bildeten. In der Literatur wurden keine NMR-Daten gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 25 °C) zeigte neben kleinen Signalen der Ausgangsverbindung PhCH=CHCH(OH)Ph (<10%) das Vorliegen von zwei offenbar ähnlichen Verbindungen, da die Hauptsignale paarweise erscheinen. δ 7.1–7.6 (m, 20H), 6.67 (d, $J(\text{H,H}) = 15.9$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J(\text{H,H}) = 15.9$ Hz, 1H), 6.41 (dd, $J(\text{H,H}) = 15.9, 7.1$ Hz, 1H), 6.35 (dd, $J(\text{H,H}) = 15.9, 7.1$ Hz, 1H), 5.14 (zweimal d, $J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 1H). Die Identität der Verbindungen konnte bisher nicht geklärt werden.

Da es nicht gelungen war, PhCH=CHCHXPh ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in reiner Form herzustellen, wurde von einer Umsetzung mit Ni(cod)_2 abgesehen.

IX. Literatur

- (1) (a) Slade, Jr, P. E.; Jonassen, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1277. (b) Shaw, B. L. *Chem. & Ind.* **1962**, 119 0. (c) Jonassen, H. B.; Stearns, R. I.; Kentttämaa, J.; Moore, D. W.; Whittaker, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2586. (d) Smidt, J.; Hafner, W. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284. (e) Moiseev, I. I.; Fedorovskaya, E. A.; Syrkin, Y. K. *Zhur. Neorg. Khim.* **1959**, *4*, 2641; *Chem. Abstr.* **1960**, 13933g. (f) Fischer, E. O.; Bürger, G. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1961**, *16*, 77. (g) Fischer, E. O.; Bürger, G. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2409.
- (2) (a) Wilke, G.; Kröner, M.; Bogdanović, B. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 755. (b) Bogdanović, B.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 143.
- (3) Goddard, R.; Krüger, C.; Mark, F.; Stansfield, R.; Zhang, X. *Organometallics* **1985**, *4*, 285.
- (4) (a) Wilke, G. et al. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 105. (b) Wilke, G. et al. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 151.
- (5) Vorwort zur *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, 25, Heft 1, A-4.
- (6) (a) Wilke, G.; Bogdanović, B.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Müller, E. W. *Adv. Chem. Ser.* **1962**, *34*, 137. (b) Breil, H.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Müller, H.; Wilke, G. *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18. (c) Henc, B.; Jolly, P. W.; Salz, R.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, E. G.; Mynott, R.; Schroth, G.; Seevogel, K.; Sekutowski, J. C.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 425. (d) Tobisch, S. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 1217. Tobisch, S. *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 167.
- (7) (a) Wilke, G.; Müller, E.W. *DB Patent* 1 140 930 (Prior.: 22.12.1959). (b) Brenner, W.; Heimbach, P.; Hey, H.; Müller, E. W.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 161. (c) Benn, R.; Büssemeier, B.; Holle, S.; Jolly, P. W.; Mynott, R.; Tkatchenko, I.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 63. (d) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 185. (e) Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4881. Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13290.
- (8) Chauvin, Y.; Olivier, H. In *Appl. Homog. Cat. with Organomet. Compounds*, VCH, **1996**, S. 258.

(9) (a) Birkenstock, U.; Bönnemann, H.; Bogdanovic, B.; Walter, D.; Wilke, G. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, 70, 250. (b) Bogdanovic, B.; Wilke, G. *Brennstoff-Chemie* **1968**, 49, 323. (c) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Karmann, H.-G.; Nüssel, H.-G.; Walter, D.; Wilke, G. *Ind. Eng. Chem.* **1970**, 62, Nr. 12, p 34. (d) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Lösler, A.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1013; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, 12, 954. (e) Bogdanovic, B. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 105.

(10) (a) Vrieze, K. in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Jackman, L. M., Cotton, F. A., Eds.; Academic: New York, 1975; s. 441-487. (b) Mann, B. E. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon: Oxford, England, 1982; Vol. 3, Kapitel 20, s. 110-111. (c) Faller, J. W. *Adv. Organomet. Chem.* **1978**, 16, 211.

(11) Ruffńska, A.; Goddard, R.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2006**, 25, 2308.

(12) Timmermans, J. *J. Chim. Phys.* **1938**, 35, 33. Timmermans, J. *Bull. Soc. Chim. Belges* **1939**, 44, 17. Timmermans, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, 18, 1.

(13) (a) Aston, J. G. in *Physics and Chemistry in the Organic Solid State*, Vol. 1–3; Fox, D.; Labes, M. M.; Weissberger, A. (Eds); New York: Interscience, 1963–1967; p 543–583. (b) Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. I and II; Horwood: Chichester; 1974. (c) Schmid, D.; Wannagat, U. *Chem.-Ztg* **1974**, 98, 575. Schmid, D. *Chem.-Ztg* **1975**, 99, 12. (d) Parsonage, N. G.; Staveley, L. A. K. *Disorder in Crystals*; Clarendon: Oxford, 1978. (e) Sherwood, J. N., Ed. *The Plastically Crystalline State*; Chichester: Wiley, 1979.

(14) Pörschke, K.-R.; Ruffńska, A. und Mitarbeiter; noch unveröffentlicht.

(15) (a) Muetterties, E. L.; Hirsekom, F. J. *J. Chem. Commun.* **1973**, 683. (b) Muetterties, E. L.; Hirsekom, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5419. (c) Muetterties, E. L.; Hirsekom, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4063. (d) Muetterties, E. L.; Hirsekom, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7920. (e) Hirsekom, F. J.; Rakowski, M. C.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 237. (f) Muetterties, E. L.; Rakowski, M. C.; Hirsekom, F. J.; Larson, W. D.; Basus, V. J.; Anet, F. A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1266. (g) Stuhl, L. S.;

Rakowski, M. C.; Dubois, M.; Hirsekorn, F. J.; Bleeke, J. R.; Stevens, A. E.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2405. (h) Bleeke, J. R.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 556.

(16) Rakowski, M. C.; Hirsekorn, F. J.; Stuhl, L. S.; Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2379.

(17) (a) Muetterties, E. L.; Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 324. (b) Larsen, J. W.; Chang, L. W. *Fuel* **1978**, *57*, 57.

(18) (a) Bottrill, M.; Green, M. J. *Organomet. Chem.* **1976**, *111*, C6. (b) Sivak, A. J.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4878.

(19) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 879.

(20) Muetterties, E. L.; Tau, K. D.; Kirner, J. F.; Harris, T. V.; Stark, J. *Organometallics* **1982**, *1*, 1562.

(21) (a) Giroud-Godquin, A.-M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 375. (b) Serrano, J. L., Ed. *Metallomesogens*; VCH: Weinheim, Germany, 1996. (c) Donnio, B.; Bruce, D. W. *Struct. Bonding* **1999**, *95*, 193.

(22) (a) Simon, F.; von Simson, C. *Z. Phys.* **1923**, *23*, 168. (b) Pauling, L. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 430.

(23) (a) Rudman, R.; Post, B. *Science* **1966**, *154*, 1009. (b) Badiali, J. P.; Bruneaux-Poulle, J.; Defrain, A. *J. Chim. Phys.* **1976**, *73*, 113. Bosio, L.; Defrain, A.; Dumas, J. P.; Saint-Guirons, H. *J. Chim. Phys.* **1979**, *76*, 498.

(24) (a) Wallerant, F. *Compt. Rend.* **1914**, *158*, 77. (b) Yager, W. A.; Morgan, S. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2071. (c) Finback, C. *Arch. Math. Naturvidenskab B* **1938**, *42*, 71. (d) Anderson, J. E.; Slichter, W. P. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1922. (e) Wasylishen, R. E.; Graham, M. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *49*, 225. (f) Wasylishen, R. E.; Pettitt, B. A.; Lewis, J. S. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *67*, 459. (g) Haw, J. F.; Crook, R. A.; Crosby, R. C. *J. Magn. Res.* **1986**, *66*, 551.

(25) Toscani, S.; de Oliveira, P.; Céolin, R. *J. Solid State Chem.* **2002**, *164*, 131.

(26) Gibb, T. C. *J. Phys. C* **1976**, 2627.

(27) (a) Graham, P. J.; Lindsey, R. V.; Parshall, G. W.; Peterson, G. W.; Whitman, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3416. (b) Verbit, L.; Halbert, T. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1975**, *30*, 209. (c) Kubo, A.; Ikeda, R.; Nakamura, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 479.

(28) (a) Sato, K.; Konno, M.; Sano, H. *Chem. Lett.* **1982**, 817. (b) Sato, K.; Katada, M.; Sano, H.; Konno, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2361. (c) Hedberg, F. L.; Rosenberg, H. *J. Therm. Anal.* **1974**, *6*, 571. (d) Daniel, M. F.; Leadbetter, A. J.; Mazid, M. A.; Piper, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1983**, *79*, 1663. (e) Sato, K.; Konno, M.; Sano, H. *Chem. Lett.* **1984**, 17. (f) Uchimi, F. Y.; Masuda, Y.; Iwai, K.; Katada, M.; Sano, H. *Hyperfine Interact.* **1988**, *42*, 1091. (g) Kobayashi, T.; Ohki, H.; Ikeda, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *257*, 279.

(29) (a) Nowik, I.; Herber, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 191. (b) Asthalter, T.; Franz, H.; van Bürck, U.; Messel, K.; Schreier, E.; Dinnebier, R. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 677. Asthalter, T.; Sergueev, I.; van Bürck, U. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 677. Asthalter, T.; Sergueev, I.; van Bürck, U.; Dinnebier, R. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1416. Asthalter, T. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 979.

(30) Aime, S.; Braga, D.; Gobetto, R.; Grepioni, F.; Orlandi, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 951.

(31) (a) Fitzsimmons, B. W.; Hume, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 180. (b) Sayer, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 227. (c) Fitzsimmons, B. W.; Sayer, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2907.

(32) (a) Sorai, M.; Shiomi, Y. *Thermochim. Acta* **1986**, *109*, 29. (b) Webb, R. J.; Lowery, M. D.; Shiomi, Y.; Sorai, M.; Wittebort, R. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5211. (c) Braga, D.; Scaccianoce, L.; Grepioni, F.; Draper, S. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4675. (d) Schottenberger, H.; Wurst, K.; Herber, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 200. (e) Schottenberger, H.; Wurst, K.; Griesser, U. J.; Jetti, R. K. R.; Laus, G.; Herber, R. H.; Nowik, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6795.

(33) Staveley, L. A. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1962**, *13*, 351.

(34) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*; Clarendon: Oxford, 2002.

(35) (a) West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*; Chichester: Wiley, 1984. (b) Noggle, J. H. *Physical Chemistry*, 3. Auflage; HarperCollins: New York, 1996. (c) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 8. Auflage; University Press: Oxford, 2006.

(36) (a) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1968**, *41*, 1073. (b) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1970**, *43*, 1916. (c) Suga, H.; Seki, S. *J. Non-Cryst. Solids* **1974**, *16*, 171. (d) Haida, O.; Suga, H.; Seki, S. *J. Chem. Thermodynamics* **1977**, *9*, 1133.

(37) (a) Foulon, M.; Amoureux, J. P.; Sauvajol, J. L.; Lefebvre, J.; Descamps, M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16*, L265. (b) Foulon, M.; Amoureux, J. P.; Sauvajol, J. L.; Cavrot, J. P.; Muller, M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 4213. (c) Amoureux, J. P.; Decressain, R.; Sahour, M.; Cochon, E. *J. Phys. II France* **1992**, *2*, 249.

(38) (a) Descamps, M.; Correia, N. T.; Derollez, P.; Danede, F.; Capet, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16092. (b) Lehmann, C. W.; Stowasser, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2908.

(39) (a) Kishimoto, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1978**, *51*, 1691. Suga, H. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1985**, *82*, 275. (b) Pardo, L. C.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124911.

(40) Brand, R.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10386.

(41) Ehrenfest, P. *Proc. Kon. Akad. Amsterdam* **1933**, *36*, 153.

(42) Katrusiak, A.; Szafranski, M. *J. Mol. Struct.* **1996**, *378*, 205.

(43) Clark, J. B.; Hastie, J. W.; Kihlborg, L. H. E.; Metselaar, R.; Thackeray, M. M. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 577.

(44) Ostwald, W. F. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289.

(45) Volmer, M. *Kinetik der Phasenbildung*; Steinkopf: Leipzig, 1939.

(46) (a) Rao, C. N. R.; Rao, K. J. *Phase Transitions in Solids*; McGraw-Hill: New York, 1978. (b) Kelton, K. F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses. In *Solid State Physics*; Ehrenreich, H., Turnbull, D., Eds.; New York: Academic Press, 1991; Vol. 45, pp 75–177.

(47) Yoshimoto, Y.; Fujiwara, T.; Atake, T.; Chihara, H. *Chem. Lett.* **1985**, 1347.

- (48) Bernstein, J.; Davey, R. J.; Henck, J.-O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3440.
- (49) (a) West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1999; p 167 ff. (b) Hartshorne, N. H.; Stuart, A. *Practical Optical Crystallography*, 2nd ed.; London: Arnold, 1971.
- (50) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry* 2nd Ed., Springer: Berlin, 2003.
- (51) (a) Jenkins, R.; Snyder, R. L. *X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley: New York, 1996. (b) Allmann, R. *Röntgenpulverdiffraktometrie*; Springer: Berlin, 2003.
- (52) (a) Fyfe C. A. *Solid State NMR for Chemists*; CFC Press, Guelph, Kanada, 1983. (b) Diehl, P.; Fluck, E.; Kosfeld, R., eds; *NMR: Basic principles and progress*, vols 30–33, *Solid State NMR I.-IV.*; Springer: Berlin, 1994. (c) Laws, D. D.; Bitter, H.-M. L.; Jerschow, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096. (d) Duer, M. J. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, Blackwell: Oxford, 2004.
- (53) (a) Opella, S. J.; Frey, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5854. (b) Alemany, L. B.; Grant, D. M.; Alger, T. D.; Pugmire, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6697.
- (54) McCall, D. W.; Douglass, D. C. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 777.
- (55) Levitt, M. H. *Spin Dynamics*, 2nd ed; Wiley: Chichester, 2008.
- (56) (a) Fröhlich, H. *Theory of dielectrics*; Oxford University Press: Oxford, England, 1949. (b) Böttcher, C. J. F. *Theory of electric polarization*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- (57) (a) Smyth, C. P. In *Physics and Chemistry in the Organic Solid State*, Vol. 1; Fox, D.; Labes, M. M.; Weissberger, A., Eds; New York: Interscience, 1963–1967; p 697–743. (b) Pethrick, R. A. In *The Plastically Crystalline State*, Sherwood, J. N., Ed.; Chichester: Wiley, 1979; p 123–146.
- (58) (a) Büsing, D.; Jenau, M.; Reuter, J.; Würflinger, A. *Z. Naturf. A* **1995**, *50*, 502. (b) Tyagi, M.; Murthy, S. S. N. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3640.
- (59) Pörschke und Mitarbeiter, *unveröffentlicht*.
- (60) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6785.

- (61) (a) Bogdanović, B.; Uvalić, D.; Wilke, G. *unveröffentlicht*, zitiert in: Schenkluhn, H. *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **1971**. (b) Fischer, E. O.; Bürger, G. Z. *Naturforsch.*, **1961**, 16b, 77. (c) Wilke, G. (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), *DB Patent 1194417*, Prior. 10.8.1963.
- (62) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- (63) Benn, R.; Ruffínska, A. *Organometallics* **1985**, 4, 209.
- (64) Tant, M. R.; Wilkes, G. L. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 874.
- (65) Henderson, W. A.; Herstedt, M.; Young, V. G., Jr.; Passerini, S.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1412.
- (66) (a) Carlson, C. N.; Smith, J. D.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W.; Young, V. G., Jr. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 191. (b) Smith, J. D.; Hanusa, Young, V. G., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6455. (c) Smith, J. D.; Quisenberry, K. T.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2004**, 60, m507.
- (67) Quisenberry, K. T.; Smith, J. D.; Voehler, M.; Stec, D. F.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4376.
- (68) Fraenkel, G.; Chow, A.; Winchester, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1382.
- (69) (a) Schlosser, M. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9. (b) Schlosser, M. *Puer & Appl. Chem.* **1988**, 60, 1627.
- (70) (a) Klein, A.; Kaiser, A.; Wielandt, W.; Belaj, F.; Wendel, E.; Bertagnolli, H.; Zálíš, S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11324. (b) Pandarus, V.; Zargarian. D. *Organometallics* **2007**, 26, 4321. (c) Szacilowski, K. T.; Xie, P.; Malkhasian, A. Y. S.; Heeg, M. J.; Udugala-Ganeheneg, M. Y.; Wenger, L. E.; Endicott, J. F. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6019. (d) Spofford, W.A.; Boldrini, P.; Amma, E. L. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 70.
- (71) Keim, W. *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, **1963**.
- (72) Lehmkuhl, H.; Ruffínska, A.; Naydowski, C.; Mynott, R. *Chem. Ber.* **1984**, 117, 376.
- (73) Cope, A. C.; Estes, L. L., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1128.

- (74) Thompson, M. R.; Day, V. W.; Tau, K. D.; Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1237.
- (75) Bleeke, J. R.; Burch, R. R.; Coulman, C. L.; Schardt, B. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *20*, 1316.
- (76) Rakowski, M. C.; Hirsekorn, F. J.; Stuhl, L. S.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *15*, 2379.
- (77) Creusen, C. M.; Goddard, R. R.; Ruffin, A.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K.-R. In Vorbereitung.
- (78) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- (79) Green, M.; Parker, G. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 333.
- (80) (a) Bogdanovic, B.; Kröner, M.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1. (b) Schunn, R. A. *Inorg. Synth. XV* **1974**, 5.
- (81) Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- (82) Quisenberry, K. T.; Smith, J. D.; Voehler, M.; Stec, D. F.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4376.
- (83) Aliev, A.E.; Harris, K.D.M. *Magn. Res. Chem.* **1994**, *32*, 366.
- (84) (a) Zdetsis, A. D.; Kunz, A. B. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 4756. (b) Andriotis, A. N.; Nicolaides, C. A. *Solid State Comm.* **1984**, *51*, 251.
- (85) For alternative syntheses see: (a) Hammer, R.; Klein, H.-F. *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 138. (b) Klein, H.-F.; Hammer, R.; Wenninger, J.; Friedrich, P.; Huttner, G. *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1267. (c) Klein, H.-F.; Helwig, M.; Koch, U.; Lull, G.; Tadic, M.; Krüger, C.; Hofmann, P. *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1427.
- (86) Mulliken, S. P.; Wakeman, R. L.; Gerry, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1606.
- (87) Hayashi, T.; Yamamoto, A.; Ito, Y.; Nishioka, E.; Miura, H.; Yanagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6301.
- (88) Lespieau, R.; Wakeman, R. L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, *51*, 384.