# Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe mit Poly(pyrazolyl)borat-Liganden.

Mechanistische Untersuchungen zur katalytischen Copolymerisation

von Norbornadien und Kohlenmonoxid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität

Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Barbara Turkowski

aus Ratibor

2001

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

Referent: Prof. Dr. W. Kläui

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Oktober 1996 bis Februar 2001 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von

Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Für das interessante Thema und die Freiheit bei der Durchführung sowie für die wertvollen Anregungen, die bei den Diskussionen in freundlicher Atmosphäre entstanden sind, bedanke ich mich herzlich.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Braun für die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Frau Tamara B. Chenskaya danke ich für das persönliche Engagement und die Durchführung der IR-spektroskopischen Experimente.

Herrn Dr. H. Wunderlich, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, und Herrn Dr. G. Rheinwald, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, danke ich für die Durchführung und die Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Teile dieser Arbeit wurden zur Veröffentlichung angenommen:W. Kläui, B. Turkowski, H. Wunderlich, Z. Anorg. Allg. Chem..W. Kläui, B. Turkowski, T. B. Chenskaya, Z. Anorg. Allg. Chem..

Ein Teil dieser Arbeit wurde zur Veröffentlichung eingereicht: W. Kläui, B. Turkowski, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*.

meiner Familie

und Michael

#### Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung neuer Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe bezüglich der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Olefin. Im ersten Teil der Arbeit wird über die Synthese und das dynamische Verhalten der Organopalladium(II)-Komplexe [PdTp\*(R)(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me (1), C(O)Me (1a), *p*-tol (2), C(O)*p*-tol (2a)), [PdTp\*(R)(PMe<sub>3</sub>)] (R = Me (3), C(O)Me (3a)) und [PdTp\*(R){P(OPh)<sub>3</sub>}] (R = Me (4), C(O)Me (4a)) des dreizähnigen Stickstoffliganden Tp\* = [HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> berichtet. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur nichtstarre Moleküle auf der NMR-Zeitskala. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, dass sich die Symmetrie der Moleküle bei tiefer Temperatur von C<sub>3v</sub> auf C<sub>s</sub> (1, 4) bzw. C<sub>1</sub> (1a, 2, 2a, 3, 3a) verringert. Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren können auf den gleichen Austauschmechanismus, eine intramolekulare Substitution von koordinierten Pyrazolylringen durch den nicht-koordinierten Pyrazolylring, zurückgeführt werden. Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass Palladium in den Komplexen 1 und 4 im Festkörper planar koordiniert ist.

Weiterhin werden mechanistische Untersuchungen zur Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Norbornadien an dem Palladium-Komplex  $[PdTp*(p-tol)(PPh_3)]$  (2) beschrieben. Dieser Komplex insertiert Kohlenmonoxid bei Normaldruck innerhalb von 24 Stunden unter Bildung des Aroylproduktes  $[PdTp*{C(O)p-tol}(PPh_3)]$  (2a), welches seinerseits Norbornadien noch langsamer zu  $[PdTp*{C_7H_8(O)p-tol}]$  (2b) insertiert. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Olefin und Kohlenmonoxid bilden sich dagegen in einem Zeitraum von wenigen Stunden Polyketone. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, mit dem diese Befunde erklärt werden können.

Zuletzt wird über die Synthese des Nickel-Komplexes  $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$  (5) und seines partiellen Hydrolyseproduktes  $[Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh_3)]$  (6) sowie über ihre katalytische Aktivität in der Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid berichtet. 5 und 6 konnten kristallographisch charakterisiert werden.

### Liste der verwendeten Abkürzungen

η	Haptizität
BBN	1,5-Borabicyclo[3.3.1]nonan
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Norbornyl
cod	1,5-trans,trans-Cyclooctadien
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EI	electron impact
FAB	fast atom bombardment
nbd	Norbornadien
РК	Polyketon
pz	Pyrazolyl
thf	Tetrahydrofuran
o-tol	ortho-Tolyl
<i>p</i> -tol	para-Tolyl
Тр	$[HB(pz)_3]^-$
Tp*	$[HB(3,5-Me_2pz)_3]^-$
$\mathrm{Tp}^{\mathrm{Ph}}$	$[HB(3-Phpz)_3]^-$
Tp <sup>R,R</sup>	$[HB(3,5-R_2pz)_3]^-$
VT-NMR	temperaturabhängige Kernresonanzspektroskopie

### Inhaltsverzeichnis

А.	Einleitu	ng	1
В.	Hauptte	eil	6
1	. Das d	ynamische Verhalten des Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden in	
	Organ	opalladium(II)-Komplexen.	6
	1.1 Ein	leitung	6
	1.2 Syr	nthese der Palladium(II)-Komplexe	7
	1.3 <sup>1</sup> H-	NMR-Spektren	10
	1.4 Kri	stallstrukturen der Palladium(II)-Komplexe	13
	1.4.1	[PdTp*(Me)(PPh <sub>3</sub> )] (1)	13
	1.4.2	$[PdTp^{*}(Me){P(OPh)_{3}}] (4)$	15
	1.5 Dis	kussion	17
2	. Kohle	enmonoxid/Olefin-Copolymerisation an Organopalladium(II)-Komplex	en
	des Tr	p*-Liganden	21
	2.1 Ein	leitung	21
	2.2 Erg	gebnisse	23
	2.2.1	Kohlenmonoxid-Insertion in [PdTp*(p-tol)(PPh <sub>3</sub> )] (2)	23
	2.2.2	Norbornadien-Insertion in [PdTp*{C(O)p-tol}(PPh <sub>3</sub> )] (2a)	24
	2.2.3	Reaktion von [PdTp*(p-tol)(PPh <sub>3</sub> )] (2) mit einem Gemisch aus	
		Kohlenmonoxid und Norbornadien	25
	2.2.4	Reaktion von [PdTp*(p-tol)(PPh <sub>3</sub> )] (2) mit einem Gemisch aus	
		Kohlenmonoxid und Norbornadien in Gegenwart von Methyliodid	27
	2.2.5	Reaktion von [PdTp*(p-tol)(PPh <sub>3</sub> )] (2) mit einem Gemisch aus	
		Kohlenmonoxid und Norbornadien mit einem Überschuß	
		Triphenylphosphin	28

	2.3	Diskussion	30
3	. 0	Organonickel(II)-Komplex eines Bis(pyrazolyl)borat-Liganden: Struktur,	
	pa	artielle Hydrolyse des Liganden und katalytische Aktivität in der	
	Р	olyketonsynthese	34
	3.1	Einleitung	34
	3.2	Synthese der Nickel(II)-Komplexe	36
	3.3	Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe	38
	3	.3.1 $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$ (5)	38
	3	.3.2 $[Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh_3)]$ (6)	40
	3.4	Die Copolymerisationsversuche mit [Ni{BBN(pz) <sub>2</sub> }(o-tol)(PPh <sub>3</sub> )] (5)	42
C.	Sch	lußbetrachtungen	45
D.	Exp	perimenteller Teil	47
1	. А	Illgemeines	47
2	. P	alladium(II)-Komplexe	49
	2.1	Synthese von [PdTp*(Me)(PPh <sub>3</sub> )] (1)	49
	2.2	Synthese von $[PdTp^{*}{C(O)Me}(PPh_{3})]$ (1a)	50
	2.3	Synthese von $[PdTp^*(p-tol)(PPh_3)]$ (2)	52
	2.4	Synthese von $[PdTp^{*}{C(O)p-tol}(PPh_{3})]$ (2a)	53
	2.5	Synthese von [PdTp*{ $C_7H_8C(O)p$ -tol}] ( <b>2b</b> )	55
	2.6	Synthese von [PdTp*(Me)(PMe <sub>3</sub> )] ( <b>3</b> )	56
	2.7	Synthese von $[PdTp*{C(O)Me}(PMe_3)]$ ( <b>3a</b> )	57
	2.8	Synthese von $[PdTp^{*}(Me){P(OPh_{3})_{3}}]$ (4)	58
	2.9	Synthese von $[PdTp^{*}{C(O)Me}({P(OPh_3)}] (4a)$	60
3	. N	lickel(II)-Komplexe	62
	3.1	Synthese von $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$ (5)	62
	3.2	Synthese von $[Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh_3)]$ (6)	63

4.	S	spektroskopische Kontrolle der Insertionsreaktionen und der Copolymerisatio	)n
			65
	4.1	Insertion von CO in $[PdTp^*(R)(PPh_3)]$ (R = Me (1), <i>p</i> -tol (2))	65
	4.2	Insertion von Norbornadien in $[PdTp*{C(O)R}(PPh_3)]$ (R = Me (1a), p-tol	
		(2a))	66
	4.3	Umsetzung von [PdTp*(R)(PPh <sub>3</sub> )] (R = Me (1), $p$ -tol (2)) mit einem Gemis	sch
		aus Kohlenmonoxid und Norbornadien	67
	4.4	Umsetzung von [PdTp*( <i>p</i> -tol)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) mit einem Gemisch aus	
		Kohlenmonoxid/Norbornadien und einem Überschuß an Triphenylphosphi	i <b>n</b>
			67
	4.5	Umsetzung von [PdTp*( <i>p</i> -tol)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) mit einem Gemisch von	
		Kohlenmonoxid/Norbornadien in Gegenwart von Methyliodid	68
5.	V	/ersuche zur Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid mit	
	[]	$Ni\{BBN(pz)_2(o-tol)(PPh_3)\}$ (5)	69
	5.1	Allgemeine Vorschrift	69
	5.2	Ergebnisse	70
	5	5.2.1 Katalyseversuche mit <b>5</b>	70
	5	5.2.2 Katalyseversuche mit <b>6</b>	71
	5.3	Charakterisierung	71
E.	Anł	hang	72
1.	K	<pre>Kristallstrukturanalyse von [PdTp*(Me)(PPh3)] (1)</pre>	72
2.	K	<pre>Kristallstrukturanalyse von [PdTp*(Me){P(OPh<sub>3</sub>)}] (4)</pre>	82
3.	K	Kristallstrukturanalyse von [Ni{BBN(pz) <sub>2</sub> }(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>5</b> )	88
4.	K	Kristallstrukturanalyse von [Ni{BBN(pz)(OH)}(PPh <sub>3</sub> )] (6)	95
F.	Lite	eraturverzeichnis	101

#### A. Einleitung

In den achtziger Jahren wurde von Shell eine neue Familie von Kunststoffen mit dem Handelsnamen Carilon<sup>®</sup> entwickelt <sup>[1]</sup>. Es handelt sich um Polymere, die aus einer perfekt alternierenden Abfolge von Kohlenmonoxid und Olefin aufgebaut sind. Sie werden Polyketone genannt.



Polyketone

Diese Kunststoffe haben folgende Vorteile, die sie für die industrielle Nutzung interessant machen: Sie bestehen aus Monomeren, die

- strukturell einfach gebaut sind,
- in der Technik in großem Maße verfügbar sind,
- preiswert sind.

Aufgrund der sehr guten physikalischen und chemischen Eigenschaften gehören die Polyketone zu den sogenannten "engineering thermoplastics". Sie zeichnen sich durch hohe Stabilität, Festigkeit und Zähigkeit über einen breiten Temperaturbereich aus. Außerdem sind sie widerstandsfähig gegenüber Lösungsmitteln und anderen chemischen Reagenzien, so dass sie in vielen Industriezweigen angewendet werden können.

Aus der Carbonylgruppe resultieren weitere Vorteile: Sie kann modifiziert werden, so dass Polyketone Ausgangsstoffe für eine breite Klasse neuer funktionalisierter Polymere sind <sup>[1, 2]</sup> und sie ermöglicht, dass die Polymere photoabbaubar sind. Der Abbauprozess verläuft nach den Reaktionstypen Norrish I und II <sup>[2]</sup>.

In den vierziger Jahren wurden Polyketone in Verfahren hergestellt, in denen die Synthesen entweder durch freie Radikale bzw. durch  $\gamma$ -Bestrahlung initiiert wurden. Nachteilig an den Verfahren waren die drastischen Reaktionsbedingungen und die schlechte Qualität der resultierenden Polymere<sup>[1]</sup>.

*Reppe* und *Magin* berichteten 1951 von der ersten metallkatalysierten Copolymerisation <sup>[3]</sup>. Sie zeigten, dass der Nickel-Komplex K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> aus Kohlenmonoxid und Ethen in Wasser neben Diethylketon und Propionsäure niedrig schmelzende Oligomere bildet, die eine alternierende Struktur aufweisen. Weitere Modifikationen an diesem System führten zwar zur Erhöhung des Molgewichts, nicht aber zur Erhöhung der Ausbeute <sup>[4]</sup>. 15 Jahre nach der Entdeckung von *Reppe* und *Magin* wurde der erste Palladium-Katalysator zur Synthese von Polyketonen eingesetzt. Dieser lieferte bei hohem Druck und hoher Temperatur die Polymere in geringen Ausbeuten. In den folgenden 10 Jahren erbrachten weitere Untersuchungen an Palladium-Katalysatoren keine Verbesserung <sup>[1, 4, 5]</sup>.

Anfang der achtziger Jahre entwickelte *Drent* einen Palladium-Katalysator, der sich als sehr effektiv herausstellte und heute bei der industriellen Herstellung der Polyketone eingesetzt wird. Bei diesem Katalysator handelt es sich um einen Komplex mit 1,3-Bis(diphenylphosphino)propanliganden (dppp) und zwei schwach koordinierenden Anionen. Bei einem Gesamtdruck von 45 bar und einer Temperatur von 85°C liefert dieser Katalysator 6000 g Polyketone pro 1 g Palladium innerhalb einer Stunde Reaktionsdauer.

Die hohe Reaktivität des oben beschriebenen Katalysators hängt von der Wahl des Liganden und des Anions ab. Ist Letzteres schwach oder nicht koordinierend, so ist der Zugang eines Substratmoleküls zu dem Metallzentrum erleichtert. Der zweizähnige Ligand dppp koordiniert in dem quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplex *cis*-ständig und erzwingt damit die *cis*-Koordination des angreifenden Monomers zu der startenden

2

bzw. wachsenden polymeren Kette. Die *cis*-Position ist optimal für Insertionsreaktionen<sup>[6]</sup>. Das Kettenwachstum findet durch die alternierenden Insertionen von Kohlenmonoxid in die Pd-Alkylbindung und von Olefin in die Pd-Acylbindung statt (Schema 1)<sup>[7]</sup>. Dieser Mechanismus führt zu der strikt alternierenden Struktur des Polymeren.



 $\int_{\mathbf{I}} = zweizähniger Ligand$ 



Die Kinetik und Thermodynamik des Kettenwachstums ist mit DFT-Rechnungen an Modellverbindungen verfolgt worden <sup>[8, 9]</sup>. Die Ergebnisse der Rechnungen ergeben, dass sowohl der doppelte Einschub von Kohlenmonoxid als auch der doppelte Olefineinschub bei der Polyketonbildung vernachlässigbar selten stattfinden. Dies ist in Übereinstimmung mit allen experimentellen Untersuchungen zur Palladiumkatalysierten Polyketonbildung <sup>[10 - 12]</sup>.

Um die Polyketonbildung an neuen Systemen eingehender zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit die Organopalladium(II)-Komplexe  $[PdTp^*(R)(PPh_3)]$  (R = Me (1), *p*-tol

(2)) des dreizähnigen Stickstoffliganden  $Tp^* = [HB(3,5-Me_2pz)_3]^-$  (Abbildung 1) synthetisiert.



Abb. 1 3,5-dimethylsubstituierter Tris(pyrazolyl)borat-Ligand [HB(3,5-Me2pz)3]; es wird die Numerierung der Positionen im Pyrazolylring angegeben.

Sie reagieren mit Kohlenmonoxid und Norbornadien so langsam, dass es möglich ist, den Verlauf der Copolymerisation bei Raumtemperatur <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- und IRspektroskopisch zu verfolgen.

So wird im Folgenden die spektroskopische Kontrolle der Insertionsreaktionen und der Copolymerisation gezeigt. Zusätzlich werden wichtige Faktoren beschrieben, welche die Katalyse beeinflussen. Es wird ein Reaktionsmechanismus zur Erklärung der Befunde vorgeschlagen.

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung dieser neuen Organopalladium(II)-Komplexe fiel auf, dass sie sich in ihrem dynamischen Verhalten unterscheiden. Es werden in dieser Arbeit die Faktoren diskutiert, die den Austauschprozess des Tp\*-Liganden beeinflussen und das unterschiedliche Verhalten analoger Komplexe verursachen können. Es wird auch ein Versuch unternommen, das nicht-starre Verhalten von PdTp\*-Komplexen anhand eines allgemeinen Schemas zusamme nzufassen. Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Palladium(II)-Komplexe sind Analoga des Nickelkomplexes [NiTp<sup>Ph</sup>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)], über den unser Arbeitskreis vor kurzer Zeit berichtet hat <sup>[13]</sup>. Dieser ist ebenfalls in der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Olefinen katalytisch aktiv. Bei der Frage nach dem Katalyseablauf wurde diskutiert, ob der dritte, nicht-koordinierte Pyrazolylring und das am Bor gebundene Wasserstoffatom bei der Copolymerisation eine Rolle spielen.

Um diese Fragen zu beantworten, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Nickel(II)-Komplex mit einem zweizähnigen, am Bor alkylsubstituierten Bis(pyrazolyl)borat-Liganden synthetisiert und auf seine katalytische Aktivität überprüft (Abbildung 2).



Abb. 2 {(Cyclooctan-1,5-diyl)bis(pyrazol-1-y)borat}-Ligand, [BBN(pz)2]<sup>-</sup>

### 1. Das dynamische Verhalten des Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden in Organopalladium(II)-Komplexen.

#### 1.1 Einleitung

Die von *S. Trofimenko* eingeführten Poly(pyrazolyl)borat-Liganden bilden mit d<sup>8</sup>-Metallionen meist quadratisch-planare, in einigen Fällen fünffach koordinierte, trigonalbipyramidale Komplexe vom Typ [M{RB(3-R´,5-R´´pz)<sub>3</sub>}LL´] (M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) <sup>[13 - 25]</sup>. Die Mehrzahl dieser Verbindungen zeigen nicht-starres Verhalten auf der NMR-Zeitskala. Im Hochtemperaturfall beobachtet man in der Regel Äquivalenz aller Pyrazolylringe, z.B. durch raschen Austausch zwischen koordinierten und freien Pyrazolylringen oder als Folge einer raschen Turnstile-Rotation eines fünffach koordinierten Komplexes. Das Verhalten bei tiefer Temperatur ist uneinheitlich. Meistens wird über einen direkten Übergang von einer raschen Fluktuation des Liganden (C<sub>3v</sub>-Symmetrie) in einen starren Zustande (C<sub>1</sub>-Symmetrie) berichtet. Für einige Komplexe wurde aber bei tiefen Temperaturen C<sub>s</sub>-Symmetrie beobachtet. Dieses wird in der Literatur unterschiedlich interpretiert:

So wird für den Platin(II)-Komplex [PtTp(CO)(Me)] fünffache Koordination mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur in der Lösung angenommen <sup>[23, 24]</sup>.

Für [RhTp\*(CO)( $C_2H_4$ )] wird Fluktuation nach einem Mechanismus vorgeschlagen, in dem ein nicht-koordinierter Pyrazolylring mit einem koordinierten über ein trigonalbipyramidales Intermediat austauscht. Das fünffach koordinierte Isomer unterliegt zusätzlich einer Turnstile Rotation<sup>[15]</sup>.

Ein anderes dynamisches Verhalten bei tiefen Temperaturen wurde für  $[RhTp*(CO)(PMe_3)]$  und  $[NiTp(ph)(PMe_3)]$  diskutiert: Der nicht-koordinierte Pyrazolylring tauscht nur mit dem zu PMe<sub>3</sub> *trans*-koordinierten aufgrund des größeren *trans*-Effekts des Phosphins aus. Der zweite, koordinierte Pyrazolylring nimmt an dem Austauschprozess nicht teil <sup>[16, 17]</sup>.

Im Festkörper sind alle vier genannten Verbindungen quadratisch-planar.

In diesem Kapitel wird über das dynamische Verhalten der Palladium(II)-Komplexe mit dem 3,5-dimethylsubstituierten Tris(pyrazolyl)borat-Liganden (im folgenden mit Tp\* abgekürzt) berichtet.

#### 1.2 Synthese der Palladium(II)-Komplexe

 $[PdTp*(Me)(PR_3)]$  (R = Ph 1, Me 3) werden analog zu einer Literaturvorschrift dargestellt <sup>[19]</sup>, indem der Palladium-Komplex [Pd(Cl)(Me)(cod)] mit dem in Aceton löslichen KTp\* und dem entsprechenden Phosphin umgesetzt wird. Die Reaktion ist bei Raumtemperatur innerhalb zwei Stunden vollständig (Gleichung 1).

$$[Pd(Cl)(Me)(cod)] + KTp^* + PR_3 \xrightarrow{Aceton} [PdTp^*(Me)(PR_3)] + KCl + cod$$
(1)

R = Ph(1), Me(3)

[PdTp\*(Me){P(OPh<sub>3</sub>)}] (4) kann ebenfalls durch Reaktion von KTp\* mit [Pd(Cl)(Me)(cod)] und P(OPh)<sub>3</sub> gebildet werden. Die Umsetzung mit TlTp\* führt aber zu besseren Ausbeuten. Die Synthese wird über Nacht bei Raumtemperatur durchgeführt (Gleichung 2).

$$[Pd(Cl)(Me)(cod)] + TlTp^* + P(OPh)_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [PdTp^*(Me)\{P(OPh)_3\}] (4) + TlCl + cod$$
(2)

Für die Darstellung von  $[PdTp^*(p-tol)(PPh_3)]$  (2) wird ebenfalls TlTp\* verwendet, das mit dem Palladium-Komplex [Pd(I)(p-tol)(tmeda)] und PPh<sub>3</sub> umgesetzt wird. Wie bei **4** wird die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur durchgeführt (Gleichung 3).

$$[Pd(I)(p-tol)(tmeda)] + TITp^* + PPh_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [PdTp^*(p-tol)(PPh_3)](2) + TII + tmeda$$
(3)

Die Acetyl- bzw. Toluoyl-Verbindungen **1a** bis **4a** werden durch die Umsetzung der Komplexe **1** bis **4** mit Kohlenmonoxid gewonnen, wie in Gleichung 4 gezeigt wird.

$$[PdTp^{*}(R')(PR_{3})] + CO \xrightarrow{CH_{2}Cl_{2}} [PdTp^{*}\{C(O)R'\}(PR_{3})]$$
(4)

Tabelle 1: Die Produkte der CO-Insertion in 1 - 4

	R'	$PR_3$
<b>1</b> a	Me	PPh <sub>3</sub>
2a	<i>p</i> -tol	PPh <sub>3</sub>
<b>3</b> a	Me	PMe <sub>3</sub>
<b>4</b> a	Me	$P(OPh)_3$

Der CO-Einschub verläuft bei CO-Atmosphärendruck und Raumtemperatur in Dichlormethan langsam aber irreversibel. Die Reaktion ist nach 24 Stunden noch nicht vollständig. Bei einer Temperatur von 40°C und unter einem Kohlenmonoxid-Druck von 10 bar verläuft die Insertion in den Palladium-Komplex **3** mit dem basischen Phosphin PMe<sub>3</sub> erst in 24 Stunden quantitiativ. Ist die Basizität des Phosphins wie im Fall von **1** und **2** (PPh<sub>3</sub>) bzw. **4** (P(OPh)<sub>3</sub>) geringer, so ist die Umsetzung dieser Verbindungen mit Kohlenmonoxid bereits nach 1 bzw. 1.5 Stunden vollständig.

Bei diesen Synthesen werden quadratisch-planare Komplexe gebildet, in denen der tripodale Stickstoffligand zweizähnig am Metallzentrum koordiniert (Abbildung 3).



Abb.3 Allgemeine Struktur der Komplexe [PdTp\*(R')(PR<sub>3</sub>)] (1-4, 1a-4a)

Die Palladium(II)-Komplexe 1 - 3, 1a - 3a sind stabil und zersetzten sich auch innerhalb mehrerer Wochen nicht an der Luft. 4 und 4a können unter inerten Bedingungen lange gelagert werden. Sie lösen sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen, mäßig in Aceton und schlecht in Diethylether. In unpolaren Lösungsmitteln sind sie unlöslich. 1 und 4 wurden durch ihre Kristallstruktur charakterisiert.

### 1.3 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Hochtemperaturspektren aller Pd-Komplexe bzw. die Raumtemperaturspektren von **3** und **3a** deuten auf einen raschen Austausch der Pyrazolylringe hin, da nur je ein Signal der 3-Methyl und 5-Methylprotonen <sup>1</sup>) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet wird (Abbildung 4). Der Tp\* Ligand besitzt demnach in allen Verbindungen im Zeitmittel lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie.



Abb. 4 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [PdTp\*(Me)(PPh<sub>3</sub>)] (1) in Toluol-d<sub>8</sub> bei +20 bis +80°C. Der Ausschnitt zeigt die Signale der 3- und 5-Methylsubstituenten an den Pyrazolylringen. \*: Toluol.

Bei Temperaturerniedrigung wird der Austausch bei allen Komplexen außer 1 und 4 langsam auf der NMR-Zeitskala. Schon unterhalb 0°C wird eine 1:1:1-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Für die Numerierung der Positionen im Pyrazolylring siehe Abbildung 1.

Intensitätsverteilung der 3- und 5-Methylprotonensignale im NMR-Spektrum beobachtet, wie in Abbildung 5 am Beispiel von **2** zu sehen ist.



Abb. 5 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei +10 bis -20°C. Der Ausschnitt zeigt die Signale der 3- und 5-Methylsubstituenten an den Pyrazolylringen. \*: Aceton

Mit Ausnahme von 1 und 4 belegen die Tieftemperaturspektren die C<sub>1</sub>-Symmetrie der Komplexe, die der angenommenen und in Abbildung 3 skizzierten Struktur entspricht. Die Komplexe 1 und 4 verhalten sich anders. Ausgehend von der C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Hochtemperaturspektrums (Abbildung 4) erniedrigt sich die Symmetrie beim Abkühlen auf 20°C (1) bzw. –20°C (4) nur auf C<sub>s</sub>, nicht auf C<sub>1</sub>. Man beobachtet zwei Sätze von Pyrazolylringen im Verhältnis 2:1, nicht drei Sätze im Verhältnis 1:1:1.

Unterhalb von  $-80^{\circ}$ C zeigt sich im NMR-Spektrum von 1 ein weiterer dynamischer Prozeß, der bis  $-100^{\circ}$ C verfolgt werden konnte (Abbildung 6).



Abb. 6 Tieftemperatur <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von  $[PdTp*(Me)(PPh_3)]$  (1) in  $CD_2Cl_2$ . Der Ausschnitt zeigt die Signale der 3- und 5-Methylsubstituenten an den Pyrazolylringen. \*: Aceton

Die C<sub>s</sub>-Symmetrie der beiden Komplexe wäre vereinbar mit einer trigonalbipyramidalen Anordnung, in welcher der Tp\*-Ligand zwei äquatoriale und eine axiale Position belegt. Solche Strukturen wurden bei analogen Platin(II) und Rhodium(I)-Komplexen postuliert <sup>[14, 24, 25]</sup>. Bei Palladium(II)-Komplexen wurde diese Koordinationsgeometrie noch nicht gesichert. Von den Verbindung **1** und **4** wurden die Festkörperstrukturen bestimmt.

#### 1.4 Kristallstrukturen der Palladium(II)-Komplexe

#### 1.4.1 [PdTp\*(Me)(PPh<sub>3</sub>)] (1)

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass **1** monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit a = 10.541(1), b = 41.166(5) und c = 16.532(2) Å sowie  $\beta$  = 96.52(1)° als 2:1-Addukt mit Aceton kristallisiert. Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Palladium-Komplexe mit sehr ähnlichen Strukturen. Die Geometrie des Komplexkerns ist planar: Die Abstände von einer Ausgleichsebene durch Palladium und die benachbarten vier Atome sind kleiner als 0.046 Å. Der Tp\*-Ligand koordiniert zweizähnig an das Palladi-um-Atom mit einem Bißwinkel von 83.1° bzw. 84.3° und bildet einen sechsgliedrigen Chelatring mit einer Wannenkonformation. Der dritte, nicht-koordinierte Pyrazolylring befindet sich über der Koordinationsebene, die kürzesten Abstände betragen Pd2 – B2 3.165(5)Å, Pd2 – N25 3.122(4)Å, Pd2 – N26 3.604(4)Å. Somit liegen hier keine bindenden Wechselwirkungen vor. Das Acetonmolekül ist fehlgeordnet und kann durch eine zweifache Lage beschrieben werden. Abbildung 7 zeigt eines der beiden symmetrieunabhängigen Komplexmoleküle von **1**, Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.



Abb. 7 Eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von 1. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Pd1 - C1	2.057(5)	Pd2 - C2	2.048(5)
Pd1 - N13	2.093(3)	Pd2 - N23	2.108(4)
Pd1 - N11	2.129(3)	Pd2 - N21	2.134(4)
Pd1 - P1	2.2411(12)	Pd2 - P2	2.2319(13)
C1 – Pd1 – N13	90.95(17)	C2 - Pd2 - N23	90.72(18)
C1 - Pd1 - N11	174.57(18)	C2 - Pd2 - N21	173.71(18)
N13 – Pd1 – N11	84.31(13)	N23 - Pd2 - N21	83.09(14)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der beiden symmetrieunabhängigen Pd-Komplexe von **1**. Die Atomnumerierung in den beiden Molekülen beginnt mit 1 bzw. 2.

C1 - Pd1 - P1	85.17(14)	C2 - Pd2 - P2	83.89(15)
N13 – Pd1 – P1	174.91(10)	N23 - Pd2 - P2	174.36(11)
N11 – Pd1 – P1	99.40(10)	N21 - Pd2 - P2	102.34(10)
N12 - N11 - Pd1	117.2(3)	N22 - N21 - Pd2	115.7(3)
N11 - N12 - B1	121.5(3)	N21 - N22 - B2	120.9(4)
N14 - B1 - N12	109.6(4)	N24 - B2 - N22	109.4(4)
N13 - N14 - B1	122.1(3)	N23 - N24 - B2	120.7(4)
N14 - N13 - Pd1	117.6(2)	N24 - N23 - Pd2	117.1(3)

#### 1.4.2 $[PdTp*(Me){P(OPh)_3}](4)$

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass **4** triklin in der Raumgruppe P-1 mit a = 10.480(4), b = 12.142(4) und c = 13.808(5) Å,  $\alpha$  = 86.886(6),  $\beta$  = 86.905(7),  $\gamma$  = 78.823(7)° kristallisiert. Die Geometrie des Komplexkerns ist planar. Der Tp\*-Ligand koordiniert zweizähnig an das Palladium-Atom mit einem Bißwinkel von 82.6° und bildet einen sechsgliedrigen Chelatring mit einer Wannenkonformation. Die durch-schnittliche Abweichung von einer Ausgleichsebene durch Palladium und die benachbarten vier Atome beträgt 0.2704 Å. Den größten Einfluß auf die Verzerrung dieser Ausgleichsebene haben die koordinierten Pyrazolylringe: N1 0.4111 (0.0012) Å und N3 –0.3689 (0.0009) Å. Dies wird durch den dritten, nicht-koordinierten Pyrazolylring verursacht. Er befindet sich über der Koordinationsebene und der Abstand zwischen Palladium- und Stickstoff-Atom ist deutlich kürzer als in **1**. Er beträgt 2.8036(16) Å (in **1** 3.122(4) Å), stellt aber keine bindende Wechselwirkung dar. Die Nähe des freien Pyrazolylrings wird in **4** durch die Lage der v(BH)-Bande im IR-Spektrum bei 2519 cm<sup>-1</sup> in KBr (v(BH) von **1** in KBr liegt bei 2458 cm<sup>-1</sup>) angedeutet. Es ist bekannt, dass durch die

Koordination des dritten Rings die BH-Schwingung zur höheren Wellenzahlen (größer als 2500 cm<sup>-1</sup>) verschoben wird <sup>[14, 26]</sup>. Die Abbildung 8 zeigt das Komplexmolekül **4**, Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.



Abb. 8 ZORTEP Plot von 4

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 4.

Pd1 - C34	2.058(2)	C34 - Pd1 - P1	85.00(7)
Pd1 - N3	2.1062(16)	N3 - Pd1 - P1	177.94(4)
Pd1 - N1	2.1200(16)	N1 – Pd1 – P1	99.44(4)
Pd1 – P1	2.1662(7)	N2 - N1 - Pd1	118.25(11)

		N1 - N2 - B1	121.68(14)
C34 – Pd1 – N3	93.01(8)	N4 - B1 - N2	107.78(15)
C34 – Pd1 – N1	175.40(7)	N3 - N4 - B1	122.93(14)
N3 - Pd1 - N1	82.56(6)	N4 - N3 - Pd1	118.32(10)

#### 1.5 Diskussion

Warum unterscheiden sich die Komplexe **1** und **4** in ihrem dynamischen Verhalten von dem der anderen PdTp\*-Komplexe? Die 2:1 Intensitätsverteilung, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** und **4** beobachtet wird, kann *a priori* zwei verschiedene Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass in der Lösung ein fünffach koordiniertes Metallatom mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur und C<sub>s</sub>-Symmetrie gebildet wird. Andererseits kann ein schneller Austausch bezüglich der NMR-Zeitskala nur zwischen zwei Pyrazolylringen stattfinden, so dass im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz für die beiden Ringe beobachtet wird.

Der Tp\*-Ligand fungiert in den Komplexen **1** und **4** im Festkörper als zweizähniger Ligand. Die dreizähnige Koordination des Liganden in der Lösung, die eine trigonalbipyramidale Anordnung ergeben würde, kann aufgrund von IR-Messungen ausgeschlossen werden. Die Lage der v(BH)-Bande im IR-Spektrum korreliert nämlich mit der Haptizität des Tp\*-Liganden. *Akita* <sup>[14]</sup> und *Jones* <sup>[26]</sup> haben für Tp<sup>R,R</sup>MLL' (R = Me, *i*Pr; M = Rh, Ir, Pt) gezeigt, dass die v(BH) Schwingung bei  $\eta^2$ -gebundenen Tp-Liganden unterhalb 2500 cm<sup>-1</sup> liegt, während sie in den Beispielen mit  $\eta^3$ -gebundenem Tp-Liganden oberhalb 2500 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Die Bande der BH-Streckschwingung von **1** in einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung liegt bei 2471 cm<sup>-1</sup>, von **4** bei 2474 cm<sup>-1</sup>. Die Bandenlage deutet also auf eine zweizähnige Koordination des Tp\*-Liganden und damit auf die quadratisch-planare Struktur des Komplexes in der Lösung hin. Eine Erklärung für das unterschiedliche dynamische Verhalten wird anhand des folgenden Schemas vorgeschlagen (Schema 2).



Schema 2. Allgemeines Schema des dynamischen Austausches des Tp\*-Liganden in den Palladium(II)-Komplexen.

Beim Angriff des freien Pyrazolylrings auf das Metallzentrum sind zwei Übergangszustände (I und II) denkbar. Sind die beiden Übergangszustände energetisch ähnlich, so verläuft der dynamische Austausch über beide mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit. Dieser Fall liegt bei allen hier untersuchten PdTp\*-Komplexen ausgenommen 1 und 4 vor; die Pyrazolylringe tauschen etwa gleich schnell miteinander aus. Ist aber ein Übergangszustand aus elektronischen bzw. sterischen Gründen energetisch besonders begünstigt, so wird der dynamische Austausch der Pyrazolylringe bevorzugt über diesen Übergangszustand ablaufen. Dies trifft bei den Komplexen 1 und 4 zu.

Die Komplexe 1, 4 und 2 werden anhand des Schemas 2 verglichen. Als erstes wird der trans-Effekt betrachtet: Die trans-Effekt-Reihe für die relevanten Liganden in 1, 4 und **2** lautet:  $PR_3 \gg CH_3^- > C_6H_5^{-[27]}$ . In den drei Komplexen wird der größte *trans*-Effekt von  $PR_3$  (R = Ph, OPh) ausgeübt. Die kristallographischen Daten von 1 bzw. 4 zeigen, dass im Grundzustand der trans-Effekt von PPh<sub>3</sub> (1) bzw. P(OPh)<sub>3</sub> (4) nicht sichtbar ist, da sich die Bindungslängen der trans-liegenden N-Pd-Bindungen nicht signifikant unterscheiden. Befindet sich der PPh<sub>3</sub>- bzw. P(OPh)<sub>3</sub>-Ligand in der trigonalen Ebene, so kann er aufgrund seiner  $\pi$ -Akzeptorwirkung durch die Übernahme von Elektronendichte den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand stabilisieren und die Aktivierungsenergie herabsetzen. Außerdem sind PPh<sub>3</sub> und P(OPh)<sub>3</sub> sterisch anspruchsvolle Liganden, die in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung die äquatoriale Ebene bevorzugen werden (nur zwei statt drei abstoßender 90° Wechselwirkungen). Das entspricht dem Übergangszustand I. Mit dem kleinen Substituenten R = Methyl in axialer Position scheint das die günstigste Anordnung zu sein. Damit erklärt sich, dass in den Komplexen 1 und 4 bevorzugt zwei Pyrazolylringe ihre Position tauschen (N<sub>fr</sub> und N<sub>P</sub> in Schema 2), was im Zeitmittel zu einer C<sub>s</sub>-Symmetrie führt. Für den sterisch etwas anspruchsvolleren Substituenten R = p-tolyl ist dagegen eine äquatoriale Position günstiger, so dass für Komplex 2 Übergangszustand II energetisch ähnlich günstig wie I wird. Das bedeutet, dass

der Austausch des Pyrazolrings  $N_{fr}$  mit  $N_P$  und  $N_R$  ähnlich rasch wird. Dies führt als Konsequenz zu einer  $C_{3v}$ -Symmetrie im Zeitmittel. Für die Komplexe **1a** und **2a** gelten die gleichen Überlegungen wie für **2**.

Da keine kristallographischen Daten für **3** vorliegen, ist es nicht möglich festzustellen, welchen Einfluß der *trans*-Effekt von PMe<sub>3</sub> auf den Grundzustand hat. In vergleichbaren Rhodium(I)-Komplexen wurde ein solcher Effekt beobachtet <sup>[16]</sup>. Wie in den Komplexen **1**, **2** und **4** übt das Phosphin im Vergleich zu den anderen Liganden in **3** den größten *trans*-Einfluß. Somit kann PMe<sub>3</sub> den Übergangszustand I in der trigonalen Ebene stabilisieren. Andererseits ist dieses Phosphin ein kleinerer Ligand als PPh<sub>3</sub> bzw. P(OPh)<sub>3</sub>, so dass weniger abstoßende Wechselwirkungen auftreten, wenn es sich in der axialen Position des Übergangszustandes II befindet. Da die beiden Übergangszustände in diesem Fall energetisch vergleichbar günstig werden, kann der Austausch des freien Pyrazolylrings N<sub>fr</sub> mit den koordinierten N<sub>P</sub>, N<sub>R</sub> ähnlich schnell erfolgen. Für den Komplex **3a** gelten die gleichen Überlegungen wie für **3** und damit auch für **1a**, **2** und **2a**. Zusammenfassend läßt sich daher sagen, dass der Tp\*-Ligand in den Komplexen **1** und **4** bevorzugt über den Übergangszustand I austauscht. Demgegenüber fluktuiert er in den Komplexen **1a**, **2**, **2a**, **3** und **3a** über beide Übergangszustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

# 2. Kohlenmonoxid/Olefin-Copolymerisation an Organopalladium(II)-Komplexen des Tp\*-Liganden.

#### 2.1 Einleitung

Die von *Drent* entwickelten Katalysatoren sind sehr reaktiv, daher ist es nicht möglich die Intermediate der Katalyse zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen <sup>[4]</sup>. In den neunziger Jahren wurden Modellsysteme entwickelt, mit denen der Copolymerisationsverlauf spektroskopisch verfolgt werden konnte. Es handelt sich hierbei um Palladium(II)-Komplexe mit neutralen zweizähnigen P,P-<sup>[28, 29]</sup>, N,N-<sup>[30 - 36]</sup>, P,N-<sup>[37 - 39]</sup> oder dreizähnigen N,N,N-Liganden <sup>[40]</sup>. In einigen Fällen ist es gelungen, die Intermediate der Katalyse zu isolieren und kristallographisch zu charakterisieren <sup>[33 - 35, 41]</sup>. Für die Einschubreaktionen wurden Olefine wie z. B. Norbornen, Norbornadien oder Dicyclopentadien verwendet. Sie eignen sich für derartige Untersuchungen, da sie die β-Eliminierung aufgrund der β-Wasserstoffatome in der *cis*-Position behindern (Schema 3). Diese ist die Ursache für die Zersetzung der Ethen-Insertionsprodukte unter Standardbedingungen.



 $\beta$ -Wasserstoff in cis-Position

Schema 3. β-Eliminierung der Olefin-Einschub-Produkte

Trotz der Instabilität ist es kürzlich gelungen, Ethen-Insertionsprodukte zu isolieren und kristallographisch zu charakterisieren <sup>[42-44]</sup>. In beiden Fällen wurden kationische Palladium(II)-Komplexe mit unsymmetrischen Liganden verwendet.

In diesem Teil der Arbeit wurde sowohl die Kohlenmonoxid-Insertion in  $[PdTp*(R)(PPh_3)]$  (R = Me (1), *p*-tol (2)) und die Norbornadien-Insertion in  $[PdTp*{C(O)R}(PPh_3)]$  (R = Me (1a), *p*-tol (2a)), als auch die Reaktion von 1 und 2 mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und nbd untersucht. Bei diesen Experimenten fiel auf, dass die beiden einzeln durchgeführten Einschubreaktionen sehr langsam im Vergleich zu der Reaktion mit einem Gemisch von Kohlenmonoxid und nbd verlaufen. Im Folgenden werden alle Experimente am Beispiel von  $[PdTp*(p-tol)(PPh_3)]$  (2) beschrieben.

#### 2.2 Ergebnisse

#### 2.2.1 Kohlenmonoxid-Insertion in [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

Der Komplex [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) reagiert mit Kohlenmonoxid in Chloroform und Dichlormethan unter Bildung der Toluoyl-Verbindung [PdTp\*{C(O)*p*-tol}(PPh<sub>3</sub>)] (**2a**) (Schema 4).



Schema 4. Kohlenmonoxid-Einschub in [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

Der Umsatz von 2 wird <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch verfolgt.

	1 bar CO, 20°C, CDCl <sub>3</sub>		<sup>o</sup> C, CDCl <sub>3</sub> 10 bar CO, 40°C, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
Reaktionszeit	1h	5h	24h	0,5h	1h
Umsatz von 2	10%	30%	90%	85%	100%

Tabelle 4: Der Umsatz von 2 in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und CO-Druck

Die Kohlenmonoxid-Insertion ist bei Atmosphärendruck langsam, nach 24 Stunden ist **2a** zu etwa 90% gebildet. Der Umsatz von **2** ist bei 40°C und 10 bar CO innerhalb einer Stunde vollständig (Tabelle 4).

#### 2.2.2 Norbornadien-Insertion in [PdTp\*{C(O)p-tol}(PPh<sub>3</sub>)] (2a)

Beim Einschub von nbd in  $[PdTp*{C(O)p-tol}(PPh_3)]$  (**2a**) entsteht ein Komplex, in dem der Carbonyl-Sauerstoff in einem fünfgliedrigen Chelatring am Metallzentrum koordiniert (Schema 5).



Schema 5. nbd-Einschub in [PdTp\*{C(O)p-tol}(PPh<sub>3</sub>)] (2a)

Der Verlauf der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Hierfür wird die Lösung von **2a** in Dichlormethan mit einem fünffachen Überschuß an nbd versetzt. Zu Beginn der IR-Kontrolle werden 3 charakteristische Banden von **2a** bei 1668 cm<sup>-1</sup>, 1639 cm<sup>-1</sup> und 1598 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Nach 2 Stunden werden kaum Veränderungen im IR-Spektrum sichtbar, nach 24 Stunden ist die Produktbildung zu erkennen, sie ist aber noch unvollständig. Es erscheinen neue Banden bei 1610 cm<sup>-1</sup> und bei 1586 cm<sup>-1</sup>. Die erste entspricht der CO-Schwingung im fünfgliedrigen Chelatring, die zweite ist eine v(C=C) Valenzschwingung des Aromaten in **2b**. Die niedrige Wellenzahl der CO-

Schwingung ist auf die Koordination des Sauerstoffs an Palladium zurückzuführen <sup>[31, 33, 35, 36, 45]</sup>. Die Zuordnung der neuen Banden zu **2b** wurde durch präparative Darstellung des Norbornadien-Einschubproduktes [PdTp\*{ $C_7H_8C(O)p$ -tol}] (**2b**) kontrolliert und bestätigt.

# 2.2.3 Reaktion von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Norbornadien

Bei der Reaktion von 2 mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und nbd wird erwartet, dass ein alternierender Einschub der beiden Komponenten in die Pd-C-Bindung von 2 stattfindet (Schema 6).



Schema 6. Alternierender Einschub von Kohlenmonoxid und nbd in [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

Der Verlauf der Copolymerisation wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 9). Für die Untersuchung wird **2** in Dichlormethan mit einem fünffachen Überschuß Norbornadien in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre umgesetzt.



Abb. 9 IR-Kontrolle der Reaktion von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit Kohlenmonoxid und nbd

Die Bildung der oligomeren Kette am Metallzentrum des Katalysators wird an drei charakteristischen Banden im Carbonyl-Bereich des IR-Spektrums verfolgt. Die Bande bei 1606 cm<sup>-1</sup> erscheint nach einer halben Stunde Reaktionsdauer. Ihre Intensität nimmt langsam mit der Zeit zu. Nach etwa 6 Stunden wächst sie nicht mehr. Sie entspricht der Schwingung der CO-Gruppe, die über Sauerstoff am Palladium koordiniert (**2b**, **2d**, **2f** in Schema 6). Im Vergleich dazu nimmt die Intensität der Bande bei etwa 1715 cm<sup>-1</sup> stetig und schnell zu. Sie wird der CO-Schwingung im Oligomer, das an das Metallzentrum gebunden ist, zugeordnet (**2e** bzw. **2f** in Schema 6). Diese Bande erscheint im IR-Spektrum nach einer Stunde Reaktionsdauer. Das bedeutet, dass bereits nach einer Stunde Polyketone gebildet werden. Nach 48 Stunden ist eine Schulter der 1715 cm<sup>-1</sup>-
Bande bei etwa 1680 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Sie wird der CO-Schwingung von Pd-CO-Pol (Pol = Polymer) zugeordnet (2c und 2e in Schema 6).

Auch der Verbrauch an nbd ist anhand der IR-Spektren zu verfolgen. Die Bande bei 1543 cm<sup>-1</sup> nimmt im Laufe der Zeit ab, verschwindet aber nicht ganz. Sie stammt von nbd, wird aber von einer Pyrazol-Bande (aus dem Katalysator) überlagert. Die Bande bei 1572 cm<sup>-1</sup>, deren Intensität im Laufe der Zeit zunimmt, wird der C=C Schwingung der Norbornen-Einheiten der wachsenden oligomeren Kette zugeordnet. Die Bande bei 1311 cm<sup>-1</sup> wird der  $\delta$ (C=C–H) *in plane* Schwingung von nbd zugeordnet. Sie verschwindet nach 24 Stunden ganz. Daher wurde zu diesem Zeitpunkt erneut ein fünffacher Überschuß an nbd zugegeben. An der zunehmenden Intensität der Banden bei 1715 und 1572 cm<sup>-1</sup> zeigt sich, dass die Polyketonbildung fortgesetzt wird und damit der Katalysator weiterhin aktiv ist.

Bei einer genaueren Betrachtung der IR-Spektren fällt auf, dass die charakteristischen Banden des erwarteten ersten Produktes, des Aroylkomplexes **2a**, nicht beobachtet werden. Wird diese Verbindung im Verlauf der Katalyse nicht gebildet oder reagiert sie rasch weiter? Gegen die zweite Möglichkeit spricht, dass die Reaktion von **2a** nach **2b** langsamer ist als die Reaktion von **2** nach **2a**. Die Lösung dieses Puzzles brachten die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Rolle des Phosphins.

## 2.2.4 Reaktion von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Norbornadien in Gegenwart von Methyliodid

Welche Rolle spielt der Triphenylphosphinligand bei der Polyketonbildung? Um diese Frage zu klären, wurde der Einfluß eines Phosphinfängers auf die Copolymerisation untersucht. Das Experiment wird wie im Abschnitt 2.2.3 beschrieben durchgeführt, wobei eine äquimolare Menge Methyliodid bezogen auf die Menge des Katalysators **2** zu der Reaktionslösung gegeben wird. Das Bild der IR-Kontrolle dieses Versuches ist ähnlich wie das in Abbildung 9. Wie Abbildung 10 zeigt, verläuft die Reaktion in Gegenwart von Methyliodid deutlich schneller; die Reaktion ist nach etwa 6 Stunden schon fast vollständig. In einem getrennt durchgeführten Experiment wurde nachgewiesen, dass Methyliodid in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und nbd nicht mit Komplex 2 reagiert.



Abb. 10 Vergleich der Intensitätszunahme von  $\nu$ (CO) Bande bei 1715 cm<sup>-1</sup> (willkürliche Einheit) bei der Reaktion von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) mit Kohlenmonoxid und nbd ohne und in Gegenwart von Methyliodid

# 2.2.5 Reaktion von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Norbornadien mit einem Überschuß Triphenylphosphin

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Einfluß von Methyliodid als Phosphinfänger auf die Katalyse beschrieben. Als Gegenexperiment wurde die Polyketonbildung, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, aber mit einem fünffachen Überschuß von Triphenylphosphin, durchgeführt.



Abb. 11 IR-Kontrolle der Reaktion von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit Kohlenmonoxid und nbd in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin.

Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, wird fast kein Polyketon gebildet. Stattdessen beobachtet man intensive Banden bei 1668 cm<sup>-1</sup>, 1639 cm<sup>-1</sup> und bei 1598 cm<sup>-1</sup>. Das sind die charakteristischen Banden der CO-Schwingung und der Valenzschwingung des Aromaten des Aroylkomplexes **2a**. Es findet also nur der CO-Einschub in [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] **(2)** statt. Erst nach 24 Stunden wird eine sehr schwache Bande bei 1714 cm<sup>-1</sup> sichtbar, die auf die geringfügige Bildung der oligomeren Kette hinweist. Nach 48 Stunden wird zu der Reaktionsmischung eine zum Phosphin-Überschuß äquimolare Menge an Methyliodid zugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe des Phosphinfängers ändert sich das IR-Spektrum (Abbildung 12): Die charakteristischen Banden des Aroylkomplexes **2a** sind nach etwa einer Stunde vollständig verschwunden und die Banden des oligomeren Ketons bereits deutlich sichtbar. Die Bande bei 1606 cm<sup>-1</sup> kann der CO-Einheit im Fünfring (**2b** und **2d** in Schema 6) zugeordnet werden, die Bande bei 1677 cm<sup>-1</sup> dem Strukturelement Pd-CO-Pol (Pol = Polymer) (**2f** in Schema 6) und die Bande bei 1710 cm<sup>-1</sup> der v(C=O) Schwingung im Oligomer (**2e**, **2f** in Schema 6).



Abb. 12 IR-Kontrolle der Reaktion von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit Kohlenmonoxid und nbd mit überschüssigem Triphenylphosphin nach Zugabe von Methyliodid. \*: Zeit nach der Zugabe von Methylodid

#### 2.3 Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, dass die Einzelschritte der Copolymerisation - Kohlenmonoxid-Insertion in 2 und die Norbornadien-Insertion in 2a - viel langsamer sind als die Reaktion von 2 mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Norbornadien. Dieses Phänomen ist bis jetzt noch nie für Palladium-Komplexe mit N,N-Liganden beschrieben worden. Lediglich *Luinstra* und *Brinkmann* haben bei der Polyketonbildung an einem Palladium-Komplex mit einem unsymmetrischen P,N-Chelatliganden eine ähnliche Beobachtung gemacht <sup>[38, 39]</sup>. Sie führen die Beobachtung auf die Bildung eines reaktiven *trans*-P Pd-Acylkomplexes zurück, der in Abwesenheit von Olefin zu einem stabileren *trans*-N Pd-Acylkomplex isomerisiert und in Gegenwart von Olefin zum Olefin-Insertionsprodukt abgefangen wird. Bei den hier beschriebenen Komplexen mit dem symmetrischen N,N-Chelatliganden Tp\* gibt es diese Erklärungsmöglichkeit nicht.

Wird Triphenylphosphin während der Reaktion von 2 mit Kohlenmonoxid und nbd durch einen Phosphinfänger aus dem Reaktionsgemisch entzogen, so verläuft die Katalyse schneller. Im Gegensatz dazu verläuft sie langsamer, wenn ein Überschuß an Triphenylphosphin zugegeben wird. Offensichtlich wird Triphenylphosphin während der Katalyse freigesetzt. Bei welchem Schritt der Katalyse geschieht dies? Bei der Bildung des Norbornadien-Einschubproduktes (Schritt von 2a nach 2b in Schema 6) wird Triphenylphosphin durch nbd verdrängt. Das kann jedoch nicht der Schlüsselschritt sein, denn dann müsste zuerst der Aroylkomplex 2a gebildet werden (Schema 6). Dies dauert unter den hier gewählten Bedingungen ca. 24 Stunden. Es wird aber bei der Reaktion von 2 mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und nbd erstens bereits nach einer Stunde Polyketon gebildet und zweitens wird, wie oben erwähnt, die Bildung des Aroylkomplexes 2a bei der Polyketon-Bildung nicht beobachtet.



Schema 7. Postulierter Mechanismus der Reaktion von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) mit Kohlenmonoxid und Norbornadien

Es wird hier postuliert, dass die Reaktion von 2 nach 2b über eine reaktive Spezies III verläuft und bereits bei dem Schritt von 2 nach III Triphenylphosphin verdrängt wird (Schema 7). Die reaktive Spezies wird von nbd, das im Überschuß vorliegt, abgefangen und reagiert rasch weiter zur Stufe 2b der Katalyse. Damit kann erklärt werden, dass bereits nach kurzer Zeit Polyketonbildung beobachtet wird. Nach Schema 7 wird der Aroylkomplex 2a während der Copolymerisation nicht gebildet. Er entsteht aber, wenn Triphenylphosphin im Überschuß zugegeben wird. So wird die reaktive Spezies III von dem im Überschuß vorhandenen Triphenylphosphin abgefangen. Dadurch wird die Copolymerisation verlangsamt. Sie verläuft dann nach dem in Schema 6 beschriebenen Mechanismus, in dem die Schritte von 2 nach 2b sehr langsam sind und die Polyketone erst nach 2 Tagen gebildet werden. Die reaktive Spezies III bildet sich beim CO-Einschub in [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) (Schema 8).



Schema 8. Der postulierte Mechanismus der Carbonylierung von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

Das Kohlenmonoxid lagert sich an das Metallzentrum an und verdrängt Triphenylphosphin. Anschließend wandert die *p*-Tolylgruppe zu der Carbonylgruppe und liefert die reaktive Spezies III. Diese CO-Einschubreaktion des Carbonyltolyl-Komplexes II über den Acylkomplex III zu 2 hat ein gut untersuchtes Pendant in der Literatur <sup>[46]</sup>. Die Reaktionssequenz entspricht der Reaktion des Carbonylmethyl-Komplexes A über den Acetylkomplex B zum Acetylcarbonyl-Komplex C (Schema 9).



Schema 9. Umwandlung von  $[Pd(dppp)(CH_3)(CO)]^+$  zu  $[Pd(dppp)\{C(O)CH_3\}(CO)]^+$  unter einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre<sup>[46]</sup>.

Die Kinetik dieser Reaktion ist von *Brookhart et al.* studiert worden <sup>[46]</sup>. Demnach ist die Umlagerung von **A** nach **B** geschwindigkeitsbestimmend; es ist eine Reaktion erster Ordnung, sie ist unabhängig von der CO-Konzentration.

3. Organonickel(II)-Komplex eines Bis(pyrazolyl)borat-Liganden: Struktur, partielle Hydrolyse des Liganden und katalytische Aktivität in der Polyketonsynthese.

## 3.1 Einleitung

Die Bis(pyrazolyl)borat-Liganden  $[R_2B(pz)_2]^-$  können in Metallkomplexen auf zwei unterschiedliche Arten koordinieren: entweder zweizähnig mit den Pyrazolylringen (A in Abbildung 13) oder durch eine zusätzliche Wechselwirkung des pseudoaxialen Restes (B in Abbildung 13). Diese Wechselwirkung reicht in Abhängigkeit von R von einer regulären Bindung über eine agostische Wechselwirkung bis zur Abschirmung des Metallions <sup>[47]</sup>.



Abb. 13 Koordinationsmöglichkeiten eines Bis(pyrazolyl)borat-Liganden [R<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

In dieser Arbeit wurde der Bis(pyrazolyl)borat-Ligand [BBN(pz)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> eingesetzt, um einen analogen Komplex zum [NiTp<sup>Ph</sup>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)], welcher Ethen und Kohlenmonoxid zu Polyketonen unter milden Katalysebedingungen polymerisiert, zu synthetisieren <sup>[13]</sup>. Das Kaliumsalz des Bis(pyrazolyl)borat-Liganden wird auf einfachem Wege aus BBN, Kaliumpyrazolid und Pyrazol erhalten (Gleichung 5) <sup>[48, 49]</sup>.

$$[\{BBN\}H]_2 + 4 pzH + 2 KOH \longrightarrow 2 K[BBN(pz)_2] + 2 H_2O + 2 H_2$$
(5)

Die Koordination am Nickel in [NiTp<sup>Ph</sup>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] ist planar. Der tripodale Stickstoffligand koordiniert zweizähnig an das Metallzentrum. Im Festkörper zeigt der dritte, nicht-koordinierte Pyrazolylring von der Koordinationsebene weg. Das hat zur Folge, dass sich das Boran-Wasserstoffatom in der Nähe des Nickelatoms befindet (Abbildung 14).



Abb. 14 Die Struktur von [NiTp<sup>Ph</sup>(o-tol)(PPh<sub>3</sub>)]

Im Folgendem wird die Synthese des neuen Bis(pyrazolyl)borat-Komplexes  $[Ni\{BBN(pz)_2\}(o-tol)(PPh_3)]$  (5) beschrieben. Der Vergleich der katalytischen Effizienzen von  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]$  mit 5 soll zwei Fragen beantworten: Spielt die Dreizähnigkeit eine Rolle in der Copolymerisation? Ist das Boran-Wasserstoffatom wichtig für die Katalyse?

#### 3.2 Synthese der Nickel(II)-Komplexe

[Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (5) wird durch die Umsetzung von [Ni(Br)(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit K[BBN(pz)<sub>2</sub>] synthetisiert (Schema 10). In Gegenwart von Feuchtigkeit findet eine partielle Hydrolyse des Liganden statt, die zur Bildung eines Hydroxoborat-Liganden führt. Dieser agiert in dem neuen Nickel(II)-Komplex [Ni{BBN(pz)(OH)}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)]
(6) als ein N,O-Chelatligand.



Schema 10. Synthese von  $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$  (5) und  $[Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh_3)]$  (6)

Beide Verbindungen sind in Chloroform, Dichlormethan und thf gut, in Aceton oder Diethylether mäßig löslich. Sie lösen sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln. Die Komplexe sind luftstabil und in Lösung wird innerhalb von einigen Tagen keine Zersetzung beobachtet.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5** und **6** sind ähnlich und zeigen die erwarteten Signale. Die Signale der Pyrazolylringe und der Methylgruppe des *o*-Tolylliganden in **6** sind im Vergleich zu denen in **5** zum tiefen Feld verschoben. Die Signale des BBN-Gerüsts der beiden Nickel-Komplexe sind als breites Multiplett im Bereich von 0.5 bis 2.3 ppm sichtbar. Eine Ausnahme in **5** ist das Signal des Protons, das sich am C7 des BBN-Gerüsts befindet und in Richtung des Metallzentrums weist. Dieses ist bis zu 4.4 ppm tieffeld verschoben (Abbildung 15). Ein ähnlicher Effekt wurde für den Nickel-Komplex [Ni{Et<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>}] beobachtet <sup>[50]</sup>. Das Signal des Hydroxylprotons in **6** erscheint bei –0.5 ppm.

Es wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu finden, unter den der Hydroxoborat-Komplex **6** gebildet wird. Aus einzeln durchgeführten Experimenten kann geschlossen werden: (1) Der Komplex **5** hydrolysiert nicht nachträglich zum Komplex **6**. (2) Die Hydrolyse des Liganden  $[BBN(pz)_2]^-$  verläuft in Abwesenheit des Nickel-Komplexes  $[Ni(Br)(o-tol)(PPh_3)_2]$  viel langsamer als die Bildung von **6**. In Schema 11 wird der Reaktionsablauf postuliert, nach dem **6** gebildet werden könnte <sup>[51]</sup>.



Schema 11. Die Hydrolyse von [BBN(pz)2]<sup>-</sup> bei der Synthese von 6

## 3.3 Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe

## 3.3.1 [Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

Der Nickel-Komplex **5** kristallisiert aus Aceton als dunkelgelbe Plätchen aus (monoklin in der Raumgruppe Pn mit a = 12.1313(8), b = 13.0085(8) und c = 12.6192(8) Å und  $\beta$ = 107.492(2)°). Die Verbindung **5** kristallisiert zusammen mit einem Molekül Aceton pro Formeleinheit des Komplexes. Die Abbildung 15 zeigt das Komplexmolekül **5**.



Abb. 15 ZORTEP Plot von 5

Die Anordnung der Liganden am Nickel ist planar: Die durchschnittliche Abweichung von einer Ausgleichsebene durch Nickel und die benachbarten Atome beträgt 0.0827 Å. Der Bis(pyrazolyl)borat-Ligand koordiniert zweizähnig an das Nickel-Atom mit einem Bißwinkel N1–Ni1–N2 von 89.8° und bildet einen sechsgliedrigen Ring mit einer Wannenkonformation. Der *o*-Tolylring ist zu der Koordinationsebene fast senkrecht (Torsionswinkel P1–Ni–C15–C16 99.2(4)°) orientiert.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind im erwarteten Bereich (Tabelle 5)<sup>[13]</sup>.

Ni1 – C15	1.898(4)	C15 - Ni1 - N1	88.45(17)
Ni1 – N1	1.967(3)	C15 - Ni1 - N3	170.27(18)

Tabelle 5: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von 5.

Ni1 – N3	1.988(3)	N1 - Ni1 - N3	89.80(13)
Ni1 – P1	2.1603(11)	C15 - Ni1 - P1	84.64(15)
N2 - B1	1.575(7)	N1 - Ni1 - P1	172.99(9)
N4 - B1	1.590(6)	N3 - Ni1 - P1	97.21(11)
H7 Ni1	2.569	N2 - N1 - Ni	122.3(3)
		N1 - N2 - B1	120.4(3)
		N2 - B1 - N4	100.8(3)
		N3 - N4 - B1	118.8(3)
		N4 - N3 - Ni1	124.5(2)

## 3.3.2 [Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (6)

Der Nickel-Komplex **6** kristallisiert aus Aceton in Form dunkelgelber Blöcke aus (triklin in der Raumgruppe P-1 mit a = 12.1983(10), b = 12.3689(10) c = 13.7388(11) Å,  $\alpha$ = 112.086(2),  $\beta$  = 112.360(2) und  $\gamma$  = 90.462(2)°). Die Verbindung **6** kristallisiert zusammen mit einem Molekül Aceton pro eine Formeleinheit des Komplexes. Abbildung 16 zeigt die Struktur des Komplexmoleküls **6** im Kristall.



Abb. 16 ZORTEP Plot von 6

Das vierfach-koordinierte Metallzentrum ist von den Liganden in einer planaren Anordnung umgeben: Die durchschnittliche Abweichung von einer Ausgleichsebene durch Nickel und die benachbarten Atome beträgt 0.0878 Å. Der Ligand koordiniert zweizähnig über den Stickstoff des Pyrazolylrings und den Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Er bildet einen fünfgliedrigen Chelatring mit einer Briefumschlag-Konformation, der Bißwinkel N1–Ni-O1 beträgt 81.5°. Die Abweichungen von der Kleinsten-Fehlerquadrate-Ebene durch die Atome N1, N2, B1, O1 und Ni1 betragen: 0.0472(0.0008) N1, 0.0488(0.0010) N2, -0.1612(0.0010) B1, 0.1836(0.0009) O1 und -0.1184(0.0007) Ni1 Å.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel befinden sich im erwarteten Bereich<sup>[13, 52, 53]</sup>. Tabelle 6 enthält ausgewählte Abstände und Winkel.

Ni1 – C12	1.8839(16)	C15 – Ni1 – O1	172.72(6)
Ni1 - N1	1.8986(13)	N1 – Ni1 – O1	81.54(6)
Ni1 – O1	1.9195(12)	C12 – Ni1 – P1	89.63(5)
Ni1 – P1	2.1520(5)	N1 - Ni1 - P1	171.27(4)
O1 – B1	1.590(6)	O1 - Ni1 - P1	97.43(4)
N2 - B1	1.528(2)	N2 - N1 - Ni1	116.56(10)
H4 Ni1	3.559	N1 - N2 - B1	118.04(12)
		N2 - B1 - O1	97.83(12)
C12 - Ni1 - N1	91.76(6)	B1 - O1 - Ni1	119.14(10)

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von 5.

## 3.4 Die Copolymerisationsversuche mit [Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

Die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen wurde nach den Reaktionsbedingungen für den Katalysator [NiTp<sup>Ph</sup>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] durchgeführt <sup>[13, 54]</sup>.

Die Ausbeute des Polyketons hängt von dem Kohlenmonoxid-Druck ab (Tabelle 7).

	Ethen-Druck	CO-Druck	Polyketon	Effizienz
Katalysator	(bar)	(bar)	(g)	(gPK/gNi)
5	40	20	0.47	60
5	40	10	0.70	90
5	40	3.5	0.38	50
[NiTp <sup>Ph</sup> (o-tol)(PPh <sub>3</sub> )]	40	2.0	0.23	34
[NiTp <sup>Ph</sup> (o-tol)(PPh <sub>3</sub> )]	40	3.5	1.15	167
[NiTp <sup>Ph</sup> (o-tol)(PPh <sub>3</sub> )]	40	5.0	0.31	45

Tabelle 7: Die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen bei 60°C in Toluol. Vergleich der Effizienzen der Nickel-Katalysatoren **5** und  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]^{[13, 54]}$ .

Bei der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen mit dem Katalysator  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]$  wurde die höchste Effizienz bei einem CO-Druck von 3,5 bar beobachtet. Bei den gleichen Katalysebedingungen liefert der Katalysator **5** eine etwas geringere Effizienz. Die katalytische Aktivität von  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]$  und **5** liegt aber in der gleichen Größenordnung.

Bei der Umsetzung von [Ni(Br)(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit K[BBN(pz)<sub>2</sub>] in Gegenwart von Feuchtigkeit wird der Ni-Komplex [Ni{BBN(pz)(OH)}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**6**) erhalten. Dieser ist jedoch inaktiv in der Polyketonsynthese unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Fall von **5**. Dies ist ein interessantes Ergebnis, da vor kurzem über Nickel-Komplexe mit N,O-Chelatliganden berichtet wurde, die sehr effizient in der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen sind <sup>[52]</sup>. Es ist immer noch nicht geklärt, welche Faktoren für die katalytische Aktivität der Nickel-Komplexe von Bedeutung sind. Aus den hier beschriebenen Ergebnisse kann jedoch gefolgert werden: (1) dass der nicht-koordinierte Pyrazolylring des tripodalen Stickstoffliganden in [NiTp<sup>Ph</sup>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] keine bedeutende Rolle in der Copolymerisation spielt und (2) dass das Boran-Wasserstoffatom für z. B. die Bildung einer Nickel-Hydrid-Spezies nicht wesentlich ist.

## C. Schlußbetrachtungen

Im ersten Teil der Arbeit wurde über die Synthese und Eigenschaften der Organopalladium(II)-Komplexe des 3,5-dimethylsubstituierten Tris(pyrazolyl)borat-Liganden Tp\* berichtet. In den Verbindungen wurden die Art des Organylrestes [PdTp\*(R)(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me (1), p-tol (2)) und die Basizität des Phosphinliganden [PdTp\*(Me)(PR<sub>3</sub>)] (R = Me (3), OPh (4)) variiert. Zusätzlich wurden die CO-Insertionsprodukte der Palladium-Komplexe (1a – 4a) dargestellt. Der Tp\*-Ligand dieser Verbindungen zeigt in Abhängigkeit von dem Organylrest und dem Phosphinliganden unterschiedliches fluktuierendes Verhalten auf der NMR-Zeitskala. Mit Hilfe eines Schemas (Schema 2) können die Unterschiede in den dynamischen NMR-Spektren der Komplexe erklärt werden. Die Fluktuation des Tp\*-Liganden verläuft bei allen Komplexen nach dem gleichen Mechanismus ab. Die Cs-Symmetrie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1 und 4 kommt dadurch zustande, dass der dynamische Austausch über einen Weg bevorzugt abläuft. Insbesondere scheint die Turnstile-Rotation keine Umlagerung zu sein, die energetisch so leicht verläuft, dass sie hier eine Rolle spielt. Sie würde die Übergangszustände I und II rasch ineinander überführen und in jedem Fall zu C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Tp\*-Liganden im Zeitmittel führen. Dies wird aber nicht beobachtet.

Am Beispiel von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) wurden im zweiten Teil der Arbeit die mechanistischen Untersuchungen der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Norbornadien vorgestellt. Es zeigte sich, dass die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Norbornadien in Einzelschritten langsam verläuft, während die Copolymerisation in einem Gemisch von Kohlenmonoxid und nbd viel rascher erfolgt. Die Zugabe von überschüssigem Triphenylphosphin verlangsamt die Bildung von **2a** ein wenig, sie blockiert die Bildung von **2b** und verhindert die Polyketonbildung vollständig. Mit dem in Schema 7 und 8 formulierten Mechanismus ist es möglich, die experimentellen Befunde zu erklären. Danach bildet sich in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Norbornadien nicht der Komplex [PdTp\*{C(O)*p*-tol}(PPh<sub>3</sub>)] (**2a**), sondern eine reaktive Spezies [PdTp\*{C(O)*p*-tol}] (**III**), welche mit nbd rasch zu [PdTp\*{C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>C(O)*p*-tol}] (**2b**) weiterreagiert. Die von uns postulierte Bildung von **III** entspricht völlig den Ergebnissen einer DFT-Studie der CO-Einschubreaktion eines analogen Palladiumalkyl-Komplexes<sup>[8]</sup>.

Zuletzt wurde die katalytische Aktivität der Nickel-Komplexe  $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$  (5) und  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]$  verglichen. 5 ist ein neuer Komplex, der durch seine Kristallstruktur charakterisiert wurde. Durch die Wahl des Bis(pyrazolyl)borat-Liganden  $[BBN(pz)_2]^-$  sollte die Frage geklärt werden, ob der nicht-koordinierte Pyrazolylring und die Nähe des am Bor gebundenen Wasserstoffatoms zum Nickel in  $[NiTp^{Ph}(o-tol)(PPh_3)]$  von Bedeutung für die Katalyse sind. Die beiden Faktoren beeinflussen die Polyketonbildung nicht, da die Effizienz der beiden Katalysatoren in der gleichen Größenordnung liegt.

Es wurde auch der Nickel-Komplex [Ni{BBN(pz)(OH)}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (**6**) isoliert, der ebenfalls durch seine Kristallstruktur charakterisiert werden konnte. Er entsteht durch die unvollständige Hydrolyse des Bis(pyrazolyl)borat-Liganden bei der Synthese aus [Ni(Br)(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und K[BBN(pz)<sub>2</sub>] in Gegenwart von Feuchtigkeit. **6** ist katalytisch inaktiv unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Fall von **5**.

## **D.** Experimenteller Teil

#### 1. Allgemeines

Die Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Für die Untersuchung der Kohlenmonoxid-Einschubreaktionen wurde mit Plastigas<sup>®</sup>-Beuteln der Firma Linde, die aus kunststoffkaschierter Metallfolie bestehen, gearbeitet. Bei den Katalysen im Autoklaven wurde Argon als Schutzgas verwendet. Für die Filtration der Niederschläge wurden Membranfilter RC 60 der Firma Schleicher & Schuell verwendet. Für die spektroskopischen Untersuchungen der Insertionsreaktionen wurden die Proben durch eine Septum entnommen. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und entgast<sup>[55]</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 Spektrometer bei 293K aufgenommen. Zusätzlich wurden <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren auf einem Bruker DRX 500 bei 298K aufgenommen. Zur Referenzierung dienen die Signale der nicht zu 100% deuterierten Lösungsmittel. Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartet, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Tripletts, br = breites Signal. Die bei der Zuordnung in Klammern angegebenen Zahlen stellen die Position im Pyrazolylring des Tp\*-Liganden dar (Abbildung 1). Für die VT-NMR-Messungen wurde die Probe in 10K bzw. 20K Schritten abgekühlt oder erwärmt. Die resultierenden Spektren werden im Hauptteil besprochen. Die IR-Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer FT-IR Bruker IFS 66 durchgeführt. Bei Messungen in Dichlormethan wurde eine 0,1 mm Küvette verwendet. Für die Untersuchungen der Copolymerisation werden nur die Banden angegeben, die für die Experimente relevant sind. Für die Intensitätsangaben der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: sw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark und sh = Schulter. Die integralen Intensitäten der Bande 1715 cm<sup>-1</sup>, die während der Copolymerisationsversuche beobachtet wurde, wurden aus den Absorptionsspektren im Bereich von 1632 – 1750 cm<sup>-1</sup> mit Hilfe von Opus-NT/IR Version 2 der Firma Bruker berechnet.

Für die Massenspektren wurden die Geräte Varian MAT 311 A und Varian MAT 8200 verwendet. Die EI-Massenspektren wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen, die Massenspektren der positiven Ionen wurden mittels FAB in einer Matrix von *p*-Nitrobenzylalkohol (NBA) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer Analysator 2400 im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität bestimmt. Die gerätebedingte Meßungenauigkeit beträgt  $\pm$  0,3 %.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

 $KTp^{*}$  <sup>[50]</sup>,  $TlTp^{*}$  <sup>[56, 57]</sup>,  $K[BBN(pz)_{2}]$  <sup>[49]</sup>, [Pd(Cl)(Me)(cod)] <sup>[58]</sup> und [Pd(I)(p-tol)(tmeda)] <sup>[59]</sup>,  $[Ni(Br)(o-tol)(PPh_{3})_{2}]$  <sup>[60]</sup>.

## 2. Palladium(II)-Komplexe

## 2.1 Synthese von [PdTp\*(Me)(PPh<sub>3</sub>)] (1)

In einem Zweihalskolben wurden 0.50 g (1.9 mmol) [Pd(Cl)(Me)(cod)], 0.64 g (1.9 mmol) KTp\* und 0.50 g (1.9 mmol) PPh<sub>3</sub> in ca. 50 ml Aceton gelöst. Die Lösung wurde zwei Stunden gerührt. Während der Reaktion wurde die Lösung trübe. Sie wurde filtriert. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der Rückstand wurde zur Kristallisation in Aceton aufgenommen und auf  $-30^{\circ}$ C gekühlt. Es bildeten sich farblose Kristalle. Ausbeute: 0.73 g = 57 %.

C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>6</sub>PPd (680.94):

berechnet:	C 59.92	H 5.97	N 12.06 (%)
gefunden:	C 59.97	H 5.92	N 12.34 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 0.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4.3Hz, 3H, Pd-C**H**<sub>3</sub>); 1.4 (s, 3H, C**H**<sub>3</sub>(3) (Tp\*)); 2.0 (s, 6H, C**H**<sub>3</sub>(3) (Tp\*)); 2.1 (s, 6H, C**H**<sub>3</sub>(5) (Tp\*)); 2.4 (s, 3H, C**H**<sub>3</sub>(5) (Tp\*)); 5.5 (s, 1H, H(4) (Tp\*)); 5.8 (s, 2H, H(4) (Tp\*)); 7.3 - 7.5 (m, 15H, P(C<sub>6</sub>**H**<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 35.6.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ /ppm = 0.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8 Hz, CH<sub>3</sub>); 14.1 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 14.9 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 15.6 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 15.7 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 106.5 (s, C(4) (Tp\*)); 108.0 (s, C(4) (Tp\*)); 129.7 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 131.7 (d, J<sub>PC</sub> = 2 Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 133.4 (d, J<sub>PC</sub> = 48 Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 136.3 (d, J<sub>PC</sub> = 12 Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 146.1 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)); 147.5 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)); 149.8 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)); 149.9 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)).

IR (KBr): v(CH) 3046 w, v(CH) 2965 m, v(CH) 2921 m, v(CH) 2903 m, v(CH) 2858 m, v(BH) 2458 m, v(C=C) 1587 w, v(C=C) 1544 vs (pz), 1480 m, v(P-C) 1434 vs, v(P-C) 1417 s, 1381 s, 1349 s, 1197 vs, 1097 s, 1079 vs, 745 s, 639 vs, 536 vs, 513 s (cm<sup>-1</sup>).

MS (FAB + NBA) m/z = 681 (M<sup>+</sup> + H, 12%), 585 (M<sup>+</sup> – 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, 60%), 570 (M<sup>+</sup> – (3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, CH<sub>3</sub>), 13%), 490 (M<sup>+</sup> – 2(3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz), 2%), 383 (M<sup>+</sup> – Tp\*, 7%), 307 (PdP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + H, 41%), 277 (PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

#### 2.2 Synthese von [PdTp\*{C(O)Me}(PPh<sub>3</sub>)] (1a)

0.40 g (0.59 mmol) **1** wurden in einem Autoklaven in 10 ml  $CH_2Cl_2$  unter inerten Bedingungen gelöst. Es wurden 10 bar CO aufgepreßt und anschließend wurde die Lösung bei 40°C 1.5 Stunden gerührt. Den Autoklaven ließ man abkühlen und danach entspannen. Das Lösungsmittel wurde vollständig abkondensiert. Der Rückstand wurde in 10 ml Hexan gerührt. Nachdem das Lösungsmittel erneut abkondensiert wurde, bleibt das Produkt als ein hellgelbes Pulver zurück. Es wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 0.24 g = 58 %. C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>6</sub>OPPd (708.95):

berechnet:	C 59.30	H 5.69	N 11.85 (%)
gefunden:	C 59.18	H 5.84	N 11.87 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.6 (s, 3H, Pd-C(O)CH<sub>3</sub>); 1.8 (s(br), 9H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 2.3 (s, 9H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 5.7 (s, 3H, H(4), (Tp\*)); 7.3 - 7.7 (m, 15H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm=25.9.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 13.6 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 14.8 (s, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 36.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 16 Hz, CH<sub>3</sub>); 106.1 (C(4) (Tp\*)); 128.5 (d, J<sub>PC</sub> = 11Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 130.7 (d, J<sub>PC</sub> = 2Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 135.5 (d, J<sub>PC</sub> = 12Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 145.3 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)); 149.0 (s, C(3 oder 5) (Tp\*)); 235.1 (s, COCH<sub>3</sub>).

IR (KBr): v(CH) 3057 w, v(CH) 3005 w, v(CH) 2960 w, v(CH) 2924 w, v(BH) 2459 w, v(CO) 1691 vs, v(C=C) 1589 w, v(C=C) 1543 m (pz), 1487 m, v(P-C) 1434 m, v(P-C) 1416 m, 1379 m, 1348 m, 1192 m, 1098 m, 1078 m, 771 m, 692 m, 532 m, 510 m(cm<sup>-1</sup>).

MS (DCI + CH<sub>4</sub>) m/z = 708 (M<sup>+</sup>, 3), 680 (M<sup>+</sup> – CO, 10%), 585 (M<sup>+</sup> – (3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz + CO), 60%), 383 (M<sup>+</sup> – Tp\*, 7%), 307 (PdP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + H, 41%), 277 (PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

## 2.3 Synthese von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

In einem Zweihalskolben wurden 0.50 g (1.1 mmol) [Pd(I)(p-tol)(tmeda)], 0.57 g (1.1 mmol) TITp\* und 0.30 g (1.1 mmol) PPh<sub>3</sub> in ca. 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Es wurde über Nacht gerührt. Während der Reaktion fällt gelbes TII aus, welches abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen. Das Rohprodukt fällt als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde mit wenig Aceton mehrere Male gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristal-lisiert. Die Kristalle sind farblos.

Ausbeute: 0.50 g = 58 %.

C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>6</sub>PPd (757.03):

berechnet:	C 63.46	H 5.86	N11.10 (%)
gefunden:	C 63.14	H 6.04	N 11.06 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.4-2.6 (m (br), 21H, CH<sub>3</sub> (Tp\*) mit 2.1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)); 5.5 (s(br), 1H, H(4) (Tp\*)); 5.6 (s(br), 1H, H(4) (Tp\*)); 5.8 (s(br), 1H, H(4) (Tp\*)); 6.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.8 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.0 Hz, 1,8 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.1 - 8.0 (br, 15H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 27.2.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 12.8 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 14.1 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 15.2 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 15.5 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 21.0 (s, CH<sub>3</sub> (*p*-tol)); 106.0 (s(br), C(4) (Tp\*)); 106.5 (s(br), C(4) (Tp\*)); 126.0 (s(br), *p*-tol); 128.1 (d(br), J<sub>PC</sub> = 8Hz); 130.2 (s(br), *p*-tol); 132.0 (s, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 135.1 (s(br), *p*-tol); 138.9 (d, J<sub>PC</sub> = 4Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>);

140.5 (d,  $J_{PC} = 11Hz$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ); 143.7 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 145.4 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 146.7 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 148.0 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 148.9 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 150.4 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)).

IR (KBr): v(CH) 3050 w, v(CH) 3012 w, v(CH) 2964 w, v(CH) 2924 w, v(CH) 2859 w, v(BH) 2464 m, v(C=C) 1585 w, v(C=C) 1539 s (pz), 1486 s, v(P-C) 1434 vs, v(P-C) 1416 s, 1376 s, 1348 s, 1199 vs, 1097 s, 1078 s, 1067 s, 807 s, 798 s, 747 s, 702 vs, 692 vs, 532 vs, 517 s (cm<sup>-1</sup>).

MS (EI, 70eV, 180°C): m/z = 757 (M<sup>+</sup>, 3%), 660 (M<sup>+</sup> – 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH, 5%), 568 (M<sup>+</sup> – 2(3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH), 3%), 459 (M<sup>+</sup> – Tp\*, 1%), 353 (Pp-tol( $C_6H_5$ )<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%), 262 (P( $C_6H_5$ )<sub>3</sub><sup>+</sup>, 20%).

## 2.4 Synthese von [PdTp\*{C(O)p-tol}(PPh<sub>3</sub>)] (2a)

0.20 g (0.26 mmol) **2** wurden in einem Autoklaven in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter inerten Bedingungen gelöst. Es wurden 10 bar CO aufgepreßt und die Lösung wurde bei 40 °C 1.5 Stunden gerührt. Den Autoklaven ließ man abkühlen und danach entspannen. Das Lösungsmittel wurde vollständig abkondensiert. Der Rückstand wurde in 10 ml Hexan gerührt, das anschließend erneut abkondensiert wurde. Das Produkt blieb als hellgelbes Pulver zurück.

Ausbeute: 0.10 g = 48 %

C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>6</sub>OPPd (785.04):

berechnet:	C 62.73	H 5.65	N 10.71 (%).
gefunden:	C 61.89	Н 5.55	N 10.65 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.3 - 2.5 (m (br), 21H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)), 5.7 (s(br), 3H, H(4) (Tp\*)). 6.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.1 - 7.9 (br, 15H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm=23.4.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ /ppm = 12.2 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 13.5 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 20.4 (s, CH<sub>3</sub> (*p*-tol)); 105.3 (s(br), C(4) (Tp\*)); 126.9 (d, J<sub>PC</sub> = 11Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 127.4 (s, *p*-tol); 128.9 (s, *p*-tol); 129.2 (s(br), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 134.5 (s(br), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 135.7 (d, J<sub>PC</sub> = 13Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 140.5 (s, *p*-tol); 145.1 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 148.5 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 226.4 (s, C(O)*p*-tol).

IR (KBr): v(CH) 3053 m, v(CH) 3009 w, v(CH) 2958 m, v(CH) 2924 m, v(CH) 2861 w, v(BH) 2478 m, v(CO) 1668 m, v(CO) 1639 vs, v(C=C) 1599 s, 1573 m, v(C=C) 1544 vs (pz), 1483 s, v(P-C) 1435 vs, v(P-C) 1416 vs, 1378 s, 1347 s, 1209 vs, 1189 vs, 1156 vs, 1095 s, 1083 s, 1069 s, 881 vs, 813 s, 784 s, 744 s, 715 s, 695 vs,  $642 \text{ s}, 529 \text{ vs}, 511 \text{ vs} (\text{cm}^{-1}).$ 

MS (FAB + NBA): m/z = 785 (M<sup>+</sup> + H, 6%), 689 (M<sup>+</sup> – 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, 20%), 661 (M<sup>+</sup> – (3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, CO), 6%), 569 (M<sup>+</sup> – (3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, *p*-tolC(O)H), 20%), 353 (P*p*-tol( $C_6H_5$ )<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

## 2.5 Synthese von $[PdTp*{C_7H_8C(O)p-tol}]$ (2b)

0.13 g (0.16 mmol) **2a** wurden in 3ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit 0.74 g (0.81 mmol) nbd versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, leicht erwärmt und filtriert. Die Lösung wurde zur Kristallisation auf –30°C gekühlt. Nach einigen Wochen bildeten sich gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ /ppm = 0.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10 Hz, 1H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 1.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 1H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 1.7 (s, 1H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 2.0-2,4 (br, 18H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 3 Hz, 1H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 2.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 5.9 (s, 3H, H(4) (Tp\*)); 6.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 19 Hz, 8 Hz, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>); 7.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

IR (KBr): v(CH) 3040 w, v(CH) 2982 m, v(CH) 2962 m, v(CH) 2925 m, v(CH) 2883 w, v(CH) 2859 w, v(BH) 2475 m, v(CO) 1609 m, v(C=C) 1581 m, 1573 m, v(C=C) 1545 vs (pz), 1383 m, 1351 m, 1260 s, 1181 s, 1086 s, 1019 m, 823 m, 815 m(cm<sup>-1</sup>).

MS (FAB + NBA) m/z = 615 (M<sup>+</sup> + H, 15%), 519 (M<sup>+</sup> -3,5-Me<sub>2</sub>pzH, 55%), 307 (Pd{B(3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>, 82%).

## 2.6 Synthese von [PdTp\*(Me)(PMe<sub>3</sub>)] (3)

In einem Schlenkkolben wurden 0.50 g (1.9 mmol) [Pd(Cl)(Me)(cod)] und 0.63 mg (1.9 mmol) KTp\* in ca. 50 ml Aceton gelöst. Anschließend wurden 0.14 g (1.9 mmol) PMe<sub>3</sub> zu der Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Zu dem Rückstand wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben, um zu überprüfen, ob KTp\* vollständig reagiert hat (unlöslich). Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der Rückstand wurde mit ca. 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt, ein weißes Pulver, wurde aus Aceton in der Wärme umkristallisiert. Die Kristalle sind farblos.

Ausbeute: 0.38 g = 41 %

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>6</sub>PPd (494.72)

berechnet:	C 46.13	H 6.93	N 16.99 (%)
gefunden:	C 46.26	H 7.17	N 17.25 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 0.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5Hz, 3H, Pd-CH<sub>3</sub>); 1.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10Hz, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.8 – 2.5 (br)+ 2.3 (s, 18H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 5.8 (s, 3H, H(4) (Tp\*)).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = -5.5.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = -7.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11Hz, Pd-CH<sub>3</sub>); 12.9 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 13.7 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 14.7 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)), 15.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 33Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 15.6 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 105.3 (s(br), C(4) (Tp\*)); 106.3 (s(br), C(4) (Tp\*)); 145.0 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 146.0 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 146.9 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 148.1 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)).

IR (KBr): v(CH) 3135 vw, v(CH) 3126 vw, v(CH) 3107 w, v(CH) 2970 s, v(CH) 2952 s, v(CH) 2912 vs, v(CH) 2801 w, v(BH) 2448 vs, v(C=C) 1546 vs (pz), 1537 vs, 1489 m, 1443 vs, 1419 vs, 1386 vs, 1371 vs, 1351 vs, v(P-C) 1306 m, 1288 vs, 1208 vs, 1193 vs, 1153 vs, 1074 vs, 1066 vs, 977 s, 960 vs, 939 vs, 836 vs, 816 s, 777 vs, 767 vs, 685 s (cm<sup>-1</sup>).

MS (FAB + NBA):  $m/z = 495 (M^+ + H, 18\%), 399 (M^+ - 3,5-(CH_3)_2pzH, 55\%), 307 (M^+ - (3,5-(CH_3)_2pzH, P(CH_3)_4^+, 30\%), 91 (P(CH_3)_4^+, 57\%).$ 

#### 2.7 Synthese von [PdTp\*{C(O)Me}(PMe<sub>3</sub>)] (3a)

0.18 g (0.36 mmol) **3** wurden in einem Autoklaven in 5 ml  $CH_2Cl_2$  unter inerten Bedingungen gelöst. Es wurden 10 bar CO aufgepreßt. Die Lösung wurde bei 40 °C 24 Stunden gerührt. Den Autoklaven ließ man abkühlen und danach entspannen. Nachdem die Lösung filtriert wurde, wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wurde in 10 ml Diethylether aufgenommen und zur Kristallisation bei –30°C gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.070 g = 37 %.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>6</sub>OPPd (522.73)

berechnet:	C 45.95	H 6.56	N 16.08 (%)
gefunden:	C 45.97	H 6.69	N 16.06 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10Hz, 9H, P(C**H**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.9 – 2.6 (s (br), 18H, C**H**<sub>3</sub> (Tp<sup>\*</sup>)); 2.1 (s, 3H, Pd-C(O)C**H**<sub>3</sub>); 5.8 (s, 3H, H(4) (Tp<sup>\*</sup>)).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = -11.0.

IR (KBr): v(CH) 2972 w, v(CH) 2956 w, v(CH) 2922 m, v(CH) 2906 m, v(CH) 2860 w, v(BH) 2470 m, v(CO) 1669 sh, v(CO) 1653 s, v(C=C) 1541 s (pz), 1490 w, 1449 m, 1419 s, 1378 s, 1355 m, v(P-C) 1303 m, 1284 m, 1211 m, 1197 s, 1161 m, 1079 s, 1063 m, 962 s, 946 m, 834 m, 817 m, 790 m, 770 m, 655 m (cm<sup>-1</sup>).

MS (EI, 70eV, 140°C): m/z = 522 (M<sup>+</sup>, 17%), 479 (M<sup>+</sup> – C(O)CH<sub>3</sub>, 27%), 383 (M<sup>+</sup> – (C(O)CH<sub>3</sub>, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH, 100%), 307 (M<sup>+</sup> – (C(O)CH<sub>3</sub>, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50%), 201 (M<sup>+</sup> – Pd-C(O)CH<sub>3</sub>, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40%).

## 2.8 Synthese von [PdTp\*(Me){P(OPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] (4)

In einem Schlenkkolben wurden 0.30 g (1.1 mmol) [Pd(Cl(Me)(cod)] und 0.57 g (1.1 mmol) TlTp\* in ca. 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und anschließend wurden 0.35 g (1.1 mmol)  $P(OPh)_3$  zugegeben. Die Lösung wurde ca. 2 Tage gerührt. Das ausgefallene TlCl wurde filtriert, das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der Rückstand wurde mit ca. 10 ml Diethylether gewaschen. Das weiße Pulver wurde aus Aceton in der Wärme umkristallisiert. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.55 g = 67 %

C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>6</sub>PO<sub>3</sub>Pd (728.94)

berechnet:	C 56.02	Н 5.53	N 11.53 (%)
gefunden:	C 56.16	Н 5.53	N 11.69 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 0.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3Hz, 3H, Pd-CH<sub>3</sub>); 1.9 (s(br), 3H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 2.3 (s, 15H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 5.4 (s, 1H, H(4) (Tp\*)); 5.9 (s, 2H, H(4) (Tp\*)); 7.1 – 7.3 (m, 15H, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 109.3.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = -3.8 (s, Pd-CH<sub>3</sub>); 13,3 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 14.6 (s(br), CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 106.0 (s(br), C(4) (Tp\*)); 106.3 (s(br), C(4) (Tp\*)); 121.2 (d, J<sub>PC</sub> = 6Hz, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 125.0 (s, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 129.8 (s, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 144.6 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 148.3 (s(br), C(3 oder 5) (Tp\*)); 151.3 (d, J<sub>PC</sub> = 8Hz, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

IR (KBr): v(CH) 3112 w, v(CH) 3061 w, v(CH) 3042 w, v(CH) 2968 m, v(CH) 2922 m, v(CH) 2922 m, v(BH) 2519 m, v(C=C) 1590 vs, v(C=C) 1543 vs (pz), v(P-C) 1483 vs, v(P-C) 1440 s, 1417 vs, 1379 vs, 1347 s, 1216 vs, 1183 vs, 1157 vs, 1073 vs, 1024 vs, 924 vs, 897 vs, 808 s, 794 s, 777 vs, 766 vs, 752 vs, 735 s, 689 s (cm<sup>-1</sup>).

MS (EI, 70eV, 140°C): m/z = 728 (M<sup>+</sup>, 8%), 632 (M<sup>+</sup> – 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, 6%), 617 (M<sup>+</sup> – (3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pz, CH<sub>3</sub>), 11%), 403 (PdTp\*<sup>+</sup>, 2%), 310 (P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 45%), 217 (P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%).

## 2.9 Synthese von [PdTp\*{C(O)Me}({P(OPh<sub>3</sub>)}] (4a)

0.30 g (0.41 mmol) **4** wurden in einem Autoklaven in 5 ml  $CH_2Cl_2$  unter inerten Bedingungen gelöst. Es wurden 10 bar CO aufgepreßt. Die Lösung wurde bei 40 °C 2 Stunden gerührt. Den Autoklaven ließ man abkühlen und danach entspannen. Die Lösung wurde filtriert und anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig abkondensiert. Der Rückstand wurde direkt aus Diethylether durch Lagern in der Kälte kristallisiert. Ausbeute: 0.15 g = 48 %.

C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>6</sub>PO<sub>3</sub>Pd (756.95)

berechnet:	C 55.54	Н 5.33	N 11.10 (%)
gefunden:	C 55.54	H 5.42	N 11.15 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.5 – 2.6 (br) + 2.3 (s, 18H, CH<sub>3</sub> (Tp\*)); 2.1 (s, 3H, Pd-C(O)CH<sub>3</sub>); 5.7 (s(br), 3H, H(4) (Tp\*)); 7.1 – 7.4 (m, 15H, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 102.9.

IR (KBr): v(CH) 3119 w, v(CH) 3094 w, v(CH) 3053 m, v(CH) 3038 m, v(CH) 3006 m, v(CH) 2960 m, v(CH) 2924 s, v(CH) 2861 w, v(BH) 2483 m, v(CO) 1696 vs, v(C=C) 1589 vs, v(C=C) 1543 vs (pz), v(P-C) 1488 vs, v(P-C) 1454 vs, 1417 vs, 1380 vs, 1345 vs, 1221 vs, 1189 vs, 1160 vs, 1080 vs, 1069 vs, 1024 vs, 928 vs, 809 s, 798 s, 779 vs, 768 vs, 751 vs, 726 vs, 691 vs (cm<sup>-1</sup>).

MS (FAB + NBA):  $m/z = 757 (M^+ + 1, 19\%), 661 (M^+ - 3,5-(CH_3)_2pzH, 31\%), 617 (M^+ - (3,5-(CH_3)_2pzH, C(O)CH_3), 31\%), 350 (Pd{B(3,5-(CH_3)_2pz)_2}{C(O)CH_3}^+, 53\%), 322 (Pd{B(3,5-(CH_3)_2pz)_2}(CH_3)^+, 47\%), 307 (Pd{B(3,5-(CH_3)_2pz)_2}^+, 100\%).$ 

#### 3. Nickel(II)-Komplexe

#### **Allgemeine Vorschrift:**

1.0 g (1.3 mmol) [Ni(Br)(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] und 0.39 (1.3 mmol) K[BBN(pz)<sub>2</sub>] wurden in ca. 25 ml thf (**5**) bzw. wasserhaltiges thf (**6**) über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und der Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Der Rückstand wurde mit ca. 10 ml Hexan gewaschen. Die Rohprodukte, gelbe Pulver konnten aus Diethylether (**5**) oder Aceton (**5** und **6**) in der Wärme umkristallisiert werden. Es bildeten sich in beiden Fällen gelbe Kristalle.

## 3.1 Synthese von [Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>}(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

Ausbeute: 0.51 g = 57 %

C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>BN<sub>4</sub>NiP (667.26) + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (58.08) = (725.34) berechnet: C 69.55 H 6.67 N 7.72 (%)

gefunden: C 69.60 H 6.70 N 7.95 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 1.3 – 2.3 (br, 13H, C<sub>8</sub>**H**<sub>14</sub> (BBN)); 2.3 (s, 3H, C**H**<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 4.4 (s, 1H, C<sub>8</sub>**H**<sub>14</sub> (BBN)); 5.7 (t, 1H, H(4), pz); 5.9 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1Hz, 1H, H(4), pz); 6.4 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2Hz 1H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>**H**<sub>4</sub>); 6.6 – 6.7 (m, 2H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>**H**<sub>4</sub>);
6.8 (dd,  ${}^{3}J_{HH} = 2Hz$ ,  ${}^{5}J_{PH} = 1Hz$ , 1H, H(3 oder 5), pz); 6.9 (d,  ${}^{3}J_{HH} = 2Hz$ , 1H, H(3 oder 5), pz); 7.2 – 7.7 (m, 18H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (15H), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1H), H(3 oder 5) (pz, 2H)).

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 29.5.

IR (KBr): v(CH) 3051 w, v(CH) 2983 w, v(CH) 2939 m, v(CH) 2924 m, v(CH) 2881 m, v(CH) 2838 m, 1570 w, v(C=C) 1499 w (pz), 1480 w, 1454 w, v(P-C) 1434 m, v(P-C) 1409 m, 1203 m, 1103 m, 1095 m, 1058 m, 1045 m, 742 s, 694 vs, 533 m, 510 m(cm<sup>-1</sup>).

MS (FAB + NBA) m/z = 665 (M<sup>+</sup> - H, 6%), 589 (M<sup>+</sup> - pzH, 1%), 574 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 72%), 556 (M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, 8%), 507 (M<sup>+</sup> - (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, pzH), 9%), 353 (P(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

#### 3.2 Synthese von [Ni{BBN(pz)(OH)}(o-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (6)

Ausbeute: 0.31 g = 38 %

 $C_{36}H_{40}BN_2NiOP(617.20) + C_3H_6O(58.08) = (675.28)$ 

berechnet:	C 69.37	H 6.87	N 4.15 (%)
gefunden:	C 69.31	H 6.85	N 4.27 (%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = -0.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1Hz, 1H, O**H**); 0.4 (s(br), 1H, C<sub>8</sub>**H**<sub>14</sub> (BBN)); 0.6 (s(br), 1H, C<sub>8</sub>**H**<sub>14</sub> (BBN)); 0.8 – 2.1 (br, 12H, C<sub>8</sub>**H**<sub>14</sub> (BBN)); 2.7 (s, 3H, C**H**<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.1 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1Hz, 1H, H(4), pz); 6.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2Hz, 1H, H(3 oder 5), pz);  $6.5 - 6.8 \text{ (m, 3, CH}_3C_6H_4\text{)}; 7.3 \text{ (dt, } {}^3J_{HH} = 8Hz, \, {}^4J_{HH} = 1Hz, 1H, CH}_3C_6H_4\text{)}; 7.3 - 7.6 \text{ (m, 15H, P(C_6H_5))}; 7.7 - 7.8 \text{ (m, 1H, H(3 oder 5), pz)}.$ 

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm = 30.6.

IR (KBr): v(OH) 3630 m, v(CH) 3043 m, v(CH) 2978 m, v(CH) 2936 m, v(CH) 2914 s, v(CH) 2863 vs, v(C=C) 1586 w, 1571 w, v(C=C) 1497 w (pz), 1480 m, 1457 m, v(P-C) 1434 s, v(P-C) 1404 m, 1198 s, 1096 s, 1060 s, 1027 m, 997 m, 940 m, 897 m, 765 m, 737 s, 706 m, 694 s, 533 s, 515 m, 507 s, 498 m (cm<sup>-1</sup>).

MS (EI, 70eV, 220°C) m/z = 616 (M<sup>+</sup>, 3%), 550 (M<sup>+</sup> – pz, <1%), 524 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3%), 354 (P(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 20%), 262 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

4. Spektroskopische Kontrolle der Insertionsreaktionen und der Copolymerisation

#### 4.1 Insertion von CO in [PdTp\*(R)(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me (1), *p*-tol (2))

1. Unter 1 bar CO – NMR-Parallelexperiment:

Allgemeine Vorschrift: 0.13 g (0.19 mmol) **1** und 0.14 g (0.19 mmol) **2** wurden in 5 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung wurde unter einer CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt.

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm): 35.6 (1), 25.8 (1a)

27.2 (**2**), 23.4 (**2a**)

2. Unter 10 bar CO – NMR-Parallelexperiment:

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 0.93 g (0.14 mmol) 1 und 0.10 g (0.14 mmol) 2 in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wurde in einem Autoklaven mit 10 bar CO umgesetzt. Die Lösung wurde bei 40°C gerührt. Zur Probenentnahme wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Nachdem eine Probe entnommen wurde, wurde erneut 10 bar CO aufgepreßt und die Lösung weiter bei 40 °C gerührt.

<sup>31</sup>P{ <sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ/ppm): 33.9 (**1**), 24.5 (**1a**)

	1bar CO, $20^{\circ}$ C, CDCl <sub>3</sub>		10bar CO, 40°C, CH <sub>2</sub> C		
Reaktionszeit	1h	5h	24h	0,5h	1h
Umsatz von 1	20%	50%	95%	95%	100%
Umsatz von 2	10%	30%	90%	85%	100%

Die Produktbildung:

- 4.2 Insertion von Norbornadien in [PdTp\*{C(O)R}(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me (1a), p-tol (2a))
- IR-Kontrolle

Allgemeine Vorschrift: 0.18 g (0.25 mmol) **1a** bzw. 0.20 g (0.25 mmol) **2a** wurden in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. 0.12 g (1.3 mmol) nbd wurden zu der Lösung zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt.

- **1a**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$ (BH) 2475 w,  $\nu$ (CO) 1684,  $\nu$ (CO) 1660 sh,  $\nu$ (CO) 1619,  $\nu$ (C=C) 1543 (pz, nbd),  $\nu$ (C=C–H) 1311 (nbd) cm<sup>-1</sup>.
- **2a**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v(BH) 2477 w, v(CO) 1667, v(CO) 1638, v(CO) 1610, v(C = C) 1598 (*p*-tol), v(C = C) 1586 (*p*-tol), v(C=C) 1543 (pz, nbd), v(C=C-H) 1311 (nbd) cm<sup>-1</sup>.

4.3 Umsetzung von [PdTp\*(R)(PPh<sub>3</sub>)] (R = Me (1), *p*-tol (2)) mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Norbornadien

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.17 g (0.25 mmol) **1** bzw. 0.19 g (0.25 mmol) **2** in 4 ml  $CH_2Cl_2$  wurden 0.12 g (1.3 mmol) nbd zugegeben. Die Lösung wurde unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt.

- IR-Kontrolle
- 1: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(BH) 2475 w, ν(CO) 1713, (CO) 1664 sh, ν(CO) 1606, ν(C=C) 1572, ν(C=C) 1543 (pz, nbd), ν(C=C-H) 1311 (nbd) cm<sup>-1</sup>.
- 2: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(BH) 2472 w, ν(CO) 1713, ν(CO) 1682 sh, ν(CO) 1606, ν(C=C) 1572, ν(C=C) 1543 (pz, nbd), ν(C=C-H) 1311 (nbd) cm<sup>-1</sup>.

# 4.4 Umsetzung von [PdTp\*(*p*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid/Norbornadien und einem Überschuß an Triphenylphosphin

Zu einer Lösung von 0.19 g (0.25 mmol) **2** und 0.33 g (1.3 mmol) PPh<sub>3</sub> in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 0.12 g (1.3 mmol) nbd zugegeben. Die Lösung wurde unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48h Reaktionsdauer wurden zu der Lösung 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ein sechsfacher Überschuß an CH<sub>3</sub>I, 0.21 g (1.5 mmol) zugegeben.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v(BH) 2473 w. v(CO) 1714. v(CO) 1707. v(CO) 1677. v(CO) 1668. v(CO) 1639. v(CO) 1606. v(C=C) 1598 (*p*-tol). v(C=C) 1592 (*p*-tol). v(C=C) 1585 (PPh<sub>3</sub>). v(C=C) 1572. v(C=C) 1543 (pz. nbd). v(C=C-H) (nbd) 1311 cm<sup>-1</sup>.

# 4.5 Umsetzung von [PdTp\*(p-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (2) mit einem Gemisch von Kohlenmonoxid/Norbornadien in Gegenwart von Methyliodid

Zu einer Lösung von 0.11 g (0.14 mmol) **2** in 2.8 ml  $CH_2Cl_2$  wurden 0.020 g  $CH_3I$  (0.14 mmol) und 0.66 g (0.71 mmol) nbd zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter CO-Atmosphäre gerührt.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v(BH) 2474 w, v(CO) 1707, v(CO) 1663, v(CO) 1607, v(C=C) 1573, v(C=C) 1543 (pz, nbd), v(C=C-H) 1311 (nbd) cm<sup>-1</sup>.

# 5. Versuche zur Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid mit [Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>(*o*-tol)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

#### 5.1 Allgemeine Vorschrift

Die Katalysatormengen, die für die hier aufgeführten Versuche verwendet wurden, betrugen 0.086 g (0.12 mmol) **5** bzw. 0.074g (0.12 mmol) **6**. Als Lösungsmittel wurden 10 ml Toluol verwendet.

Die Katalyseversuche wurden unter inerten Bedingungen mit 100 ml Autklaven durchgeführt. Ein Glaseinsatz mit der eingewogenen Menge des Katalysators wurde in den Autoklav gegeben und sekuriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit einer Kanüle im Argongegenstrom zugegeben. Unter Rühren wurden zunächst Kohlenmonoxid und dann Ethen aufgepreßt. Danach wurde der Autoklav auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Es wurde ca. 16 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wurde der Autoklav abgekühlt und dann entspannt. Der entstandene Niederschlag wurde über ein Glasfiltertiegel abgetrennt, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

## 5.2 Ergebnisse

### 5.2.1 Katalyseversuche mit 5

#### Ansatz 1

Kohlenmonoxid: 3.5 bar

Ethen: 40 bar

Temperatur: 60°C

Ausbeute: 0.38 g Polyketon

Effizienz: 50 g PK/ g Ni

## Ansatz 2

Kohlenmonoxid:	10 bar
Ethen:	40 bar
Temperatur:	60°C
Ausbeute:	0.70 g Polyketon
Effizienz:	90 g/ g Ni

#### Ansatz 3

Kohlenmonoxid:	10 bar
Ethen:	40 bar
Temperatur:	80°C
Ausbeute:	_
Effizienz:	_

#### Ansatz 4

Kohlenmonoxid:	20	bar
----------------	----	-----

Ethen:	40 bar
--------	--------

Temperatur: 60°C

Ausbeute: 0.47 g Polyketon

Effizienz: 60 g PK/ g Ni

## 5.2.2 Katalyseversuche mit 6

#### Ansatz

- Ethen: 40 bar
- Temperatur: 60°C

Ausbeute: –

Effizienz: –

## 5.3 Charakterisierung

Die Polyketone wurden mit der IR-Spektroskopie charakterisiert. Alle IR-Spektren besitzen den gleichen Spektrenhabitus.

IR (KBr): v(CH) 2911 s, v(CO) 1692 vs, 1408 vs, 1331 vs, 1258 m, 1054vs, 813 m, 590 m (cm<sup>-1</sup>).

## E. Anhang

## 1. Kristallstrukturanalyse von [PdTp\*(Me)(PPh<sub>3</sub>)] (1)

Die Kristallstrukturanalyse von [PdTp\*(Me)(PPh<sub>3</sub>)] (1) wurde freundlicherweise von *H. Wunderlich* im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die im folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Kristallographische	Daten und	Angaben zu	ur Strukturbestimmung	y von	1
---------------------	-----------	------------	-----------------------	-------	---

Summenformel	$C_{34}H_{40}BN_6PPd*^{1/2}C_3H_6O$
Molmasse (gmol <sup>-1</sup> )	709.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14); 8
a (Å)	10.541(1)
b (Å)	41.166(5)
c (Å)	16.532(2)
β ( <sup>0</sup> )	96.52(1)
$\rho_{r\ddot{O}}(gcm^{-3})$	1.323
Kristallform	Trapezoid
Kristallfarbe	farblos
Kristallgrösse	0.15*0.3*0.6
Diffraktometer	Siemens P3

Monochromator	Graphit
MoKα-Strahlung	λ=0.71073 Å
Messbereich	4<2Θ<50 <sup>0</sup>
Gemessene Reflexe	13568
Symmetrieunabhängige Reflexe	12474
Beobachtete Reflexe (I> $2\sigma_I$ )	7669
Freie Parameter	822
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0866; 0.1060
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0401; 0.0896
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.59<Δρ<0.44

Tabelle 8 Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}(Å^2)$  von **1**. Die Besetzungsfaktoren des zweifach fehlgeordneten Acetonmoleküls wurden zu 0.55(1) (Atome O1, C3, C4, C5) bzw. zu 0.45(1) (Atome O2, C6, C7, C8) verfeinert

	X	у	Z	Ueq
Pd1	0.78004(3)	0.121251(9)	0.18578(2)	0.03421(10)
Pd2	0.25573(3)	0.145474(8)	-0.39310(2)	0.03596(10)
P1	0.72950(11)	0.14025(3)	0.05918(7)	0.0337(3)
P2	0.30729(11)	0.09336(3)	-0.37146(7)	0.0339(3)
N11	0.9768(3)	0.11085(9)	0.1808(2)	0.0358(9)
N12	1.0175(3)	0.07990(9)	0.2007(2)	0.0323(8)
N13	0.8120(3)	0.10119(9)	0.3026(2)	0.0351(9)
N14	0.8728(3)	0.07163(8)	0.3107(2)	0.0329(8)
N15	0.8263(3)	0.04198(9)	0.1744(2)	0.0351(9)
N16	0.8692(4)	0.03217(9)	0.1023(2)	0.0433(10)

N21	0.2852(3)	0.15186(9)	-0.5177(2)	0.0372(9)
N22	0.3666(3)	0.17671(9)	-0.5333(2)	0.0371(9)
N23	0.2087(4)	0.19522(9)	-0.4010(2)	0.0452(10)
N24	0.2945(4)	0.21546(9)	-0.4310(2)	0.0443(10)
N25	0.5049(3)	0.18582(9)	-0.4006(2)	0.0367(9)
N26	0.5829(4)	0.16146(9)	-0.4240(2)	0.0431(10)
B1	0.9310(5)	0.05533(13)	0.2392(3)	0.0355(12)
B2	0.4110(5)	0.20177(13)	-0.4674(3)	0.0394(13)
C1	0.5896(4)	0.12761(15)	0.1980(3)	0.0606(16)
C2	0.2188(5)	0.14433(13)	-0.2742(3)	0.0565(14)
C111	1.0772(4)	0.12683(12)	0.1580(3)	0.0384(11)
C112	1.1801(4)	0.10595(13)	0.1605(3)	0.0483(13)
C113	1.1406(4)	0.07688(12)	0.1882(3)	0.0397(11)
C114	1.0691(5)	0.16191(13)	0.1351(3)	0.0608(15)
C115	1.2136(5)	0.04603(13)	0.2041(3)	0.0626(16)
C121	0.7818(4)	0.10959(12)	0.3763(3)	0.0403(11)
C122	0.8200(4)	0.08463(12)	0.4315(3)	0.0444(12)
C123	0.8779(4)	0.06171(11)	0.3887(3)	0.0365(11)
C124	0.7191(6)	0.14041(14)	0.3927(3)	0.0709(18)
C125	0.9389(5)	0.03029(12)	0.4181(3)	0.0535(14)
C131	0.7060(5)	0.03121(11)	0.1787(3)	0.0425(12)
C132	0.6683(5)	0.01469(12)	0.1075(3)	0.0525(14)
C133	0.7727(5)	0.01610(12)	0.0627(3)	0.0494(13)
C134	0.6304(5)	0.03620(14)	0.2492(3)	0.0635(16)
C135	0.7843(6)	0.00203(15)	-0.0200(3)	0.0754(18)

C141	0.8449(4)	0.12992(10)	-0.0113(2)	0.0324(10)
C142	0.8939(4)	0.09847(11)	-0.0083(3)	0.0378(11)
C143	0.9759(5)	0.08846(12)	-0.0635(3)	0.0482(13)
C144	1.0116(5)	0.11022(13)	-0.1208(3)	0.0544(14)
C145	0.9686(5)	0.14104(14)	-0.1218(3)	0.0568(14)
C146	0.8865(5)	0.15141(12)	-0.0678(3)	0.0485(13)
C151	0.5805(4)	0.12277(12)	0.0100(3)	0.0377(11)
C152	0.5735(5)	0.08991(14)	0.0020(4)	0.0627(15)
C153	0.4611(6)	0.07483(16)	-0.0289(4)	0.0760(19)
C154	0.3550(6)	0.09287(18)	-0.0510(4)	0.0744(18)
C155	0.3596(5)	0.12553(17)	-0.0416(4)	0.0735(18)
C156	0.4710(5)	0.14111(14)	-0.0119(3)	0.0599(15)
C161	0.7106(4)	0.18399(11)	0.0524(3)	0.0398(11)
C162	0.7431(4)	0.20211(12)	0.1229(3)	0.0516(13)
C163	0.7404(5)	0.23536(13)	0.1206(4)	0.0659(16)
C164	0.7067(5)	0.25146(14)	0.0481(5)	0.0715(18)
C165	0.6733(5)	0.23376(14)	-0.0212(4)	0.0684(17)
C166	0.6754(5)	0.20021(13)	-0.0192(3)	0.0528(14)
C211	0.2470(4)	0.13785(11)	-0.5885(3)	0.0403(11)
C212	0.3050(5)	0.15274(12)	-0.6498(3)	0.0502(13)
C213	0.3783(4)	0.17712(11)	-0.6138(3)	0.0419(12)
C214	0.1500(5)	0.11087(13)	-0.5961(3)	0.0599(15)
C215	0.4600(5)	0.20119(13)	-0.6524(3)	0.0633(16)
C221	0.1110(5)	0.21312(14)	-0.3829(4)	0.0626(16)
C222	0.1339(6)	0.24552(14)	-0.4005(4)	0.080(2)

C223	0.2490(5)	0.24620(13)	-0.4320(4)	0.0625(16)
C224	-0.0032(5)	0.19845(16)	-0.3520(5)	0.095(2)
C225	0.3207(6)	0.27482(13)	-0.4597(5)	0.091(2)
C231	0.5503(5)	0.19658(12)	-0.3247(3)	0.0466(13)
C232	0.6565(5)	0.17874(12)	-0.2992(3)	0.0501(13)
C233	0.6737(5)	0.15760(12)	-0.3613(3)	0.0463(12)
C234	0.4877(6)	0.22308(15)	-0.2806(3)	0.0741(18)
C235	0.7709(5)	0.13088(14)	-0.3651(3)	0.0640(16)
C241	0.3444(4)	0.06943(11)	-0.4581(3)	0.0367(11)
C242	0.4386(4)	0.08135(12)	-0.5034(3)	0.0461(12)
C243	0.4757(5)	0.06355(15)	-0.5671(3)	0.0609(15)
C244	0.4210(5)	0.03363(15)	-0.5861(3)	0.0645(16)
C245	0.3289(5)	0.02164(13)	-0.5420(3)	0.0617(15)
C246	0.2900(4)	0.03961(11)	-0.4784(3)	0.0448(12)
C251	0.4506(4)	0.08470(12)	-0.3014(3)	0.0383(11)
C252	0.5112(5)	0.10886(13)	-0.2540(3)	0.0500(13)
C253	0.6208(5)	0.10141(16)	-0.2016(3)	0.0656(17)
C254	0.6684(5)	0.07054(18)	-0.1977(4)	0.0702(18)
C255	0.6100(5)	0.04641(16)	-0.2449(4)	0.0693(17)
C256	0.5028(5)	0.05392(14)	-0.2971(3)	0.0563(14)
C261	0.1797(4)	0.07070(10)	-0.3304(3)	0.0335(10)
C262	0.1983(4)	0.05176(11)	-0.2612(3)	0.0402(11)
C263	0.0968(5)	0.03596(12)	-0.2332(3)	0.0493(13)
C264	-0.0239(5)	0.03876(12)	-0.2731(3)	0.0509(13)
C265	-0.0430(5)	0.05795(13)	-0.3407(3)	0.0552(14)

C266	0.0559(4)	0.07389(12)	-0.3705(3)	0.0455(12)
C3	0.0044(17)	0.2635(5)	-0.158(2)	0.213(12)
C4	-0.015(2)	0.2995(4)	-0.1390(18)	0.204(11)
C5	0.1406(17)	0.2517(5)	-0.1616(13)	0.188(10)
01	-0.0826(17)	0.2432(5)	-0.1672(13)	0.258(11)
C6	-0.0420(18)	0.2732(4)	-0.1448(14)	0.137(9)
C7	0.012(3)	0.2385(5)	-0.1293(16)	0.176(12)
C8	0.009(3)	0.3002(6)	-0.0860(18)	0.209(15)
O2	-0.1517(15)	0.2764(4)	-0.1780(10)	0.176(9)

Tabelle 9: Bindungsabstände von 1.

Atome	<b>Bindungslängen</b> (Å)	Atome	<b>Bindungslängen</b> (Å)
Pd1-C1	2.057(5)	Pd1-N13	2.093(3)
Pd1-N11	2.129(3)	Pd1-P1	2.2411(12)
Pd1-B1	3.218(5)	Pd1-N15	3.308(4)
Pd1-N16	4.066(4)	Pd2-C2	2.048(5)
Pd2-N23	2.108(4)	Pd2-N21	2.134(4)
Pd2-P2	2.2319(4)	Pd2-N25	3.122(3)
Pd2-B2	3.165(5)	Pd2-N26	3.604(4)
P1-C161	1.814(5)	P1-C141	1.828(4)
P1-C151	1.832(4)	P2-C241	1.818(4)
P2-C261	1.830(4)	P2-C251	1.831(5)
N11-C111	1.336(5)	N11-N12	1.372(5)
N12-C113	1.343(5)	N12-B1	1.547(6)

N13-C121	1.339(5)	N13-N14	1.374(5)
N14-C123	1.348(5)	N14-B1	1.545(6)
N15-C131	1.353(6)	N15-N16	1.382(5)
N15-B1	1.549(6)	N16-C133	1.324(6)
N21-C211	1.325(5)	N21-N22	1.379(5)
N22-C213	1.351(5)	N22-B2	1.534(6)
N23-C221	1.328(6)	N23-N24	1.364(5)
N24-C223	1.352(6)	N24-B2	1.535(6)
N25-C231	1.364(5)	N25-N26	1.380(5)
N25-B2	1.544(6)	N26-C233	1.338(6)
C111-C112	1.381(7)	C111-C114	1.493(6)
C112-C113	1.363(7)	C113-C115	1.493(6)
C121-C122	1.403(6)	C121-C124	1.469(7)
C122-C123	1.365(6)	C123-C125	1.501(6)
C131-C132	1.378(6)	C131-C134	1.499(6)
C132-C133	1.396(7)	C133-C135	1.502(7)
C141-C146	1.392(6)	C141-C142	1.393(6)
C142-C143	1.388(6)	C143-C144	1.387(7)
C144-C145	1.347(7)	C145-C146	1.380(6)
C151-C152	1.360(7)	C151-C156	1.392(6)
C152-C153	1.383(7)	C153-C154	1.357(8)
C154-C155	1.354(8)	C155-C156	1.378(7)
C161-C166	1.374(6)	C161-C162	1.393(6)
C162-C163	1.370(7)	C163-C164	1.380(8)
C164-C165	1.370(8)	C165-C166	1.382(7)

C211-C212	1.384(6)	C211-C214	1.505(6)
C212-C213	1.362(6)	C213-C215	1.501(6)
C221-C222	1.393(8)	C221-C224	1.488(7)
C222-C223	1.373(7)	C223-C225	1.500(7)
C231-C232	1.365(7)	C231-C234	1.505(7)
C232-C233	1.373(6)	C233-C235	1.510(7)
C241-C246	1.380(6)	C241-C242	1.398(6)
C242-C243	1.377(7)	C243C-244	1.381(7)
C244-C245	1.371(7)	C245-C246	1.386(7)
C251-C252	1.378(6)	C251-C256	1.380(7)
C252-C253	1.396(7)	C253-C254	1.365(8)
C254-C255	1.366(8)	C255-C256	1.377(7)
C261-C261	1.380(6)	C261-C266	1.402(6)
C262-C263	1.376(6)	C263-C264	1.371(7)
C264-C265	1.364(7)	C265-C266	1.370(6)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel von 1.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C1-Pd1-N13	90.95(17)	C1-Pd1-N11	174.57(18)
N13-Pd1-N11	84.31(13)	C1-Pd1-P1	85.17(14)
N13-Pd1-P1	174.91(10)	N11-Pd1-P1	99.40(10)
C1-Pd1-B1	122.55(18)	N13-Pd1-B1	52.49(13)
N11-Pd1-B1	52.23(13)	P1-Pd1-B1	127.46(9)
C1-Pd1-N15	106.44(18)	N13-Pd1-N15	69.75(11)

N11-Pd1-N15	69.44(12)	P1-Pd1-N15	108.18(7)
B1-Pd1-N15	27.41(11)	C1-Pd1-N16	114.45(18)
N13-Pd1-N16	86.46(11)	N11-Pd1-N16	62.71(11)
P1-Pd1-N16	92.14(6)	B1-Pd1-N16	37.48(10)
N15-Pd1-N16	18.14(7)	C2-Pd2-N23	90.72(18)
C2-Pd2-N21	173.71(18)	N23-Pd2-N21	83.09(14)
C2-Pd2-P2	83.89(15)	N23-Pd2-P2	174.36(11)
N21-Pd2-P2	102.34(10)	C2-Pd2-N25	107.63(17)
N23-Pd2-N25	70.95(12)	N21-Pd2-N25	71.41(11)
P2-Pd2-N25	109.09(7)	C2-Pd2-B2	123.54(18)
N23-Pd2-B2	52.61(14)	N21-Pd2-B2	52.91(14)
P2-Pd2-B2	129.71(10)	N25-Pd2-B2	28.42(12)
C2-Pd2-N26	115.45(17)	N23-Pd2-N26	92.05(12)
N21-Pd2-N26	66.08(11)	P2-Pd2-N26	88.78(7)
N25-Pd2-N26	22.22(9)	B2-Pd2-N26	42.76(12)
C161-P1-C141	105.5(2)	C161-P1-C151	106.3(2)
C141-P1-C151	103.0(2)	C161-P1-Pd1	114.62(16)
C141-P1-Pd1	114.19(14)	C151-P1-Pd1	112.24(15)
C241-P2-C261	104.4(2)	C241-P2-C251	99.0(2)
C261-P2-C251	104.7(2)	C241-P2-Pd2	117.71(15)
C261-P2-Pd2	111.94(14)	C251-P2-Pd2	117.19(16)
N12-N11-Pd1	117.2(3)	N11-N12-B1	121.5(3)
N14-N13-Pd1	117.6(2)	N13-N14-B1	122.1(3)
N16-N15-B1	115.0(3)	B1-N15-Pd1	73.1(2)
N16-N15-Pd1	113.7(2)	N22-N21-Pd2	115.7(3)

N15-N16-Pd1	48.16(19)	N24-N23-Pd2	117.1(3)
N21-N22-B2	120.9(4)	N26-N25-B2	117.6(3)
N23-N24-B2	120.7(4)	N26-N25-Pd2	98.9(2)
B2-N25-Pd2	77.3(2)	N25-N26-Pd2	58.8(2)
N14-B1-N12	109.6(4)	N14-B1-N15	111.7(4)
N12-B1-N15	110.7(4)	N14-B1-Pd1	67.5(2)
N12-B1-Pd1	68.4(2)	N15-B1-Pd1	79.5(2)
N22-B2-N24	109.4(4)	N22-B2-N25	109.9(4)
N24-B2-N25	110.7(4)	N22-B2-Pd2	69.7(2)
N24-B2-Pd2	69.2(2)	N25-B2-Pd2	74.3(2)

### 2. Kristallstrukturanalyse von [PdTp\*(Me){P(OPh<sub>3</sub>)}] (4)

Die Röntgenstrukturanalysen von  $[PdTp^*(Me){P(OPh_3)}]$  (4),  $[Ni{BBN(pz)_2}(o-tol)(PPh_3)]$  (5),  $[Ni{BBN(pz)(OH)}(otol)(PPh_3)]$  (6) wurden freundlicherweise von *G. Rheinwald* am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, durchgeführt. Die im folgenden aufgeführten Daten wurden von ihm zur Verfügung gestellt.

Kristallographische	Daten und Angaben zur	Strukturbestimmung von 4
<b>U</b> 1	0	0

Summenformel	$C_{34}H_{40}BN_6O_3PPd$
Molmasse (gmol <sup>-1</sup> )	728.9
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe; Z	P-1; 2
a (Å)	10.480(4)
b (Å)	12.142(4)
c (Å)	13.808(5)
α ( <sup>0</sup> )	86.886(6)
β ( <sup>0</sup> )	86.905(7)
γ( <sup>0</sup> )	78.823(7)
Dichte (berechnet) (gcm <sup>-3</sup> )	1.408
Kristallform	dreieckig
Kristallfarbe	farblos

Kristallgrösse (mm <sup>3</sup> )	0.54*0.38*0.20
Zellvolumen (Å)	1719.4(10)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
MoKα-Strahlung	λ=0.71073 Å
Messtemperatur (K)	173(2)
Messbereich 2 $\Theta$ ( <sup>0</sup> )	$1.48 \le \Theta \le 30.99$
Indexbereiche	$-14 \le h \le 13, -17 \le k \le 17, -19 \le l \le 13$
Gemessene Reflexe	14434
Symmetrieunabhängige Reflexe	9609
Beobachtete Reflexe (I> $2\sigma_I$ )	7690
Anzahl der Parameter	575
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0415; 0.0699
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0295; 0.0668
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.567<Δρ<0.316
Goodness of fit	0.971

Tabelle 11: Atomkoordinaten (x  $10^4$ ) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (Å<sup>2</sup> x  $10^3$ ) von **4**.

	X	у	Z	Ueq
Pd(1)	2079(1)	1911(1)	8322(1)	23(1)
P(1)	2401(1)	859(1)	7080(1)	23(1)
O(1)	2556(1)	-482(1)	7227(1)	28(1)
O(2)	1258(1)	1118(1)	6335(1)	26(1)
O(3)	3682(1)	879(1)	6389(1)	28(1)
N(1)	3819(1)	2564(1)	8204(1)	25(1)

N(2)	3720(1)	3712(1)	8194(1)	26(1)
N(3)	1710(1)	2905(1)	9546(1)	24(1)
N(4)	1863(1)	4004(1)	9441(1)	25(1)
N(5)	675(2)	3936(1)	7539(1)	29(1)
N(6)	1434(1)	4706(1)	7687(1)	26(1)
B(1)	2421(2)	4510(2)	8493(2)	27(1)
C(1)	4932(2)	3954(2)	8063(1)	31(1)
C(2)	5805(2)	2960(2)	7989(2)	33(1)
C(3)	5083(2)	2109(2)	8091(1)	29(1)
C(4)	5198(3)	5121(2)	8047(2)	48(1)
C(5)	5555(2)	873(2)	8134(2)	38(1)
C(6)	1604(2)	4492(2)	10309(1)	27(1)
C(7)	1279(2)	3698(2)	10978(1)	31(1)
C(8)	1367(2)	2718(2)	10476(1)	29(1)
C(9)	1675(2)	5684(2)	10453(2)	36(1)
C(10)	1175(3)	1586(2)	10856(2)	44(1)
C(11)	1163(2)	5590(2)	7041(2)	36(1)
C(12)	224(2)	5387(2)	6464(2)	39(1)
C(13)	-59(2)	4350(2)	6795(1)	32(1)
C(14)	1818(3)	6583(2)	7027(3)	60(1)
C(15)	-1027(2)	3723(2)	6451(2)	45(1)
C(16)	3389(2)	-1090(2)	7918(1)	30(1)
C(17)	4657(2)	-1534(2)	7635(2)	40(1)
C(18)	5468(3)	-2146(2)	8317(2)	54(1)
C(19)	5007(3)	-2307(2)	9254(2)	63(1)

C(20)	3731(3)	-1879(2)	9515(2)	58(1)
C(21)	2901(2)	-1257(2)	8845(2)	41(1)
C(22)	1410(2)	787(2)	5367(1)	28(1)
C(23)	1570(2)	-325(2)	5155(2)	32(1)
C(24)	1643(2)	-594(2)	4182(2)	40(1)
C(25)	1543(2)	232(2)	3459(2)	45(1)
C(26)	1376(2)	1341(2)	3687(2)	49(1)
C(27)	1319(2)	1627(2)	4652(2)	39(1)
C(28)	4002(2)	1828(2)	5882(1)	27(1)
C(29)	5121(2)	1619(2)	5299(2)	38(1)
C(30)	5498(2)	2500(2)	4759(2)	50(1)
C(31)	4754(3)	3570(2)	4794(2)	49(1)
C(32)	3641(2)	3765(2)	5383(2)	39(1)
C(33)	3253(2)	2893(2)	5936(1)	32(1)
C(34)	330(2)	1378(2)	8511(2)	33(1)

Tabelle 12: Bindungsabstände von 4.

Atome	<b>Bindungslängen</b> (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Pd(1)-C(34)	2.058(2)	N(1)-N(2)	1.377(2)
Pd(1)-N(3)	2.1062(16)	N(2)-C(1)	1.359(2)
Pd(1)-N(1)	2.1200(16)	N(2)-B(1)	1.560(3)
Pd(1)-P(1)	2.1662(7)	N(3)-C(8)	1.334(2)
Pd(1)-N(5)	2.8036(16)	N(3)-N(4)	1.374(2)
P(1)-O(2)	1.5954(14)	N(4)-C(6)	1.356(2)

85

P(1)-O(1)	1.6066(14)	N(4)-B(1)	1.550(2)
P(1)-O(3)	1.6079(13)	N(5)-C(13)	1.333(2)
O(1)-C(16)	1.407(2)	N(5)-N(6)	1.370(2)
O(2)-C(22)	1.409(2)	N(6)-C(11)	1.354(2)
O(3)-C(28)	1.403(2)	N(6)-B(1)	1.538(3)
N(1)-C(3)	1.338(2)	B(1)-H(1)	1.058(18)
C(1)-C(2)	1.372(3)	C(17)-C(18)	1.388(3)
C(1)-C(4)	1.494(3)	С(17)-Н(17)	0.86(2)
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(18)-C(19)	1.374(4)
C(2)-H(2)	0.95(3)	C(18)-H(18)	0.94(2)
C(3)-C(5)	1.485(3)	C(19)-C(20)	1.373(4)
C(4)-H(4A)	0.92(3)	C(19)-H(19)	0.93(3)
C(4)-H(4B)	0.89(3)	C(20)-C(21)	1.394(3)
C(4)-H(4C)	0.95(3)	C(20)-H(20)	0.90(3)
C(5)-H(5A)	1.01(3)	C(21)-H(21)	0.96(2)
C(5)-H(5B)	0.93(3)	C(22)-C(23)	1.373(3)
C(5)-H(5C)	0.96(2)	C(22)-C(27)	1.374(3)
C(6)-C(7)	1.377(3)	C(23)-C(24)	1.394(3)
C(6)-C(9)	1.488(3)	C(23)-H(23)	0.90(2)
C(7)-C(8)	1.395(3)	C(24)-C(25)	1.370(3)
C(7)-H(7)	0.90(2)	C(24)-H(24)	0.86(3)
C(8)-C(10)	1.492(3)	C(25)-C(26)	1.375(4)
C(9)-H(9A)	0.98(2)	C(25)-H(25)	0.95(3)
C(9)-H(9B)	0.98(2)	C(26)-C(27)	1.390(3)
C(9)-H(9C)	0.98(3)	C(26)-H(26)	0.92(3)

C(10)-H(10A)	0.87(4)	C(27)-H(27)	0.96(3)
C(10)-H(10B)	0.93(3)	C(28)-C(29)	1.375(3)
C(10)-H(10C)	0.94(4)	C(28)-C(33)	1.380(3)
C(11)-C(12)	1.365(3)	C(29)-C(30)	1.379(3)
C(11)-C(14)	1.497(3)	C(29)-H(29)	0.95(2)
C(12)-C(13)	1.396(3)	C(30)-C(31)	1.381(3)
C(12)-H(12)	0.88(2)	C(30)-H(30)	0.96(2)
C(13)-C(15)	1.492(3)	C(31)-C(32)	1.375(3)
C(14)-H(14A)	0.85(3)	C(31)-H(31)	0.82(3)
C(14)-H(14B)	1.00(3)	C(32)-C(33)	1.384(3)
C(14)-H(14C)	0.91(3)	C(32)-H(32)	0.89(2)
C(15)-H(15A)	0.93(3)	C(33)-H(33)	0.911(19)
C(15)-H(15B)	1.01(3)	C(34)-H(34A)	0.95(3)
C(15)-H(15C)	0.83(4)	C(34)-H(34B)	0.87(3)
C(16)-C(21)	1.372(3)	C(34)-H(34C)	0.88(3)
C(16)-C(17)	1.378(3)		

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von 4.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(34)-Pd(1)-N(3)	93.01(8)	C(34)-Pd(1)-N(1)	175.40(7)
N(3)-Pd(1)-N(1)	82.56(6)	C(34)-Pd(1)-P(1)	85.00(7)
N(3)-Pd(1)-P(1)	177.94(4)	N(1)-Pd(1)-P(1)	99.44(4)
C(34)-Pd(1)-N(5)	87.10(8)	N(3)-Pd(1)-N(5)	78.05(6)
N(1)-Pd(1)-N(5)	90.75(6)	P(1)-Pd(1)-N(5)	102.33(4)

87

O(2)-P(1)-O(1)	100.27(7)	O(2)-P(1)-O(3)	102.90(7)
O(1)-P(1)-O(3)	97.72(7)	O(2)-P(1)-Pd(1)	114.05(5)
O(1)-P(1)-Pd(1)	120.50(5)	O(3)-P(1)-Pd(1)	118.23(5)
C(16)-O(1)-P(1)	120.96(11)	C(22)-O(2)-P(1)	123.42(11)
C(28)-O(3)-P(1)	125.85(11)	N(2)-N(1)-Pd(1)	118.25(11)
N(1)-N(2)-B(1)	121.68(14)	N(4)-N(3)-Pd(1)	118.32(10)
N(3)-N(4)-B(1)	122.93(14)	N(6)-N(5)-Pd(1)	104.00(10)
N(5)-N(6)-B(1)	121.25(14)	N(6)-B(1)-N(4)	111.82(15)
N(6)-B(1)-N(2)	112.77(16)	N(4)-B(1)-N(2)	107.78(15)
N(6)-B(1)-H(1)	108.7(10)	N(4)-B(1)-H(1)	111.2(10)
N(2)-B(1)-H(1)	104.3(9)		

## 3. Kristallstrukturanalyse von [Ni{BBN(pz)<sub>2</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (5)

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 5

Summenformel	$C_{39}H_{42}BN_4NiP*C_3H_6O$
Molmasse (gmol <sup>-1</sup> )	725.33
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	P <sub>n</sub> ; 2
a (Å)	12.1313(8)
b (Å)	13.0085(8)
c (Å)	12.6192(8)

α (0)	90
β ( <sup>0</sup> )	107.492(2)
γ ( <sup>0</sup> )	90
Dichte (berechnet) (gcm <sup>-3</sup> )	1.268
Kristallform	Plätzchen
Kristallfarbe	gelb
Kristallgrösse (mm <sup>3</sup> )	0.5*0.4*0.08
Zellvolumen (Å)	1899.3(2)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
MoKα-Strahlung	λ=0.71073 Å
Messtemperatur (K)	173(2)
Messbereich 2 $\Theta$ ( <sup>0</sup> )	$1.57 \le \Theta \le 29.24$
Indexbereiche	$-16 \le h \le 4, -17 \le k \le 17, -10 \le l \le 16$
Gemessene Reflexe	8147
Symmetrieunabhängige Reflexe	4348
Beobachtete Reflexe (I> $2\sigma_I$ )	3748
Anzahl der Parameter	454
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0551; 0.0963
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0423; 0.0931
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.740<Δρ<0.712
Goodness of fit	1.014

	X	У	Z	Ueq
Ni(1)	2560(1)	3210(1)	1062(1)	21(1)
P(1)	4080(1)	4127(1)	1810(1)	22(1)
N(1)	1258(3)	2343(2)	232(3)	22(1)
N(2)	586(3)	1809(2)	745(3)	24(1)
N(3)	1806(3)	3407(2)	2244(3)	24(1)
N(4)	1120(3)	2692(2)	2534(3)	26(1)
<b>B</b> (1)	1050(4)	1566(4)	2026(5)	26(1)
C(1)	-430(4)	1592(3)	-17(4)	30(1)
C(2)	-422(4)	1953(3)	-1037(4)	33(1)
C(3)	655(4)	2413(3)	-834(4)	27(1)
C(4)	549(4)	3141(3)	3166(4)	35(1)
C(5)	864(4)	4151(3)	3322(4)	39(1)
C(6)	1640(4)	4288(3)	2732(4)	29(1)
C(7)	2308(4)	1041(3)	2381(4)	26(1)
C(8)	2743(4)	931(3)	3652(4)	36(1)
C(9)	1935(4)	324(4)	4163(5)	45(1)
C(10)	661(4)	621(4)	3692(4)	40(1)
C(11)	218(4)	783(3)	2433(4)	34(1)
C(12)	165(5)	-256(3)	1790(5)	43(1)
C(13)	1338(5)	-732(3)	1869(5)	45(1)
C(14)	2251(5)	26(3)	1735(5)	40(1)
C(15)	3103(4)	3195(3)	-201(4)	29(1)
C(16)	3714(4)	2353(3)	-431(4)	36(1)

Tabelle 14: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von **5**.

C(17)	3970(6)	2340(4)	-1433(5)	56(2)
C(18)	3649(6)	3123(4)	-2196(5)	59(2)
C(19)	3063(5)	3953(4)	-1970(4)	45(1)
C(20)	2787(4)	3986(3)	-980(4)	33(1)
C(21)	4132(5)	1494(4)	390(5)	49(2)
C(22)	3953(4)	5465(3)	1329(4)	28(1)
C(23)	2872(4)	5914(3)	949(4)	33(1)
C(24)	2766(5)	6948(3)	626(4)	43(1)
C(25)	3742(6)	7516(3)	683(5)	51(2)
C(26)	4808(5)	7077(3)	1053(4)	45(1)
C(27)	4936(4)	6048(3)	1391(4)	35(1)
C(28)	5485(3)	3726(3)	1677(4)	27(1)
C(29)	5717(4)	3878(3)	668(4)	34(1)
C(30)	6775(4)	3574(4)	553(5)	45(1)
C(31)	7595(4)	3123(3)	1429(5)	46(1)
C(32)	7375(4)	2961(4)	2417(5)	46(1)
C(33)	6309(4)	3283(3)	2546(4)	34(1)
C(34)	4368(3)	4239(3)	3305(4)	28(1)
C(35)	4351(4)	3342(3)	3921(4)	30(1)
C(36)	4501(4)	3387(3)	5043(4)	39(1)
C(37)	4671(5)	4328(4)	5595(5)	45(1)
C(38)	4681(4)	5216(3)	4995(4)	39(1)
C(39)	4545(4)	5174(3)	3871(4)	32(1)
<b>O</b> (1)	7816(4)	610(3)	3796(5)	79(1)
C(40)	6884(5)	332(3)	3240(5)	45(1)

C(41)	5823(5)	609(4)	3539(6)	55(2)
C(42)	6717(8)	-337(6)	2252(7)	90(2)

Tabelle 15: Bindungsabstände 5.

Atome	Bindungslängen (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Ni(1)-C(15)	1.898(4)	Ni(1)-N(1)	1.967(3)
Ni(1)-N(3)	1.988(3)	Ni(1)-P(1)	2.1603(11)
P(1)-C(34)	1.818(5)	P(1)-C(22)	1.834(4)
P(1)-C(28)	1.839(4)	N(1)-C(3)	1.327(6)
N(1)-N(2)	1.373(4)	N(2)-C(1)	1.346(6)
N(2)-B(1)	1.575(7)	N(3)-C(6)	1.344(5)
N(3)-N(4)	1.368(4)	N(4)-C(4)	1.338(5)
N(4)-B(1)	1.590(6)	B(1)-C(7)	1.608(6)
B(1)-C(11)	1.623(6)	C(1)-C(2)	1.374(7)
C(2)-C(3)	1.390(6)	C(4)-C(5)	1.365(6)
C(5)-C(6)	1.376(6)	C(7)-C(8)	1.537(7)
C(7)-C(14)	1.542(6)	C(8)-C(9)	1.543(6)
C(9)-C(10)	1.529(7)	C(10)-C(11)	1.531(7)
C(11)-C(12)	1.567(6)	C(12)-C(13)	1.529(7)
C(13)-C(14)	1.530(6)	C(15)-C(20)	1.395(7)
C(15)-C(16)	1.400(6)	C(16)-C(17)	1.390(6)
C(16)-C(21)	1.505(8)	C(17)-C(18)	1.375(8)
C(18)-C(19)	1.369(7)	C(19)-C(20)	1.387(6)
C(22)-C(23)	1.382(6)	C(22)-C(27)	1.396(6)

C(23)-C(24)	1.400(6)	C(24)-C(25)	1.379(8)
C(25)-C(26)	1.361(8)	C(26)-C(27)	1.400(6)
C(28)-C(33)	1.369(7)	C(28)-C(29)	1.397(6)
C(29)-C(30)	1.391(6)	C(30)-C(31)	1.377(7)
C(31)-C(32)	1.366(7)	C(32)-C(33)	1.415(6)
C(34)-C(39)	1.394(6)	C(34)-C(35)	1.406(5)
C(35)-C(36)	1.374(7)	C(36)-C(37)	1.394(7)
C(37)-C(38)	1.382(7)	C(38)-C(39)	1.378(7)
O(1)-C(40)	1.193(7)	C(40)-C(42)	1.483(9)
C(40)-C(41)	1.491(7)		

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel von 5.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(15)-Ni(1)-N(1)	88.45(17)	C(15)-Ni(1)-N(3)	170.27(18)
N(1)-Ni(1)-N(3)	89.80(13)	C(15)-Ni(1)-P(1)	84.64(15)
N(1)-Ni(1)-P(1)	172.99(9)	N(3)-Ni(1)-P(1)	97.21(11)
N(2)-N(1)-Ni(1)	122.3(3)	N(1)-N(2)-B(1)	120.4(3)
N(4)-N(3)-Ni(1)	124.5(2)	N(3)-N(4)-B(1)	118.8(3)
N(2)-B(1)-N(4)	100.8(3)	N(2)-B(1)-C(7)	112.8(3)
N(4)-B(1)-C(7)	110.4(4)	N(2)-B(1)-C(11)	112.7(4)
N(4)-B(1)-C(11)	114.4(3)	C(7)-B(1)-C(11)	105.9(4)
N(2)-C(1)-C(2)	109.5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	104.2(4)
N(1)-C(3)-C(2)	111.0(4)	N(4)-C(4)-C(5)	109.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	104.7(4)	N(3)-C(6)-C(5)	111.0(4)

C(8)-C(7)-C(14)	114.8(4)	C(8)-C(7)-B(1)	109.2(3)
C(14)-C(7)-B(1)	109.2(4)	C(7)-C(8)-C(9)	114.9(4)
C(10)-C(9)-C(8)	113.7(4)	C(9)-C(10)-C(11)	115.9(4)
C(10)-C(11)-C(12)	111.4(4)	C(10)-C(11)-B(1)	110.9(4)
C(12)-C(11)-B(1)	108.1(3)	C(13)-C(12)-C(11)	115.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)	114.9(3)	C(13)-C(14)-C(7)	114.4(4)

## 4. Kristallstrukturanalyse von [Ni{BBN(pz)(OH)}(PPh<sub>3</sub>)] (6)

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  ${\bf 6}$ 

Summenformel	$C_{36}H_{40}BN_2NiOP*C_3H_6O$
Molmasse (gmol <sup>-1</sup> )	675.27
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe; Z	P-1; 2
a (Å)	12.1983(10)
b (Å)	12.3689(10)
c (Å)	13.7388(11)
α (0)	112.086(2)
β ( <sup>0</sup> )	112.360(2)
γ( <sup>0</sup> )	90.462(2)
Dichte (berechnet) (gcm <sup>-3</sup> )	1.283
Kristallform	triklin
Kristallfarbe	gelb
Kristallgrösse (mm <sup>3</sup> )	0.46*0.36*0.18
Zellvolumen (Å)	1748.5(2)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
MoKa-Strahlung	λ=0.71073 Å
Messtemperatur (K)	293(2)
Messbereich $2\Theta$ ( <sup>0</sup> )	$1.76 \le \Theta \le 30.88$

Indexbereiche	$-17 \le h \le 13, -17 \le k \le 17, -18 \le l \le 19$
Gemessene Reflexe	14631
Symmetrieunabhängige Reflexe	9753
Beobachtete Reflexe (I> $2\sigma_I$ )	6793
Anzahl der Parameter	599
R1; wR2 (alle Reflexe)	0.0635; 0.0840
R1; wR2 (beob. Reflexe)	0.0360; 0.0768
Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.309<Δρ<0.411
Goodness of fit	0.933

Tabelle 17: Atomkoordinaten (x  $10^4$ ) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup> x  $10^3$ ) von **6**.

	X	У	Z	Ueq
Ni(1)	9633(1)	2583(1)	2341(1)	22(1)
P(1)	7779(1)	1714(1)	1398(1)	22(1)
O(1)	10339(1)	1193(1)	2291(1)	29(1)
N(1)	11245(1)	3339(1)	3371(1)	27(1)
N(2)	12021(1)	2636(1)	3728(1)	27(1)
B(1)	11496(2)	1285(2)	3307(2)	24(1)
C(1)	13112(2)	3313(2)	4431(2)	38(1)
C(2)	13060(2)	4459(2)	4542(2)	43(1)
C(3)	11879(2)	4441(2)	3869(2)	37(1)
C(4)	11232(2)	983(2)	4246(2)	28(1)
C(5)	10507(2)	-296(2)	3641(2)	36(1)
C(6)	11041(2)	-1249(2)	2947(2)	39(1)

C(7)	11553(2)	-878(2)	2236(2)	32(1)
C(8)	12320(2)	374(2)	2891(1)	27(1)
C(9)	13488(2)	442(2)	3910(2)	32(1)
C(10)	13347(2)	449(2)	4974(2)	36(1)
C(11)	12417(2)	1165(2)	5286(2)	34(1)
C(12)	9138(1)	4047(1)	2448(1)	27(1)
C(13)	9186(2)	4520(2)	1680(2)	31(1)
C(14)	8937(2)	5661(2)	1845(2)	42(1)
C(15)	8635(2)	6319(2)	2733(2)	50(1)
C(16)	8582(2)	5860(2)	3492(2)	47(1)
C(17)	8834(2)	4734(2)	3351(2)	37(1)
C(18)	9504(2)	3809(2)	704(2)	39(1)
C(19)	7107(1)	1931(1)	2417(1)	26(1)
C(20)	7877(2)	2092(2)	3535(2)	34(1)
C(21)	7424(2)	2229(2)	4351(2)	41(1)
C(22)	6214(2)	2216(2)	4064(2)	42(1)
C(23)	5445(2)	2065(2)	2967(2)	41(1)
C(24)	5887(2)	1917(2)	2140(2)	33(1)
C(25)	6665(1)	2017(2)	232(1)	26(1)
C(26)	6400(2)	3151(2)	446(2)	35(1)
C(27)	5557(2)	3382(2)	-440(2)	46(1)
C(28)	4968(2)	2492(2)	-1534(2)	44(1)
C(29)	5208(2)	1363(2)	-1751(2)	39(1)
C(30)	6058(2)	1126(2)	-873(2)	32(1)
C(31)	7718(1)	114(1)	746(1)	24(1)

C(32)	8266(2)	-315(2)	-15(1)	27(1)
C(33)	8307(2)	-1511(2)	-495(2)	35(1)
C(34)	7827(2)	-2281(2)	-190(2)	43(1)
C(35)	7284(2)	-1871(2)	562(2)	44(1)
C(36)	7224(2)	-679(2)	1031(2)	35(1)
O(2)	5588(1)	-6933(1)	-3600(1)	58(1)
C(37)	6083(2)	-6015(2)	-2763(2)	42(1)
C(38)	5431(3)	-5019(3)	-2448(3)	65(1)
C(39)	7385(2)	-5839(3)	-1995(3)	67(1)

Tabelle 18: Bindungsabstände von 6.

Atome	<b>Bindungslängen</b> (Å)	Atome	Bindungslängen (Å)
Ni(1)-C(12)	1.8839(16)	Ni(1)-N(1)	1.8986(13)
Ni(1)-O(1)	1.9195(12)	Ni(1)-P(1)	2.1520(5)
P(1)-C(19)	1.8169(16)	P(1)-C(31)	1.8276(16)
P(1)-C(25)	1.8320(16)	O(1)-B(1)	1.528(2)
O(1)-H(1O1)	0.68(2)	N(1)-C(3)	1.342(2)
N(1)-N(2)	1.3688(18)	N(2)-C(1)	1.343(2)
N(2)-B(1)	1.584(2)	B(1)-C(8)	1.606(3)
B(1)-C(4)	1.607(3)	C(1)-C(2)	1.371(3)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(4)-C(11)	1.538(2)
C(4)-C(5)	1.551(2)	C(5)-C(6)	1.538(3)
C(6)-C(7)	1.532(3)	C(7)-C(8)	1.540(2)
C(8)-C(9)	1.546(2)	C(9)-C(10)	1.531(3)
C(10)-C(11)	1.535(3)	C(12)-C(17)	1.400(2)
-------------	-----------	-------------	----------
C(12)-C(13)	1.403(2)	C(13)-C(14)	1.399(2)
C(13)-C(18)	1.495(3)	C(14)-C(15)	1.373(3)
C(15)-C(16)	1.382(3)	C(16)-C(17)	1.387(3)
C(19)-C(24)	1.386(2)	C(19)-C(20)	1.397(2)
C(20)-C(21)	1.386(3)	C(21)-C(22)	1.373(3)
C(22)-C(23)	1.377(3)	C(23)-C(24)	1.389(3)
C(24)-H(24)	0.921(18)	C(25)-C(26)	1.388(2)
C(25)-C(30)	1.393(2)	C(26)-C(27)	1.390(3)
C(27)-C(28)	1.382(3)	C(28)-C(29)	1.372(3)
C(29)-C(30)	1.391(2)	C(31)-C(36)	1.393(2)
C(31)-C(32)	1.393(2)	C(32)-C(33)	1.385(2)
C(33)-C(34)	1.380(3)	C(34)-C(35)	1.376(3)
C(35)-C(36)	1.385(3)	O(2)-C(37)	1.207(2)
C(37)-C(38)	1.487(3)	C(37)-C(39)	1.494(3)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel von 6.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(12)-Ni(1)-N(1)	91.76(6)	C(12)-Ni(1)-O(1)	172.72(6)
N(1)-Ni(1)-O(1)	81.54(6)	C(12)-Ni(1)-P(1)	89.63(5)
N(1)-Ni(1)-P(1)	171.27(4)	O(1)-Ni(1)-P(1)	97.43(4)
B(1)-O(1)-Ni(1)	119.14(10)	B(1)-O(1)-H(1O1)	114.3(18)
Ni(1)-O(1)-H(1O1)	117.0(18)	N(2)-N(1)-Ni(1)	116.56(10)
N(1)-N(2)-B(1)	118.04(12)	O(1)-B(1)-N(2)	97.83(12)

99

O(1)-B(1)-C(8)	111.35(14)	N(2)-B(1)-C(8)	114.47(14)
O(1)-B(1)-C(4)	112.15(13)	N(2)-B(1)-C(4)	114.38(14)
C(8)-B(1)-C(4)	106.66(13)	C(11)-C(4)-C(5)	113.30(15)
C(11)-C(4)-B(1)	110.24(14)	C(5)-C(4)-B(1)	108.23(14)
C(11)-C(4)-H(4)	106.8(10)	C(5)-C(4)-H(4)	107.2(10)
B(1)-C(4)-H(4)	111.1(10)	C(6)-C(5)-C(4)	115.59(15)
C(7)-C(6)-C(5)	115.17(16)	C(6)-C(7)-C(8)	113.84(15)
C(7)-C(8)-C(9)	111.49(15)	C(7)-C(8)-B(1)	107.60(14)
C(9)-C(8)-B(1)	112.08(14)	C(10)-C(9)-C(8)	116.43(15)
C(9)-C(10)-C(11)	115.23(15)	C(10)-C(11)-C(4)	114.21(15)

## F. Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Ash, Intern. J. Polymeric Mater. 1995, 30, 1.
- [2] Sen, Adv. Polym. Sci. 1986, 73134, 125.
- [3] W. Reppe, A. Magin, US Pat., 2,577,208, Chem. Abstr. 1952, 46, 6143.
- [4] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, Chem. Rev. 1996, 96, 663.
- [5] A. Sen, T. W. Lai, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3520.
- [6] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, P. H. M. Budzelaar, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1996, 115, 263.
- [7] A. Sen, Acc. Chem. Res. **1993**, 26, 303.
- [8] P. Margl, T. Ziegler, J. Am., Chem. Soc. 1996, 118, 7337.
- [9] P. Margl, T. Ziegler, Organometallics 1996, 15, 5519.
- [10] J.-T. Chen, A. Sen, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 1506.
- [11] E. Drent, Pure Appl. Chem. 1990, 62, 661.
- [12] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 4746.
- [13] B. Domhöver, W. Kläui, A. Kremer-Aach, R. Bell, D. Mootz, Angew. Chem.
  1998, 110, 3218; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 3050.
- [14] M. Akita, K. Ohta, Y. Takahashi, S. Hikichi, Y. Moro-oka, Organometallics 1997, 16, 4121.
- [15] W. J. Oldham, Jr., D. M. Heinekey, Organometallics 1997, 16, 467.
- [16] V. Chauby, C. Serra Le Berre, Ph. Kalck, J.-C. Daran, G. Commenges, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6354.
- [17] E. Guiterrez, S. A. Hudson, A. Monge, M. Carmen Nicasio, M. Paneque, C. Ruiz, J. Organomet. Chem. 1998, 551, 215.
- [18] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 588.

- [19] A. J. Canty, H. Jin, A.S. Roberts, P.R. Traill, B. W. Skelton, A. H. White, J. Organomet. Chem. 1995, 489, 153.
- [20] P. K. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, Adv. Organomet. Chem. 1992, 34, 1.
- [21] M. Onishi, T. Ito, K. Hiraki, J. Organomet. Chem. 1981, 209, 123.
- [22] M. Onishi, K. Hiraki, M. Shironita, Y. Yamaguchi, S. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980, 53, 961.
- [23] L. E. Manzer, P. Z. Meakin, Inorg. Chem. 1976, 12, 3117.
- [24] H. C. Clark, L. E. Manzer, Inorg. Chem. 1974, 8, 1996.
- [25] P. E. Rush, J. D. Oliver, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974, 996.
- [26] T. O. Northcutt, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, Organometallics 1998, 17, 5148.
- [27] C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965, S. 24.
- [28] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, Organometallics 1992, 11, 1598.
- [29] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, J. Organomet. Chem. 1992, 430, 357.
- [30] B. A. Markies, P. Wijkens, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1991, 110, 133.
- [31] B. A. Markies, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, J. Organomet. Chem. 1992, 424, C12.
- [32] B. A. Markies, K. A. N. Verkerk, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1317.
- [33] B. A. Markies, D. Kruis, M. H. P. Rietveld, K. A. N. Verkerk, J. Boersma, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5263.

- [34] R. E. Rülke, J. G. P. Delis, A. M. Groot, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen,K. Vrieze, K. Goubitz, H. Schenk, *J. Organomet. Chem.* 1996, 508, 109.
- [35] J. H. Groen, M. J. M. Vlaar, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, H. Kooijama,A. L. Spek, J. Organomet. Chem. 1998, 551, 67.
- [36] R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 977.
- [37] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen,
  W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics* 1992, 11, 1937.
- [38] G. A. Luinstra, P. H. P. Brinkmann, Organometallics 1998, 17, 5160.
- [39] P. H. P. Brinkmann, G. A. Luinstra, J. Organomet. Chem. 1999, 572, 193.
- [40] R. E. Rülke. V. E. Kaasjager, D. Kliphuis, C. J. Elsevier, P. W. N. M. Leeuwen,K. Vrieze, *Organometallics* 1996, 15, 668.
- [41] P. Brinkmann, Untersuchungen zur CO/Olefin-Copolymerisation mit Hilfe von Palladium(II)-Komplexen mit nicht-C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden., Dissertation, Universität Konstanz, 1998.
- [42] M. J. Green, G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. White, *Chem. Commun.* 1996, 1563.
- [43] M. J. Green, G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, F. Gerhards, B. F. Yates, K. Frankcombe, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 1137.
- [44] P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, Angew. Chem. 2000, 12, 2989; Angew. Chem.
   Int. Ed. 2000, 39, 2867.
- [45] J. S. Brumbaugh, R. R. Whittle, M. Parvez, A. Sen, Organometallics 1990, 9, 1735.
- [46] C. S. Schultz, J. Ledford, J. M. DeSimone, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6351.

- [47] S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands.*, Imperial College Press, London 1999.
- [48] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, Angew. Chem. 1989, 101, 207.
- [49] M. Bortolini, U. E. Bucher, H. Rüegger, L. M. Venanzi, Organometallics 1992, 11, 2514.
- [50] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6288.
- [51] Diese Reaktion wurde in Analogie zu einer ähnlichen Reaktion formuliert, die von *Macchione et al.* beobachtet wurde: G. Bellachioma, G. Cardaci, V. Gramlich, A. Macchioni, F. Pieroni, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 947.
- [52] W. Kläui, J. Bongards, G. J. Reiß, Angew. Chem., 2000, 112, 4077; Angew. Chem.
   Int. Ed. 2000, 39, 3894.
- [53] A. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, J. Organomet. Chem. 1997, 544, 163.
- [54] B. Domhöver, Metallorganische Chemie mit dreizähnigen Donor-Liganden. Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von pAllyl-Palladium- und sAryl-Nickel-Komplexen., Dissertation, Universität Düsseldorf, 1996.
- [55] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1988
- [56] C. Janiak, Main Group Metal Chemistry 1998, 21, 33.
- [57] C. Janiak, L. Braun, F. Girgsolies, J. Chem. Soc., Dalton Trans 1999, 3133.
- [58] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769.
- [59] B. A. Markies, A. J. Canty, W. de Graaf, J. Boersma, M. D. Janssen, M. P. Hogerheide, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 1994, 482, 191.
- [60] M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, J. Organomet. Chem. 1971, 30, 279.