



**Untersuchungen zu plastischen Kristallen,
schwach-koordinierenden-Anionen und
Platin-Oxabispidin-Komplexen**

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

vorgelegt von M.Sc.

David Pollak

aus Peiskretscham

Mülheim a.d. Ruhr, Juli 2016

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

Referent: Prof. Dr. K.-R. Pörschke

Korreferent: Prof. Dr. C. Janiak

Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2016

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Prof. Dr. Klaus-Richard Pörschke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim an der Ruhr
in der Zeit von November 2012 bis Juli 2016.

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

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

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

Der Max-Planck-Gesellschaft sowie dem Max-Planck-Planck-Institut für Kohlenforschung
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der Spektren danke ich
den Herren Dr. R. Fares (NMR), Prof. Dr. W. Schrader (MS) und ihren Mitarbeitern.

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

Herrn Dr. B. Zibrowius gilt mein besonderer Dank für die Einarbeitung in die
SSNMR-Spektroskopie.

Herrn W. Endler gilt mein Dank bei der Handhabung und Lösung apparativer
Schwierigkeiten der SSNMR.

Meinen Kollegen Frau W. Gamrad, Herrn U. Blumenthal, A. Zwerschke und
Herrn Dr. R. Mitra gilt mein Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die
Unterstützung bei präparativen Arbeiten.

Inhalte der Dissertation wurden bei folgenden Gelegenheiten bereits bekannt gegeben:

Poster

Plastically crystalline homoleptic Rhodium-Phosphite Complexes

D. Pollak, U. Blumenthal, K.-R. Pörschke

MPI-Evaluierung, März 2014

Synthesis and Properties of 9-Oxabispidine-Pt(II) Complexes.

Part I (Synthesis of 9-Oxabispidin)

D. Pollak, A. Zwerschke, R. Goddard, K.-R. Pörschke,

Wissenschaftsforum der GDCh, Dresden, 30.08.–02.09.2015.

Synthesis and Properties of 9-Oxabispidine-Pt(II) Complexes.

Part II (Synthesis of (9-oxabispidin)PtX₂ complexes)

D. Pollak, A. Zwerschke, R. Goddard, K.-R. Pörschke,

Wissenschaftsforum der GDCh, Dresden, 30.08.–02.09.2015.

Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆], Featuring the First Unequivocal 16-Coordinate Cation

MPI-interne Vortragsveranstaltung, 04.12.2015.

Vorträge

Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆], Featuring the First Unequivocal 16-Coordinate Cation

K.-R. Pörschke, D. Pollak, R. Goddard

ACS National Meeting and Exposition, San Diego, 12.–17.03.2016, INOR 98.

Veröffentlichungen

Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆], Featuring the First Unequivocal 16-Coordinate Cation

K.-R. Pörschke, D. Pollak, R. Goddard

J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, DOI: 10.1021/jacs.6b02590

Synthesis and Structures of 9-Oxabispidine Analogs of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin

D. Pollak, R. Goddard, K.-R. Pörschke

Inorg. Chem. **2016**, *55*, 9424. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01690

Abkürzungen und Symbole

Ber.	berechnet
CN	Koordinationszahl
COD	1,5-Cyclooctadien
C_p	Wärmekapazität
CP	Cross-polarisation
C_p	Cyclopentadienyl
CSA	Chemische Verschiebungs Anisotropie
DFT	Dichte Funktional Theorem
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie
δ	chemische Verschiebung
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung
ESI	Elektronenspray Ionisation
G	Gibbs'sche Enthalpie
Gef.	gefunden
H	Enthalpie
HSAB	Hard-soft-acid-base-concept
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	skalare Kopplung
MAS	Magic angle spinning
λ	Lambda
L	Ligand
LM	Lösemittel
Me	Methyl
MHz	Megahertz
NMR	Nuklear-Magnetische-Ressonanz
NTf ₂	Bis(trifluoromethan)sulfonimid
OTf	Trifluoromethansulfonat
ppm	part per million

PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
R	Alkyl
RT	Raumtemperatur
SAR	Structure-activity rule
S	Entropie
S_f	Schmelzentropie
Smp.	Schmelzpunkt
SPY-5	quadratisch-pyramidal
SSNMR	Festkörper-NMR
TBP-5	trigonal-bipyramidal
THF	Tetrahydrofuran
U_{POT}	Gitterenergie
V	Volumen
V_m	molares Volumen
VBT	Volume based thermodynamics
vdW	van der Waals
VT	variable Temperatur
WCA	schwach-koordinierendes Anion
Y	Anion
Zers.	Zersetzung
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Mülheim, 20.07.16

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

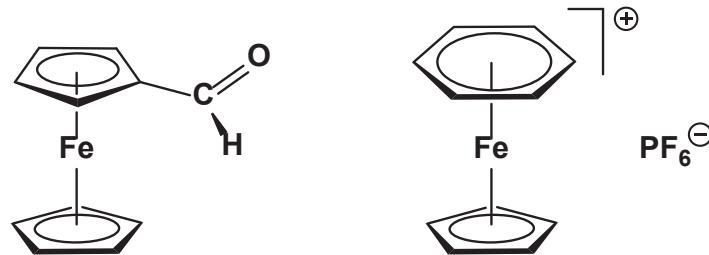
I.	Einleitung	1
I.1	Problemstellung	4
II.	Phasenübergänge, Plastische Kristalle, Glasphasen und analytische Methoden	6
II.1	Phase und Phasenübergänge	6
II.2.	Klassifikation der Phasenübergänge	9
II.3.	Plastische Kristalle	12
II.4.	Glasartig kristalline Phasen	15
II.5.	Physikalische Methoden	18
III.	Synthese und Charakterisierung der $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5]\text{Y}$ Komplexe	22
III.1	Synthese der $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5]\text{Y}$ Komplexe	23
III.2	Festkörper Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5] \text{BF}_4$ (1a)	25
III.3	Festkörper Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5] \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (1b)	28
III.4	Festkörper Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5] \text{OTf}$ (1c)	33
III.5	Festkörper Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5] \text{NTf}_2$ (1d)	39
III.6	Festkörper Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5] \text{NH}_2\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2$ (1e)	48
IV.	Synthese und Eigenschaften der $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ Komplexe	51
IV.1	Bereits Bekanntes	52
IV.2	Synthese der Komplexe	53
IV.3	Festkörper Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3] \text{BF}_4$ (2a)	56
IV.4	Festkörper Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3] \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (2b)	60
IV.5	Festkörper Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3] \text{OTf}$ (2c)	66
IV.6	Festkörper Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3] \text{NTf}_2$ (2d)	70

V.	Synthese und Eigenschaften der [(COD)Ir(P(OMe)₃)₃]Y Komplexe	76
V.1	Synthese und Lösungseigenschaften der Komplexe [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃]Y	77
V.2	Festkörper Eigenschaften von [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃] BF ₄ (3a)	80
V.3	Festkörper Eigenschaften von [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃]Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄ (3b)	85
V.4	Festkörper Eigenschaften von [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃] OTf (3c)	90
V.5	Festkörper Eigenschaften von [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃] NTf ₂ (3d)	97
V.6	Festkörper Eigenschaften von [(COD)Ir(P(OMe) ₃) ₃] NH ₂ {B(C ₆ F ₅) ₃ } ₂ (3e)	102
VI.	Synthese und Struktur von Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆]	106
VI.1	Cs[H ₂ NB ₂ (C ₆ F ₅) ₆] Featuring an Unequivocal 16-Coordinate Cation	109
VII.	(9-Oxabispidin)platin(II)-Komplexe als Analoga zu Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin	125
VII.1	Synthesis and Structures of 9-Oxabispidine Analogs of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin	127
VIII.	Zusammenfassung	148
IX.	Ausgangsstoffe und Analytik	150
IX.1	Lösungsmittel	150
IX.2	Reagenzien	150
IX.3	Analytische Methoden	150
X–XII.	Synthesevorschriften	153
XIII.	Literatur	160

Theoretischer Teil

I. Einleitung

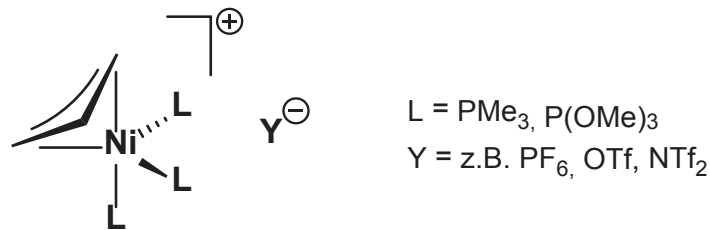
Das Festkörper-Phasenverhalten metallorganischer Verbindungen und ihre dynamischen Prozesse im Festkörper sind bisher nur sporadisch untersucht worden. Somit ist auch über metallorganische Verbindungen, die plastisch-kristalline Phasen („Rotator-Phasen“) bilden, in denen die Moleküle auf den Gitterplätzen rotieren, wenig bekannt. Beispiele für solche Verbindungen stellen unregelmäßig substituierte metallorganische Sandwich-Komplexe dar;¹ für diese lassen sich neutrale und ionische Verbindungen wie Ferrocen-carboxaldehyd² und $[\text{CpFe}(\text{Aren})]\text{X}$ -Salze³ unterscheiden. Bei den ionischen Komplexen kann das Anion (sofern nicht einatomig wie Halogenid) zusätzlich eine eigene Rotationsdynamik aufweisen.



Vor ca. 10 Jahren haben Pörschke und Mitarbeiter eine weitere Verbindungsgruppe gefunden, in denen plastisch-kristalline Phasen auftreten. Von den Verbindungen $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}, \text{PF}_6$) zeigen die meisten fest-fest-Phasenübergänge lediglich zwischen geordnet-kristallinen Phasen, während allein die Phosphit-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{PF}_6$) eine plastisch-kristalline Phase aufweisen.⁴ Nachdem dies erkannt war, konnte die Gruppe der plastisch-kristallinen π -Allyl-Ni(II)-Verbindungen systematisch ausgeweitet werden, indem andere „mobile“ Anionen wie $\text{Y} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ und NTf_2 einbezogen wurden.⁵ Das Kation in diesen $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{II})\text{L}_3$ -Komplexen hat eine „closed shell“ 18-e-Konfiguration und ist formal fünffach koordiniert, sofern man die π -Allyl-Gruppe aufgrund der Ladungsanhäufungen an den terminalen C-Atomen wie allgemein üblich als bidentat auffasst.

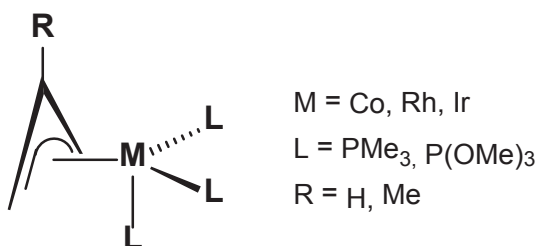
Die Grundzustands-Geometrie der Ni-Komplexe ist formal trigonal-bipyramidal (*TBP-5*). Festkörper-NMR-Untersuchungen (SSNMR) bei unterschiedlichen Temperaturen haben gezeigt, dass für die PMe_3 - und $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden in der geordnet-kristallinen Phase eine

Strukturdynamik mit Äquivalenz aller Phosphoratome auftreten kann, ohne dass die Phaseneigenschaften sich ändern. Die Strukturdynamik lässt sich als „Turnstile-Rotation“ der drei Phosphor-Liganden gegen die π -Allyl-Gruppe beschreiben; hierbei bleibt die π -Allyl-Gruppe im Gitter zunächst unbeweglich. Tritt jedoch auch Mobilität der π -Allyl-Gruppe ein, so ist dies mit einem Phasenübergang der geordnet-kristallinen Phase in eine plastisch-kristalline Phase verbunden. Formal lassen sich für die Dynamik der Phosphor-Liganden relativ zur π -Allyl-Gruppe und für die Dynamik der π -Allyl-Gruppe relativ zu den Nachbar-Molekülen unterschiedliche Barrieren feststellen. Bei allen bisher untersuchten Nickel-Komplexen tritt ausgehend von der geordnet-kristallinen Phase bei Temperaturerhöhung zunächst die Dynamik der Phosphor-Liganden ein und erst bei höherer Temperatur die der π -Allyl-Gruppe, so dass hier in der plastischen Phase alle Liganden mobil sind. Als Ergebnis ist eine isotrope Rotation des Kations festzustellen. Die Pulverdiffraktometrie-Reflexe lassen sich im Sinn einer kubischen Kristallsymmetrie erklären. Zur Bildung der plastischen Phase erscheint allerdings auch der entropische Beitrag des Anions als essentiell, und durch dieses lässt sich die Phasenübergangstemperatur modifizieren. Ein hoher entropischer Beitrag des Anions senkt die Übergangstemperatur zur plastischen Phase. Als „besonders dynamisch“ gilt das NTf_2^- -Anion; so weist das mit diesem Anion gebildete $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3]\text{NTf}_2$ als einziger $\text{Ni}(\text{PMe}_3)$ -Komplex gleichfalls eine plastisch-kristalline Phase auf. Detaillierte Ergebnisse liegen auch für substituierte π -Allyl-Gruppen $1,3\text{-R}_2\text{C}_3\text{H}_3$ und $2\text{-RC}_3\text{H}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) vor.^{5,6}



Im weiteren Verlauf hat Creusen in unserer Arbeitsgruppe die schon länger bekannten, zu den Ni(II)-Kationen isoelektronischen Gruppe-9-Neutralkomplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) sowie zu diesen neu hergestellte 2-Methallyl-Derivate $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ hinsichtlich ihrer Festkörper-Eigenschaften eingehend untersucht.⁶ Die ersten Vertreter dieser Komplexe hatten Muetterties und Mitarbeiter synthetisiert und diese als (wenig effektive) Hydrierkatalysatoren eingesetzt. Versuche von Muetterties, Kristall-Strukturanalysen durchzuführen, verliefen erfolglos; zugleich bemerkte er „wachsartige“ Eigenschaften. Wie Creusen zeigen konnte, haben alle „Muetterties-Komplexe“

plastisch-kristalline Eigenschaften; ein Anion ist hier offensichtlich nicht erforderlich. Diese Komplexe zeigen – erwartungsgemäß – ein Ansteigen der Barriere der intramolekularen Strukturpolitik in der Reihe $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$; zugleich erfolgt die π -Allyl-Rotation für die 2-Methallyl-Derivate schon bei sehr niedriger Temperatur. Auch hier ist der Übergang in die plastische Phase mit dem Einsetzen der π -Allyl-Dynamik verbunden. Dies führt dazu, dass z. B. bei den $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CoL}_3$ -Komplexen ein ähnliches Verhalten wie für die Nickel-Komplexe beobachtet wird (in der geordnet-kristallinen Phase sind die Moleküle strukturpolitisch und zeigen Turnstile-Rotation der Phosphor-Liganden), während die $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{ML}_3$ -Komplexe für $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ in der plastischen Phase intrinsisch starr erscheinen (Turnstile-Rotation ist langsam) und hier das starre Molekül als Ganzes die π -Allyl-Dynamik vollzieht. Die π -Allyl-Dynamik wird bei den „Muettertiers-Komplexen“ in einer Schaukel-Bewegung der π -Allyl-Gruppe in seiner Ebene und um die Koordinationsachse zum Metall gesehen, die somit zugleich Drehachse ist. Dies wird aus Pulver-Diffraktometrie-Untersuchungen geschlossen, die für die Gruppe-9-Komplexe eine hexagonale Kristall-Symmetrie der plastischen Phase nahelegen.

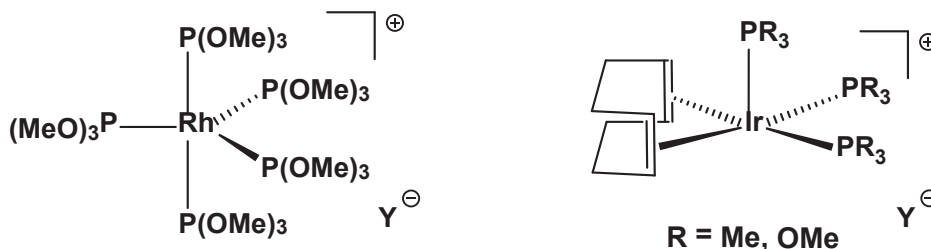


Diese Ergebnisse ließen vermuten, dass metallorganische Verbindungen mit plastischen Eigenschaften eventuell viel häufiger vorliegen, als allgemein angenommen wird. In meiner Master-Arbeit⁷ habe ich deshalb begonnen, in der metallorganischen Komplexchemie systematisch nach weiteren Verbindungen zu suchen, die geeignet erschienen, eine plastische Phase zu bilden.

Zunächst stellte ich ausgehend von $\{(\text{cod})\text{M}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) durch Anionen-Metathese in Gegenwart von COD 16-e-Ionenkomplexe $[\text{M}(\text{COD})_2]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{NTf}_2$) her und untersuchte deren thermisches Verhalten. Mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry) zeigten die Komplexe endotherme Phasenübergänge mit meist geringen Phasenübergangsenthalpien und -entropien, die die Bildung einer plastischen Phase ausschlossen. Lediglich für die Komplexe $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{NTf}_2$) wurden mittlere Phasenübergangsenthalpien und -entropien gefunden; hier wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen unternommen.

Eine weitere interessante Verbindungsgruppe wurde in pentakoordinierten 18-e-Komplexen $[(\text{COD})\text{M}(\text{PR}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$; $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4, \text{OTf}, \text{NTf}_2$) gesehen. Diese ionischen $\text{M}(\text{I})$ -Komplexe entsprächen formal den gleichfalls ionischen $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexen, wobei mit dem Metall der anionische 4-e-Allyl-Ligand gegen einen neutralen 4-e-Diolefin-Liganden ausgetauscht wäre. Ausgehend von $\{(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ erhält man mit PMe_3 bei Anion-Metathese allerdings lediglich Komplexe $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_{4,5}]\text{Y}$ unter Verdrängung des COD-Liganden. Werden die Reaktionen in CH_2Cl_2 durchgeführt, wird dieses in den Reaktionsablauf einbezogen.⁷ Mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ erhielt ich gleichfalls unter COD-Verdrängung die homoleptischen fünffach koordinierten Verbindungen $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{NTf}_2, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$). Für diese zeigten die DSC-Messungen deutliche Phasenumwandlungsenthalpien und -entropien. Die gewünschten $[(\text{COD})\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ -Komplexe wurden jedoch nicht erhalten.

Demgegenüber konnten ausgehend von $\{(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$ und PMe_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ Komplexe des Typs $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) und $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) synthetisiert werden.⁷ Für diese Verbindungen wurden mittels DSC signifikante Phasenumwandlungsenthalpien und -entropien festgestellt. Allerdings konnte im zeitlichen Rahmen der Master-Arbeit diese Verbindungsgruppe, zumal unter Einbeziehung weiterer Methoden, nicht näher untersucht werden.



I.1. Problemstellung

Während in der Masterarbeit die Sichtung einiger Verbindungsgruppen mit vermuteten plastischen Eigenschaften vorgenommen wurde, galt es in der vorliegenden Dissertation, diese Einschätzungen durch umfangreichere Untersuchungen zu erhärten. Im Einzelnen wurde Folgendes durchgeführt:

- a) Die Gruppe der pentakoordinierten $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ -Komplexe sollte für die Anionen $\text{Y} = \text{BF}_4^-, \text{OTf}^-$ und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6^-$ erweitert werden. Die Verbindungen sollten mit DSC und der SSNMR auf ihr Phasenverhalten untersucht werden, insbesondere darin,

ob ein fest–fest-Phasenübergang in eine plastisch-kristalline Phase vorliegt. Eventuell ließe sich damit die Klasse der plastisch-kristallinen Verbindungen um eine neue Gruppe erweitern.

- b) Ähnlich sollte für [(COD)IrL₃]Y-Komplexe (L = PMe₃, P(OMe)₃) das Spektrum der Anionen Y erweitert werden. Auch hier galt es mittels DSC und SSNMR das vermutete Auftreten plastisch-kristalliner Phasen experimentell zu belegen. Von Interesse war ein Vergleich der Eigenschaften solcher ionischer Komplexe mit denen der neutralen Muettertief-Komplexe $(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{IrL}_3$ (L = PMe₃, P(OMe)₃; R = H, Me). Für die Ionen-Komplexe sollten die geordnet-kristallinen Phasen sofern möglich anhand von Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen beispielhaft charakterisiert werden.
- c) Bei der Synthese der [Rh{P(OMe)₃}₅]Y- wie auch der [(COD)IrL₃]Y-Komplexe sollten auch nicht-konventionelle Anionen wie zum Beispiel das WCA (weakly coordinating anion) [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] Anwendung finden, das M. Bochmann eingeführt hat. Um hier ein möglichst einfaches, solvensfreies Reagenz zur Hand zu haben, habe ich die neue Caesium-Verbindung Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] hergestellt und charakterisiert. Unerwartet stellten sich dabei besondere Eigenschaften heraus.
- d) Im Verlauf meiner Dissertation erfuhr ich von den Schwierigkeiten der Arbeitsgruppe, die Literatur-Synthese von 9-Oxabispidin zu reproduzieren. 9-Oxabispidin war ein wünschenswerter Ligand zur Synthese entsprechender Pt(II)-Komplexe als Analoga zu Cisplatin und seinen Derivaten. Ich übernahm die Aufgabe, die Synthese von 9-Oxabispidin zu überarbeiten, reines 9-Oxabispidin zu charakterisieren und die Komplexe (9-Oxabispidin)PtX₂ (X = Cl, ½Oxalat, ½cbdca) (cbdca = 1,1-cyclobutandicarboxylat) herzustellen, chemisch und in der Struktur zu charakterisieren und für zytologische Untersuchungen zur Verfügung zu stellen.

Zu a) und b) liegen derzeit noch keine Manuskript-Entwürfe zur Veröffentlichung vor. Demgegenüber sind die Ergebnisse zu c) und d) bereits in ausführlichen englischsprachigen Manuskripten zusammengefasst worden. Zur Wiedergabe dieser Ergebnisse erschien es zweckmäßig, die Manuskripte nach einer einleitenden Übersicht in die vorliegende Arbeit einzubeziehen.

II. Phasenübergänge, Plastische Kristalle, Glasphasen und analytische Methoden

An dieser Stelle wird ein Überblick über Begriffe und Methoden der Festkörper-Chemie bezüglich Phasen und deren Übergänge gegeben, die in dieser Arbeit Anwendung fanden.

II.1. Phase und Phasenübergang

Als Phase (gr. „Erscheinung“) bezeichnet man einen stofflichen Bereich, der hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften homogen ist. Die Eigenschaften der Phase werden durch die äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck oder magnetisches Feld als Zustandsvariablen bestimmt.⁸ Innerhalb einer Phase sind Zustandsgrößen wie Dichte, Enthalpie und Entropie an allen Stellen gleich und ändern sich mit den Zustandsvariablen stetig. Das Auftreten mehrerer fester Phasen wird Polymorphismus genannt und wurde bereits 1822 von Mitscherlich^{9a} und 1832 von Wöhler und Liebig^{9b} beschrieben. Die Benennung fester Phasen erfolgt in dieser Arbeit ausgehend vom Schmelzpunkt hin zu tieferen Temperaturen mit ansteigenden römischen Zahlen I, II, ...¹⁰

Eine durch Änderung der Zustandsvariablen (meist Temperatur) ausgelöste Umwandlung einer Phase in eine andere bezeichnet man als Phasenübergang.⁸ Dabei strebt die Gibbs-Energie G ein Minimum an. Man unterscheidet enantiotrope (gr. enantíos = gegensätzlich; trópos = Art, Weise) und monotrope Phasen und Phasenübergänge. Enantiotrope Phasenübergänge sind reversibel, während monotrope Phasenübergänge irreversibel sind. Bei enantiotropen Phasen haben die Gibbs-Funktionen in Abhängigkeit von der Temperatur einen Schnittpunkt, der den Phasenumwandlungspunkt kennzeichnet (Abb. 1, links).

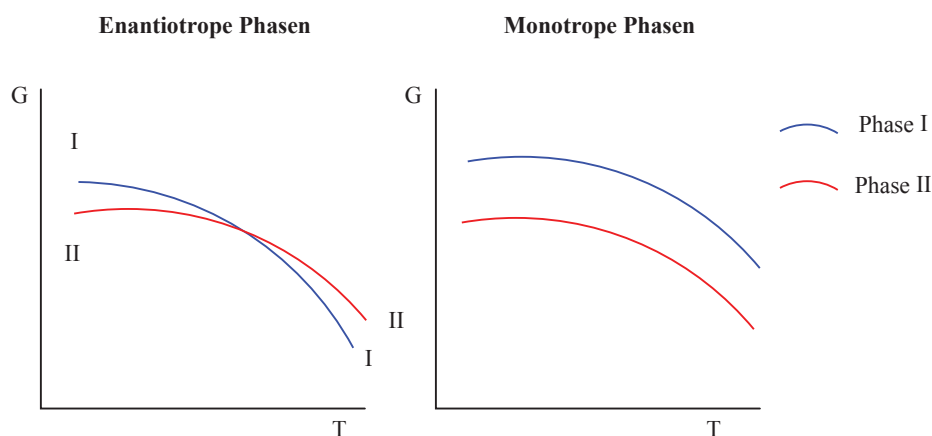


Abbildung 1. Verhalten der Gibbs-Energie bei enantiotropen und monotropen Phasen¹³

Am Schnittpunkt gehen die Phasen reversibel ineinander über, und jenseits von diesem liegt jeweils die thermodynamisch stabilere Phase vor. Bei monotropen Phasen ist kein solcher Schnittpunkt bis zum Schmelzpunkt vorhanden (Abb. 1, rechts). Über den gesamten Temperaturbereich ist Phase II thermodynamisch stabiler als Phase I, die metastabil ist.¹¹ Phase I kann nur kinetisch gebildet werden (z. B. aus der Schmelze), und der in Phase I befindliche Stoff stabilisiert sich gegebenenfalls durch einen monotropen (irreversiblen) Übergang in Phase II. Die metastabile monotrope Phase I zeigt meist einen niedrigeren Schmelzpunkt als die thermodynamisch stabile Phase II,¹⁰ da sie weniger dicht gepackt ist und schwächere intermolekulare Bindungen aufweist.

Bei enantiotropen Umwandlungen sind am Phasenumwandlungspunkt beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht; somit ist dort

$$\Delta G = 0 .$$

Für Phasenänderungen 1. Ordnung, mit denen eine latente Wärme verbunden ist (siehe unten), ergibt sich aus der Gibb'schen Gleichung für den Phasenumwandlungspunkt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \Delta H/T .$$

Somit kann aus der gemessenen Umwandlungsenthalpie die Umwandlungsentropie bestimmt werden. Phasenübergänge, bei denen die Entropie zunimmt (Schmelzen, Verdampfen, fest–fest-Übergang einer geordneten Phase in eine plastische Phase), sind endotherme Prozesse. Bei endothermen Umwandlungen wird alle am Umwandlungspunkt aufgebrachte Umwandlungsenthalpie zur Entropievergrößerung genutzt.

Damit eine fest–fest-Phasenumwandlung erfolgen kann, ist eine treibende Kraft erforderlich,

$$\Delta G < 0 .$$

In unmittelbarer Nähe zum Umwandlungspunkt ist eine Phasenumwandlung 1. Ordnung extrem langsam, da dort ΔG sehr klein ist. Der Ablauf einer solchen Phasenumwandlung wird deshalb erst mit einem mehr oder weniger großen Temperaturunterschied zum Phasenumwandlungspunkt beobachtet; diesen bezeichnet man als Überhitzung (Superheating) bzw. Unterkühlung (Supercooling) der alten Phase.

Zudem ist die Phasenumwandlungskinetik wesentlich.¹² Zur Bildung der neuen, thermodynamisch stabilen Phase ist notwendig, dass sich in der ursprünglichen, jetzt metastabilen Phase zunächst Keime der neuen Phase (sogenannte Embryos) bilden. Diese müssen eine kritische Keimgröße erreichen, damit sie sich in der ursprünglichen Phase nicht wieder auflösen. Die Keimbildung (*nucleation*) ist kinetisch kontrolliert; Faktoren, die zur kinetischen Hemmung bei Phasenumwandlungen beitragen, sind die aufzubringende Oberflächenenergie und die Volumenarbeit zur Schaffung der neuen Phase.¹³ Diese Effekte verstärken das Superheating und Supercooling. Bei einem Heizvorgang tritt nach meist nur geringem Superheating der Phasenübergang immer ein. Umgekehrt kann beim Kühlvorgang das Supercooling so stark sein und die Geschwindigkeit des rückführenden Phasenübergangs aufgrund der niedrigen Temperatur soweit verringert sein, dass trotz $\Delta G \ll 0$ der Phasenübergang ausbleibt (siehe unten).

Beobachtet man einen enantiotropen fest–fest-Phasenübergang mittels DSC, so erfolgt sowohl der endotherme Effekt des Heizvorgangs (Phase II \rightarrow Phase I) wie auch der exotherme Effekt des Kühlvorgangs (Phase I \rightarrow Phase II) messtechnisch bedingt stets für $G_I - G_{II} < 0$ bzw. $G_{II} - G_I < 0$, das heißt, die Gleichgewichtssituation des Phasenübergangspunkts ($\Delta G = 0$) wird nicht direkt beobachtet. Aufgrund des in der Regel kleineren Superheatings und größeren Supercoolings ist der theoretische Phasenübergangspunkt näher am Signal des endothermen Effekts im Heizvorgang als am Signal des exothermen Effekts im Kühlvorgang zu erwarten; eine gute Näherung wird in der Temperatur des Signalansatzes des endothermen Effekts gesehen. Die vermutete Temperatur des Phasenübergangspunkts wird oft auch als „wahre Phasenübergangs-Temperatur“ („true transition temperature“) bezeichnet.^{13,14}

II.2. Klassifikation der Phasenübergänge

Nach einem Vorschlag von Paul Ehrenfest, nach der Entdeckung des λ -Übergangs des flüssigen Heliums (1932), werden Phasenübergänge in Ordnungen eingeteilt. Maßgebend ist das Verhalten der chemischen Potentiale der beteiligten Phasen vor und nach dem Phasenübergang; freie Variablen sind Temperatur und Druck. Zwei Phasen sind dann nebeneinander beständig, wenn sie bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in der (molaren) Gibbs-Energie G (bzw. chemisches Potential μ pro Molekül) übereinstimmen. Bei einem Phasenübergang wandelt sich eine Phase mit höherem chemischem Potential in eine andere mit kleinerem Potential um. Ehrenfest hatte zunächst Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung unterschieden; dabei erschien ihm der λ -Übergang des Heliums (siehe unten) in der Annahme eines endlichen Maximums der Wärmekapazitätsfunktion als exemplarischer Übergang 2. Ordnung. Später wurde für den λ -Übergang ein Ansteigen der Wärmekapazitätsfunktion ins Unendliche und somit eine Sonderstellung des Übergangs erkannt. Inzwischen wurden die Einteilungen wiederholt modifiziert und man unterscheidet heute zwischen Phasenübergängen 1. Ordnung, die der Ehrenfest'schen Einteilung entsprechen, und einer erweiterten 2. Ordnung oder kontinuierlichen Phasenübergängen.¹⁵ Wesentliches Kriterium für die Zuordnung von Phasenübergängen ist das Verhalten der (molaren) Enthalpie H mit Änderung der Temperatur. Die Grundlagen des Gebiets der Phasenübergänge sind in Lehrbüchern^{16,17} und anderen Informationsquellen¹⁸ beschrieben.

Phasenübergänge 1. Ordnung

Phasenübergänge, die wie Änderungen des Aggregatzustandes und Kristallgitter-Umwandlungen mit einer latenten Wärme verbunden sind, werden als Übergänge 1. Ordnung bezeichnet. Ändert sich die *Steigung* der Gibbs-Energie (bzw. des chemischen Potentials) als Funktion der Temperatur (bzw. des Drucks) am Phasenübergangspunkt sprunghaft, so ergibt sich hieraus eine Unstetigkeit (Diskontinuität) der erste Ableitung der Funktionen von Volumen, Entropie und Enthalpie zur Temperatur (Abb. 2). Die erste Ableitung der Enthalpie zur Temperatur (bzw. zweite Ableitung der Gibbs-Energie zur Temperatur) ist die Wärmekapazität C_p . Bei Phasenübergängen 1. Ordnung steigt C_p als Funktion der Temperatur am Phasenübergangspunkt abrupt an (formal auf den Wert unendlich), da nach Erreichen der Phasenübergangstemperatur bei der Zuführung der latenten Wärme die Temperatur konstant bleibt.^{18a} Vor und nach dem Phasenübergangspunkt ist die Änderung der Wärmekapazität relativ gering.

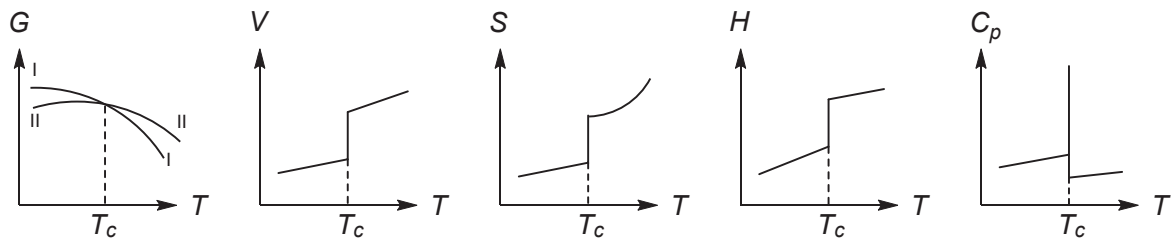


Abbildung 2. Phasenübergänge 1. Ordnung: Änderung der Zustandsfunktionen Gibbs-Energie (G), Volumen (V), Entropie (S), Enthalpie (H) und Wärmekapazität (C_p) mit der Temperatur.

Phasenübergänge der erweiterten 2. Ordnung

Phasenübergänge, die nicht mit einer latenten Wärme verbunden sind, werden als Phasenübergänge 2. Ordnung bezeichnet. Ein solcher Übergang ist durch eine kontinuierliche Angleichung der Zustandsgrößen beider Phasen gekennzeichnet; beide Phasen stimmen im Phasenübergangspunkt in den Zustandsgrößen Gibbs-Energie (chemisches Potential), Volumen, Entropie und Enthalpie überein. Phasenübergänge 2. Ordnung sind der Flüssigkeit–Gas–Übergang am kritischen Punkt,^{18b} die Mischung (Entmischung) von binären flüssigen Phasen (z. B. $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$),¹⁹ der Ferro-/Paramagnetismus-Übergang bei der Curie-Temperatur und andere magnetische Übergänge,^{18b} der Normalleiter/Supraleiter-Übergang von Metallen^{18a} und der Übergang von ^4He in den superfluiden Zustand (siehe Lambda-Übergänge).²⁰ Beispielsweise haben sich am kritischen Punkt des Flüssigkeit–Gas-Übergangs die Dichten der Flüssigkeit $\rho(l)$ und des Gases $\rho(g)$ so weit genähert, dass gilt $\rho(l) = \rho(g)$.

Für den Flüssigkeit/Gas-Übergang am kritischen Punkt oder die Mischung/Entmischung binärer flüssiger Phasen ist die Abhängigkeit der Gibbs-Energie G von der Temperatur in Abb. 3 dargestellt.²¹ Für andere Phasenübergänge 2. Ordnung können sich andere Graphen für G ergeben. Als wesentliches Charakteristikum der Phasenübergänge 2. Ordnung haben die Funktionen der beteiligten Phasen die gleiche Steigung im kritischen Punkt (Phasenübergangspunkt). Als Folge sind die Zustandsfunktionen V , S und H in der ersten Ableitung zur Temperatur (bzw. Druck) stetig. Sie sind unstetig in der zweiten Ableitung; so verläuft die zweite Ableitung der Enthalpie zur Temperatur, entsprechend der Ableitung der Wärmekapazität zur Temperatur, diskontinuierlich. Bereits vor Erreichen des Phasenübergangspunkts steigen Entropie und Enthalpie entsprechend der zunehmenden Mischung deutlich an. Mit dem Ansteigen der Enthalpie steigt auch die Wärmekapazität auf einen

endlichen Wert an. Da keine Umwandlungswärme auftritt, sind Überhitzung und Unterkühlung nicht möglich.

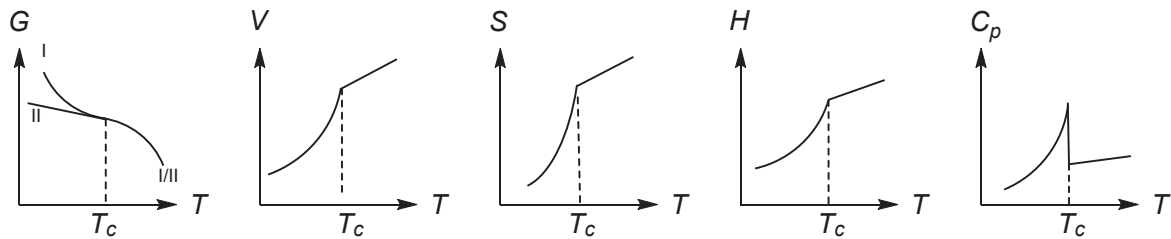


Abbildung 3. Phasenübergänge 2. Ordnung: Änderung der Zustandsfunktionen Gibbs-Energie (G), Volumen (V), Enthalpie (H), Entropie (S) und Wärmekapazität (C_p) mit der Temperatur.

Lambda-Übergänge

Bei Phasenübergängen der erweiterten 2. Ordnung wird manchmal mit steigender Temperatur ein gradueller Anstieg der Wärmekapazität bis formal unendlich am Phasenübergangspunkt beobachtet; nach dem Phasenübergangspunkt fällt die Wärmekapazität steil ab. Derartige Phasenübergänge, deren Funktionsbild dem griechischen Buchstaben lambda (λ) ähnelt, werden λ -Übergänge genannt. λ -Übergänge haben mit den Übergängen 1. Ordnung zwar das formale Ansteigen der Wärmekapazität auf unendlich gemeinsam, sind aber mit keiner latenten Wärme verbunden und somit als Übergänge der „erweiterten 2. Ordnung“ einzustufen. Als Lehrbuch-Beispiel gilt der λ -Übergang von (flüssigem) $^4\text{He-I}$ zu suprafluidem $^4\text{He-II}$ ab der „ λ -Linie“ (Übergangstemperatur bei gegebenem Druck; bei 1 bar: 2.17 K) (Abb. 4). Oberhalb der „ λ -Linie“ liegt normal flüssiges He-I und unterhalb eine He-I/He-II-Mischung mit zunehmendem Anteil von suprafluidem He-II vor; bei 1 K ist praktisch allein He-II vorhanden. Die λ -Form der Wärmekapazität des He-II/He-I-Übergangs erklärt sich so, dass ausgehend von reinem He-II, dessen Wärmekapazität und Viskosität quasi null betragen, sich mit steigender Temperatur zunehmend He-I-Domänen („Quantenwirbel“) bilden, die sich im He-II reibungsfrei bewegen. Die Anregung dieser He-I-Wirbel nimmt viel Wärmeenergie auf. Oberhalb des λ -Punkts ist kein suprafluides He-II mehr vorhanden und die Wirbel erliegen aufgrund der erhöhten Reibung.^{20,22}

Weitere Beispiele für λ -Übergänge sind der $\alpha\text{-SiO}_2/\beta\text{-SiO}_2$ -Übergang von Quarz²³ und der Übergang von flüssigem Schwefel bei 159 °C.²⁴

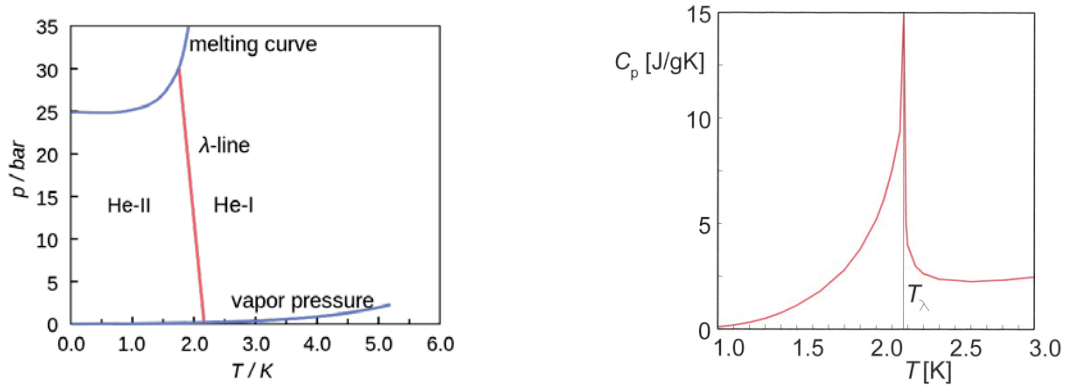


Abbildung 4. Links: Phasendiagramm des Heliums mit λ -Linie. Rechts: Änderung der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur beim He-II/He-I-Phasenübergang (λ -Übergang)²⁰

Ostwald'sche Stufenregel

Die Ostwald'sche Stufenregel²⁵ ist eine Näherungsregel, die besagt, dass eine Verbindung beim Abkühlen nicht unmittelbar in die thermodynamisch stabilste Phase, sondern schrittweise in den jeweils energetisch günstigeren Zustand übergeht. Somit werden auf dem Weg zur stabilsten Phase mehrere Phasen (Polymorphe) durchlaufen. Eine Präzisierung hat die Regel in der Ostwald-Volmer-Regel erfahren, nach der sich beim Abkühlen eines Stoffes von mehreren möglichen Phasen die der geringsten Dichte bildet (die thermodynamisch meist die energiereichste ist).^{12,26} Burger et al. stellten heraus, dass von zwei möglichen Phasen die weniger dichte (lockerer gepackte) Phase bei 0 K (also bei Ausschluss entropischer Effekte) die geringere thermodynamische Stabilität aufweist.^{27a} Eine Analyse der Ostwald'schen Regel wurde von Threfall durchgeführt.^{27b}

II.3. Plastische Kristalle^{28,29}

Im geordneten Kristall sind die Moleküle oder Ionen bezüglich ihrer Position im Kristallgitter (Nah- und Fernordnung) und ihrer Ausrichtung geordnet. Werden durch Erwärmen die positionellen und Orientierungs-Ordnungen aufgehoben und bewegen sich die Moleküle ungeordnet zueinander, so liegt eine isotrope Schmelze vor. Lassen sich die Ordnungsparameter schrittweise ändern, so bilden sich mesogene Phasen; die Verbindungen heißen Mesogene. Bei Aufhebung der positionellen Fernordnung, aber Beibe-

haltung der Nahordnung und der Orientierungsordnung, bilden sich Flüssigkristalle. Werden umgekehrt die positionellen Fern- und Nahordnungen beibehalten, aber die Orientierungs-Ordnung aufgehoben, das heißt, die Moleküle oder Ionen bewegen sich auf ihren Plätzen im Gitter, so spricht man von „dynamisch-orientierungsfehlgeordneten Mesophasen“, „Rotator-Phasen“ oder „Plastischen Kristallen“ (Abb. 5). Flüssigkristalle und Plastische Kristalle sind quasi komplementär zueinander; zusammen bilden sie die Mesogene. Interessanterweise stehen Flüssigkristalle in vielen Eigenschaften – mit der offenkundigen Ausnahme ihres flüssigen Zustands – den geordneten Kristallen nahe, während Plastische Kristalle – mit der Ausnahme ihres festen Zustands – Lösungen und Schmelzen nahestehen. Das Kristallgitter der plastischen Phase gehört meist zu einem kubischen, hexagonalen oder seltener trigonalen Kristallsystem und weist somit eine relativ hohe Kristallsymmetrie auf.

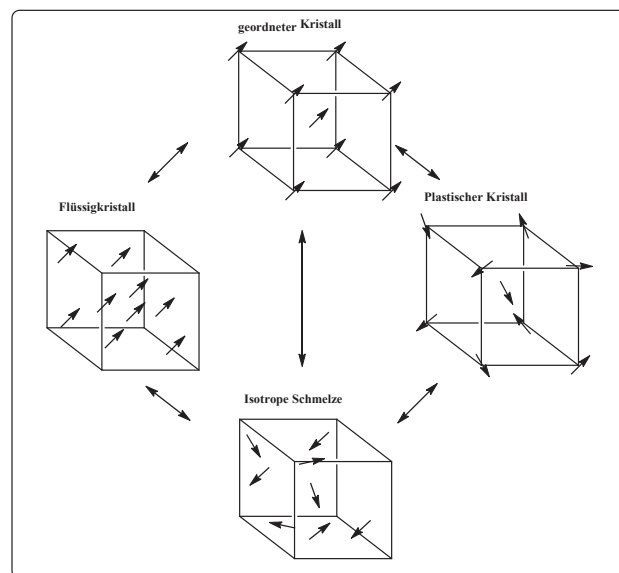


Abbildung 5. Phasenbeziehung zwischen geordneten Kristallen, Schmelze, Flüssigkristallen und Plastischen Kristallen

Einen ersten Hinweis auf das Phänomen plastischer Kristalle erhielten Simon und von Simson^[30] (1923) bei der Beobachtung des sprunghaften Anstiegs der Wärmekapazität von kristallinem HCl, den sie durch die einsetzende Rotation der HCl-Moleküle im Festkörper erklärten. Auf ähnliche Weise interpretierte Pauling (1930) schon bestehende Literaturdaten betreffs C_2H_4 und NH_4X und anderen kleinen Verbindungen.³¹ Timmermanns konnte für zahlreiche organische Substanzen Rotationsdynamik im Festkörper aufzeigen und prägte den Ausdruck „Plastische Kristalle“ (1935).^{32,33}

Eine Phasenumwandlung von der geordnet-kristallinen in die plastisch-kristalline Phase ist in der Regel mit einer hohen endothermen Phasenübergangsenthalpie und -entropie verbunden ($\Delta S > 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); demgegenüber ist Schmelz-Entropie plastischer Kristalle vor allem bei einfachen neutralen Molekülen relativ klein ($\Delta S_f < 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).³⁴ In ihren Eigenschaften zeichnen sich plastische Kristalle durch leichte Deformierbarkeit, optische Isotropie und gesteigerte Wärmekapazität aus. Die physikalischen Stoffeigenschaften wie Schmelzpunkt, Dampfdruck und die Dielektrizitätskonstante sind relativ hoch. Ähnlich wie für geordnet-kristalline Phasen ist für plastische Kristalle das Vorliegen mehrerer plastischer Phasen möglich.^{29,35}

Bekanntere Beispiele für neutrale plastisch-kristalline Verbindungen sind CCl_4 , Campher, Succinonitril, Neopentan, Adamantan, Cyclohexan, P_4 , und KO^tBu .³⁵ Aktuelle Forschungsbereiche umfassen Organische Ionische Plastische Kristalle als Feststoff-Elektrolyte für Li-Batterien und Farbstoff-Solarzellen.³⁶ In dieser Hinsicht wurden Phosphonium-, Sulfonium- und Pyrolidinium-Kationen in Kombination mit flexiblen Anionen wie NTf_2 oder OTf auf ihre Eigenschaften getestet.³⁷

Bei der Charakterisierung „Plastischer Kristalle“ ist zwischen der geordnet-kristallinen und der plastisch-kristallinen Phase zu unterscheiden. In der Regel wird für eine Verbindung durch Kristallisation aus Lösung bei tiefer Temperatur (z. B. -30 bis $-78 \text{ }^\circ\text{C}$) die geordnet-kristalline Phase erhalten. Diese lässt sich z. B. mit einer Einkristall-Strukturanalyse charakterisieren. Die Kristalle sind meist optisch anisotrop, erkennbar am Verhalten im polarisierten Licht (siehe unten). Festkörper-NMR (SSNMR) ist zur Charakterisierung der geordnet-kristallinen Phase nur bedingt geeignet, da die Spektren aufgrund der anisotropen Umgebung der Kerne (z. B. ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) zahlreiche Rotationsseitenbanden aufweisen. Demgegenüber ist zur Charakterisierung der plastischen Phase SSNMR meist die Methode der Wahl, da in der plastischen Phase die Kerne aufgrund der Bewegung der Moleküle oder Ionen oft eine isotrope Umgebung erfahren und somit Lösungs-analoga, scharf aufgelöste Spektren erhalten werden. Obgleich für die Substanz in der plastischen Phase meist kein auswertbares Einkristall-Röntgen-Streuungsmuster erhalten wird, kann durch Pulver-Röntgen-Diffraktometrie das Vorliegen eines symmetrischen Kristallsystems belegt werden (z. B. kubisch oder hexagonal).

II.4. Glasartig-kristalline Phasen

Wird eine Flüssigkeit (Schmelze) genügend schnell abgekühlt, so bleibt in der unterkühlten flüssigen Phase die Kristallisation aus und der Stoff geht in einen amorphen festen Zustand über, der als Glasphase oder kurz „Glas“ bezeichnet wird (Abb. 6, links). In der Glasphase liegt keine Periodizität des Aufbaus vor. Die Bildung einer Glasphase nennt man Glasübergang. Abhängig von der Kühlgeschwindigkeit kann die Glasübergangstemperatur variieren und es können sich unterschiedliche Glasphasen ergeben. Glasphasen sind metastabil bezüglich eines kristallinen Aufbaus.³⁸ Glasübergänge sind keine wahren Phasenübergänge: Da sie mit keiner latenten Wärme verbunden sind, liegt keine Unstetigkeit der Funktion der Wärmekapazität vor; zudem liegt kein Ordnungsphänomen vor. Glasübergänge sind somit nicht thermodynamisch, sondern kinetisch begründet, indem sich die Geschwindigkeit eines dynamischen Prozesses verändert.³⁹

Glasübergänge sind auch in Kristallen und Flüssigkristallen möglich. Wird bei plastisch-kristallinen Mesogenen die plastische Phase stark unterkühlt und bleibt die Keimbildung der geordnet-kristallinen Phase aus, so kommt die Dynamik der auf ihrem Gitterplatz rotierenden Moleküle zu einem Stillstand mit ungeordneter Orientierung der Moleküle. Dieses Phänomen wurde von Suga und Seki et al. zunächst für Cyclohexanol^{40a} ausführlich beschrieben und hierfür der Begriff glasartig-kristallin (glassy crystalline bzw. glassy crystal; Abb. 6, rechts) eingeführt. Weitere Beispiele für Verbindungen, die glasartig-

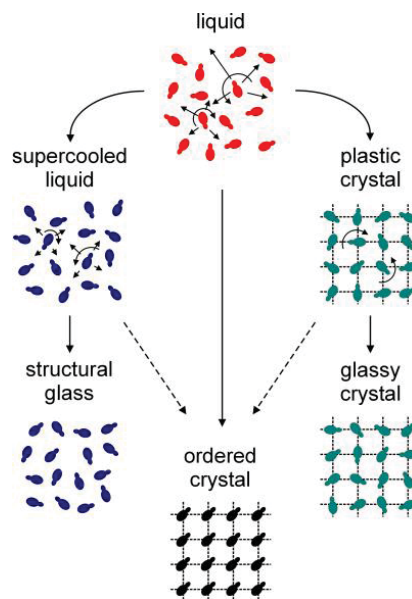


Abbildung 6. Veranschaulichung der Begriffe Flüssigkeit, unterkühlter Flüssigkeit, Glas, plastischer Kristall, glasartiger Kristall und geordneter Kristall^{43a,c}

kristalline Phase bilden, sind 2,3-Dimethylbutan,^{40b,c} Cycloalkohole,^{40b,d, 41} Ethanol,^{40e} Cycloolefine,^{40b} 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol,⁴² Adamantan-Derivate,^{43a} Nitrile,^{43a,b} Pinakol-hexahydrat wie auch einige anorganische Stoffe einschließlich H₂O und CO.⁴⁴

Glasübergänge sind bei der DSC-Messung^{45,46,47} an einer stufenförmigen Änderung der spezifischen Wärmekapazität zu erkennen (Abb. 7 und 8). Die Übergänge erfolgen über einen breiten Temperaturbereich, der 20–30 Grad umfassen kann. Grundsätzlich sind Glasübergänge auf eine Änderung der Mobilität der Moleküle (und nicht auf Ordnungsprozesse) zurückzuführen. In Abhängigkeit von den Heiz- und Kühl-Geschwindigkeiten und durch „Alterung“ der Substanzen können sich jedoch Ordnungsphänomene und damit unterschiedliche Glasübergangstemperaturen ergeben. Im Heizlauf der DSC-Messung zeigen sich oft Peak-artige Auswölbungen der Kurve im oberen Temperaturbereich. Diese „Enthalpie-Relaxation-Peaks“ werden als „Aktivierungsenergie“ der einsetzenden Dynamiken interpretiert. Da bei der DSC-Messung eines Glasübergangs die Effekte des Heizlaufs meist deutlicher zu erkennen sind als die des Kühlbaus, wird bei der Auswertung vor allem auf erstere Bezug genommen. Die Kurvenform eines Glasübergangs, vor allem des Heizlaufs, hängt stark von der Heizgeschwindigkeit ab. Hierdurch ergibt sich eine Möglichkeit, Glasübergänge von Phasenübergängen 1. Ordnung zu unterscheiden, deren durch Aufnahme latenter Wärme hervorgerufener endothermer Effekt unabhängig von der Heizgeschwindigkeit ist. Als ein Beispiel aus unserer Arbeitsgruppe für das Auftreten eines Glasübergangs ist aus der Dissertation von C. Creusen in Abb. 8 die DSC-Messung von $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ir}\{\text{P(OMe)}_3\}_3$ gezeigt; die (mittlere) Glasübergangstemperatur wird hier mit 190 K angenommen.⁶

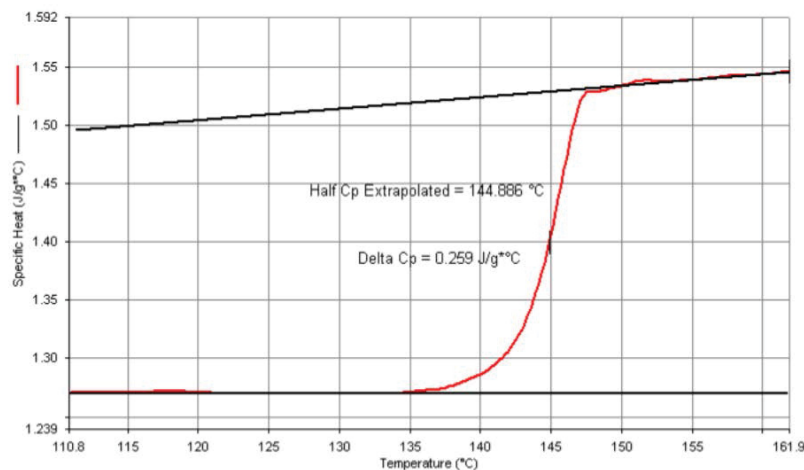


Abbildung 7. „Ideale“ Kurvenform des Glasübergangs im DSC-Thermogramm^{45c}

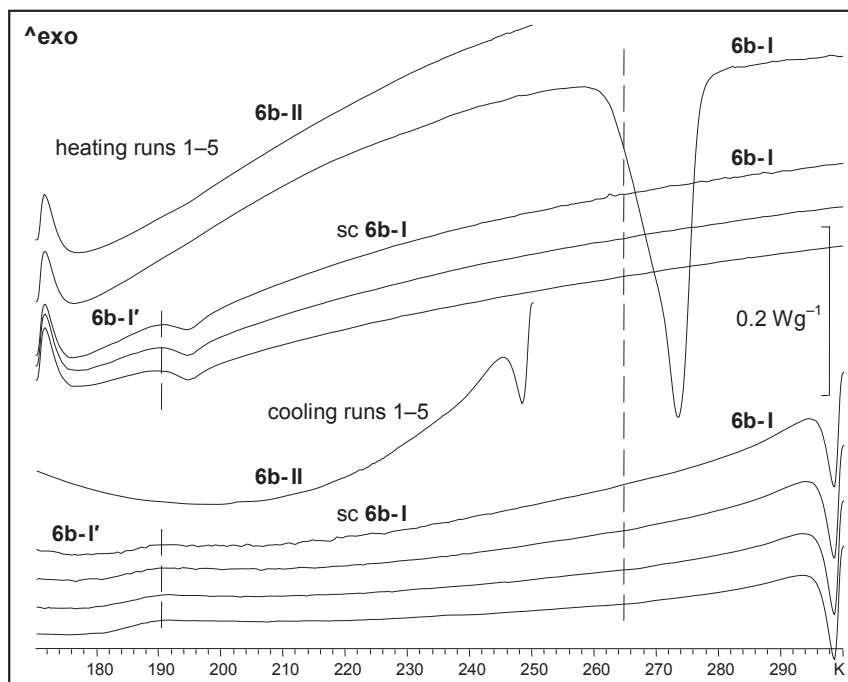


Abbildung 8. DSC-Scan von $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ (**6b**) im Temperaturbereich 170–300 K bei einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} .

II.5. Physikalische Methoden

Polymorphie im festen Zustand ist weit verbreitet. Um das Phasenverhalten von Verbindungen abzubilden, die fest–fest-Phasenübergänge aufweisen, stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Im Folgenden werden die Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit speziell zur Untersuchung plastisch-kristalliner Phasen eingesetzt wurden; zudem werden einige weitere Methoden skizziert, die nicht zur Anwendung gekommen sind.

Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC)^{46,48,49}

Mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie misst man die von einer Substanz mit Temperaturänderung aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen. Dabei werden ein Behälter mit Probensubstanz und ein identischer leerer Behälter in einem oder getrennten Öfen einem Temperaturänderungsprogramm ausgesetzt. Die Wärmekapazität der Substanz sowie endo- und exotherme Prozesse (Phasenänderungen, Zersetzung) bewirken eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Das in der Arbeitsgruppe vorhandene Gerät Mettler-Toledo TA8000 mit DSC820-Messmodul und STAR-Auswertungs-Software arbeitete nach dem Leistungsdifferenz-Messprinzip. Danach befinden sich der Substanz-Tiegel und der Referenz-Tiegel in separaten Öfen. Diese werden durch elektrische Temperatur-Regelung auf gleicher Temperatur gehalten. Gemessen wird die aufgewandte elektrische Leistung als Funktion der Temperatur. Fest–fest-Phasenübergänge einer geordnet-kristallinen Phase in eine plastisch-kristalline Phase sind wie Schmelzen endotherme Prozesse unter Aufnahme von Wärmeenergie. Kristallisationen, aber auch chemische Reaktionen (z. B. Zersetzung) sind exotherme Prozesse mit der Abgabe von Wärmeenergie. Durch Integration der Signalpeaks lässt sich hier die Wärmeenergie (in J) bestimmen und zur Substanzmenge (mmol) in Relation setzen (kJ mol^{-1}). Durch Division durch die Temperatur (K) ergibt sich die Entropieänderung ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), entsprechend den Ausführungen auf S. 7. Bei Glasübergängen zwischen glasartig-kristallinen Phasen und plastisch-kristallinen Phasen kommt es lediglich zu einem Versatz der Messlinie aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazität der Phasen; hier ist keine Integration möglich.

Festkörper-NMR (Solid-State NMR, SSNMR)^{50,51}

Während bei der NMR-Messung in Lösung die Wechselwirkungen der Moleküle durch isotrope Rotation ausgemittelt werden, bleiben sie im Festkörper in der Regel erhalten. Die anisotropen Wechselwirkungen bestehen aus der Chemischen Verschiebungsanisotropie (CSA), den Quadrupolar-Wechselwirkungen und den Homo/heteronuklear-dipolaren Kopplungen. Hierdurch werden die Festkörper-NMR Spektren sehr breit.⁵² Zur Reduktion der CSA kann das Magic-Angle-Spinning (MAS)^{53,54} genutzt werden. Dabei wird die Probe um den magischen Winkel von $\Theta = 54,74^\circ$ relativ zum angelegten Magnetfeld gekippt und rotiert. Bei diesem Winkel nimmt der winkelabhängige Term der CSA den Wert null an. Um eine vollständige Eliminierung der anisotropen Effekte zu erreichen, muss die Probe mit einer Geschwindigkeit größer oder gleich der statischen Breite des Spektrums rotiert werden; diese kann kernabhängig einige kHz betragen. Bei langsamer oder mittlerer Rotationsgeschwindigkeit erscheinen Rotationsseitenbanden im Abstand der angelegten Rotationsfrequenz als Fragment der Rest-Anisotropie. Alternativ können Pulsmethoden wie beispielsweise TOSS (**t**otal **s**upression of **s**idebands) die Rotationsseitenbanden unterdrücken.⁵⁵

Um größere Signalintensität zu erhalten und geringere Aufnahmezeit, ist die Aufnahme von SSNMR-Spektren mittels Cross Polarization (CP) nützlich.^{56,57} Hierbei wird die Magnetisierung von einem empfindlichen Kern (I-Spin) auf einen unempfindlicheren Kern (S-Spin) übertragen. Bei statischen Festkörpern können durch CP-MAS-Techniken Spektren mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis erhalten werden. Bei Einsetzen von Dynamik ist die Kreuzpolarisation aber wenig effizient, da durch isotrope Rotation die Kreuzpolarisierung zusammenbricht. Da in plastischen Phasen das isotrope Tumbling der Moleküle stark ausgeprägt ist, sind bei plastischen Phasen MAS-Spektren besser ausgelöst als CP-MAS-Spektren.

Die im Festkörper möglichen dynamischen Prozesse lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Einfache Rotationen wie die von CH₃- und CF₃-Gruppen oder Benzol- und Cp-Liganden um ihre Bindungsachsen sind mit sehr kleinen Energiebarrieren verbunden ($\Delta G \leq \text{ca. } 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Solche Rotationen laufen auch bei tiefen Temperaturen ab und sind in der Regel NMR-spektroskopisch nicht zu erfassen. Rotationen von Olefin-Liganden, Bindungsaustausch-Prozesse und Platzwechsel von Phosphanen wie bei der turnstile-Rotation von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)_3]^+\text{Y}^-$ -Komplexen ($\Delta G \leq \text{ca. } 25\text{--}50 \text{ kJ mol}^{-1}$) sind vielfach temperaturabhängig und durch SSNMR nachweisbar.^{58,59} Interessanterweise laufen diese

Prozesse oft im geordneten Kristall ab, ohne die Kristallinität zu beeinträchtigen. Schließlich sind plastische Phasen zu nennen, in denen die gesamten Moleküle dynamisch sind.

Es gibt eine Reihe weiterer SSNMR-Methoden zur Untersuchung der Dynamik in Festkörpern, welche abhängig von der Korrelationszeit des dynamischen Prozesses gewählt werden, die aber in dieser Arbeit nicht angewandt wurden. Bei der Methode des zweiten Moments (M_2), die von van Vleck 1948 etabliert wurde, werden gemessene und berechnete Spektren bei variabler Temperatur verglichen. Mit einsetzender Rotation bzw. hoher Dynamik verringern sich die Linienbreite und M_2 ;⁶⁰ ein Anwendungsbeispiel ist $[\text{Et}_2\text{Me}^i\text{BuP}][\text{PF}_6]$.⁶¹ Weiterhin können dynamische Prozesse durch Bestimmung von Relaxationszeiten wie der transversalen Relaxationszeit T_1 oder der homo/heteronuklearen Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}$ ⁶² erfasst werden. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungsanisotropie führt im Festkörper zu Änderungen des CSA-Tensors aufgrund temperaturabhängiger Bewegungen. Daraus können Schlüsse auf die Dynamik gezogen werden; Messungen in Kombination mit Computersimulationen gestattet die Bestimmung der Korrelationszeiten.⁶³ Bei überlappenden Rotationsseitenbanden können zur Klärung der Dynamik auch 2D-NMR-Methoden herangezogen werden.⁶⁴

Weitere analytische Verfahren

Zahlreiche weitere physikalische Methoden können herangezogen werden, um plastisch-kristalline Phasen zu charakterisieren. Einige dieser zum Teil sehr nützlicher Verfahren, die aus Zeitgründen in der Arbeit nicht zu Anwendung kommen konnten, sollen hier kurz skizziert werden.

Als vielleicht wichtigstes Verfahren ist die **Pulver-Röntgendiffraktometrie**⁶⁵ (PXRD, XRPD) zu nennen. Die Methode zeigt, ob bei sich einer Phasenänderung das Kristallsystem ändert oder beibehalten wird. In der Einkristall-Röntgendiffraktometrie (XRD) erhält man für den Einkristall bei tiefer Temperatur ein scharfes dreidimensionales Beugungsbild, aus dem sich das Kristallsystem, Raumgruppe und die Atomkoordination berechnen lassen. In der Pulver-Röntgendiffraktometrie wird für die feinkristalline Substanz ein zweidimensionales Beugungsbild erhalten; dieses lässt sich auch aus den Daten der Einkristall-Strukturanalyse berechnen. Bei gleichzeitiger Verfügbarkeit der Einkristall-Strukturdaten einer Substanz lässt sich somit das (relativ komplexe) PXRD-Diffraktionsmuster einem Kristallsystem sicher zuordnen. Erfolgt nun mit Temperatur-

erhöhung ein Phasenübergang mit Änderung des Kristallsystems in eine plastisch-kristalline Phase, so werden bei XRD die Reflexe diffus und sind nicht weiter zu interpretieren. Für PXRD werden dagegen sehr einfache Muster mit wenigen Reflexen erhalten, die sich oft für ein hoch symmetrisches Kristallsystem mit hexagonaler oder kubischer Kristallsymmetrie indizieren lassen; solche Kristallsysteme sind typisch für plastisch-kristalline Phasen. Da bei einem Glasübergang zwischen einer plastisch-kristallinen und einer glasartig-kristallinen Phase das Kristallsystem erhalten bleibt (und lediglich die Rotation der Moleküle zum Stillstand kommt), ist hier das Beugungsbild unverändert.

Mit einem temperaturvariablen **Polarisationsmikroskop** können Übergänge zwischen anisotropen und isotropen Phasen erkannt werden. Voraussetzung ist, dass der Kristall mindestens eine optische Hauptachse (uniaxial; hexagonales, trigonales oder tetragonales Kristallsystem) oder zwei Hauptachsen hat (biaxial; orthorhombisches, monoklines oder triklinen Kristallsystem). Aus der Anisotropie rührt die optische Aktivität von Kristallen. Dabei wird die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht um einen Winkel gedreht, der der Durchgangstrecke durch den Kristall entspricht. Da Kristalle des kubischen Kristallsystems keine optische Hauptachse tragen, sind diese optisch isotrop. Bei dieser Methode wird der Kristall zwischen zwei Polfilter eines Lichtmikroskops eingebracht. Durch den ersten Polfilter wird das Licht polarisiert; der zweite Polfilter dient als Analysator. Stehen beide Polfilter senkrecht zu einander und ist der Kristall isotrop, so ist kein Lichtdurchtritt sichtbar. Ist der Kristall anisotrop, so dreht er die Ebene des polarisierten Lichts und Auslöschung erfolgt erst bei einer anderen Stellung des Analysators. Tritt durch Temperaturerhöhung ein Phasenübergang von einer anisotropen in eine isotrope Phase ein, so ist dies an der Änderung der Intensität des Lichtdurchgangs zu erkennen. Die Polarisationsmikroskopie ist in der Kristallographie (crystals optics) detailliert abgehandelt.⁶⁶

Weiterhin kann durch **temperaturabhängige Messung der Dielektrizitätskonstante** auf plastisches Verhalten geschlossen werden. Verbindungen mit einem permanenten Dipol können sich im starren Festkörper bei Anlegen eines Magnetfeldes nicht ausrichten. Als Folge dessen sinkt die Dielektrizitätskonstante mit sinkender Temperatur. In flüssigen und plastisch-kristallinen Phasen können sich die Moleküle oder Ionen durch freie Rotation entsprechend dem Magnetfeld ausrichten und die Dielektrizitätskonstante steigt in diesen Phasen. Daher kann man aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf die Beschaffenheit der festen Phase schließen.⁶⁷

III. Synthese und Charakterisierung der $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ -Komplexe

Wie einleitend ausgeführt sind Komplexe des Typs $[(\text{COD})\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ durch Umsetzung von $\{(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und Anion-Metathese mit AgY offenbar nicht zugänglich; stattdessen resultieren unter COD-Verdrängung homoleptische Verbindungen $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ (**1**). In meiner Masterarbeit konnte ich solche Komplexe für $\text{Y} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**1b**) und NTf_2 (**1d**) isolieren.⁷ Für diese Komplexe wurden bereits mittels DSC thermische Effekte nachgewiesen, die auf Phasenübergänge mit relativ großen Phasenübergangsenthalpien und -entropien hinwiesen und einen Übergang von einer geordnet-kristallinen Phase in eine plastisch-kristalline Phase nahe legten. Deshalb schien es interessant, den Komplextyp näher zu untersuchen und eine Reihe von Verbindungen $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ (**1a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**1b**), OTf (**1c**), NTf_2 (**1d**), $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**1e**)) herzustellen und zu charakterisieren. Als Untersuchungsmethoden für die Festkörper-Eigenschaften wurden vor allem DSC und ^{31}P -SSNMR herangezogen.

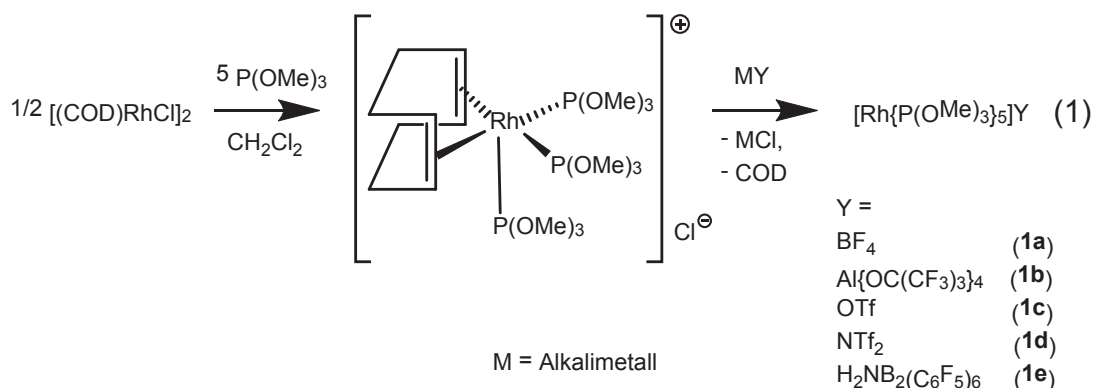
Bereits Bekanntes

Erstmals wurde 1971 von Haines über Verbindungen $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ mit den Anionen $\text{Y} = \text{BPh}_4$ und PF_6 berichtet.⁶⁸ Meakin und Jesson haben weitere Verbindungen mit beispielsweise den Mono- oder Dianionen $\text{Y} = \text{AsF}_6^-$, SbF_6^- , $\text{Ge}_2\text{F}_6^{2-}$ und $\text{Si}_2\text{F}_6^{2-}$ in Lösung hergestellt; dabei wurde insbesondere die Strukturodynamik der Komplexe in Lösung untersucht.⁶⁹ Zudem waren Austauschreaktionen derartiger fünffach koordinierter Rhodium-Phosphit-Verbindungen von Interesse.^{69,70,71,72,73} Die Halogenid-Komplexe $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{I}$) sind gleichfalls bekannt.⁷⁴

VT-NMR–Untersuchungen zeigten, dass die Strukturodynamik der Komplexe erst bei relativ niedrigen Temperaturen ($-112\text{ }^\circ\text{C}$) so langsam wird, dass die Signale aufgespalten werden. Aus dem ^{31}P -NMR-Kopplungsschema bei $-132\text{ }^\circ\text{C}$ wurde auf ein $\text{A}_2\text{B}_3\text{X}$ -Spinsystem ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$; $\text{X} = ^{109}\text{Rh}$) geschlossen, das einer trigonal-bipyramidalen (*TBP*-5) Komplexgeometrie entspricht.⁷⁵ Für den Mechanismus der Strukturodynamik wurde ein Platzwechsel durch Berry-Pseudorotation angenommen. Durch Linienformanalyse der Spektren wurde die Aktivierungsenergie zu $\Delta G^\ddagger = 7.4\text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert ist deutlich geringer als die Aktivierungsenergie der Ligandendissoziation ($\Delta G^\ddagger = 14\text{ kcal mol}^{-1}$).^{69,76} Eine Kristallstrukturanalyse ist für den Verbindungstyp bislang nicht mitgeteilt geworden.

III.1. Synthese der $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ -Komplexe

Versetzt man eine orangefarbene Lösung von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ in CH_2Cl_2 mit fünf äquivalenten $\text{P}(\text{OMe})_3$ (pro Rh), so bildet sich sofort eine blassgelbe Lösung; in dieser liegt vermutlich $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Cl}$ vor. Zugabe der Alkalimetallsalze NaBF_4 , NaOTf , LiNTf_2 , $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ ⁷⁷ oder $[\text{Na}(\text{OEt})_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ ⁷⁸ führt zur Abscheidung farbloser Niederschläge von LiCl oder NaCl (Gl. 1). Offenbar liegt das intermediäre $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Cl}$ ionisch vor, so dass die freigesetzte Gitterenergie der Alkalimetallchloride die Reaktionen vorantreibt. Es hat sich allerdings gezeigt, dass aus den CH_2Cl_2 -Lösungen nach Abtrennung von LiCl bzw. NaCl die neuen Rh-Komplexe nicht optimal kristallisieren. Besser ist es, nach Entfernung von CH_2Cl_2 die Produkte in MeOH unter Rückfluss (65 °C) zu lösen und hieraus zu kristallisieren.



Beim Abkühlen der MeOH -Lösungen auf Raumtemperatur kristallisierten die Komplexe $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ (**1a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**1b**), OTf (**1c**), NTf_2 (**1d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**1e**)) in Form blassgelber Kristalle in 60–75%iger Ausbeute. Die Verbindungen zeigen eine schwache Thermochromie im Festkörper wie in Lösung. Während die Komplexe bei Raumtemperatur blassgelb sind, sind sie bei -78 °C farblos.

ESI-MS

Die ESIpos-Massenspektren (CH_2Cl_2) von **1a–e** weisen einheitlich $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]^+$ ($m/e = 599$) als Basis-Ion aus, das aus dem Kation $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ durch Abspaltung eines $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden entsteht. Als weiteres prominentes Ion wird $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ (475) gefunden (**1a**: 15%; **1b**: 10%; **1c**: 25%; **1d**: 20%; **1e**: 85%), welches durch Abspaltung eines weiteren $\text{P}(\text{OMe})_3$ Liganden entsteht.

Die ESIneg-Massenspektren der Verbindungen **1a–d** liefern ausschließlich die Peaks der Anionen BF_4^- (87), OTf^- (149), NTf_2^- (280) bzw. $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (967). Im ESIneg-Massenspektrum von **1e** ($\text{Y} = \text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$) ist neben dem Molpeak des Anions (1040) ein weiteres Signal (10%) sichtbar, das dem $[\text{H}_2\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anion (528) zugeordnet wird; dieses entsteht aus dem $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ -Anion durch Abspaltung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Lösungs-NMR

Die Lösungs-NMR-Daten der Verbindungen **1a–e** in CD_2Cl_2 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen **1a–e** bei 25 °C ein Dublett bei ca. $\delta(\text{P})$ 134.4 mit der Kopplung $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 182$ Hz ($\omega_{1/2} = 12.5$ Hz); das Signal ist unabhängig vom jeweiligen Anion. Bis -80 °C erscheint das Signal unverändert. Das Signal bestätigt die schon früher festgestellte hohe Strukturdynamik des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für alle Verbindungen ein scharfes $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Singulett (Halbwertsbreite $\omega_{1/2} = 4$ Hz). Für **1e** liefert das Anion zudem ein breites Signal ($\omega_{1/2} = 64$ Hz) der NH_2 -Gruppe; die Breite des Signals wird auf die Quadrupolmomente des Stickstoffatoms sowie der Boratome zurückgeführt. Die ^{13}C -Spektren zeigen lediglich das Signal des Kations bei $\delta(\text{C})$ 52.8; die ^{13}C -Signale der Anionen OTf^- (**1c**), NTf_2^- (**1d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**1e**) sind in den Standard-Spektren nicht aufgelöst. Tabelle 1 enthält zudem die ^{19}F -NMR-Daten der Anionen.

	1a	1b	1c	1d	1e
$\text{P}(\text{OMe})_3$ $\delta(\text{H})$	3.64	3.63	3.64	3.64	3.63
$\omega_{1/2}$ [Hz]	4	4	4	4	4
$\delta(^{13}\text{C})$	52.9	52.8	52.8	52.8	52.8
$\delta(^{31}\text{P})$	134.4	134.3	134.4	134.4	134.3
$^1J(\text{Rh},\text{P})$ [Hz]	182	182	182	182	182
Anionen $\delta(^{19}\text{F})$	-153.7	-75.6	-78.9	-79.6	-132.9(ortho) -160.4(para) -165.9(meta)
$\delta(\text{H}), \text{NH}_2$					5.68

Tabelle 1. Lösungs- ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4^-$ (**1a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (**1b**), OTf^- (**1c**), NTf_2^- (**1d**), $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**1e**)) in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebungen in ppm).

III.2. Festkörper-Eigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{BF}_4$ (**1a**)

Thermische Eigenschaften von **1a**

Der Schmelzpunkt von **1a** wurde bei 478 K (205 °C) festgestellt; das Schmelzen bewirkt eine Zersetzung der Verbindung. Mittels DSC konnte für **1a** im Temperaturbereich 173–393 K das Vorliegen von vier Phasen **1a-IV**, **1a-III**, **1a-II** und **1a-I** nachgewiesen werden (Abb. 9). Bei allen Heizläufen findet ein deutlicher endothermer Effekt bei ca. 350 K statt, der mit dem Übergang in eine plastische Phase **1a-I** erklärt wird. Somit liegt die Substanz zu Beginn der Messungen bei Raumtemperatur in einer geordnet-kristallinen Phase vor, für die unten die Bezeichnung **1a-III** hergeleitet wird. Zwischen dem ersten Kühl/Heizvorgang und den weiteren Zyklen, die dann reversibel sind, zeigte sich ein deutlicher Unterschied.

Begonnen wurde die Messung mit einer Abkühlung der Probe (**1a-III**) auf 173 K. Hierbei ergab sich ein exothermer Übergang bei 178 K, der als Rekristallisation in eine höher geordnete Phase **1a-IV** aufgefasst wird ($\Delta H_{178 \text{ K}} = -3.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{178 \text{ K}} = -18.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Für **1a-IV** ergibt sich im Heizgang ein endothermer Phasenübergang zurück in **1a-III** bei 195 K ($\Delta H_{195 \text{ K}} = 4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{195 \text{ K}} = 24.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die nur mäßig großen Enthalpie- und Entropiewerte lassen auf einen Übergang zwischen zwei geordnet-kristallinen Phasen schließen.

Beim weiteren Erwärmen der kristallinen Probe beobachtet man zunächst einen kleinen endothermen Effekt bei 320 K ($\Delta H_{320 \text{ K}} = 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{320 \text{ K}} = 3.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), der als Übergang **1a-III**→**1a-II** zwischen geordnet-kristallinen Phasen interpretiert wird. Diesem Effekt folgt ein intensives endothermes Signal bei 342 K ($\Delta H_{342 \text{ K}} = 24.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{342 \text{ K}} = 72.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und wird als Übergang der geordnet-kristallinen Phase **1a-II** in die plastisch-kristalline Phase **1a-I** interpretiert (Gl. 2). Dieser Übergang findet in den weiteren Zyklen bei 350 K statt.



Kühlt man die plastische Phase **1a-I** nach dem ersten Heizgang ab, so erfolgt bei 326 K, entsprechend einem Supercooling von 16 K, ein exothermer Übergang ($\Delta H_{326 \text{ K}} = -16.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{326 \text{ K}} = -51.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) zurück in die kristalline Phase **1a-II**. Diese Übergangstemperatur verringert sich in den weiteren Zyklen bis ca. 315 K. Zudem ist

ein schwach ausgeprägter exothermer Vorgang bei ca. 285 K als Rückführung der **1a-III**→**1a-II**-Umwandlung zu sehen. Nachdem die Verbindung einmal die plastisch-kristalline Phase **1a-I** durchlaufen hat, wird in den weiteren Zyklen der DSC-Messung die Phase **1a-IV** nicht mehr gebildet.

Der zweite Heizlauf beginnt somit bei 173 K mit der teilgeordnet-kristallinen Phase **1a-III**. Diese geht bei 287 K (vorher 320 K) enantiotrop in **1a-II** über, gefolgt vom **1a-II**→**1a-I**-Übergang bei 350 K. Die **1a-II**←**1a-I**-Rekristallisation verschiebt sich auf ca 315 K.

Nach Durchlaufen des ersten Kühl/Heiz-Zyklus sind die folgenden Zyklen reversibel. Sowohl die Phasenumwandlung in die plastisch-kristalline Phase **1a-I**, als auch die Rekristallisation in die kristalline Phase **1a-II** erstrecken sich über einen relativ breiten Temperaturbereich (>20 Grad).

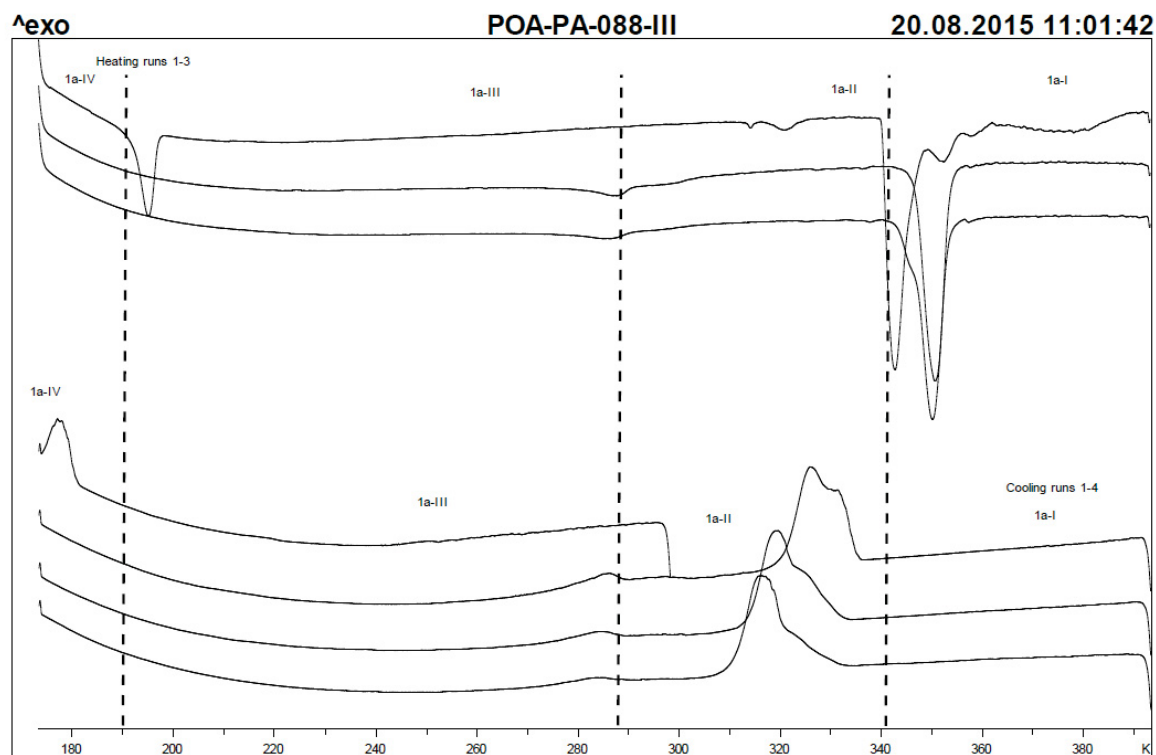


Abbildung 9. DSC-Thermogramm von [Rh{P(OMe)₃}₅]BF₄ (**1a**) im Temperaturbereich 173–393 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min⁻¹. Gezeigt sind drei aufeinanderfolgende Zyklen.

SSNMR-Spektren von **1a**

Die VT- ^{31}P -SSNMR-Spektren von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{BF}_4$ (**1a**) im Temperaturintervall 360–270 K sind in Abb. 10 dargestellt. Die Verbindung wurde bei 299 K in das Gerät eingesetzt und lag somit zum Beginn der Messungen laut DSC-Thermogramm in der kristallinen Phase **1a-III** vor.

Das ^{31}P -MAS-Spektrum bei 295 K (Spur b) und 270 K (Spur a) zeigt die kristalline Phase **1a-III**, wobei bereits eine isotrop-rotierende Domäne in Form des Dubletts zu erkennen ist. Aufwärmen der Substanz auf 310 K (Spur c) und 325 K (Spur d) führt zu erheblich vereinfachten Spektren; diese Spektren werden dem Vorliegen von **1a-II** zugeschrieben, in dem offenbar eine Moleküldynamik abläuft, ohne dass diese eine voll isotrope Umgebung herbeiführt.

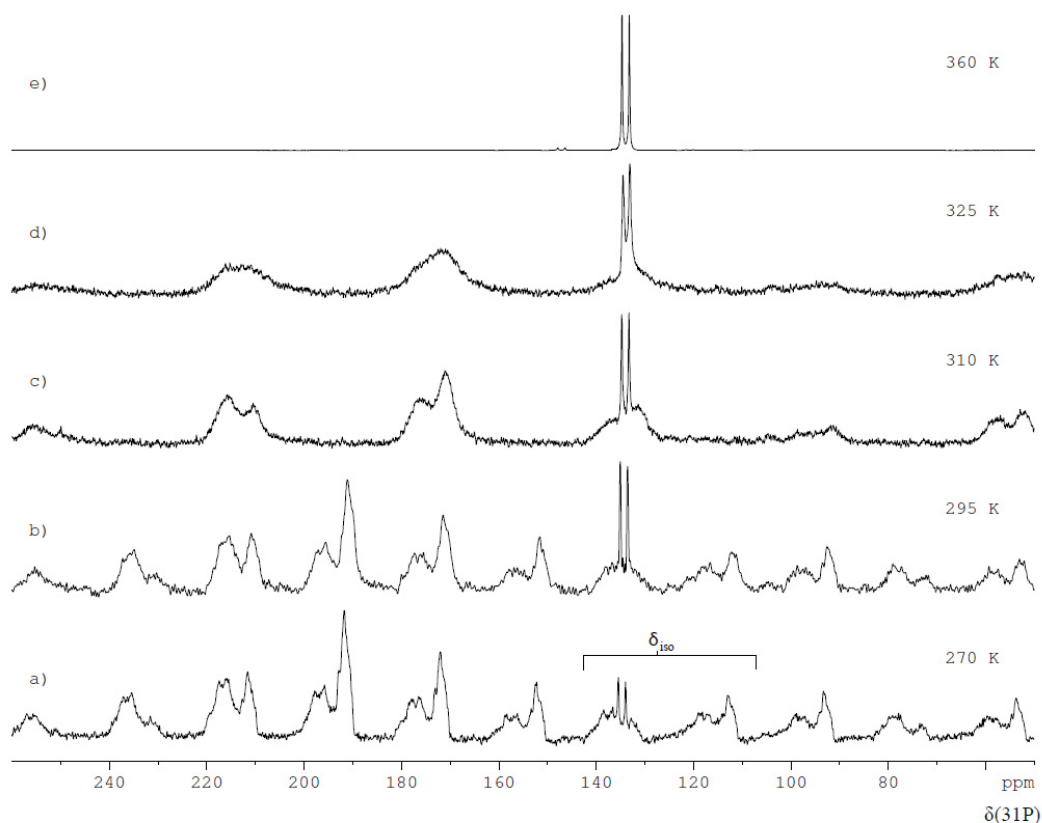


Abbildung 10. ^{31}P -SSNMR-Spektren von **1a** in der Kühlfolge von 360 K bis 270 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.8$ kHz und MAS-NMR.

Spur e (360 K): plastische Phase **1a-I**

Spuren c (310 K) und d (325 K): kristalline Phase **1a-II** mit plastischer Phase **1a-I**

Spuren a (270 K) und b (295 K): kristalline Phase **1a-III**

Beim Aufheizen der Probe auf 360 K (Spur e) sind die Signale von **1a-II** vollständig aufgehoben und es ist nur noch ein scharfes Dublett ($\delta(\text{P})$ 134.0, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 182$ Hz) ohne Rotationsseitenbanden vorhanden. Demzufolge hat sich vollständig die plastisch-kristalline Phase **1a-I** gebildet, dessen Kation isotrop rotiert. Ein Vergleich der Spuren a–e zeigt, dass die Bildung bzw. Rückbildung der plastischen Phase in einem weiten Temperaturbereich erfolgt.

III.3. Festkörper-Eigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**)

Thermische Eigenschaften von **1b**

Für **1b** wurde der Schmelzpunkt von 188 °C (461 K) gefunden. Laut DSC zersetzt sich die Verbindung stark exotherm bei ca. 240 °C. Es soll daran erinnert werden, dass **1b** aus Methanol unter Rückfluss (65 °C) abgeschieden worden ist.

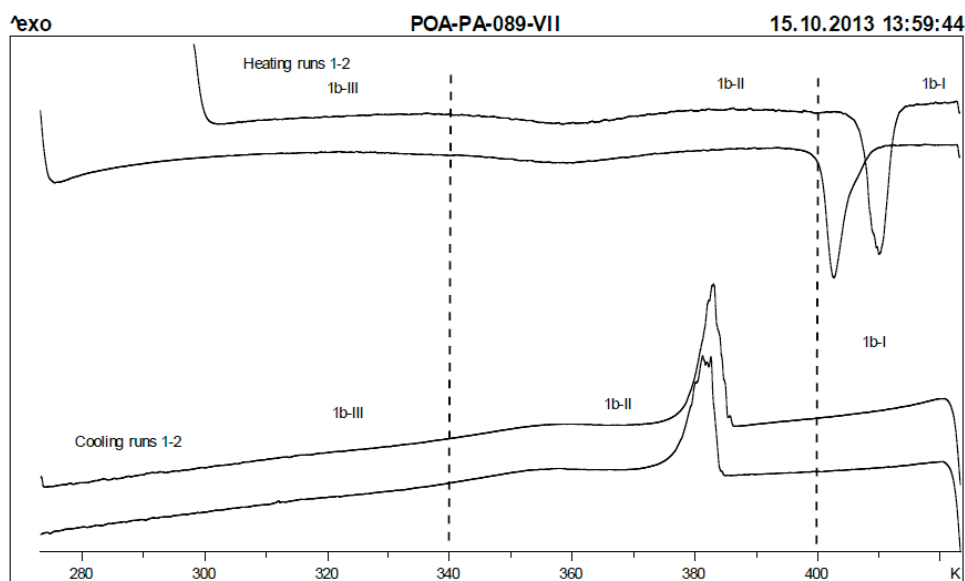
Das Ergebnis zweier DSC-Messungen von **1b** im Temperaturbereich 298–423 K (25–150 °C) ist in Abb. 11 dargestellt. Unterhalb Raumtemperatur zeigt die Verbindung **1b** keine thermischen Effekte. Zu Beginn der Messungen bei Raumtemperatur wird das Vorliegen der Phase **1b-III** angenommen. Diese scheint sich über einen sehr breiten Temperaturbereich 345–375 K (72–103 °C) zunächst zu **1b-II** „aufzulockern“, gefolgt von dessen Übergang in die plastisch-kristalline Phase **1b-I**. Hiermit ist ein mäßig scharfer, intensiver endothermer Effekt bei 409 K ($\Delta H_{409 \text{ K}} = 18.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{409 \text{ K}} = 44.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) verbunden. Mit steigender Anzahl an Zyklen bildet sich der im ersten Zyklus sehr flache Phasenübergang **1b-III**→**1b-II** stärker heraus und liegt im vierten Zyklus bei ca. 348 K (75 °C), während der **1b-II**→**1b-I**-Übergang breiter wird und sich zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Die exothermen Rückumwandlungen **1b-III**←**1b-II**←**1b-I** sind gleichfalls breit und erfolgen mit zunehmenden Zyklen bei niedrigeren Temperaturen; dabei gewinnt **1b-III**←**1b-II** an Schärfe. Wie der Vergleich der beiden Messungen (a) und (b) zeigt, lassen sich wesentliche Elemente des thermischen Verhaltens reproduzieren. Die mit zunehmenden Zyklen auftretenden Veränderungen der Scans lassen derzeit noch keine vollständige Interpretation zu. Näherungsweise lässt sich das thermische Verhalten von **1b** durch die reversiblen (enantiotropen) Phasenübergänge in Gl. 3 wiedergeben. **1b-III** stellt vermutlich

eine glasartig-kristalline Phase dar und **1b-II** und **1b-I** sind als plastisch-kristalline Phasen anzusehen (siehe SSNMR-Untersuchung).



(a)



(b)

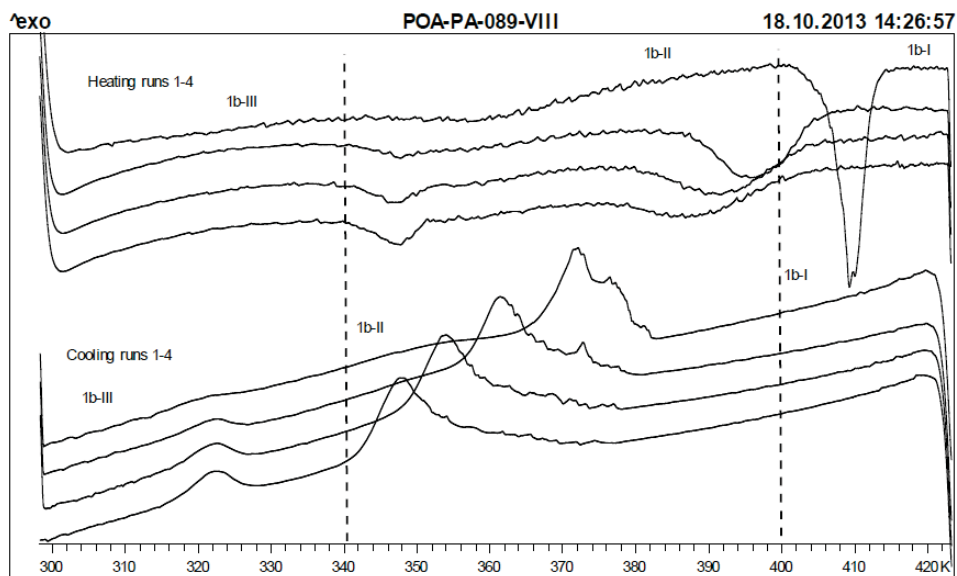


Abbildung 11. DSC-Thermogramm von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**) im Temperaturbereich 273–423 K bzw. 298–423 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . (a) Zwei Zyklen. (b) Vier Zyklen.

SSNMR-Spektren von **1b**

Die VT-³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von [Rh{P(OMe)₃}₅][Al{OC(CF₃)₃}₄] (**1b**) im Temperaturbereich 195–410 K sind in Abb. 12 dargestellt. Alle Spektrenänderungen sind reversibel. Die Verbindung wurde bei 295 K (Spur i) in das Gerät eingesetzt und befand sich somit zu Beginn der Messung laut DSC in der Phase **1b-III**. Das ³¹P-Signal von **1b-III** bei 295 K (Abb. 12a) ist ein breites Singulett ($\omega_{1/2} = 600$ Hz). Wie unten näher ausgeführt wird, ist **1b-III** als glasartig-kristalline Phase anzusehen.

Die Erwärmung der Probe auf 340 K (67 °C) (Spur k) führt zu einer Schärfung des Signals mit Aufspaltung zum einem Dublett bei $\delta(\text{P})$ 133.3 ($J(\text{Rh},\text{P}) = 182$ Hz, $\omega_{1/2} = 44$ Hz) ohne Rotationsseitenbanden. Dieses Signal lässt auf eine isotrope Umgebung der ³¹P-Kerne schließen und wird einer plastisch-kristallinen Phase **1b-II** zugeschrieben. Das Dublett zeigt zudem, dass alle P(OMe)₃-Liganden äquivalent sind. Somit ist anzunehmen, dass das [Rh{P(OMe)₃}₅]⁺-Kation bei 340 K strukturdynamisch ist.

Beim weiteren Aufheizen der Probe (Abb. 12b) tritt ab 400 K (Spur o) ein neues breites Singulett auf, und bei 410 K (Spur p; $\delta(\text{P})$ 132.4, $\omega_{1/2} = 41$ Hz) ist dieses im Spektrum allein vorhanden. Das Auftreten des Signals entspricht dem mittels DSC beobachteten stark endothermen Übergang bei 409 K in eine plastische Phase **1b-I**. Die Halbwertsbreite des Signals von **1b-I** entspricht der des Signals von **1b-II**; die für **1b-I** nicht mehr vorhandene $J(\text{Rh},\text{P})$ -Kopplung lässt auch eine partielle Liganden-Dissoziation schließen. Beim Abkühlen sind die spektralen Veränderungen reversibel, aber mit einer Hysterisis (vergleiche Spuren n und q bei 390 K). Offenbar liegen zwei plastische Phasen **1b-II** und **1b-I** vor.

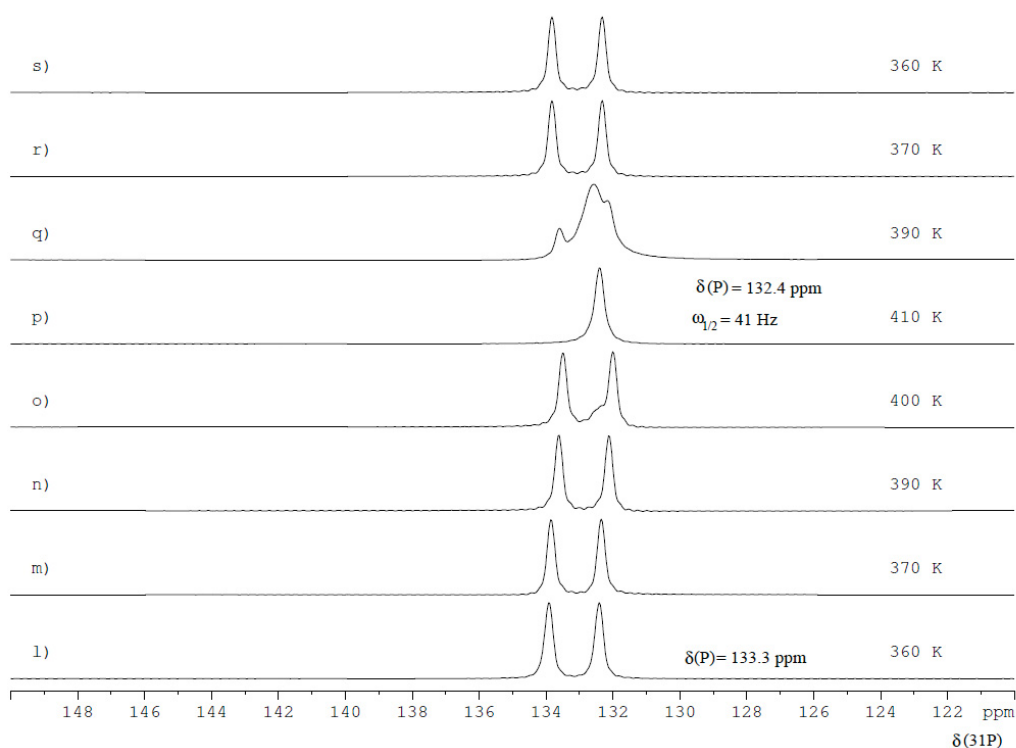
Die plastischen Phasen **1b-II** und **1b-I** sind möglicherweise so zu erklären, dass in **1b-II** das [Rh{P(OMe)₃}₅]⁺-Kation bereits mobil ist, nicht aber das Anion in seiner Gesamtheit. Für das Anion können schon bei tiefer Temperatur leicht gängige Rotationen um die C–CF₃-Bindungen und auch um die Al–O- und O–C(CF₃)₃-Bindungen angenommen werden, während das gesamte Anion möglicherweise erst in **1b-I** (rotations-)mobil ist.

Stufenweises Abkühlen von **1b-II** von 295 K (Spur i) über 280 K (Spur g; $\omega_{1/2} = 1315$ Hz) auf 250 K (Spur e) führt zu einer weiteren erheblichen Signal-Verbreiterung, so dass das Signal sich jetzt nahezu über die vollständige Spektralbreite (250 ppm) erstreckt.

Bei 240 K (Spur d) treten erste Rotationsseitenbanden hervor. Diese zeigen beim weiteren Abkühlen ein wellenartiges Bild und fokussieren sich bei 195 K (Spur a) zu insgesamt 6 Seitenbanden neben der isochronen chemischen Verschiebung ($\delta(\text{P})$ 129.7). Dieses Spektrum erscheint typisch für einen glasartig-kristallinen Zustand. Demnach kommt die Rotations-Dynamik des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations (vermutlich gleichzusetzen mit dessen Strukturdynamik) innerhalb der plastisch-kristallinen Phase beim Abkühlen und Übergang **1b-III**←**1b-II** allmählich zum Stillstand, so dass in der resultierenden glasartig-kristallinen Phase **1b-III** immobile ungeordnete $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kationen vorzuliegen scheinen. Eventuell haben auch die $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen zuvor beim **1b-II**←**1b-I**-Übergang ein vergleichbares „Einfrieren“ der Rotation erfahren. Dieses Verhalten würde erklären, dass die Übergänge laut DSC nicht scharf sind, sondern Übergangstemperaturen und Intensitäten der Übergänge variieren.

Der Temperaturbereich von 295–240 K ist als Glasübergang zu werten; oberhalb des Bereichs dominieren die plastischen Phasen **1b-II** und **1b-I** und unterhalb die glasartig-kristalline Phase **1b-III**. Im Temperaturbereich 260–220 K ist ein Rest-Dublett von **1b-II** erkennbar, so dass **1b-II** offenbar noch nicht vollständig vom Übergang in die Glasphase **1b-III** erfasst ist.

b)



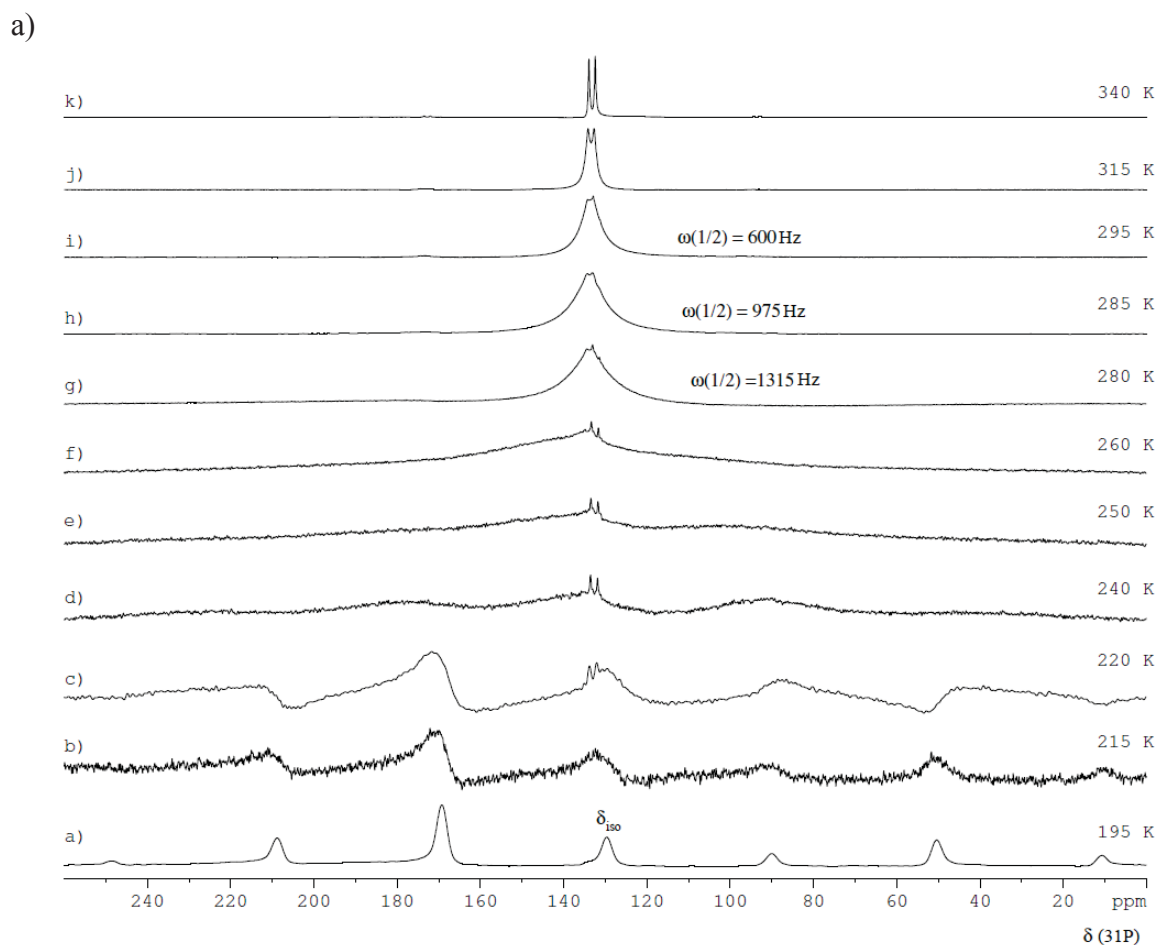


Abbildung 12. VT- ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **1b** den Temperaturbereichen (a) 195–340 K und (b) 360–410 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.8$ kHz. Zur Erklärung siehe Text.

Überlegungen zur Struktur von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**)

Aus den Strukturdaten von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**) ergibt sich das Volumen des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations zu $V_{\text{Rh-Kation}} = 726 \text{ \AA}^3$; zudem belegen die Strukturdaten die sphärische Gestalt des Kations (siehe unten). Zuvor hat Krossing für das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion eine gleichfalls sphärische Gestalt und ein Volumen von 758 \AA^3 ermittelt.⁷⁷ Demnach besteht **1b** aus annähernd gleich großen, sphärischen Kationen und Anionen, und aufgrund der Größe der Ionen sollte die Gitterenergie sehr gering sein (siehe unten). Dieses legt nahe, dass Kation und Anion keine Vorzugsorientierung finden und die Packung zu einem geordneten Kristall erschwert ist. Es ist anzunehmen, dass **1b** bereits bei seiner Abscheidung aus Methanol (65 °C) die plastisch-kristalline Phase **1b-II** einnimmt und in dieser bzw. der glasartig-kristallinen Phase **1b-III** auch bei Raumtemperatur vorliegt.

Die erwartete Gitterenergie U_{POT} von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**) lässt sich durch die Jenkins-Passmore-Gleichung^{79a} (dort Gl. 3) abschätzen:

$$U_{\text{POT}} = |z_+| |z_-| \nu \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right) = 2 \left(\frac{117.3}{1.140} + 51.9 \right) \text{ kJ mol}^{-1} = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$ z_+ = 1$	Ladung des Kations
$ z_- = 1$	Ladung des Anions
$\nu = 2$	Anzahl der Ionen
$\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$	empirische Konstante
$\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	empirische Konstante
$V_m = 1484 \text{ \AA}^3 = 1.484 \text{ nm}^3$	Molekulares Volumen (Volumen von Kation+Anion)
$\sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{1.484} \sqrt[3]{0.75313} \text{ nm} \approx 1.140 \text{ nm}$	

Die berechnete Gitterenergie von **1b** ist mit $U_{\text{POT}} = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$ somit sehr klein, was auch durch den Vergleich mit $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($U_{\text{POT}} = 385 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich wird.

III.4. Festkörper-Eigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{OTf}$ (**1c**)

Der Komplex wurde nach der Synthese in siedendem MeOH gelöst und durch Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert; er ist dann längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt worden.

Thermische Eigenschaften von **1c**

Der Schmelzpunkt von **1c** beträgt 420 K (147 °C); dabei zersetzt sich die Verbindung. Das Ergebnis der DSC-Messung von **1c** zwischen 233 und 373 K (−40 und 100 °C) ist in Abb. 13 dargestellt. Die Phase, in der der Komplex bei Raumtemperatur vorliegt, benenne ich **1c-III'**. Es ist anzunehmen, dass in dieser gelockerten Phase zwar das Kation immobil, aber das Anion mobil ist (siehe unten).

Im DSC-Gerät erfolgte zunächst eine Kühlmessung von 295 auf 173 K; dabei ergab sich ein intensives exothermes Signal bei 275 K, das mit einer Kristallisierung **1c-III' → 1c-III** in eine geordnet-kristalline Phase **1c-III** erklärt wird. Diese zeigt keinen weiteren thermischen Effekt bis 173 K. Im anschließenden Heizgang vollzieht sich eine Umkehr dieser Phasenumwandlung **1c-III → 1c-III'** bei 282 K ($\Delta H_{282 \text{ K}} = 8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{282 \text{ K}} = 28.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Erwärmung von **1c-III'** führt zu einem weiteren endothermen Effekt bei 333 K (60 °C) ($\Delta H_{333 \text{ K}} = 4.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{333 \text{ K}} = 14.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit Übergang in die

plastisch-kristalline Phase **1c-I**. Hierbei wird, aufgrund der hohen Ordnung von **1c-III** und dann **1c-III'**, im DSC-Scan die glasartige Phase **1c-II** (siehe unten) zunächst übersprungen.

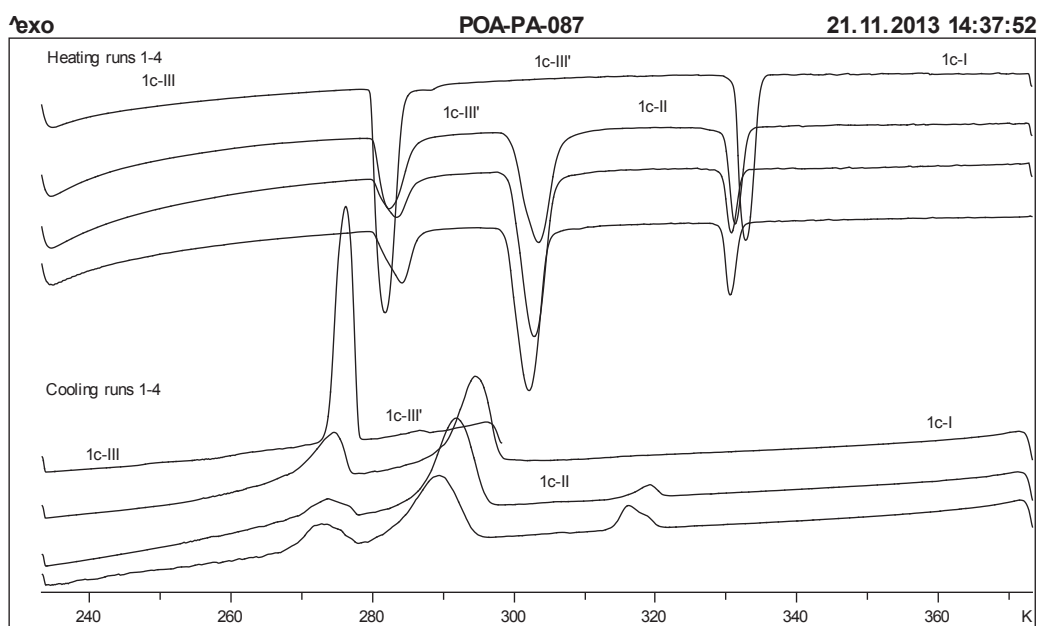


Abbildung 13. DSC-Thermogramm von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{OTf}$ (**1c**) im Temperaturbereich 233–373 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind vier aufeinanderfolgende Zyklen, beginnend mit dem Kühl-Scan.

Im ersten vollständigen Kühllauf ausgehend von **1c-I** erfolgen nach erheblicher Unterkühlung von **1c-I** (und auch hier Auslassen des glasartigen Zustands **1c-II**) zwei exotherme Phasenumwandlungen mit Rückbildung von **1c-III'** bei 294 K ($\Delta H_{294 \text{ K}} = -6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{294 \text{ K}} = -21.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und von **1c-III** bei 276 K ($\Delta H_{276 \text{ K}} = -2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{276 \text{ K}} = -10.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

In den nachfolgenden Heiz/Kühl-Zyklen ist eine Veränderung des Phasenverhaltens zu beobachten. Die Phasenübergänge bei 282 K (**1c-III**→**1c-III'**) und 333 K verbleiben bei diesen Temperaturen, jedoch mit deutlich verminderter Intensität. Zusätzlich ist nun ein Phasenübergang bei 303 K ($\Delta H_{303 \text{ K}} = 6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{303 \text{ K}} = 19.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) festzustellen. Offenbar geht **1c-III'** jetzt zunächst in **1c-II** über und dieses dann in **1c-I** (**1c-III'**→**1c-II**→**1c-I**).

Mit zunehmenden Zyklen

- (a) entwickelt **1c-I** bei Abkühlung, neben der starken Unterkühlung, zunehmend eine glasartige Phase **1c-II**, die zu **1c-III'** rekristallisiert,
- (b) erscheint die Rekristallisierung **1c-III**←**1c-III'** erschwert,
- (c) liegen bei tiefer Temperatur ein verringerter Anteil **1c-III** und vergrößerter Anteil von unterkühltem **1c-III'** vor; hieraus wird beim Aufheizen vermehrt der glasartig-plastische Zustand **1c-II** gebildet.

Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt offenbar die Gesamtordnung des Systems ab und das immer weniger geordnete **1c-III'** geht leichter in das gleichfalls wenig geordnete **1c-II** über.

SSNMR-Spektren von **1c**

Die VT-³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von [Rh{P(OMe)₃}₅]OTf (**1c**) im Temperaturintervall 325–280 K sind in Abb. 14 gezeigt. Die zuvor bei Raumtemperatur gelagerte Verbindung wurde bei 300 K in das Gerät eingebracht (Spur c). Das breite bei δ(P) 134.5 zentrierte Hauptsignal wird einer mobilen Phase **1c-II** zugeordnet, in der die Mobilität des Kations zwar langsam ist, aber dennoch eine weitgehend isotrope Umgebung vorliegt. Das scharfe Dublett ist vereinbar mit dem Vorliegen eines kleinen Anteils der plastisch-kristallinen Phase **1c-I**. Erwärmung der Probe auf 315 K (Spur d) und weiter auf 325 K (Spur e) führt zu einer vollständigen Umwandlung **1c-II**→**1c-I**; das Dublett von **1c-I** liegt bei δ(P) 134.2 ($J(\text{Rh},\text{P}) = 182 \text{ Hz}$, $\omega_{1/2} = 20 \text{ Hz}$). Weitere Temperaturerhöhung bis 360 K bewirkt keine Änderung des Signals von **1c-I**. Die Änderungen der Spektren sind reversibel. Beim Abkühlen auf 280 K wird das Signal von **1c-II** sehr breit.

Die im ³¹P-MAS-SSNMR-Spektrum bei 300–315 K zu erkennende Phasenumwandlung entspricht offenbar dem DSC-Effekt bei 333 K, so dass die beiden Methoden die Umwandlung **1c-II**→**1c-I** bei etwas unterschiedlichen Temperaturen registrieren. Wie die VT-SSNMR-Spektren mit Anteilen beider Komponenten zeigen, erfolgt die Umwandlung nicht scharf bei einer Temperatur, sondern erstreckt sich über einen Bereich (300–315 K). Demgegenüber ändert sich bei der DSC-Messung die Temperatur mit 5 K min⁻¹ stetig und die Phasenumwandlung folgt der sich ändernde Temperatur, ohne dass Gleichgewicht eintritt; dies führt zur Beobachtung der Umwandlung bei einer höheren Messtemperatur

und eines engeren Temperaturintervalls. Fast man die Ergebnisse beider Messmethoden zusammen, so ist die „true temperature“ der Phasenumwandlung, also die Temperatur bei der beide Komponenten in gleicher Konzentration im Gleichgewicht vorliegen ($\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$), mit ca. 310 K abzuschätzen. In **1c-I** ist die Umgebung des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations isotrop; das Kation ist strukturdynamisch, und aufgrund des Austauschs der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden erscheint es, dass das Kation „rotiert“. Für das kleinere OTf^- -Anion wird gleichfalls eine 3D-Rotation angenommen. In **1c-II** ist wie bei einem Glasübergang die Dynamik des Kations offenbar deutlich verlangsamt, ohne dass sie zum Stillstand gekommen wäre.

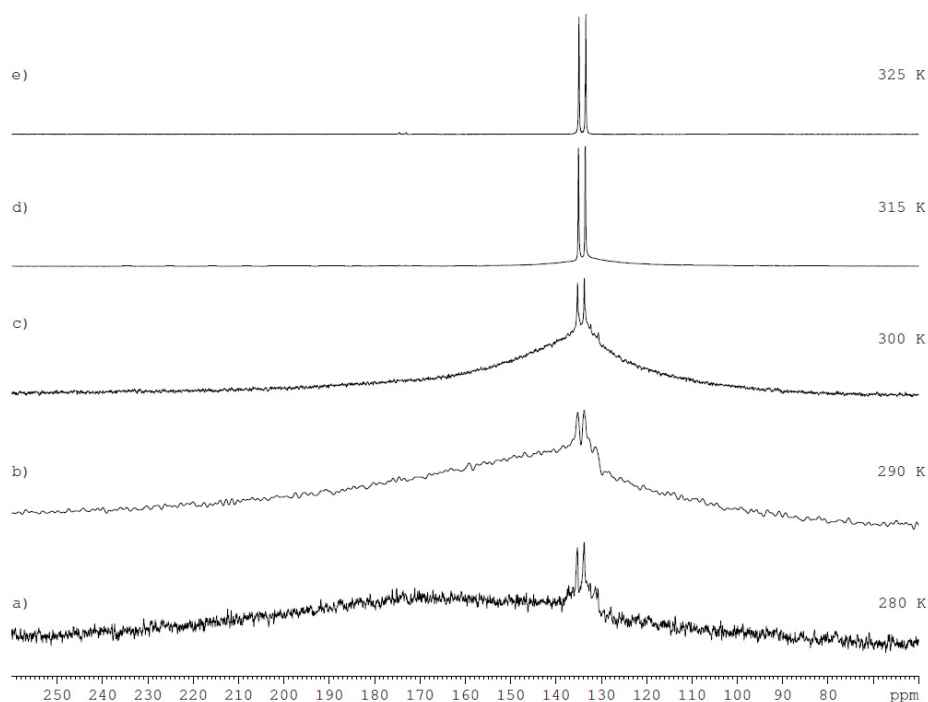


Abbildung 14. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **1c** bei 325–280 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.8 \text{ kHz}$. Spur d (315 K) und Spur e (325 K): plastisch-kristalline Phase **1c-I**. Spur c (300 K): Teilmobile Phase **1c-II** mit geringem Anteil der plastisch-kristallinen Phase **1c-I**. Spur b (290 K) und Spur a (280 K): Teilmobile Phase **1c-II** mit geringem (Rest-)Anteil der plastisch-kristallinen Phase **1c-I** und neu entstandener teilgeordnet-kristalliner Phase **1c-III'** (siehe hierzu die CP-MAS-Spektren bei gleichen Temperaturen, Abb. 15).

In Abb. 15 sind die ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **1c** im Temperaturbereich 290–235 K wiedergegeben. Bei 290 K (Spur f) ist das Spektrum schlechter aufgelöst als das ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektrum bei gleicher Temperatur (Abb. 14, Spur b). Dies deutet darauf hin, dass der CP-Magnetisierungstransfer aufgrund einer langsamen Dynamik des Kations in **1c-II** noch nicht effektiv ist.

Bei weiterer Abkühlung auf 285 K (Spur e) und 280 K (Spur d) wird ein strukturiertes ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum beobachtet; dieses ist bei 270 K (Spur c) unverändert. Das Spektrum erstreckt sich mit den Rotationsseitenbanden über den gesamten spektralen Bereich (270 ppm). Dies zeigt, dass die Umgebung des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations anisotrop ist und das Kation keine Dynamik aufweist. Offenbar liegt eine zumindest teilgeordnete kristalline Phase vor, in der beispielweise das Kation immobil ist, aber das OTf^- -Anion dynamisch ist. Diese Phase wird **1c-III'** benannt. Bei Abkühlung von 270 K auf 250 K (Spur b) ergibt sich ein verändertes Spektrum, und dieses neue Spektrum erscheint temperaturunabhängig bis 235 K (Spur a). Das jetzt vorliegende Spektrum ist gleichfalls einer geordnet-kristallinen Phase mit einem immobilen Kation zuzuordnen, die als **1c-III** angesehen wird. Für die Phasenumwandlung **1c-III**←**1c-III'** ist die mittlere Umwandlungstemperatur von ca. 260 K anzunehmen; diese Umwandlung entspricht der mittels DSC festgestellten Rekristallisierung bei 275 K. Der schrittweise Phasenübergang **1c-III**←**1c-III'**←**1c-II** steht mit der Ostwald'schen Stufenregel (S. 12) im Einklang, nach der ein Stoff, sofern mehrere Phasen möglich sind, ausgehend von einer Hochtemperaturphase beim Abkühlen schrittweise die nächst dichtere Phase entwickelt. Es ist anzunehmen, dass in **1c-III'** die Kationen und Anionen locker gepackt sind. Hier ist zwar die Dynamik des Kations zum Stillstand gekommen, aber vermutlich nicht die des Anions.

Bezüglich des OTf^- -Anions kann angenommen werden, dass die CF_3 -Gruppe im gesamten beobachteten Temperaturbereich gegen die SO_3 -Gruppe rotiert, wie auch im Kation die CH_3 -Gruppen bei allen Temperaturen um die O–C-Bindungen frei rotieren. Eine signifikante Barriere ist für die Rotation der SO_3 -Gruppe zu erwarten; eine solche Rotation bewirkt eine 1D-Rotation des OTf^- -Anions um seine C–S-Achse. Eine noch höhere Barriere ist mit dem Einsetzen einer 3D-Rotation des OTf^- -Anions im Raum verbunden. In **1c-III** mit dichtester Packung sind vermutlich Kation und Anion nicht-dynamisch.

Die Eigenschaften der Festkörper-Phasen von **1c** lassen sich auf der Grundlage der DSC- und SSNMR-Messungen so zusammenfassen:

- 1c-III:** geordnet-kristalline und dichteste Phase; $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kation und OTf^- -Anion sind beide nicht-dynamisch (ungeachtet der Rotationen der CH_3 - und CF_3 -Gruppen);
- 1c-III':** teilgeordnet-kristalline, gelockerte Phase; das $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kation ist nicht-dynamisch, während das OTf^- -Anion um seine S–O-Achse rotiert;
- 1c-II:** glasartiger Übergang der plastisch-kristallinen Phase; die 3D-Dynamiken des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations und OTf^- -Anions sind langsam;
- 1c-I:** plastisch-kristalline Phase; schnelle 3D-Dynamiken von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kation und OTf^- -Anion.

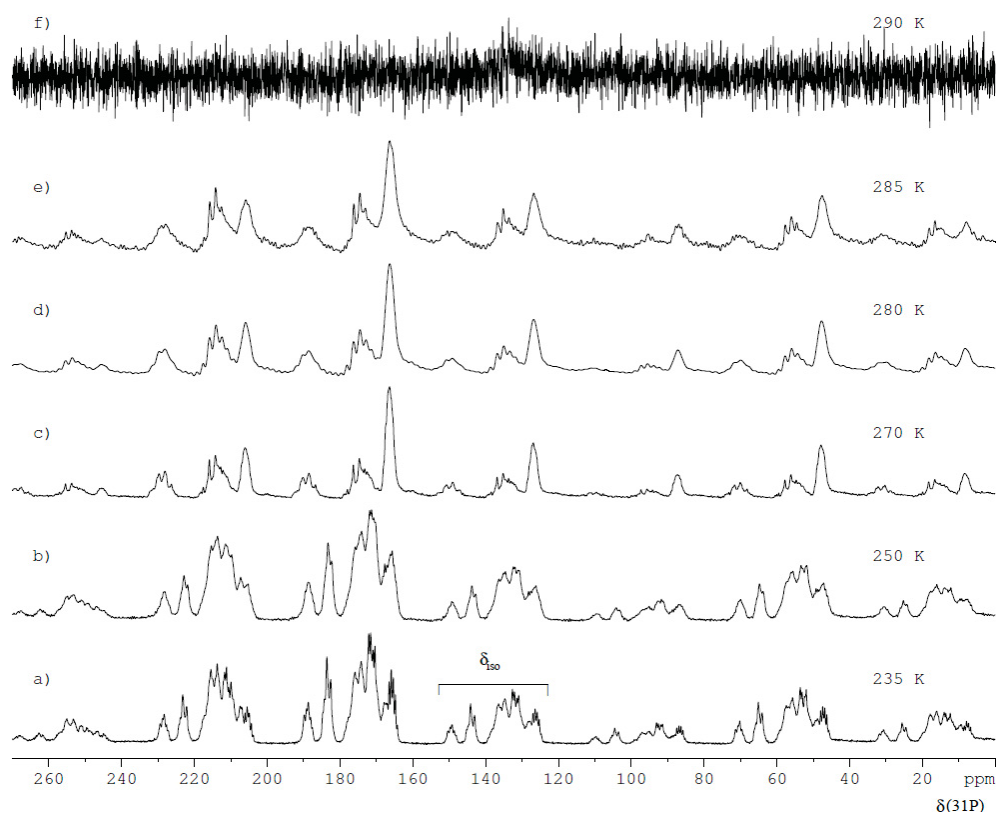


Abbildung 15. ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **1c** im Temperaturbereich 290–235 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.8$ kHz.

Spur f (290 K): Glasübergang der plastisch-kristallinen Phase **1c-I** in die glasartige Phase **1c-II** mit langsamer Dynamik des Kations.

Spur e (285 K) bis Spur c (270 K): teilgeordnete kristalline Phase **1c-III'**.

Spur b (250 K) und Spur a (235 K): geordnet-kristalline Phase **1c-III**.

III.5. Festkörper-Eigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**)

Röntgen-Strukturanalyse von **1d**

Für **1d** (interner Code 8312) wurde eine Röntgenstrukturanalyse bei 100 K durchgeführt (Abb. 16). Die Verbindung **1d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei inäquivalenten Kation-Anion-Paaren. Die Elementarzelle enthält zwei solcher Paare, die durch Inversion am Mittelpunkt der Zelle ineinander überführt werden. Die weiteren 7 Inversionszentren bestimmen die Relation zu den Nachbarmolekülen der Elementarzelle.

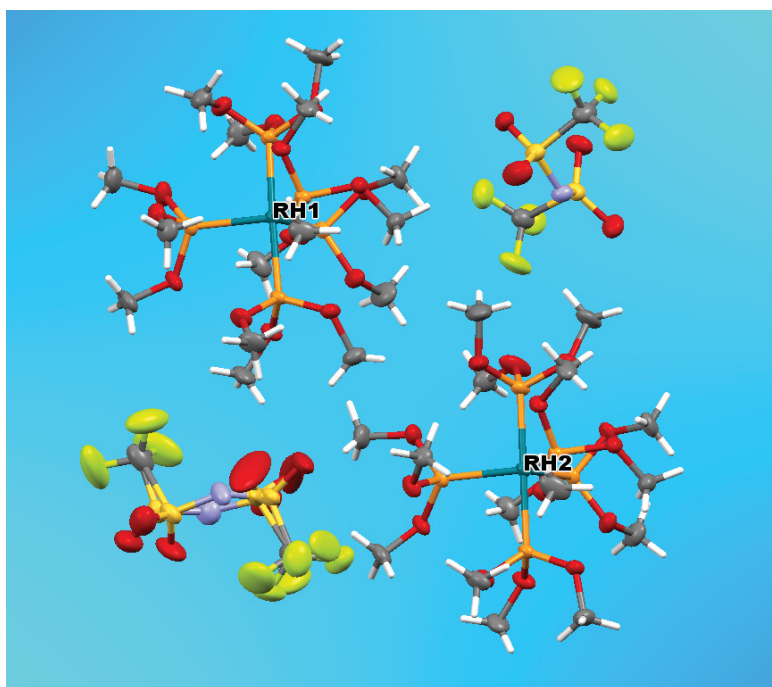


Abbildung 16. Asymmetrische Einheit der Elementarzelle von **1d** mit zwei inäquivalenten Rh-Komplexen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°):

Rh(1)–P(1)	2.2733(4)	P(1)–Rh(1)–P(2)	177.079(14)
Rh(1)–P(2)	2.2894(4)	P(2)–Rh(1)–P(5)	88.078(14)
Rh(1)–P(3)	2.2860(4)	P(3)–Rh(1)–P(5)	122.850(15)
Rh(1)–P(4)	2.3049(4)	P(3)–Rh(1)–P(4)	116.217(16)
Rh(1)–P(5)	2.2965(5)	P(4)–Rh(1)–P(5)	120.918(14)
Rh(2)–P(6)	2.2810(4)	P(6)–Rh(2)–P(7)	179.582(16)
Rh(2)–P(7)	2.2861(4)	P(7)–Rh(2)–P(8)	89.322(16)
Rh(2)–P(8)	2.2943(5)	P(8)–Rh(2)–P(9)	123.109(15)
Rh(2)–P(9)	2.2841(4)	P(8)–Rh(2)–P(10)	119.845(14)
Rh(2)–P(10)	2.3090(4)	P(9)–Rh(2)–P(10)	117.047(16)

Dihedralwinkel (°) der P(OMe)₃-Liganden inäquivalenten Kationen Rh(1) und Rh(2):

Rh(1)–P(1)–O(3)–C(3)	–146.54	anticlinal
Rh(1)–P(1)–O(2)–C(2)	–136.62	anticlinal
Rh(1)–P(1)–O(1)–C(1)	–124.04	anticlinal
Rh(1)–P(2)–O(5)–C(5)	174.24	antiperiplanar
Rh(1)–P(2)–O(6)–C(6)	73.16	synclinal
Rh(1)–P(2)–O(4)–C(4)	58.57	synclinal
Rh(1)–P(3)–O(7)–C(7)	157.77	antiperiplanar
Rh(1)–P(3)–O(9)–C(9)	–156.31	antiperiplanar
Rh(1)–P(3)–O(8)–C(8)	–47.52	synclinal
Rh(1)–P(4)–O(10)–C(10)	–173.98	antiperiplanar
Rh(1)–P(4)–O(11)–C(11)	–131.36	anticlinal
Rh(1)–P(4)–O(12)–C(12)	–62.31	synclinal
Rh(1)–P(5)–O(13)–C(13)	172.24	antiperiplanar
Rh(1)–P(5)–O(15)–C(15)	60.85	synclinal
Rh(1)–P(5)–O(14)–C(14)	–49.73	synclinal
Rh(2)–P(6)–O(16)–C(16)	177.45	antiperiplanar
Rh(2)–P(6)–O(17)–C(17)	–138.71	anticlinal
Rh(2)–P(6)–O(18)–C(18)	–79.36	synclinal
Rh(2)–P(7)–O(21)–C(21)	158.46	antiperiplanar
Rh(2)–P(7)–O(20)–C(20)	148.10	anticlinal
Rh(2)–P(7)–O(19)–C(19)	43.87	synclinal
Rh(2)–P(8)–O(24)–C(24)	171.18	antiperiplanar
Rh(2)–P(8)–O(23)–C(23)	71.03	synclinal
Rh(2)–P(8)–O(22)–C(22)	–47.93	synclinal
Rh(2)–P(9)–O(26)–C(26)	174.97	antiperiplanar
Rh(2)–P(9)–O(25)–C(25)	138.99	anticlinal
Rh(2)–P(9)–O(27)–C(27)	45.15	synclinal
Rh(2)–P(10)–O(29)–C(29)	–170.54	antiperiplanar
Rh(2)–P(10)–O(28)–C(28)	–140.88	anticlinal
Rh(2)–P(10)–O(30)–C(30)	–60.08	synclinal

synclinal (gauche): 60±30°, anticlinal: 120±30°, antiperiplanar: 180±30°
(Absolutwerte)

In **1d** werden die Rh(I)-Kationen von fünf P(OMe)₃-Liganden koordiniert. In fünffach koordinierten Komplexen lässt sich die Komplexgeometrie durch den Winkelparameter τ beschreiben, der definiert ist durch

$$\tau = (\alpha - \beta)/60,$$

wobei α und β ($\alpha \geq \beta$) die beiden größten L–M–L-Bindungswinkel in einem fünffach koordinierten Komplex darstellen.⁸⁰ Somit gilt für die idealen Geometrien

quadratisch-pyramidal (<i>SPY-5</i>):	$\alpha = \beta$	$\tau = 0$
trigonal-bipyramidal (<i>TBP-5</i>):	$\alpha = 180^\circ, \beta = 120^\circ$	$\tau = 1$

Für die inäquivalenten Rh(1)- und Rh(2)-Kationen im Kristall von **1d** ergeben sich aus den Strukturdaten die Winkelparameter $\tau = 0.90$ bzw. 0.95 , die nur wenig vom Idealwert der *TBP-5*-Geometrie abweichen.

Die Konformation der Phosphit-Liganden kann hinsichtlich der Stellung der OMe-Substituenten relativ zum Metall durch den jeweiligen Dihedralwinkel Rh–P–O–C beschrieben werden. Bei einem Dihedralwinkel von $180 \pm 30^\circ$ (antiperiplanar) ist der sterische Anspruch des OMe-Substituenten am geringsten, und er wächst über die anticlinale Ausrichtung ($120 \pm 30^\circ$) an bis zur synclinalen Ausrichtung ($60 \pm 30^\circ$, gauche).⁸¹ Eine synperiplanare Ausrichtung ($0 \pm 30^\circ$) wird in der Regel nicht angetroffen. Da die Auslenkungen in entgegengesetzte Richtungen erfolgen können, ergeben sich unterschiedliche Vorzeichen. Man kann davon ausgehen, dass eine synclinale Anordnung für sich energetisch am günstigsten ist und die übrigen Anordnungen sich durch die sterischen Behinderungen durch die Nachbar-Liganden ergeben.

Wie die Auflistung der Dihedralwinkel zeigt, liegt bei der Mehrzahl der insgesamt 10 P(OMe)₃-Liganden in **1d** eine Kombination antiperiplanar/anticlinal/synclinal der Konformationen der drei OMe-Substituenten vor. Interessant sind hier als Ausnahmen an Rh(1) (a) der axiale Ligand P1 mit einer sterisch wenig anspruchsvollen dreifachen gleichsinnigen anticlinalen Konformation und (b) der axiale Gegenligand P2 mit der ebenfalls gleichsinnigen, aber sterisch anspruchsvolleren Kombination antiperiplanar/synclinal/synclinal. Nur zwei Liganden stimmen in ihrer Konformation an Rh(1) und Rh(2) überein, nämlich Rh(1)–P(4)/Rh(2)–P(10) und Rh(1)–P(5)/Rh(2)–P(8). Eine Überlappung der P(OMe)₃-Konformationen der beiden Rh-Komplexe ist in Abb. 17 dargestellt. In beiden

Kationen wird bei jeweils einem $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden eine gleichsinnige Schrauben-Anordnung durch einen OMe-Substituenten gebrochen (markiert durch Pfeile).

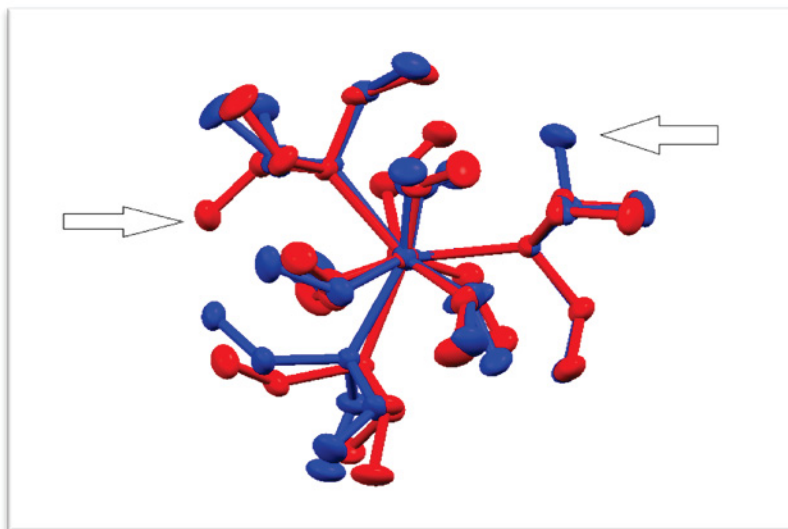


Abbildung 17. Überlagerung der Darstellungen der $[\text{Rh}(1)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ - und $[\text{Rh}(2)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kationen von **1d** im Kristall. Blick entlang der Achsen $\text{P}(1)\text{--Rh}(1)\text{--P}(2)$ und $\text{P}(6)\text{--Rh}(2)\text{--P}(7)$. Die Kationen 1 und 2 sind farblich unterschieden.

Für NTf_2 -Anionen wird stets eine charakteristische Konformation beobachtet, bei der die beiden CF_3 -Gruppen bezüglich der zentralen $\text{S,N,S}'$ -Ebene zu unterschiedlichen Seiten ausgelenkt sind. Hierdurch liegt eine annähernde oder sogar exakte C_2 -Symmetrie vor, deren Achse die Winkelhalbierende des $\text{S,N,S}'$ -Dreiecks bildet. Diese Konformation konnte auch für eines der beiden Anionen (N1) in **1d** nachgewiesen werden. Das andere NTf_2 -Anion (N2A und N2B) ist fehlgeordnet.

Volumen des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations

Die Kenntnis der Struktur von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**) erlaubt eine Abschätzung des Volumens des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations. Berechnete van-der-Waals-Volumina sind generell kleiner als der effektive Raumbedarf eines Moleküls oder Ions. Um dieses Problem zu lösen, haben Jenkins und Passmore in Rahmen ihres „Volume Based Thermodynamics“-Konzepts (VBT)⁷⁹ zur Abschätzung von Gitterenergien vorgeschlagen,

das effektive bzw. „thermodynamische Volumen“ von Ionen so anzunehmen, dass sich Kationen- und Anionen-Volumina eines Salzes zum „Molekularen Volumen“ addieren. Das „Molekulare Volumen“ V_m ergibt sich bei Kenntnis der Kristallstruktur aus dem Zellvolumen geteilt durch die Anzahl der molekularen Einheiten, $V_m = V/Z$. Kennt man also aus einer anderen Struktur das Volumen des NTf_2^- -Anions, so lässt sich mit diesem Wert aus der Struktur von **1d** das Volumen des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations bestimmen.

Aus der Struktur von CsNTf_2 ($V = 2125.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $V_m = 266 \text{ \AA}^3$)⁸² und $V(\text{Cs}^+) = 19 \text{ \AA}^3$ ergibt sich für $[\text{NTf}_2]^-$ ein Volumen von 247 \AA^3 . Diese Überlegungen gelten für rein ionische Verbindungen und ohne Berücksichtigung von Abweichungen im Zellvolumen aufgrund unterschiedlicher Messtemperaturen. (Zum Vergleich: Für das über H-Brücken assoziierte HNTf_2 wurde das Molekulare Volumen zu $V_m = 202.5 \text{ \AA}^3$ gefunden, das kleiner ist als das Ionen-Volumen des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions.)

Für $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**) ergibt sich aus $V = 3891.7 \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ das molekulare Volumen zu 973 \AA^3 . Nimmt man das Volumen von $[\text{NTf}_2]^-$ zu 247 \AA^3 an, so beträgt das Volumen des $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kations $V_{\text{Rh-Kation}} = 726 \text{ \AA}^3$. Diese Abschätzung ist bei der Charakterisierung von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**) hilfreich (siehe oben).

Thermische Eigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**)

Für **1d** wurde der Schmelzpunkt bei 443 K (170 °C) beobachtet; wie bei den anderen Komplexen dieses Typs geht das Schmelzen mit Zersetzung einher. Untersucht man das thermische Verhalten mittels DSC, so ist das Vorliegen von vier Phasen **1d-IV**, **1d-III**, **1d-II** und **1d-I** erkennbar (Abb. 18). Die Phasen gehen reversibel ineinander über, sind also enantiotrop.

Beim Erwärmen der kristallinen Probe zwischen 173 K und 328 K sind drei endotherme Phasenumwandlungen erkennbar (Gl. 4). Alle endothermen Phasenumwandlungen sind reversibel und zeigen zugehörige exotherme Übergänge beim Abkühlen der Substanz. Die Phasenumwandlungen lassen sich über mehrere Zyklen reproduzieren.



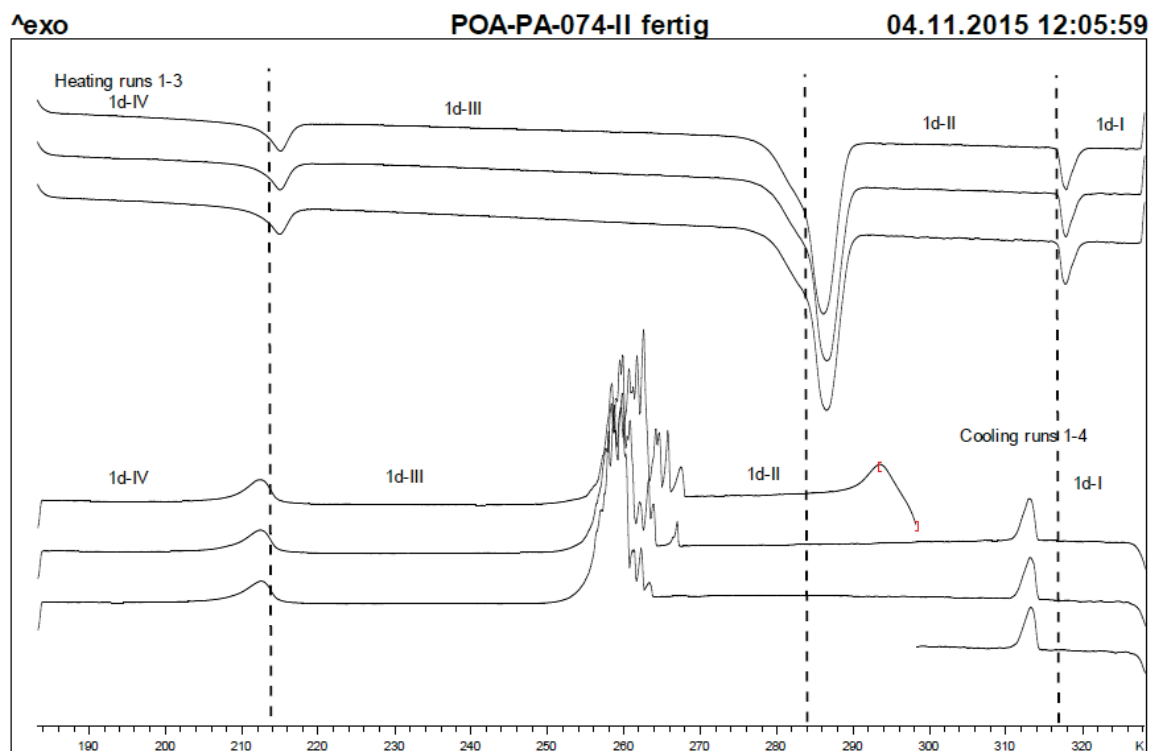


Abbildung 18. DSC-Thermogramm von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{NTf}_2$ (**1d**) im Temperaturbereich 173–328 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinanderfolgende Zyklen.

Der stärkste endotherme Effekt erfolgt bei 284 K ($\Delta H_{284 \text{ K}} = 26.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{284 \text{ K}} = 91.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abb. 18) und wird als Übergang der kristallinen Phase **1d-III** in die plastische Phase **1d-II** interpretiert. Kühlt man die plastische Phase **1d-II** ab, so erfolgt bei 265 K, entsprechend einem supercooling von ca. 20 K, der exotherme Übergang zurück in die kristalline Phase **1d-III** ($\Delta H_{265 \text{ K}} = -23.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{265 \text{ K}} = -87.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Beim Aufheizen der Probe sind zwei weitere endotherme Effekte erkennbar. Der Übergang bei 214 K ($\Delta H_{214 \text{ K}} = 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{214 \text{ K}} = 12.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist nur mit einer geringen Energieaufnahme verbunden und wird als Phasenübergang der hochgeordnet-kristallinen Phase **1d-IV** in eine teilgeordnet-kristalline Phase **1d-III** erklärt. Möglicherweise ist dieser Übergang mit einem dynamischen Prozess im Anion verbunden.

Demgegenüber geht der Übergang bei 317 K ($\Delta H_{317 \text{ K}} = 16.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{317 \text{ K}} = 39.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit einer erheblichen Energieaufnahme einher; diese ist nur wenig geringer als die des **1d-III**→**1d-II**-Übergangs. Der neue Übergang wird als Übergang zwischen

zwei plastischen Phasen **1d-II**→**1d-I** verstanden; interessanterweise ist bei der Rückführung dieses Übergangs das Supercooling nur gering. Der Übergang könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein dynamischer Prozess einen zusätzlichen Freiheitsgrad gewinnt.

³¹P-SSNMR-Spektren von [Rh{P(OMe)₃}₅]NTf₂ (**1d**)

Mittels temperaturabhängiger ³¹P-SSNMR wurden die Moleküldynamik und die Phaseneigenschaften von **1d** im Festkörper untersucht. Der die Substanz enthaltende Rotor wurde bei 299 K (Eigentemperatur des Geräts) in das Spektrometer eingesetzt; laut DSC-Thermogramm befand sich bei dieser Temperatur die Substanz in der plastische Phase **1d-II**.

Das ³¹P-CP-MAS-Signal von **1d-II** bei 299 K ist ein scharfes Dublett ($\delta(\text{P})$ 133.8, $^1J(\text{Rh},\text{P})$ = 182 Hz; $\omega_{1/2}$ = 29 Hz) (Abb. 19, Spur j). Ein solches Signal, das annähernd scharf aufgelöst ist wie für ein Lösungsspektrum und keine Seitenbanden zeigt, belegt, dass die [Rh{P(OMe)₃}₅]⁺-Umgebung isotrop ist, wie dies für ein Molekül/Ion in einer plastischen Phase typisch ist. Zugleich zeigt das Auftreten nur eines Signals anstelle eines A₂B₃X-Spinsystems (siehe oben), dass das Komplexkation strukturdynamisch ist. Alle Kationen sind äquivalent.

Während bei den (η^3 -Allyl)M{P(OMe)₃}₃-Komplexen (M = Co, Rh, Ir) ein Einsetzen der intramolekularen Strukturpolitik (turnstile-Rotation der Phosphor-Liganden) und ein Einsetzen der η^3 -Allyl-Mobilität (Dynamik des gesamten Moleküls und Übergang in die plastische Phase) unterschieden werden konnten (siehe Einleitung),⁶ bedeutet in den vorliegenden [Rh{P(OMe)₃}₅]Y-Komplexen die durch intramolekulare Strukturpolitik verursachte Äquivalenz der P(OMe)₃-Liganden zugleich eine Dynamik des gesamten Kations; hieraus resultiert ein Übergang in die plastisch-kristalline Phase. Somit sind hier „intramolekulare Strukturpolitik“ und „dynamische Fehlordnung des Gesamt-Moleküls“ nicht unterscheidbar. In [Rh{P(OMe)₃}₅]Y-Komplexen bewirkt das Einsetzen der intramolekularen Strukturpolitik somit zugleich den Übergang in die plastische Phase.

Das bei 299 K beobachtete ³¹P-CP-MAS-SSNMR-Dublett von **1d-II** ist im Temperaturbereich 270–335 K unverändert; dies gilt auch für die Halbwertsbreite ($\omega_{1/2}$ = 29 Hz). Somit wird für die laut DSC oberhalb von 317 K vorliegende höhere plastische Phase **1d-I** das gleiche Spektrum wie für **1d-II** beobachtet.

Wir die Temperatur schrittweise von 270 K auf 240 K erniedrigt (Abb. 19, Spuren f–i), so geht die plastische Phase **1d-II** allmählich und vollständig in die kristalline Phase **1d-III** über, wobei bei 270–250 K beide Phasen nebeneinander vorliegen. Das Spektrum bei 240 K (Abb. 19, Spur f) entspricht der reinen teilgeordnet-kristallinen Phase **1d-III**. In **1d-III** ist das Kation nicht mehr dynamisch. Die Struktur­dynamik des Kations wird somit durch Abkühlung nicht kontinuierlich verlangsamt, sondern abrupt durch eine Änderung der Packung im Kristall aufgehoben. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung der ^{31}P -Atome von **1d-III** liegt bei δ_{iso} 120–140. Auf der Grundlage der Kristallstruktur von **1d** ist nicht auszuschließen, dass hier die Resonanzen von 10 unterschiedlichen Phosphor-Atomen vorliegen, die teilweise miteinander gekoppelt sein sollten. Es ist verständlich, dass diese Signale nicht aufgelöst sind. Die sich über den übrigen Spektralbereich erstreckenden Rotationsseitenbanden belegen eine anisotrope Umgebung der ^{31}P -Kerne.

Kühlt man von 240 K weiter ab, so bleibt die Linienform des Spektrums bis 200 K unverändert (Spuren e bis c), so dass anzunehmen ist, dass die teilgeordnet-kristalline Phase **1d-III** auch bei 200 K vorliegt. Erst bei 190 K (Spur b) ist eine Änderung des Spektrums festzustellen, die mit einem Phasenübergang **1d-III**→**1d-IV** vereinbar erscheint. Ein solcher Phasenübergang zwischen zwei geordnet-kristallinen Phasen **1d-IV** und **1d-III** entspricht dem mittels DSC nachgewiesenen thermischen Effekt bei 214 K, der energetisch wenig intensiv ist. Bei Temperaturerhöhung sind alle Spektrenänderungen reversibel.

^{19}F -SSNMR-Untersuchungen, die das NTf_2 -Anion erfasst hätten, konnten leider nicht durchgeführt werden.

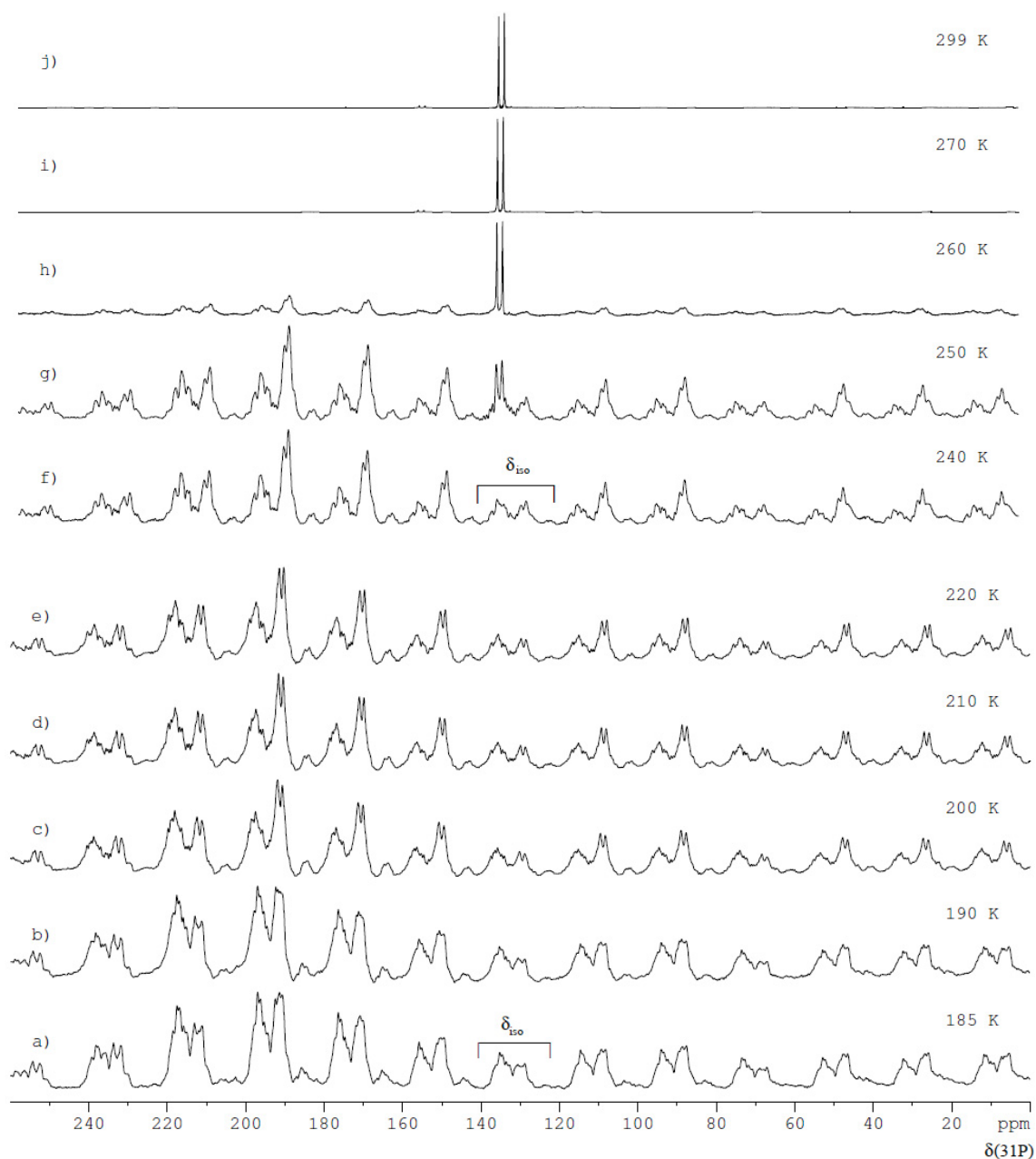


Abbildung 19. ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **1d** im Temperaturbereich 185–299 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 2.5$ kHz.

- Spur j, 299 K plastisch-kristalline Phase **1d-II**
 Spur i, 265 K plastisch-kristalline Phase **1d-II** mit beginnender Rekristallisation von **1d-III**
 Spur h, 260 K plastisch-kristalline Phase **1-II** mit deutlicher Rekristallisation von **1-III**
 Spur g, 250 K teilgeordnet-kristalline Phase **1d-III** mit Restsignal der plastischen Phase **1d-II**
 Spur f, 240 K einheitliche teilgeordnet-kristalline Phase **1d-III**
 Spur c (200 K) – Spur e (220 K): teilgeordnet-kristalline Phase **1d-III**
 Spur a (185 K) – Spur b (190 K): hochgeordnet-kristalline Phase **1d-IV**

III.6. Festkörpereigenschaften von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1e**)

Thermische Eigenschaften von **1e**

Der Schmelzpunkt von **1e** beträgt 413 K (140 °C), wobei das Schmelzen mit Zersetzung einhergeht. Die thermische Analyse mittels DSC zeigte unterhalb dieser Temperatur das Auftreten zweier eng beieinander liegender, intensiver endothermer Effekte bei 258 K ($\Delta H_{258\text{ K}} = 13.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{258\text{ K}} = 51.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und 269 K ($\Delta H_{269\text{ K}} = 8.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{269\text{ K}} = 32.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abb. 20). Diese Effekte lassen auf das Vorliegen dreier Phasen schließen, wobei die bei tiefster Temperatur stabile Phase **1e-III** als geordnet-kristallin und die Phasen **1e-II** und **1e-I** aufgrund der beachtlichen Enthalpie- und Entropiebeiträge beide als plastisch-kristallin angesehen werden. Die Übergänge sind enantiotrop und mit ca. 10 K relativ breit (Gl. 5).

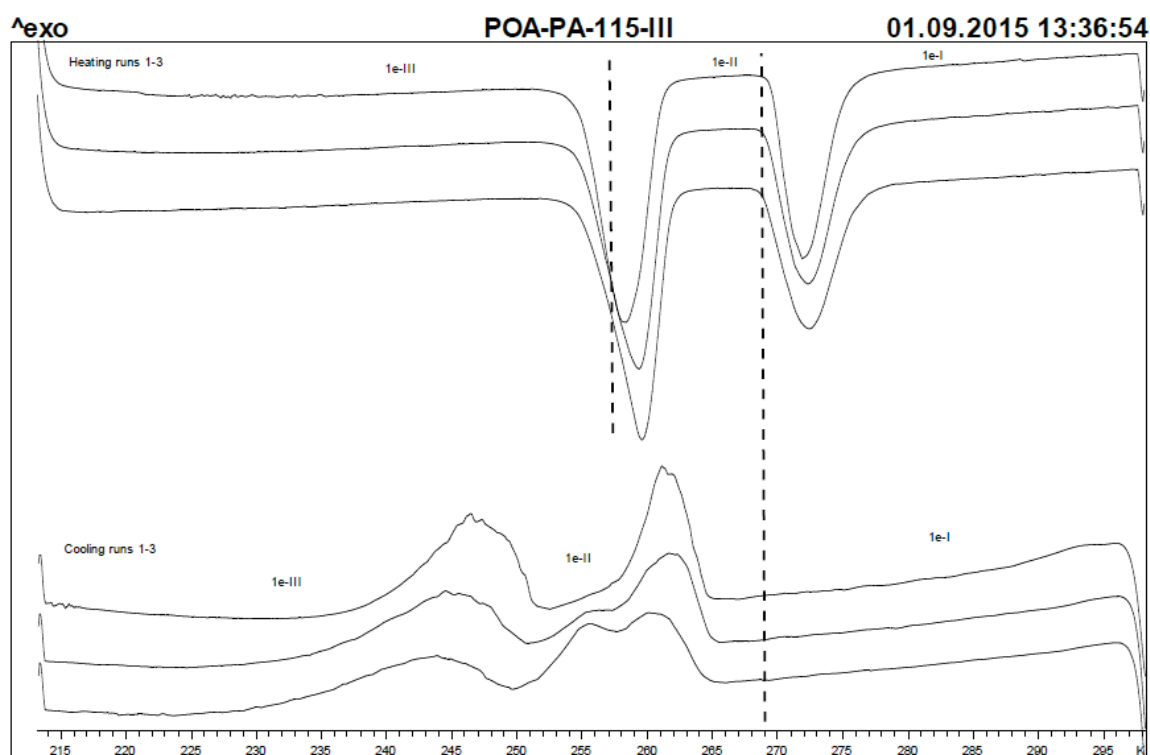


Abbildung 20. DSC-Thermogramm von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1e**) im Temperaturbereich 213–298 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinanderfolgende Zyklen.

Bei Abkühlung erfolgen die Rückumwandlungen von **1e-I** in **1e-II** bei 261 K (**1e-II**←**1e-I**; $\Delta H_{261\text{ K}} = -7.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{261\text{ K}} = -29.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und von **1e-II** in **1e-III** bei 246 K (**1e-III**←**1e-II**; $\Delta H_{246\text{ K}} = -9.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{246\text{ K}} = -38.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit jeweils geringem Supercooling (ca. 10 K). Auch die Phasenübergänge der Rekrystallisierungen sind sehr breit und werden mit den Messzyklen diffuser. Insgesamt sind die Messzyklen aber gut reproduzierbar.

SSNMR-Spektren von **1e**

Die VT-³¹P-SSNMR-Spektren von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1e**) im Temperaturbereich 300–228 K sind in Abb. 21 abgebildet. Die Verbindung wurde bei 298 K in das Gerät eingesetzt und lag zu Beginn der Messungen laut DSC-Thermogramm in der plastisch-kristallinen Phase **1e-I** vor. Im CP-MAS Spektrum bei 300 K (Spur f) liefert das isotrop-rotierende Kation ein gut aufgelöstes Dublett ohne erkennbare Rotationsseitenbanden.

Abkühlen der Verbindung auf 277 K (Spur e) führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Dubletts ($\omega_{1/2} = 121\text{ Hz}$). Die Halbwertsbreite des Signals nimmt bei einer weiteren Temperaturabsenkung auf 274 K (Spur d) erheblich zu ($\omega_{1/2} = 1300\text{ Hz}$), um mit weiterer Temperaturabsenkung auf 262 K (Spur c) wieder abzufallen ($\omega_{1/2} = 469\text{ Hz}$). Dieser Effekt kann derzeit noch nicht schlüssig erklärt werden. Da keine Rotationsseitenbanden erkennbar sind, ist das $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kation nach wie vor als mobil anzusehen. Das Spektrum bei 262 K (Spur c) kann in Übereinstimmung mit dem DSC-Befund einer weiteren plastischen Phase **1e-II** zugeordnet werden, so dass die Spektren bei 277–274 K (Spuren e, d) den **1e-II**←**1e-I**-Übergang abbilden.

Die weitere Temperaturniedrigung auf 253 K (Spur b) führt zur Ausbildung von Rotationsseitenbanden und einer Aufspaltung des isotropen Signals. Bei 228 K (Spur a) ist das Spektrum voll entwickelt; dieses Spektrum wird der geordnet-kristallinen Phase **1e-III** zugeschrieben, in der das $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$ -Kation nicht mehr mobil ist.

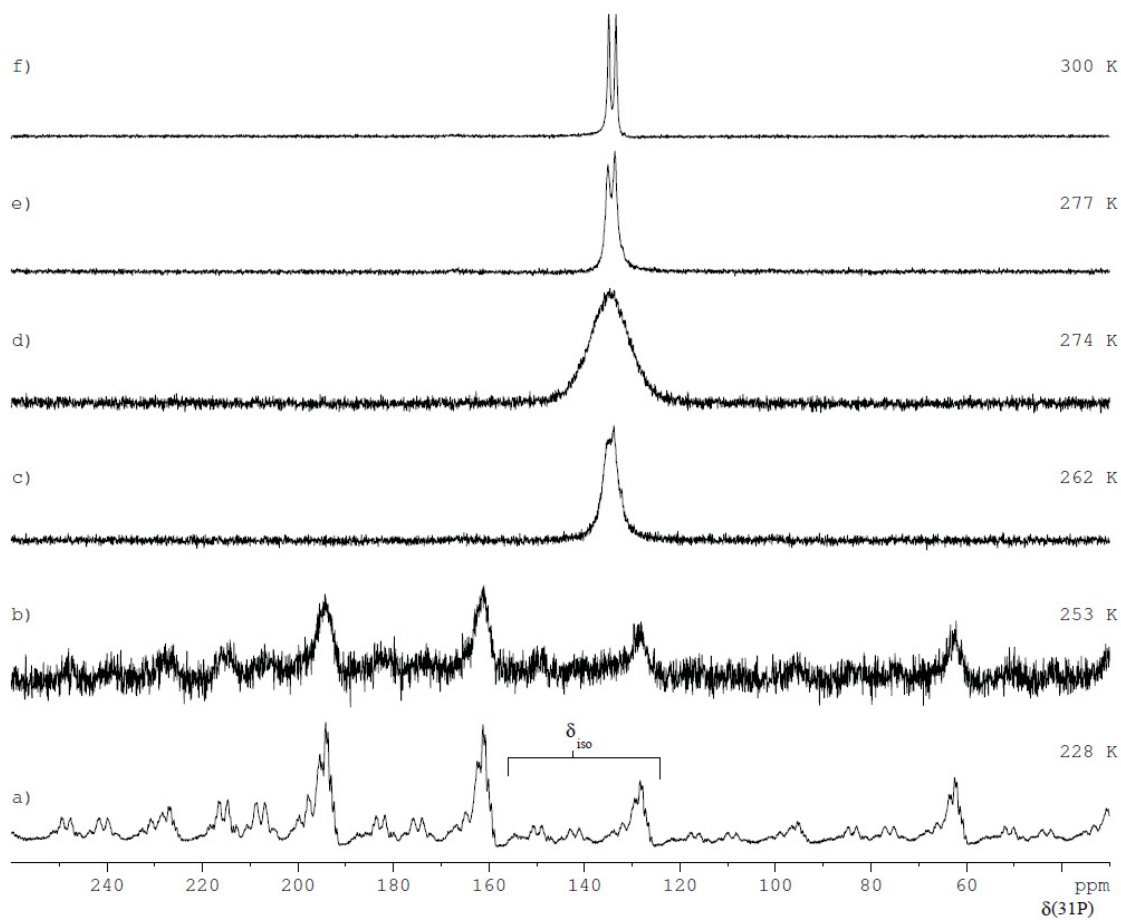


Abbildung 21. ^{31}P -CP-MAS-SSNMR-Spektren von **1e** in der Kühlfolge von 300 K bis 228 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.0$ kHz.

Spuren e (277 K) und f (300 K): plastisch-kristallinen Phase **1e-I**

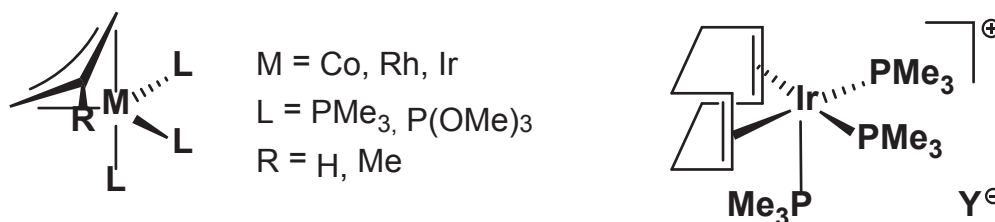
Spur d (274 K): Übergang der plastisch-kristallinen Phase **1e-I** in eine plastisch-kristalline Phase **1e-II**

Spur c (262 K): plastisch-kristalline Phase **1e-II**

Spuren b (253 K) und a (228 K): kristalline Phase **1e-III**

IV. Synthese und Eigenschaften der $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ -Komplexe

Wie einleitend berichtet wurde, bilden nach Creusen die neutralen 18-e-Muetterties-Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ (Co–Ir) (R = H, 2-Me) plastisch-kristalline Phasen.⁶ Dies warf die Frage auf, ob die π -Allyl-Gruppe für die Bildung der Mesophase essentiell ist oder durch andere 4e-Liganden wie Butadien oder COD ersetzt werden kann. Dies wurde am Beispiel der COD-Iridium-Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ überprüft.



Die Komplexarten $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{PMe}_3)_3$ und $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ stellen beide penta-koordinierte $18e\text{-d}^8$ -Systeme dar. Wesentliche Unterschiede ergeben sich aus folgenden Eigenschaften:

- Während in der π -Allylgruppe ein delokalisiertes 4e-System vorliegt, erfolgt die chelatisierende Koordination des COD-Liganden über zwei separate 2e-Donoren.
- Eine π -Allylgruppe ist quasi planar und sterisch wenig anspruchsvoll, und eine „Rotation“ ist als Bewegung in der Ebene mit nur geringen sterischen Auswirkungen denkbar. Demgegenüber ist der COD-Ligand von annähernd kubischer Gestalt, und bei einer eventuellen Bewegung sind die sterischen Auswirkungen umfangreicher.
- Im Unterschied zu den neutralen Muetterties-Komplexen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ sind die COD-Komplexe positiv geladen; dies könnte die Koordinationseigenschaften des Ir(I)-Zentrums und die Strukturmechanik des Kations beeinflussen.
- In den Neutral-Komplexen sind die Moleküle im Wesentlichen den als relativ schwach anzunehmenden van-der-Waals-Kräften der Nachbarmoleküle ausgesetzt. Demgegenüber liegt in den $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ -Komplexen ein Ionen-Gitter mit elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen vor.
- Ein Anion $\text{Y} \neq \text{Halogenid}$ kann durch eine Eigendynamik einen zusätzlichen Entropie-Beitrag hervorrufen.

In der Masterarbeit⁷ hatte ich bereits aus $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ (**2**) durch Umsetzung mit MY die Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ (**2a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**2b**)) synthetisiert (siehe Einleitung). Erste DSC-Untersuchungen zeigten, dass die Verbindungen **2a** und **2b** thermische Effekte mit großen Phasenübergangsenthalpien und -entropien aufweisen, die das Vorliegen einer plastisch-kristallinen Phase nahelegen.

Um diese Befunde zu erhärten und den Einfluss der Anionen generell zu erkunden, habe ich auch die Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf}$ (**2c**), NTf_2 (bis(trifluormethylsulfonyl)imid) (**2d**), $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**2e**)) weiterer schwach-koordinierenden Anionen synthetisiert. Während die Verbindungen **2a–d** rein hergestellt werden konnten, gelang dies bisher nicht für **2e**, so dass ich nur die **2a–d** mittels DSC und ^{31}P -SSNMR in ihren Festkörpereigenschaften näher untersucht habe.

IV.1. Bereits Bekanntes

Nach Merola et al. (1989) bildet sich $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ (**2**) durch die Umsetzung von $\{(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$ mit der stöchiometrischen Menge PMe_3 ^{83,83}. Für das Hydrat $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**2aq**) wurde eine Einkristall-Strukturanalyse durchgeführt.⁸⁴ Diese zeigte für das Kation $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ *SPY*-5-Geometrie, in der die PMe_3 -Liganden die apikale und zwei basale Positionen besetzen.

Merola prüften ausführlich die Reaktivität von **2** bezüglich eines Angriffs nukleophiler Anionen. Stabilisierte Anionen addieren sich an eine Doppelbindung des COD-Liganden von **2**; so erhält man mit Lithiumindenyl (2-Indenyl-cyclooct-5-en-1-yl) $\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$.⁸⁵ Primäre stark basische Anionen wie Methyl und Ethyl addieren direkt an das Ir(I)-Kation. Sekundäre und tertiäre Anionen wie Cyclohexyl und tert-Butyl übertragen als Folge einer β -H-Eliminierung ein Hydrid-Anion auf Ir(I), welches sich im Folgeschritt an eine Doppelbindung des COD-Liganden addiert.⁸⁶

Weitere umfangreiche Untersuchungen der Merola-Gruppe legten nahe, dass **2** unter Verlust des COD-Liganden als elektronenreiche Ir(I)-Quelle für „ $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ “ angesehen werden kann, aus dem Ir(III)-Divate entstehen.^{83,84,87,88,89,90,91,92,93,94,95} Zugabe starker Brönsted-Säuren HX führt zur Protonierung des Kations $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ zum Dikation $[\text{H}(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$, welches abhängig vom Lösemittel eine Umgruppierung

des COD-Liganden und der PMe_3 -Liganden hervorruft.⁹⁶ Durch Addition von 2-Aminopent-4-ensäure an $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ konnte Merola zudem eine $\eta^3\text{-N,O,C}$ -Koordination herbeiführen.⁹⁷

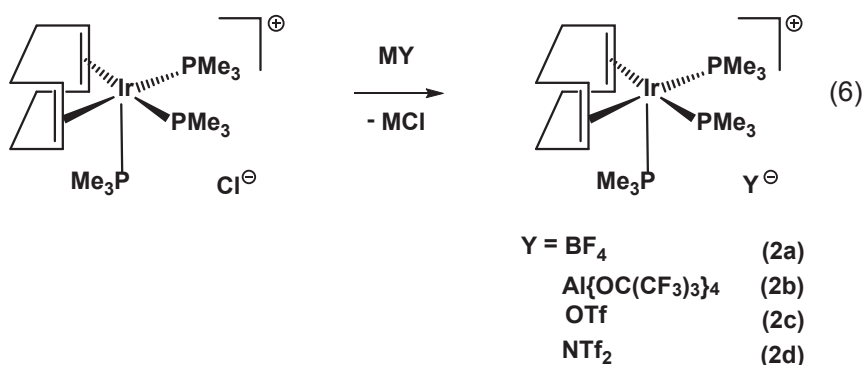
Bezüglich der Strukturodynamik des $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kations befand Merola, dass dieses sich aufgrund der sterischen Einschränkungen des COD-Liganden in einem angeregten Grundzustand befindet und damit die Aktivierungsenergie der turnstile-Rotation der PMe_3 -Liganden gesenkt wird. Dies schloss er aus einem Vergleich von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{X}$ mit Komplex **2**.⁸⁴

Ergänzend zeigte die Gruppe um Oro, dass Erwärmen von **2a** ($\text{Y} = \text{BF}_4$) in Lösung auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Isomerisierung des COD-Liganden führt; hierbei wurden die Komplexe (Cyclooct-2-en-1,4-diyl) $\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{BF}_4]$ und $(\eta^3(1-3)\text{-Cycloocta-2,4-dien-1-yl})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3(\text{H})][\text{BF}_4]$ erhalten.⁹⁸

Im Folgenden werden die Synthese von **2a–d** sowie deren Festkörper-Phaseneigenschaften beschrieben, die mittels DSC und ^{31}P -SSNMR sowie der Kristallstrukturanalyse von **2d** bestimmt wurden. Dabei wurde für das Kation eine ähnliche Geometrie wie in **2a** angetroffen.

IV.2. Synthese der Komplexe

Nach Merola entsteht bei der Zugabe von sechs Äquivalenten PMe_3 zum dimeren $\{(\text{COD})\text{IrCl}\}_2$ in Toluol umgehend der Niederschlag von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ (**2**).⁸⁵ Für die Synthese der Salze **2a–d** (Gl. 6) wird zu einer gelben Lösung von **2** in MeOH die jeweilige Alkalimetall-Verbindung MY ($\text{MY} = \text{NaBF}_4$, $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, NaOTf , LiNTf_2) zwecks Anionen-Metathese gegeben. Nach 2 Stunden Reaktionszeit werden die Lösungen von **2b–d** zur Kristallisation stufenweise auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zur Kristallisation



von **2a** wird zuvor das Lösemittel gegen THF ausgetauscht. Die Verbindungen lassen sich als farblose bis blass-gelbe Kristalle in Ausbeuten von 69% (**2a**), 75% (**2b**), 66% (**2c**) und 77% (**2d**) isolieren. Die Komplexe **2a–d** sind in CH₂Cl₂, THF, Wasser, Methanol, Ethanol und CHCl₃ gut löslich, während sie sich in Pentan, Toluol und Et₂O nur schlecht lösen. Die Komplexe sind bei Raumtemperatur stabil und nicht luftempfindlich.

ESI-MS

Die ESIpos-Massenspektren (CH₂Cl₂) von **2a,b** weisen einheitlich das Molekülion [(COD)Ir(PMe₃)₃]⁺ ($m/e = 529$) als Basis-Ion aus. Als weiteres prominentes Ion wird das Ion [(COD)Ir(PMe₃)₂]⁺ (453) gefunden (**2a**: 24%; **2b**: 45%), welches aus dem Molekülion durch Abspaltung eines PMe₃-Liganden gebildet wird. In den ESIpos-Massenspektren (CH₂Cl₂) von **2c,d** ist das Molekül-Ion [(COD)Ir(PMe₃)₃]⁺ (529) gleichfalls sehr intensiv (**2c**: 95%; **2d**: 100%); Basis-Ion ist hier jedoch [(COD)Ir(PMe₃)₂]⁺ (453).

Die ESIneg-Massenspektren der Verbindungen **2a–d** zeigen ausschließlich die Molpeaks der Anionen BF₄⁻ ($m/e = 87$), OTf⁻ (149), NTf₂⁻ (280) und Al{OC(CF₃)₃}₄⁻ (967).

Lösungs-NMR-Spektren

Die Lösungs-NMR-Daten der Verbindungen **2a–d** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die ³¹P-NMR-Spektren bei 25 °C zeigen ein scharf aufgelöstes Singulett bei $\delta \approx -54.0$ mit einer Halbwertsbreite von 2–3 Hz. Temperaturerniedrigung auf –80 °C führt zu einer Änderung der chemischen Verschiebung auf $\delta -52.4$ und einer Zunahme der Halbwertsbreite auf 33 Hz. Das Singulett deutet auf einen schnellen Austausch der Bindungsverhältnisse der Phosphan-Liganden hin. Die Strukturdynamik lässt sich als Turnstile-Rotation der drei PMe₃-Liganden gegen den COD-Liganden beschreiben. Merola konnte bereits zeigen, dass die temperaturabhängige Strukturdynamik erst unterhalb von <–130 °C zum Erliegen kommt; bei tiefen Temperaturen sind zwei ³¹P-Signale zu beobachten.⁸⁴

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2a–d** zeigt das Kation [(COD)Ir(PMe₃)₃]⁺ übereinstimmende Signale. Für den COD-Liganden resultieren drei Signale, nämlich ein Signal der olefinischen Protonen als breites Singulett bei $\delta 3.26$ ($\omega_{1/2} = 11.3$ Hz) und Multiplets der H_{exo}- und H_{endo}-Protonen der CH₂-Gruppen bei $\delta 2.44$ und 2.28 . Die Protonen des PMe₃-Liganden liefern ein „inverses Triplett“ bei $\delta 1.59$ aufgrund der überlagernden ^{2,4}J(P,H)-Kopplungen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für das $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kation in **2a–d** zwei Signale für den COD-Liganden und eines für die äquivalenten PMe_3 -Liganden. Die Signale des COD-Liganden haben Quartett-Aufspaltungen aufgrund der Kopplung zu den drei Phosphan-Liganden. Das Signal der olefinischen C-Atome liegt bei δ 69.1 ($^2J(\text{C},\text{P}) = 5.1$ Hz) und das der CH_2 -Gruppe bei δ 34.4 ($^3J(\text{C},\text{P}) = 2.1$ Hz). Das ^{13}C -NMR-Signal der Methylgruppen der PMe_3 -Liganden liegt bei δ 21.1 und weist ein Aufspaltungsmuster höherer Ordnung auf. Für die perfluorierten Kohlenstoffatome der Anionen $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (in **2b**), OTf^- (**2c**) und NTf_2^- (**2d**) waren in den Routine-Spektren die Quartetts erwartungsgemäß nicht aufgelöst.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen zeigen Singulett für die Anionen.

		2a	2b	2c	2d
PMe_3	$\delta(\text{H})$	1.59	1.60	1.60	1.59
	$\delta(^{31}\text{P})$	-54.3	-53.7	-54.2	-54.1
	$\delta(^{13}\text{C})$	20.1	20.2	20.4	20.1
COD	$\delta(\text{H}_{\text{exo}})$	2.46	2.44	2.45	2.44
	$\delta(\text{H}_{\text{endo}})$	2.28	2.27	2.30	2.28
	$\delta(\text{H}_{\text{olefin}})$	3.28	3.27	3.28	3.26
	$\delta(^{13}\text{C})_{\text{olefin}}$	69.2	69.7	69.2	69.2
	$\delta(^{13}\text{C})_{\text{aliph}}$	34.4	34.4	34.4	34.4
Anion	$\delta(^{19}\text{F})$	-152.8	-75.8	-78.9	-79.4

Tabelle 2. Lösungs- ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ (**2a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**2b**), OTf (**2c**), NTf_2 (**2d**)) in CD_2Cl_2 . Chemische Verschiebungen in ppm.

IV.3. Festkörper-Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{BF}_4$ (**2a**)

Der Schmelzpunkt von **2a** wurde zu 393 K (120 °C) bestimmt; das Schmelzen geht mit einer Zersetzung der Verbindung einher. In Abb. 22 ist das thermische Verhalten von **2a** im Temperaturbereich 298–383 K wiedergegeben, wie es mittels DSC bestimmt wurde. Insgesamt wurden 6 Heiz/Kühl-Zyklen durchgeführt, bei denen sich das Verhalten der Probe jeweils änderte. Der besseren Übersicht halber sind die ersten und nachfolgenden drei Zyklen in separaten Abbildungen (a) und (b) wiedergegeben.

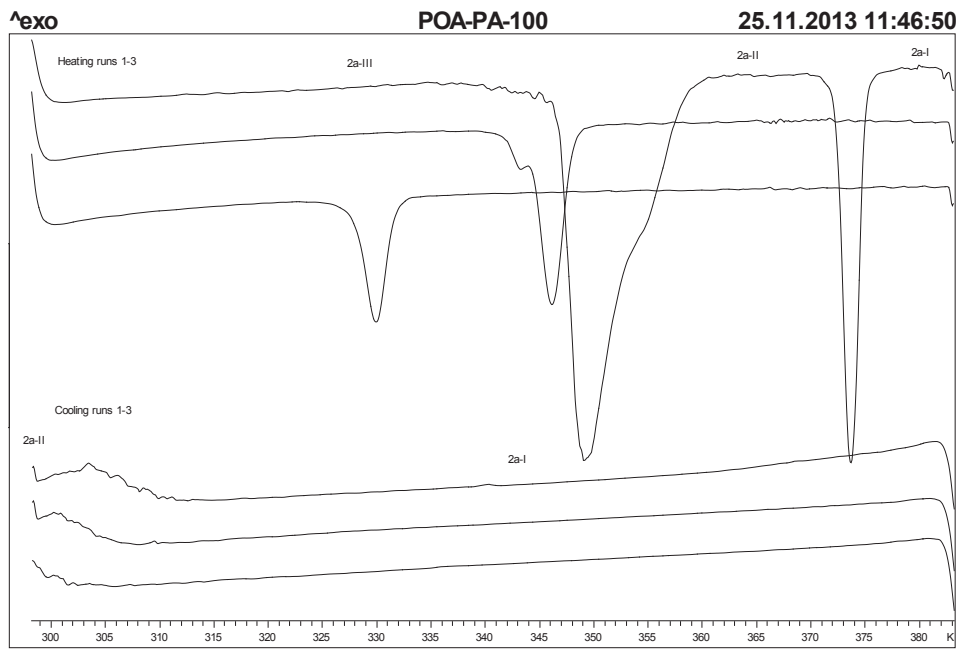
Im ersten Heizlauf (Abb. 22a) treten zwei intensive endotherme Effekte auf, die das Durchlaufen von drei Phasen **2a-III**, **2a-II** und **2a-I** nahelegen. Danach liegt zu Beginn der Messung (298 K) das BF_4 -Derivat **2a** in der Phase **2a-III** vor. Der Phasenübergang **2a-III**→**2a-II** bei 349 K ($\Delta H_{349\text{ K}} = 19.1\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{349\text{ K}} = 54.6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) ist betragsmäßig sehr groß und auch sehr breit; er wird gefolgt von dem deutlich kleineren, aber scharfen Übergang **2a-II**→**2a-I** bei 374 K ($\Delta H_{374\text{ K}} = 5.4\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{374\text{ K}} = 14.4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$). Der zweite Phasenübergang tritt offenbar nur im ersten Heizlauf auf, während der erste Übergang sich mit jedem Zyklus zu tieferen Temperaturen verschiebt und verschärft, aber auch an Intensität abnimmt, so dass auch dieser Übergang nach 6 Zyklen kaum noch detektierbar ist (Abb. 22b).

Im Kühllauf nach dem ersten Aufheizen ist lediglich ein breiter und wenig intensiver exothermer Effekt bei 305 K festzustellen. Auch dieser Effekt verliert in den ersten drei Zyklen an Intensität und ist danach nicht mehr registrierbar.

Das thermische Verhalten von **2a** wird von mir so erklärt, dass die bei Raumtemperatur vorliegende Phase **2a-III** geordnet-kristallin ist. Der Phase **2a-II** ist offenbar plastisch-kristallin, so dass das $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kation bereits bei 349 K eine hohe Dynamik besitzt. Für das BF_4^- -Anion ist eine relative früh eintretende Rotation um eine F– BF_3 -Bindung als Rotationsachse zu erwarten, während eine 3D-Rotation mit einer höheren Barriere verbunden sein sollte. Möglicherweise ist der **2a-II**→**2a-I**-Übergang bei 374 K mit dem Einsetzen der 3D-Rotation des BF_4^- -Anions verbunden. Beim Kühlen der **2a-I**-Phase unter DSC-Bedingungen wird offenbar nur im ersten Zyklus eine (teilweise) Rekristallisierung von **2a-III** bei ca. 305 K erreicht, während in den weiteren Zyklen die Substanz zunehmend in der unterkühlten plastisch-kristallinen Phase **2a-I** verbleibt.

Schließlich wird nach einigen Zyklen nur noch das abwechselnde Unterkühlen und Aufwärmen der Phase **2a-I** verzeichnet.

(a)



(b)

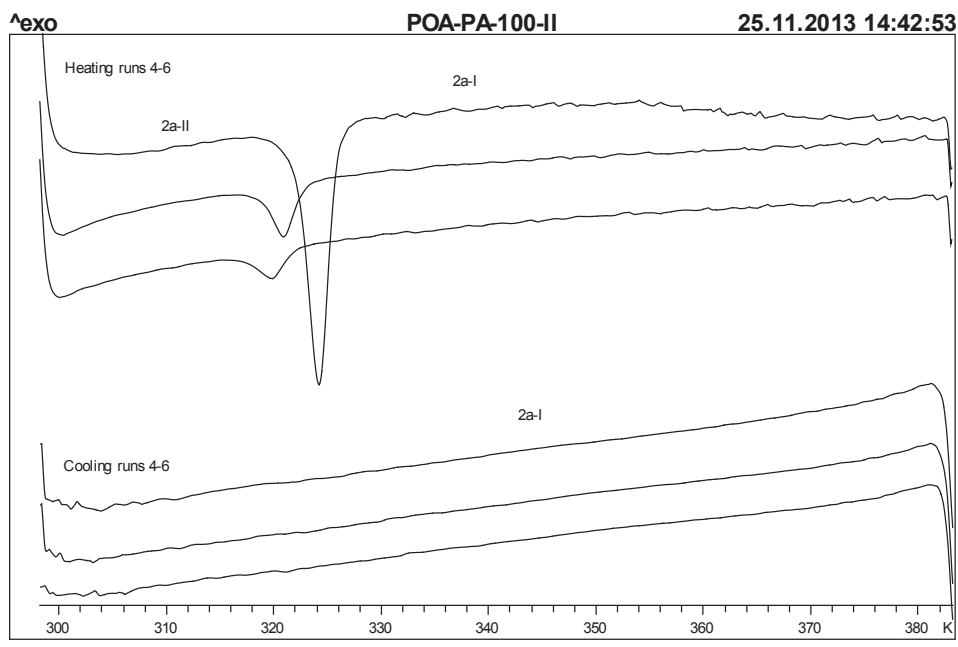


Abbildung 22. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3] \text{BF}_4$ (**2a**) im Temperaturbereich 298–383 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . (a) Erste 3 Zyklen. (b) Weitere 3 Zyklen.

SSNMR-Spektren von **2a**

Die VT-MAS-³¹P-SSNMR-Spektren von [(COD)Ir(PMe₃)₃]BF₄ (**2a**) im Temperaturintervall 360–240 K sind in Abb. 23 dargestellt. Die Verbindung wurde bei 300 K (Spur g) in das Gerät eingesetzt. Das Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta(\text{P}) -53.7$ mit $\omega_{1/2} = 43$ Hz ohne erkennbare Rotationsseitenbanden. Bei Erwärmung auf 360 K (Spuren h–m) nimmt das Signal nur wenig an Schärfe zu ($\omega_{1/2} = 37$ Hz). Die für eine plastische Phase nur moderate Schärfe des ³¹P-Signals bei 300 K (vergleiche Lösungsspektrum) ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Strukturodynamik des Ir(I)-Kations im Feststoff etwas langsamer als in Lösung ist und die ³¹P-Kerne in ihrer chemischen Verschiebung zwar ähnlich, aber nicht voll äquivalent sind. Offensichtlich befindet sich das [(COD)Ir(PMe₃)₃]⁺-Kation in weitgehend freier Rotation, die eine im Zeitmittel isotrope Umgebung bewirkt. Ohne Zweifel ist das Signal einer plastisch-kristallinen Phase zuzuordnen, die ich als **2a-II** (oder sogar **2a-I**) annehme. Offenbar erfolgt der mittels DSC bei 349 K festgestellte breite Übergang **2a-III**→**2a-II** unter den Bedingungen des SSNMR-Spektrometers schon deutlich unterhalb dieser Temperatur, so dass hier das Spektrum von **2a-II** schon bei 300 K beobachtet wird. Der Übergang **2a-II**→**2a-I** ist im SSNMR-Experiment nicht zu erkennen.

Bei Kühlung von **2a-II** (bzw. **2a-I**) auf Temperaturen unterhalb 300 K ist eine allmähliche Signalverbreiterung mit dem Auftreten von weiteren Signalen zu beobachten. Diese Signale bei $\delta(\text{P}) -47.4$ und -60.0 (eventuell ist ein weiteres Signal vom Hauptsignal bei $\delta(\text{P}) -53.7$ überlagert) stellen keine Rotationsseitenbanden, da sie (a) nicht symmetrisch zum Hauptsignal liegen, (b) ihr Abstand zum Hauptsignal nicht der Rotationsfrequenz entspricht und (c) sich bei Änderung der Rotationsfrequenz nicht verschieben. Die Signale lassen sich somit einer neu gebildeten Phase zuordnen, in der die PMe₃-Liganden inequivalent sind. Bei 290 K (Spur f; $\omega_{1/2} = 108$ Hz) bis 260 K (Spur c; $\omega_{1/2} = 230$ Hz) sind die neuen Signale noch erkennbar, während sie bei 250 K (Spur b; $\omega_{1/2} = 585$ Hz) aufgrund der angestiegenen Linienbreite nicht mehr aufgelöst werden. Die Signalbreite bei 240 K (Spur a) beträgt $\omega_{1/2} = 2200$ Hz. Bis 220 K wurde keine weitere Änderung des Spektrums beobachtet.

Diese Änderungen in den Spektren sind so zu erklären, dass sich die Rotation des [(COD)Ir(PMe₃)₃]⁺-Kations bei tiefer Temperatur so weit verlangsamt, dass seine Umgebung allmählich anisotrop wird. Offenbar geht **2a-II** in einen glasartig-kristallinen

Zustand über, ohne dass dieser bei 240 K bereits erreicht wird. Demnach entspricht Spur a dem „Glasübergang“.

Die VT- ^{31}P -SSNMR-Spektren bilden somit die Phasensituation ab, wie sie im letzten Zyklus der DSC-Messungen vorliegt.

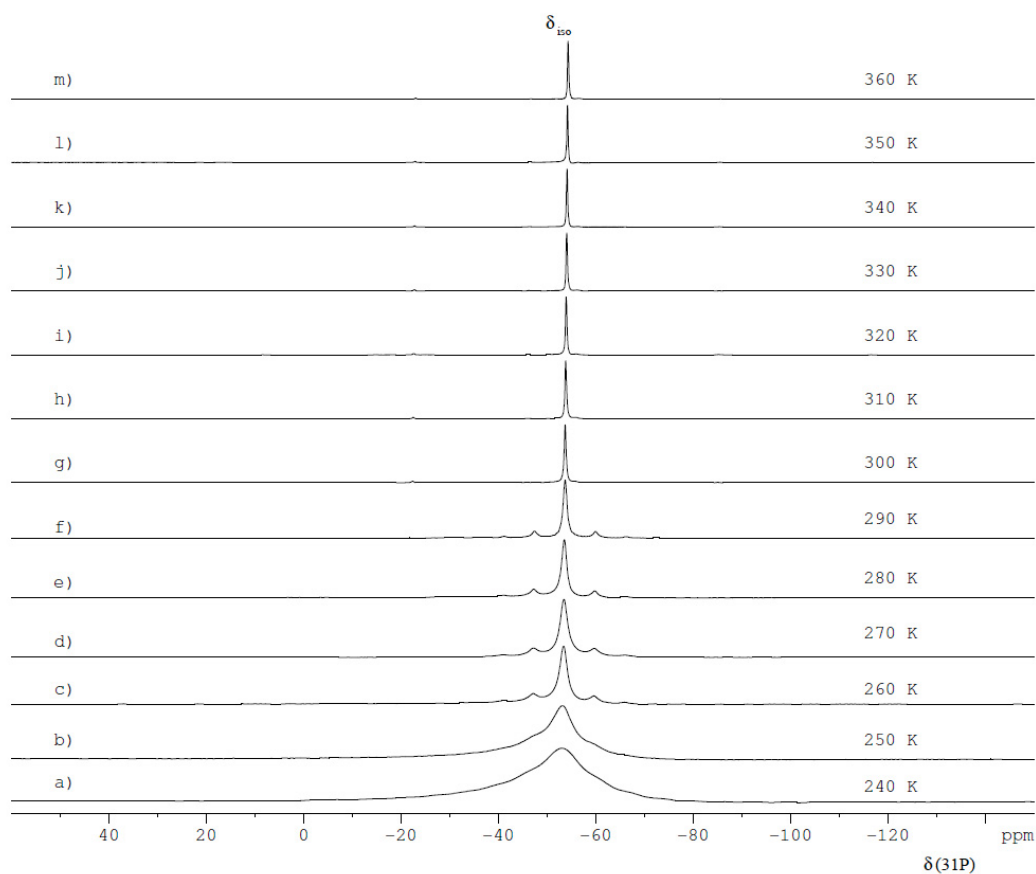


Abbildung 23. VT- ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **2a** im Temperaturbereich 240–360 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 3.8$ kHz.

IV.4. Festkörper-Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**2b**)

Thermische Eigenschaften von **2b**

Der Komplex **2b** schmilzt bei 473 K (200 °C) unter Zersetzung. Das Ergebnis der DSC-Untersuchung ist in Abb. 24 abgebildet. Zur besseren Übersicht sind in der Abbildung die Temperaturbereiche (a) 173–298 K und (b) 298–423 K separat dargestellt. Die thermischen Effekte im Bereich 173–298 K sind reversibel, so dass die zugehörigen Phasen enantiotrop sind.

Die Phase, in der der Stoff bei Raumtemperatur (298 K) vorliegt, wird **2b-II** genannt. Ein Vergleich mit den ^{31}P -SSNMR-Messungen (siehe unten) zeigt, dass **2b-II** als plastische Phase anzusehen ist. Zunächst wurde die Probe im Temperaturbereich 173–298 K gemessen (Abb. 24a). Das Messprogramm begann mit der Kühlung von **2b-II** auf 173 K; dabei wurde ein intensiver exothermer Rekristallisierungseffekt bei 228 K durchlaufen. Dieser Übergang ist auch in den nachfolgenden drei Heiz/Kühlzyklen bei konstanter Temperatur vorhanden, wenngleich er sich etwas abschwächt.

In den nachfolgenden Heiz-/Kühl-Zyklen (173–298 K) erfolgen bis zu drei signifikante endotherme Effekte (der exotherme Effekt bei 218 K bleibt hier unberücksichtigt). Nimmt man an, dass sich die Substanz bei 173 K in der Phase **2b-V** befindet, so vollziehen sich die erste Phasenumwandlung **2b-V**→**2b-IV** bei 195 K ($\Delta H_{195\text{ K}} = 2.6\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{195\text{ K}} = 13.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$), der Übergang **2b-IV**→**2b-III** bei 230 K ($\Delta H_{230\text{ K}} = 5.2\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{230\text{ K}} = 22.7\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) und der dritte endotherme Phasenübergang **2b-III**→**2b-II** bei 286 K ($\Delta H_{286\text{ K}} = 1.9\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{286\text{ K}} = 6.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$). Der zunächst intensive Übergang **2b-IV**→**2b-III** (230 K) schwächt sich mit zunehmender Zyklenzahl ab, während der nachfolgende kleinere Übergang **2b-III**→**2b-II** (286 K) an Intensität gewinnt (Abb. 24a).

In der Kühlläufen ist die Umkehrung **2b-III**←**2b-II** zunächst nicht registrierbar; es entwickelt sich aber mit zunehmender Zyklenzahl ein breiter exothermer Effekt bei 245 K, der als jetzt detektierbarer **2b-III**←**2b-II**-Übergang interpretiert wird. Der intensive exotherme Effekt bei 228 K stellt die Umkehrung des **2b-IV**→**2b-III**-Übergangs dar; diese Umkehrung erfolgt quasi ohne Unterkühlung. Ein weiterer (schwacher) thermischer Effekt **2b-V**←**2b-IV** ist in den Kühlläufen bei 200 K auszumachen.

Beim zyklischen Aufheizen der Probe im Temperaturbereich 298–423 K (Abb. 24a) wird ein kleiner endothermer Effekt bei 360 K durchlaufen, der hier nicht weiter interpretiert wird. Ein intensiver thermischer Effekt tritt bei 419 K ein ($\Delta H_{419\text{ K}} = 7.7\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{419\text{ K}} = 18.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$), vereinbar mit dem Übergang in eine plastisch-kristalline Phase **2b-I**. Offenbar kann **2b** zwei plastische Zustände **2b-II** und **2b-I** annehmen, die energetisch deutlich voneinander verschieden sind. In den folgenden Zyklen bleibt der Effekt bei 360 K aus, und die Phasenumwandlung **2b-II**→**2b-I** verschiebt sich zu niedriger Temperatur (ca. 414 K) und wird als Effekt breiter. Die Rekristallisation im Kühllauf erfolgt relativ konstant bei ca. 395 K; auch hier wird der Effekt mit zunehmender Zyklenzahl breiter. Als „wahre“ **2b-II**→**2b-I**-Phasenübergangstemperatur wird ca. 410 K angenommen. Es muss jedoch beachtet werden, dass in den ^{31}P -SSNMR-Spektren im gleichen Temperaturbereich zusätzliche, bislang unerklärte Signale erscheinen, die eine irreversible Veränderung der Probe belegen.

Aus dem thermischen Verhalten von **2b** ist auf die Bildung von 5 enantiotropen Phasen zu schließen (Gl. 7):



Ein Vergleich der DSC- und ^{31}P -SSNMR-Spektren legt nahe, dass die Phasen

2b-V	geordnet-kristallin,
2b-IV	geloockert geordnet-kristallin,
2b-III, 2b-II und 2b-I	plastisch-kristallin sind.

Die zahlreichen Phasen und ihre Übergänge können durch eine Reihe dynamischer Prozesse hervorgerufen sein, von denen genannt seien:

- O–C(CF₃)₃- und Al–OC(CF₃)₃-Rotationen im Anion,
- 3D-Rotation des [Al{OC(CF₃)₃}₄][–]-Anions,
- Turnstile-Rotation der drei PMe₃-Liganden im Kation,
- Rotation des Kations.

Eine Zuordnung der Dynamiken zu den einzelnen Phasen und thermischen Effekten ist derzeit nicht möglich.

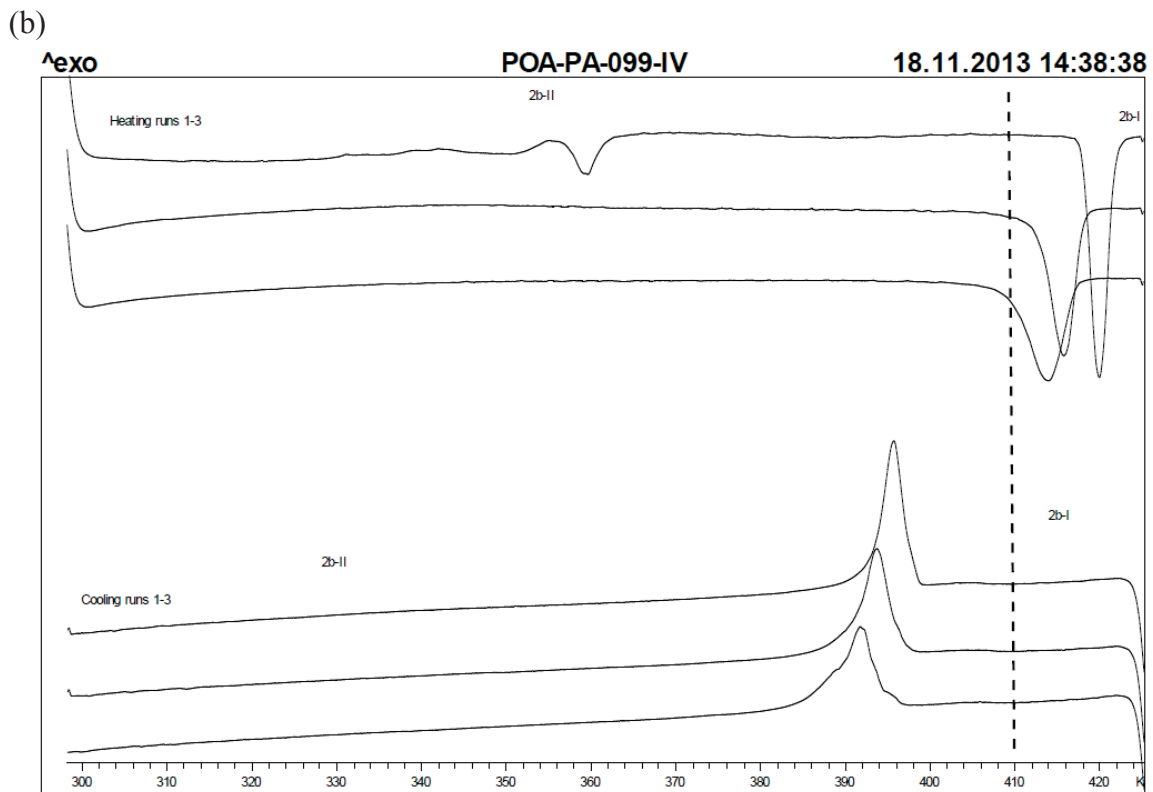
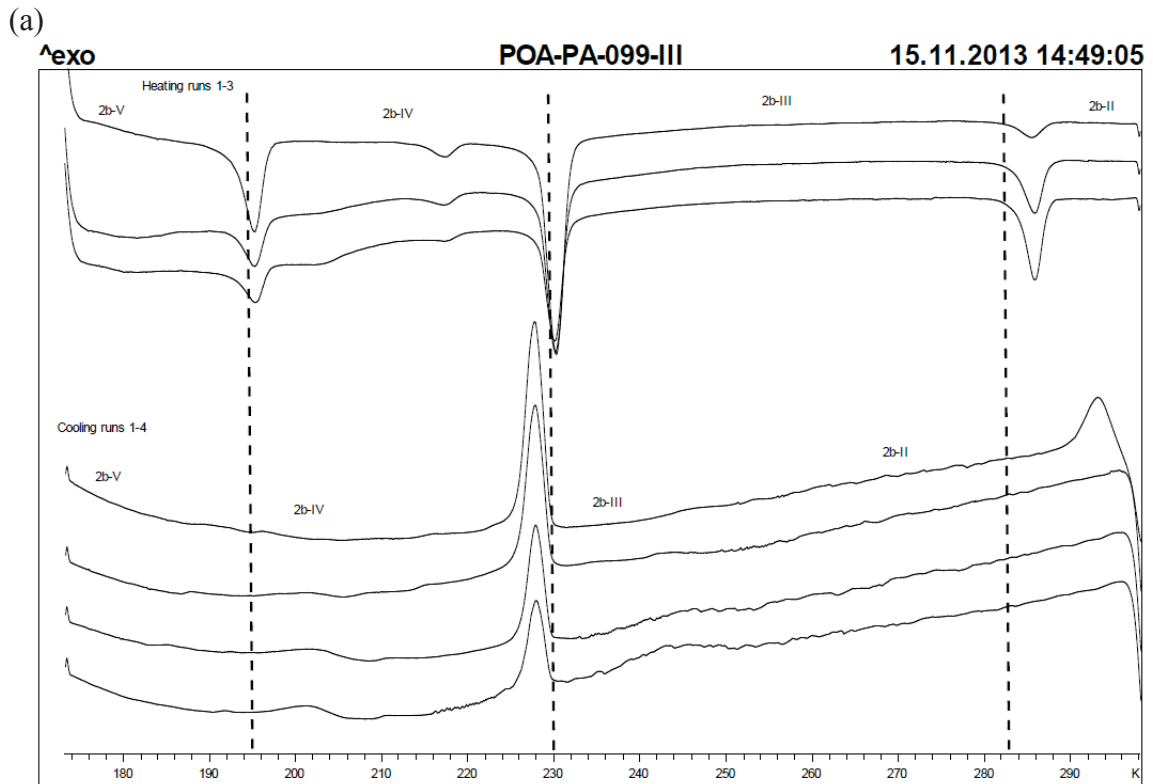


Abbildung 24. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**2b**) in den Temperaturbereichen (a) 173–298 K und (b) 298–423 K, mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind jeweils vier aufeinander folgende Zyklen.

³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von **2b**

Die VT-³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von **2b** wurden zunächst im Temperaturbereich 175–297 K gemessen (Abb. 25). Die Verbindung wurde bei 297 K (Spur k) in das Gerät eingesetzt. Das hier beobachtete Singulett bei $\delta(\text{P}) -56.6$ ohne Rotationsseitenbanden ist typisch für das Vorliegen einer plastisch-kristallinen Phase, die unter Berücksichtigung der DSC-Befunde als **2b-II** angenommen wird. Die Halbwertsbreite des Singulett ist mit $\omega_{1/2} = 64$ Hz deutlich größer als sie für andere plastische Phasen angetroffen wird (z.B. Rh(I)-Komplexe); dies mag durch den Ir(I)-Kern begründet sein.

Schrittweises Abkühlen der Verbindung auf 210 K (Spur d) führt zu einer gleichmäßigen, aber wenig ausgeprägten Zunahme der Halbwertsbreite auf $\omega_{1/2} = 105$ Hz; bei weiterer Temperaturerniedrigung nimmt die die Halbwertsbreite deutlich zu (190 K: $\omega_{1/2} = 325$ Hz) (Abb. 26). Bei 175 K liegen im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung 3 Signale vor ($\delta(\text{P}) -42.0, -55.5, -61.8$) (Abb. 25, Spur a); demnach sind die drei Phosphor-Atome des Kations jetzt inequivalent (aufgelöste $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen sind aufgrund der hohen Signalbreiten nicht zu erwarten). Offenbar ist die intramolekulare Strukturodynamik des Kations nun langsam und dessen Struktur somit relativ starr. Schwache Rotationsseitenbanden legen nahe, dass die Rotation des Kations gleichfalls langsam geworden ist und dessen Umgebung nun anisotrop ist. Das Spektrum bei 175 K wird der Phase **2b-V** zugeordnet, wie sie im DSC-Verhalten erkennbar wurde.

Bei Erwärmung der Probe von 297 K (Abb. 25, Spur k) in Schritten von 10 K beobachtet man das Aufkommen von Nebensignalen, die zunehmend an Intensität gewinnen. Das Spektrum bei 420 K ist in Abb. 27 dargestellt; diese Spektrenänderungen sind irreversibel, so dass es sich hier offenbar um eine nicht aufgeklärte Weiterreaktion handelt. Dabei überrascht, dass die Effekte des DSC-Scans reproduzierbar erscheinen.

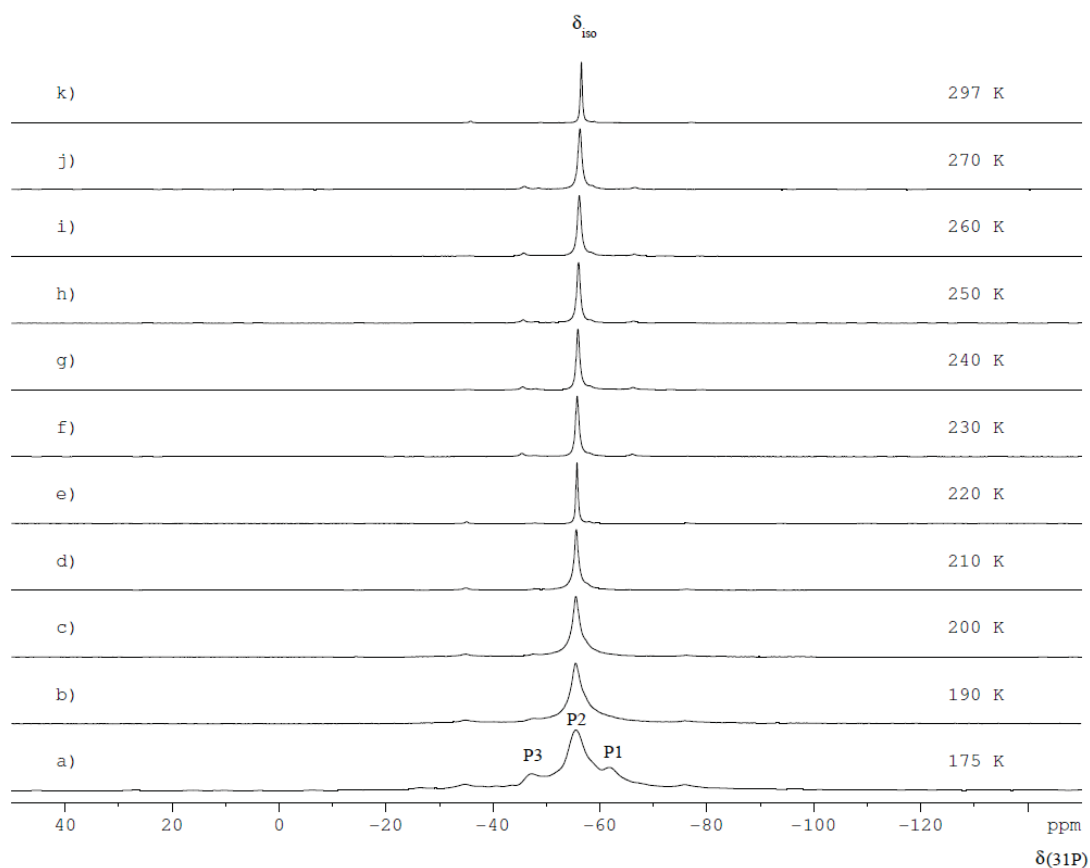


Abbildung 25. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **2b** in der Kühlfolge von 298 K bis 175 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 2.5$ kHz.

Spur i (260 K) bis Spur e (220 K): Plastisch-kristalline Phase **2b-II** mit schneller turnstile-Struktur­dynamik des Kations. Spur d (210 K) bis Spur b (190 K): Plastisch-kristalline Phase **2b-III** mit deutlich verlangsamter Turnstile-Struktur­dynamik. Spur a (175 K): Plastisch-kristalline Phase **2b-V** mit langsamer Turnstile-Struktur­dynamik.

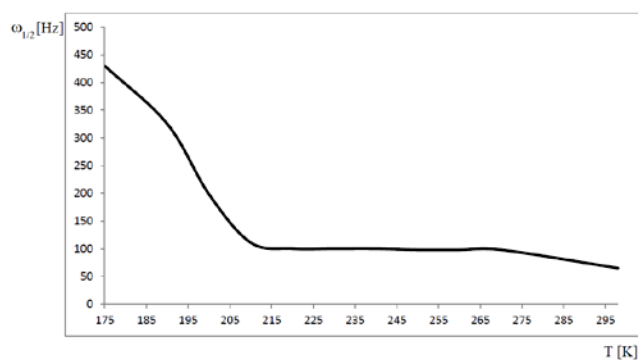


Abbildung 26. Halbwertsbreite des ^{31}P -Signals von **2b** im Temperaturbereich 175–298 K.

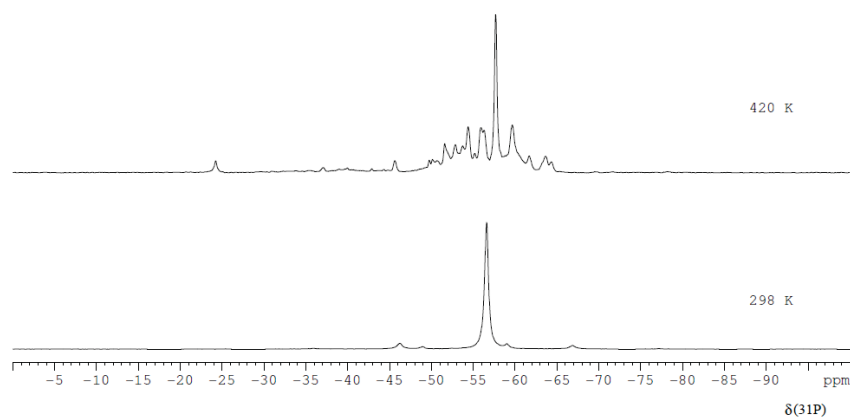


Abbildung 27. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektrum von **2b** bei 420 K; zum Vergleich ist auch das Spektrum bei 298 K abgebildet.

Überlegungen zum Aufbau von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**2b**)

Das thermische Verhalten von **2b** im Feststoff ist geprägt von den hohen Mobilitäten von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kation und $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion. Kation und Anion sind annähernd kugelförmig (siehe Struktur von **2d**; Seite 69). Geht man, unter Berücksichtigung von $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ als schwach-koordinierendem Anion (WCA), von einem Ionengitter aus, so sollten zwischen Kation und Anion lediglich van-der-Waals-Kräfte und die elektrostatische Anziehung bestehen. Die Gitterenergie aufgrund elektrostatischer Anziehung lässt sich für **2b** anhand der vorhandenen Daten abschätzen. So ist das Volumen des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anions ist mit $V_A = 758 \text{ \AA}^3$ bekannt⁷⁷ und das Volumen des $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ -Kations kann zu $V_K = 489 \text{ \AA}^3$ bestimmt werden (siehe Strukturanalyse von **2d**). Hieraus ergibt sich für **2b** ein berechnetes Molekylvolumen $V_M = 1247 \text{ \AA}^3$. Durch die Jenkins-Passmore-Gleichung (siehe Seite 32) kann für **2b** die Gitterenergie U_{POT} mit

$$U_{\text{POT}} = |z_+| |z_-| v \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_M}} + \beta \right) = 2 \left(\frac{117.3}{1.076} + 51.9 \right) \text{ kJ mol}^{-1} = 322 \text{ kJ mol}^{-1}$$

abgeschätzt werden ($\sqrt[3]{V_M} = \sqrt[3]{1.247^3 \sqrt[3]{0.75313}} \text{ nm} = 1.076 \text{ nm}$). Dieser Wert ist nur wenig größer als der von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1b**) ($U_{\text{POT}} = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Offenbar zeigen in **2b** das $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kation und das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion keine begünstigte Vorzugsorientierung. So kommt es ausgehend von einer geordnet-kristallinen Struktur offenbar leicht zu einer Orientierungs-Verschiebung der Ionen gegeneinander und damit irreversiblen Fehlordnung der Ionen.

IV.5. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir(PMe₃)₃]OTf (**2c**)

Der Schmelzpunkt von **2c** wurde mit 420 K (147 °C) bestimmt; beim Schmelzen zersetzt sich die Verbindung. Das thermische Verhalten von **2c** bis 373 K wurde mittels DSC näher untersucht. Wird die Substanz, die bei Raumtemperatur (295 K) gelagert und abgefüllt worden ist, zunächst auf 273 K gekühlt und heizt man dann auf 373 K, so werden beim Abkühlen und Aufheizen einige breite Effekte verzeichnet, die hier nicht näher interpretiert werden (Abb. 28). Es ist jedoch anzunehmen, dass mit dem ersten Aufheizen auf 320–373 K die Verbindung in der plastischen Phase **2c-I** vorliegt.

Kühlt man **2c-I** erneut ab, so erfolgt nun ein relativ scharfer exothermer Effekt bei 303 K, der als Kristallisierung zu **2c-II** verstanden wird ($\Delta H_{303\text{ K}} = -8.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{303\text{ K}} = -27.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). In den darauf folgenden Heizzyklen erfolgt die endotherme Phasenumwandlung der kristallinen Phase **2c-II** in die plastisch-kristalline Phase **2c-I** bei 313 K (**2c-II**→**2c-I**; $\Delta H_{313\text{ K}} = 8.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{313\text{ K}} = 27.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); die mittlere Signalbreite beträgt 4 K. In den nachfolgenden zwei Zyklen verschiebt sich der endotherme Phasenübergang jeweils um ca. 5 K zu niedrigeren Temperaturen, ohne an Schärfe zu verlieren; einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch für die Rekristallisierung.

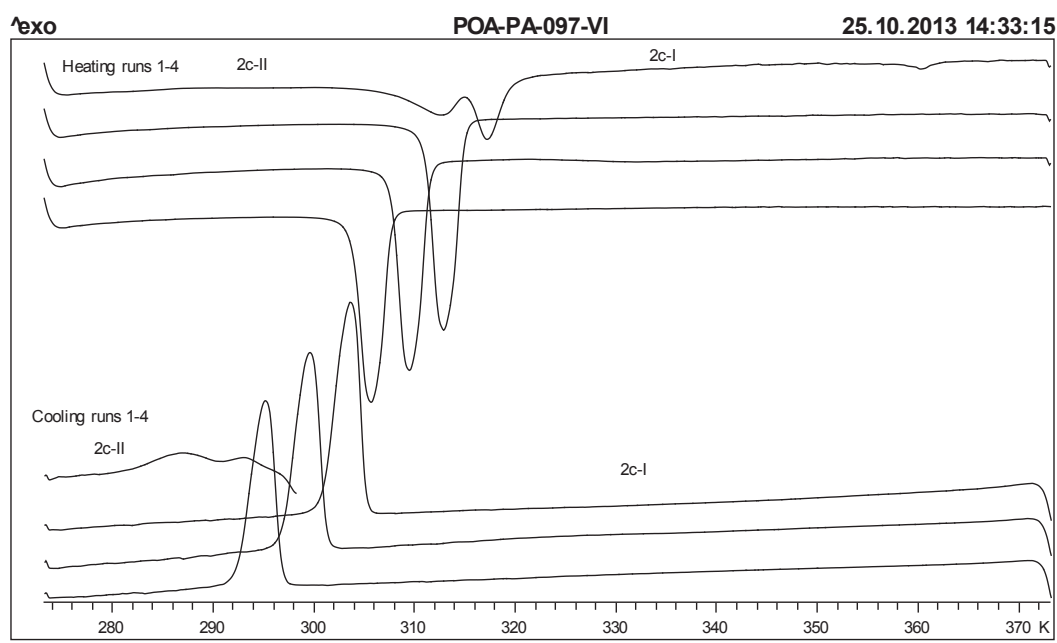


Abbildung 28. DSC-Thermogramm von [(COD)Ir(PMe₃)₃]OTf (**2c**) im Temperaturbereich 273–373 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min⁻¹. Gezeigt sind 3,5 aufeinander folgende Zyklen, beginnend mit Kühlung der Probe.

Das thermische Verhalten von **2c** wird so interpretiert, dass unterhalb ca. 300 K die geordnet-kristalline Phase **2c-II** stabil ist und oberhalb dieser Temperatur **2c-II** reversibel in die plastische Phase **2c-I** übergeht (Gl. 8). Zu Beginn der Messung lag möglicherweise eine Mischung beider Phasen vor, so dass die Effekte nicht sehr deutlich wurden. Mit der ersten Aufheizung auf 373 K werden die Phasenübergänge klarer; zudem nimmt mit zunehmender Zyklenzahl aber offenbar die allgemeine Ordnung ab, so dass die Übergänge zunehmend leichter erfolgen können und sich somit zu tieferen Temperaturen verschieben.



Im Temperaturbereich 173–273 K wurden keine thermischen Effekte beobachtet. Das Phasenverhalten des OTf-Derivats **2c** unterscheidet sich damit deutlich von dem des Al{OC(CF₃)₃}₄-Derivats **2b**, für das schon bei 230 K die Bildung einer plastischen Phase beobachtet wurde (Gl. 7).

SSNMR-Spektren von **2c**

Die VT-³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von **2c** im Temperaturintervall zwischen 365 K und 180 K sind in Abb. 29 dargestellt. Zu Beginn der Messungen bei 298 K (Spur b) lag laut DSC-Thermogramm die geordnet-kristalline Phase **2c-II** vor. In dieser liefern die drei PMe₃-Liganden separate Signale P1, P2 und P3 unterschiedlicher Intensitäten, deren erwartete *J*(P,P)-Kopplungen innerhalb der Halbwertsbreite von $\omega_{1/2} = 62, 96$ und 148 Hz nicht aufgelöst sind. Zudem treten Rotationsseitenbanden geringer Intensität auf; die geringe Intensität solcher Seitenbanden scheint für Ir(I)-Verbindungen charakteristisch zu sein. Kühlt man die Probe auf 180 K (Spur a), so nimmt die Intensität der äußeren Signale P1 und P3 zu, so dass alle drei Signale nun annähernd gleich intensiv sind. Zudem erhöht sich ihre Halbwertsbreite auf im Mittel $\omega_{1/2} = 183$ Hz. Die Rotationsseitenbanden treten deutlicher hervor, bleiben aber in ihrer Intensität gering.

Erwärmen der Probe auf 305 K (Spur c), 310 K (Spur d) und 313 K (Spur e) führt zu einer Reduktion der Signalintensitäten der beiden äußeren Linien P1 und P3. Gleichfalls nimmt die Intensität der Rotationsseitenbanden mit zunehmender Temperatur ab. Bei 316 K (Spur f) ist die Gesamt-Signalintensität der PMe₃-Liganden nahezu vollständig in dem ehemals zentralen Signal P2 konzentriert. Die Halbwertsbreite des Signals hat stark

abgenommen ($\omega_{1/2} = 35$ Hz), und bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung ist nun ein Nebensignal zu erkennen. Rotationsseitenbanden sind nicht mehr vorhanden.

Weiteres Erwärmen der Probe auf 320 K (Spur g) führt zu einer weiteren Signalverschärfung ($\omega_{1/2} = 33$ Hz), und bei 365 K (Spur i) hat sich das Nebensignal mit dem Hauptsignal vereinigt; die Halbwertsbreite beträgt jetzt $\omega_{1/2} = 44$ Hz. Bei der anschließenden Temperaturabsenkung tritt das Nebensignal nicht wieder auf. Halbwertsbreiten der ^{31}P -SSNMR-Signale von ca. 35 Hz können nach Erfahrungen der Arbeitsgruppe als typisch für plastisch-kristalline Phasen von Ir(I)-Komplexen gelten. Somit sind die oberhalb 305–310 K erhaltenen ^{31}P -SSNMR-Signale mit dem Vorliegen einer plastischen Phase **2c-I** gut vereinbar.

Phasenmodell für [(COD)Ir(PMe₃)₃]OTf (**2c**)

Die DSC- und VT- ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **2c** können so interpretiert werden, dass bei 180 K bis ca. 305 K die geordnet-kristalline Phase **2c-II** vorliegt. Der Komplex ist offenbar erst bei 180 K starr; $J(\text{PP})$ -Kopplungen sind innerhalb der Halbwertsbreite nicht aufgelöst. Oberhalb 180 K setzt eine Strukturdynamik ein, die als Turnstile-Rotation der drei PMe₃-Liganden gegen den COD-Liganden aufgefasst wird. Diese Feststellung ist für Ir(I)-Komplexe zwar unerwartet, stimmt jedoch mit dem Verhalten in Lösung überein, für die gleichfalls ein Ablauf der Strukturdynamik schon bei sehr tiefen Temperaturen (bis -130 °C) festgestellt worden ist (siehe **IV.1.** und **IV.2.**).

Bei 305–310 K (Gl. 8) erfolgt ein Phasenübergang in die plastisch-kristalline Phase **2c-I**. Aufgrund der zusätzlichen Mobilität des COD-Liganden ist nun das gesamte Kation mobil und erfährt eine isotrope Umgebung, erkennbar an dem Fehlen von Seitenbanden im SSNMR-Spektrum. Das kleinere Signal stellt möglicherweise das Restsignal der Phase **2c-II** dar, das bei steigender Temperatur erst aufgrund der zunehmenden Signalschärfe erkennbar wird. Sobald sich **2c-II** vollständig in **2c-I** umgewandelt hat, erfolgt die Rückumwandlung erst bei der Übergangstemperatur von 305–310 K.

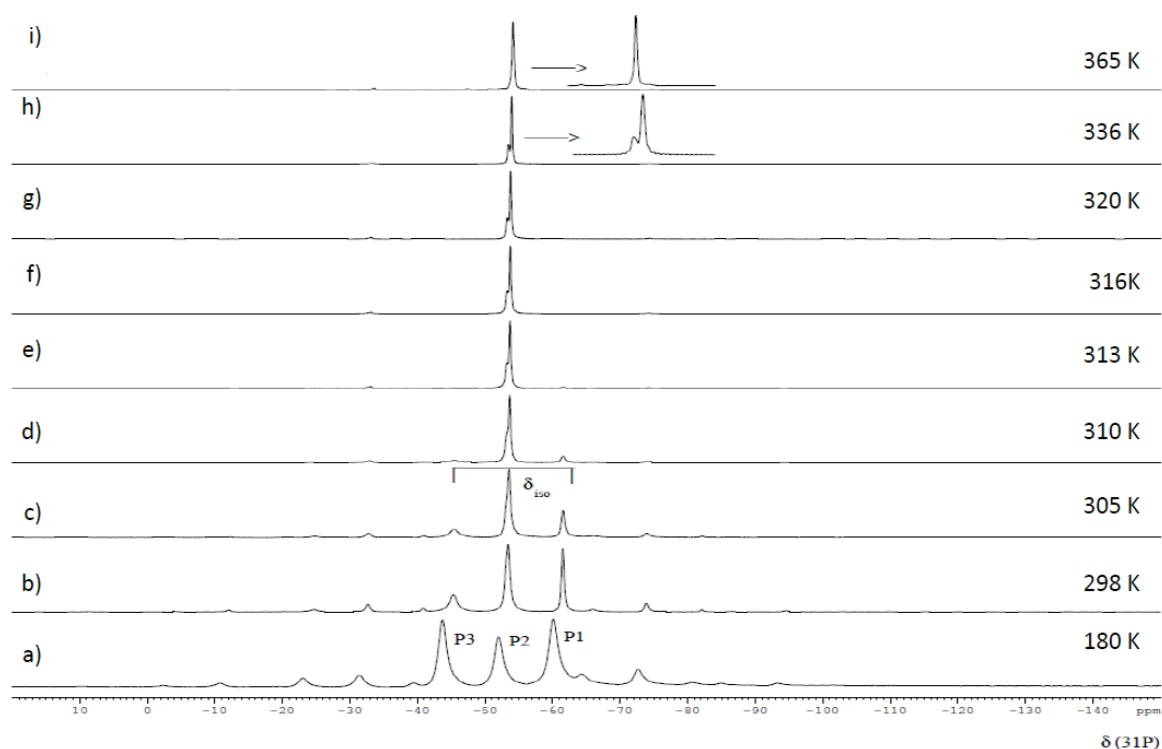


Abbildung 29. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **2c** im Temperaturbereich 298–320 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 2.5$ kHz.

Spur a (180 K): geordnet-kristalline Phase **2c-II** ohne Strukturdynamik.

Spur b (298 K) und Spur c (305 K): geordnet-kristalline Phase **2c-II** mit Strukturdynamik.

Spur d (310 K) und Spur e (313 K): Phasenübergang von **2c-II** in die plastisch-kristalline Phase **2c-I**.

Spur f (316 K) bis Spur h (336 K): plastische Phase **2c-I** mit Restsignal von **2c-II**.

Spur i (365 K): plastische Phase **2c-I**.

IV.6. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir(PMe₃)₃]NTf₂ (**2d**)

Röntgenstrukturanalyse von **2d**

Einkristalle von **2d** wurden durch Kühlen einer Methanol-Lösung auf -78 °C erhalten. Für die Verbindung **2d** (interner Code 8564) wurde eine Röntgenstrukturanalyse bei 100 K durchgeführt (Abb. 30). Die Verbindung **2d** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) und enthält vier einwertige Kationen und Anionen in der Elementarzelle. Die Raumgruppe ist geprägt durch 3×4 zweizählige Schraubenachsen parallel zu den Achsen der Elementarzelle, wobei jeweils zwei Schraubenachsen in den ab , ac und bc -Ebenen der Elementarzelle liegen und zwei im Raum. Die vier Kation-Anion-Paare sind äquivalent und stehen durch 3×2 „Raum-Schraubenachsen“ zueinander in Beziehung. Die 3×2 Schraubenachsen, die in den Ebenen verlaufen, bestimmen die Lagen benachbarter Moleküle außerhalb der Zelle zu denen innerhalb der Elementarzelle.

Die Struktur des Ir(I)-Kations ist quadratisch-pyramidal ($SPY-5$), wobei der chelatisierende COD-Ligand zwei basale Koordinationsstellen und die PMe₃-Liganden die übrigen basalen und die apicale Koordinationsstellen besetzen. Die basalen Bindungen Ir(1)–P(1) = 2.3354(7) Å und Ir(1)–P(2) = 2.3173(7) Å sind kürzer als die Bindung Ir(1)–P(3) = 2.3660(7) Å zum apicalen PMe₃-Liganden. Die beiden C=C-Bindungen des COD-Liganden unterscheiden sich deutlich in ihren Ir(1)–C-Abständen; die Ir(1)–C-Abstände einer jeweiligen C=C-Bindung sind annähernd gleich. Die Koordinationsstellen des COD-Liganden sind durch die Mittelpunkte der C=C-Bindungen C(1)/C(2) und C(5)/C(6) definiert. Anhand der beiden größten Koordinationswinkel $\alpha = C(1)/C(2)–Ir(1)–P(2) = 159.0^\circ$ und $\beta = C(5)/C(6)–Ir(1)–P(1) = 151.0^\circ$ ist der Winkelparameter zu $\tau = (\alpha - \beta)/60 = 0.13$ bestimmt worden (siehe Seite 41). Dieser Wert weicht vom Idealwert einer quadratischen Pyramide ($\tau = 0$) nur wenig ab.

Das NTf₂-Anion weist die charakteristische, annähernd C_2 -symmetrische Konformation auf, bei der die beiden CF₃-Gruppen bezüglich der zentralen S,N,S'-Ebene auf unterschiedlichen Seiten angeordnet sind.

Für [(COD)Ir(PMe₃)₃]NTf₂ (**2d**) errechnet sich aus dem Elementarzell-Volumen $V = 2877.0(8)\text{ Å}^3$ und $Z = 4$ das molekulare Volumen zu $V_m = 719.3\text{ Å}^3$. Abzüglich des Anionen-Volumens von [NTf₂][–] ($V_A = 247\text{ Å}^3$; Seite 43) ergibt sich das Volumen des

[(COD)Ir(PMe₃)₃]-Kations zu $V_K = 472 \text{ \AA}^3$, das somit deutlich kleiner ist als das von [Rh{P(OMe)₃}₅]⁺ ($V = 726 \text{ \AA}^3$; **1d**) und das von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]⁺ ($V = 593 \text{ \AA}^3$; **3c**).

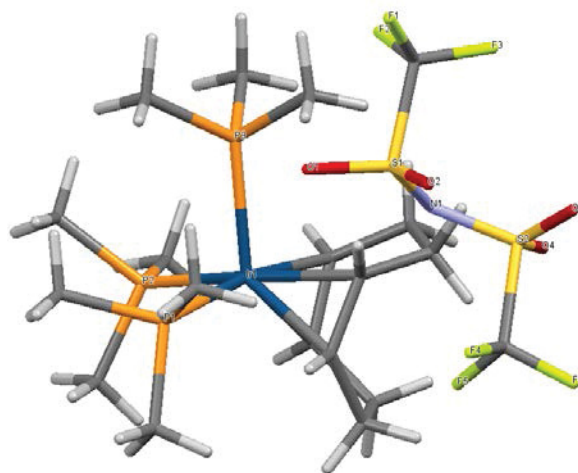


Abbildung 30. Molekülstruktur von [(COD)Ir(PMe₃)₃]NTf₂ (**2d**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°):

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ir(1)–P(1)	2.3354(7)	P(1)–Ir(1)–P(2)	91.58(3)
Ir(1)–P(2)	2.3173(7)	P(1)–Ir(1)–P(3)	97.49(3)
Ir(1)–P(3)	2.3660(7)	P(2)–Ir(1)–P(3)	95.67(3)
Ir(1)–C(1)	2.239(3)	C(1)/C(2)–Ir(1)–C(5)/C(6)	83.02(0)
Ir(1)–C(2)	2.225(3)	C(1)/C(2)–Ir(1)–P(1)	88.27(0)
Ir(1)–C(5)	2.170(3)	C(1)/C(2)–Ir(1)–P(2)	158.97(0)
Ir(1)–C(6)	2.199(3)	C(1)/C(2)–Ir(1)–P(3)	105.20(0)
		C(5)/C(6)–Ir(1)–P(1)	150.99(0)
		C(5)/C(6)–Ir(1)–P(2)	87.04(0)
		C(5)/C(6)–Ir(1)–P(3)	111.49(0)

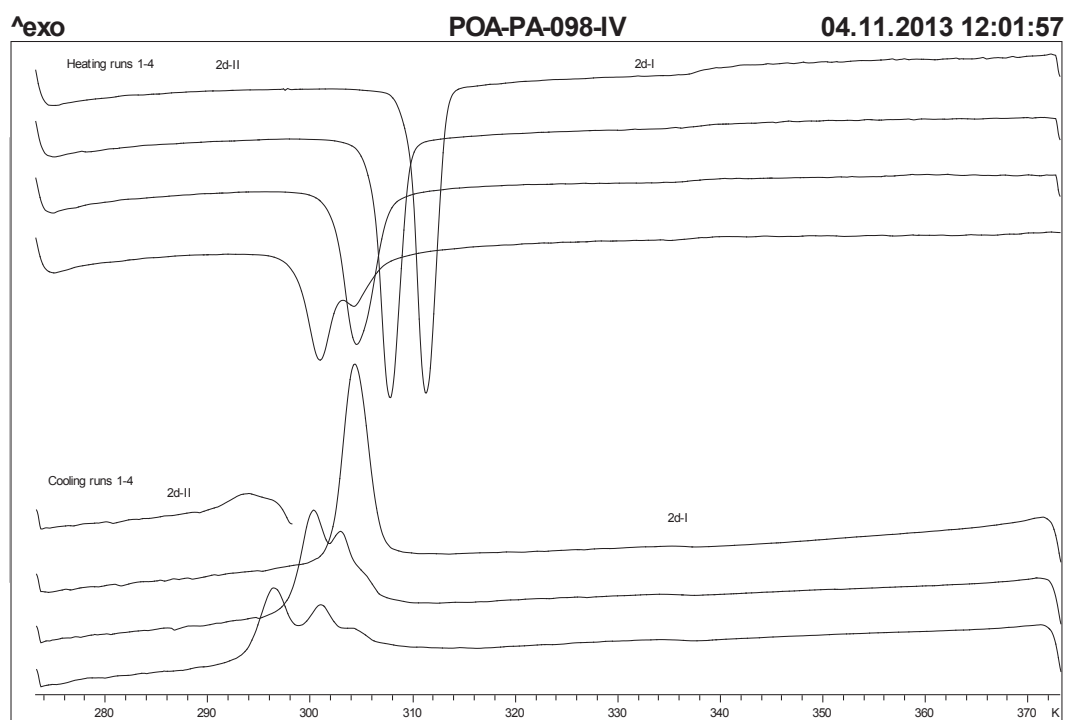
Thermisches Verhalten von [(COD)Ir(PMe₃)₃]NTf₂ (**2d**)

Der Schmelzpunkt von **2d** wurde mit 428 K (155 °C) bestimmt; dabei zersetzt sich die Verbindung. Die thermischen Eigenschaften von **2d** unterhalb des Schmelzpunkts wurden mittels DSC untersucht (Abb. 31). Dabei wurde die Substanz zunächst von Raumtemperatur (295 K) auf 173 K gekühlt, wobei jedoch nur ein wenig charakteristischer Effekt (290 K) auftrat. Im Temperaturbereich 173–273 K finden keine thermischen Ereignisse statt; der Bereich ist deshalb nicht abgebildet. Wesentliche thermische Veränderungen erfolgen im Temperaturbereich 280–320 K, und die Effekte werden mit zunehmender Zyklenzahl komplexer. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 31 die ersten 3 Zyklen (a) und die nachfolgenden 4 Zyklen (b) getrennt abgebildet.

Beim Erwärmen der Probe von 173 auf 373 K ist im ersten Heiz-Scan ein scharfer endothermer thermischer Effekt bei 311 K ($\Delta H_{311\text{ K}} = 11.1\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{311\text{ K}} = 34.6\text{ J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) festzustellen (Abb. 31a). Dieser wird als Übergang einer geordnet-kristallinen Phase **2d-II** in die plastisch-kristalline Phase **2d-I** verstanden (Gl. 9). Beim Abkühlen der Substanz ist die Phasenumwandlung reversibel mit einem nur geringen Supercooling ($\Delta H_{304\text{ K}} = -8.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{304\text{ K}} = -28.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Diese Phasenänderung ist in den nächsten Zyklen im Wesentlichen reproduzierbar, jedoch verschieben sich die Effekte zu tieferen Temperaturen, werden erheblich breiter und spalten in mehrere Ereignisse auf.



(a)



(b)

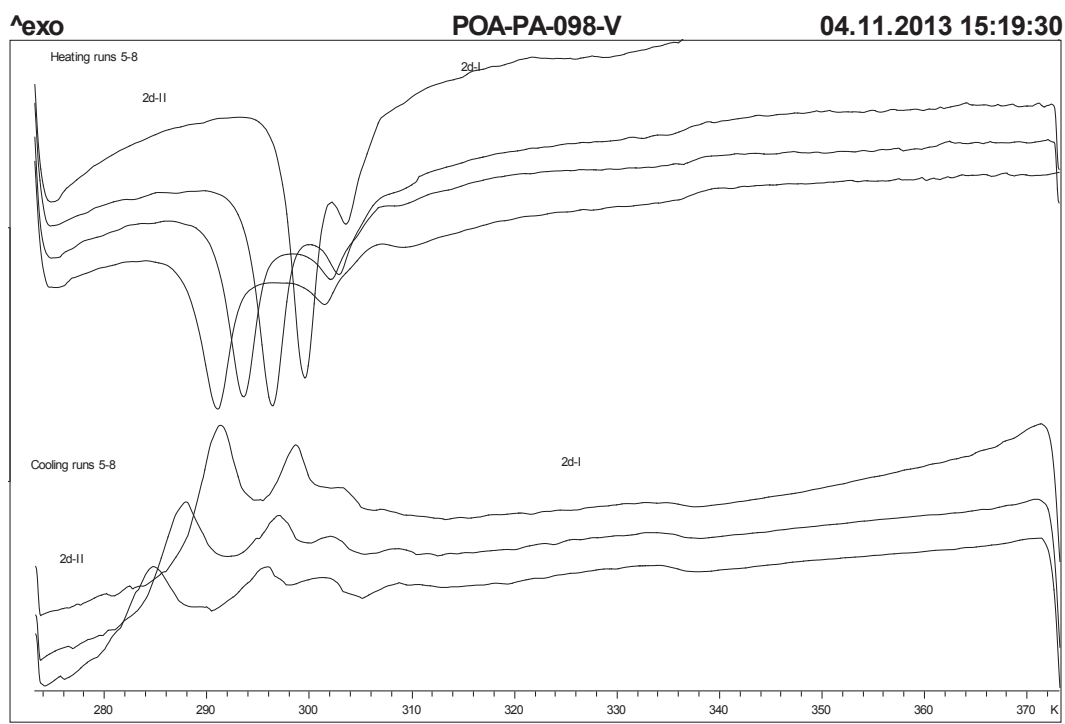


Abbildung 31. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{NTf}_2$ (**2d**) im Temperaturbereich 273–373 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . (a) Anfängliche $3\frac{1}{2}$ Zyklen, beginnend mit einem Kühlvorgang. (b) Weitere $3\frac{1}{2}$ Zyklen, beginnend mit einem Heiz-Scan.

SSNMR-Spektren von **2d**

Die VT-³¹P-MAS-SSNMR-Spektren von [(COD)Ir(PMe₃)₃]NTf₂ (**2d**) im Temperaturbereich 260–310 K sind in Abb. 32 wiedergegeben. Der Rotor wurde bei 300 K in das Gerät eingesetzt; das Spektrum (Spur f) zeigt ein Singulett mit großer Halbwertsbreite ($\omega_{1/2} = 450$ Hz) und rudimentären Rotationsseitenbanden. Das Signal ist mit dem Vorliegen der plastisch-kristallinen Phase **2d-I** vereinbar, bei der Kation und Anion als rotationsdynamisch angenommen werden und die intramolekulare turnstile-Rotation des Ir(I)-Kations noch nicht sehr schnell ist.

Mit steigender Temperatur nimmt die Halbwertsbreite des Signals ab (Abb. 33); sie beträgt bei 310 K $\omega_{1/2} = 155$ Hz. Bei weiter steigender Temperatur wird die Abnahme schwächer und scheint einem Grenzwert zuzustreben (340 K: $\omega_{1/2} = 32$ Hz). Eine Halbwertsbreite dieser Größenordnung ist zwar deutlich größer als in den entsprechenden Lösungs-NMR-Spektren ($\omega_{1/2} = 4$ Hz bei 300 K), erscheint aber als typisch für ³¹P-Signale plastisch-kristalliner Phasen von Iridium-Komplexen.

Bei Abkühlung der Probe auf unterhalb 300 K nimmt die Halbwertsbreite weiter zu und beträgt bei 290 K $\omega_{1/2} = 515$ Hz (Abb. 32, Spur e). Bei 280 K (Spur d) ist die Koaleszenztemperatur erreicht, und bei 275 K (Spur c) beobachtet man für die 3 PMe₃-Liganden separate Signale. Dies gewinnen bei 270 K (Spur b) und 260 K (Spur a) an Schärfe; eventuelle Kopplungen *J*(P,P) werden jedoch aufgrund der gegebenen Halbwertsbreiten nicht aufgelöst. Unterhalb der Koaleszenztemperatur von 280 K werden vermehrt schwache Rotationsseitenbanden angetroffen, vereinbar mit dem Vorliegen einer anisotropen Phase **2d-II**. Insgesamt nur schwach ausgeprägte Rotationsseitenbanden in geordnet-kristallinen Phasen scheinen für Iridium-Komplexe typisch zu sein, wie dies schon von Creusen⁶ festgestellt wurde.

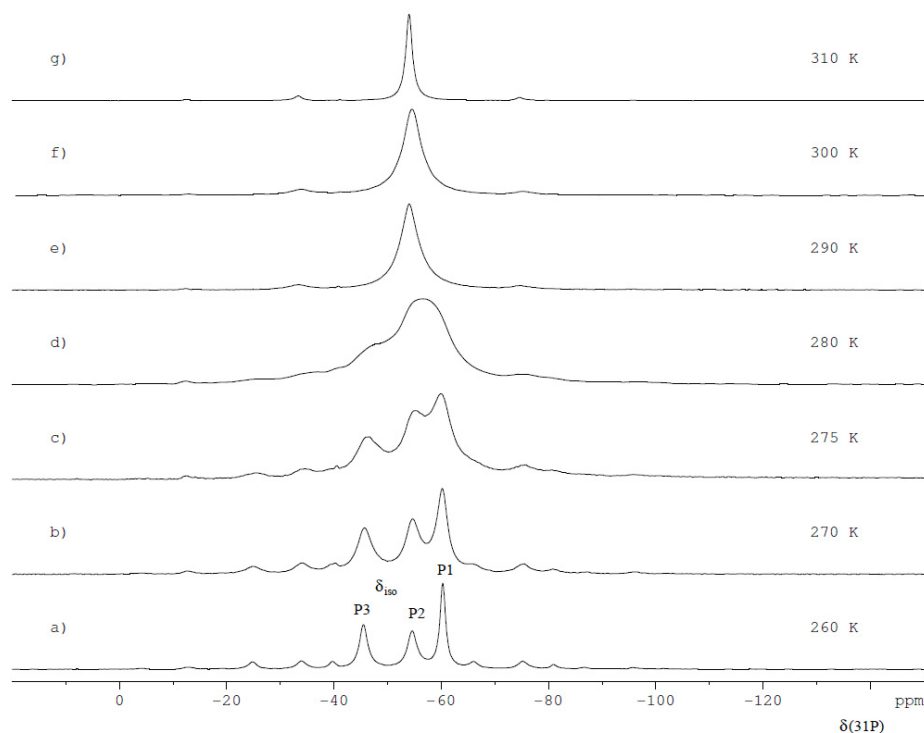


Abbildung 32. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **2d** im Temperaturbereich 260–310 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 2.5$ kHz.

Spur a (260 K) und Spur b (270 K): geordnet-kristalline Phase **2d-II** mit weitgehend starren Molekülen.

Spur c (275 K): geordnet-kristalline Phase **2d-II** mit langsamer intramolekularer Dynamik.

Spur d (280 K): Koaleszenz der ^{31}P -Signale von **2d-II**.

Spur e (290 K): Übergang von **2d-II** in die plastisch-kristalline Phase **2d-I**.

Spur e (300 K) und Spur g (310 K): plastisch-kristalline Phase **2d-I**.

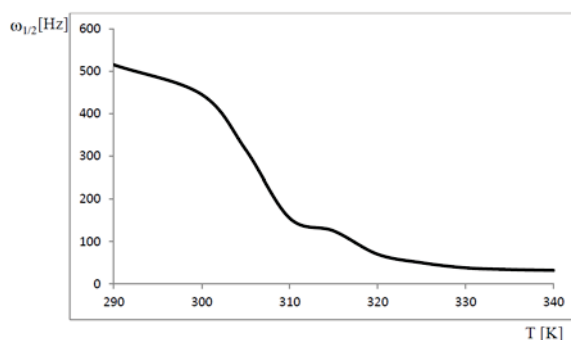
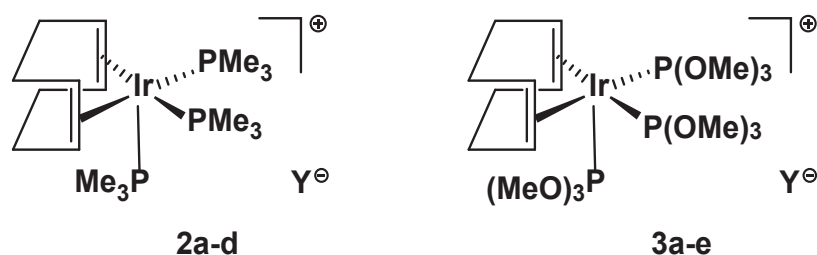


Abbildung 33. Halbwertsbreite des ^{31}P -SSNMR-Signals von **2d-I** in Abhängigkeit von der Temperatur (290–340 K)

T [K]	290	300	305	310	315	320	325	330	335	340
$\omega_{1/2}$ [Hz]	515	445	315	155	125	70	50	38	34	32

V. Synthèse und Eigenschaften der $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ -Komplexe

Ähnlich wie Creusen die neutralen Allyl-Komplextypen $(\pi\text{-Allyl})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ und $(\pi\text{-Allyl})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3$ nebeneinander untersucht hat, schien es interessant, die Phasen-Eigenschaften der ionischen Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Y}$ (**2**) (Kap. IV.) und $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ (**3**) zu vergleichen. Als erstes Beispiel des Komplexstyps **3** ist $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{BPh}_4$ von Haines und Singleton isoliert worden (1970/72).^{99,100} In den Lösungs-¹H-NMR-Spektren wurde für die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden bis -80°C lediglich 1 Signal erhalten, so dass auf eine hochdynamische Struktur der Komplexe geschlossen wurde. Zwischen gebundenem und freiem $\text{P}(\text{OMe})_3$ war kein Austausch festzustellen; dies zeigt, dass die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden fest gebunden sind.¹⁰⁰ Diese Ergebnisse wurden von Couch und Robinson bestätigt.¹⁰¹ Festkörpereigenschaften wie Phasenverhalten und Kristallstruktur sind für den Verbindungstyp bisher nicht mitgeteilt worden.



Auf die Besonderheiten des COD-Liganden im Vergleich zur π -Allyl-Gruppe, beide als 4e-Donoren, wurde bereits in Kapitel IV eingegangen. $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden unterscheiden sich von PMe_3 -Liganden in den elektronischen, sterischen und dynamischen Eigenschaften. So sind PMe_3 -Liganden starke Elektronen-Donoren und Phosphit-Liganden überwiegend Akzeptoren. Der Tolman'sche Kegelöffnungswinkel des PMe_3 -Liganden beträgt $\theta = 118^\circ$; demgegenüber variiert der Kegelöffnungswinkel für $\text{P}(\text{OMe})_3$ abhängig von den M–P–O–C-Dihedralwinkeln der drei OMe-Substituenten zwischen 103° (alle antiperiplanar) und 138° (alle synclinal (gauche) oder synperiplanar).⁸¹ Zudem zeigen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden die Möglichkeit einer Rotationsdynamik bezüglich der P–O-Bindungen.

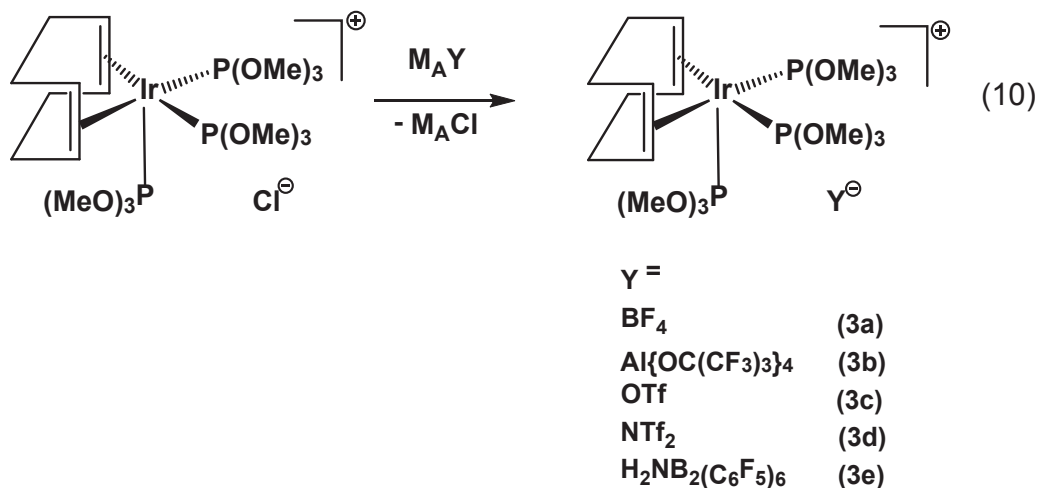
In der Masterarbeit⁷ habe ich bereits über die Synthese und DSC-Spektren der Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ (**3b,c**) ($\text{Y} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**3b**), OTf (**3c**)) berichtet. Diese Komplexe zeigten große Phasenübergangsenthalpien und -entropien, die plastisch-kristalline Eigenschaften nahelegten, ohne dass dies seinerzeit umfassend untersucht

wurde. Ich habe nun den Verbindungstyp $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ für die Reihe der Anionen $\text{Y}^- = \text{BF}_4^-$ (**3a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (**3b**), OTf^- (**3c**), NTf_2^- (**3d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6^-$ (**3e**) erweitert und alle Verbindungen mittels DSC und ^{31}P -SSNMR eingehend untersucht.

V.1. Synthese und Lösungseigenschaften der Komplexe $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$

Versetzt man eine orange-rote Lösung von $[(\text{COD})\text{IrCl}_2]$ in CH_2Cl_2 mit drei äquivalenten $\text{P}(\text{OMe})_3$ pro Ir, so verfärbt sich die Lösung beim Hinzutropfen gold-gelb. Dies legt die Bildung von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ nahe, das jedoch nicht ausfällt. Zugabe von Salzen $\text{M}_\text{A}\text{Y}$ ($\text{M}_\text{A}\text{Y} = \text{NaBF}_4$, $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, NaOTf , LiNTf_2 und $[\text{Na}(\text{OEt})_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$) führt

zu einer Suspension, die 3 h gerührt wird. Nach Entfernung des Niederschlags (LiCl bzw. NaCl) und anschließender Überschichtung der Reaktionslösung mit Et_2O oder schrittweiser Abkühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ scheiden sich die farblosen Produkte $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4$ (**3a**, 72%), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**3b**, 75%), OTf (**3c**, 87%), NTf_2 (**3d**, 74%), $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**3e**, 71%)) feinkristallin ab.



Die Verbindungen **3a–e** sind in CH_2Cl_2 , MeOH und THF gut löslich, in Pentan und Et_2O hingegen nur schlecht. Die isolierten Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil. Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden zu $125\text{ }^\circ\text{C}$ (**3a**), $153\text{ }^\circ\text{C}$ (**3b**), $167\text{ }^\circ\text{C}$ (**3c**), $182\text{ }^\circ\text{C}$ (**3d**), $191\text{ }^\circ\text{C}$ (**3e**) bestimmt; alle Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzen.

ESI-MS

Die ESIpos-Massenspektren (CH_2Cl_2) von **3a–e** weisen einheitlich $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ ($m/e = 673$) als Basis-Ion aus. Zudem wird in den Spektren das Ion $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]^+$ (549) beobachtet (**3a**: 15%, **3b**: 65%, **3c**: 58%, **3d**: 20%, **3e**: 70%), das durch Abspaltung eines $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden gebildet wird. Die ESI_{neg}-Massenspektren der Verbindungen **3a–d** zeigen allein die Molekül-Ionen der Anionen BF_4^- ($m/e = 87$), OTf^- (149), NTf_2^- (280) und $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ (967). Im ESI_{neg}-Massenspektrum von **3e** tritt neben dem Molpeak des $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ -Anions (1040) zusätzlich das Signal für $[\text{H}_2\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (528, ca. 10%) auf. Dieses entspricht dem Zersetzungsprodukt des Molekül-Ions nach Abspaltung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Lösungs-NMR

Die Lösungs-NMR-Daten von **3a–e** sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die ^1H -NMR-Spektren des Kations von **3a–e** sind in Signalform und -lage identisch. Der COD-Ligand des Kations $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ liefert ein breites Singulett bei δ 3.96 ($\omega_{1/2} = 10$ Hz) für die olefinischen Protonen (4 H) und zwei Multipletts bei δ 2.56 und 2.33 für die allylischen Protonen H_{exo} und H_{endo} (jeweils 4 H). Für die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ist ein Multiplett bei δ 3.72 (27 H) zu beobachten. Für **3e** findet man ein zusätzliches Signal der NH_2 -Protonen des Anions.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **3a–e** erhält man für das Kation insgesamt drei Signale. Von diesen sind zwei Signale den unterschiedlichen C-Atomen des COD-Liganden zuzuordnen; beide Signale zeigen Quartett-Aufspaltung aufgrund der Kopplung mit den Phosphor-Atomen der drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden. Das Signal der olefinischen C-Atome liegt bei δ 74.3 ($^2J(\text{C},\text{P}) = 6.5$ Hz) und das der allylischen C-Atome bei δ 34.2 ($^3J(\text{C},\text{P}) = 3.0$ Hz). Das ^{13}C -NMR-Signal der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden wird bei δ 53.9 beobachtet. Signale der fluorierten C-Atome der Anionen $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**3b**), OTf^- (**3c**), NTf_2^- (**3d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$ (**3e**) sind aufgrund des kleinen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht zu erkennen. In den ^{31}P -NMR-Spektren liefern die drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ein scharfes Singulett bei δ 89.0 ($\omega_{1/2} = 1.5$ Hz). Die ^{19}F -Spektren bilden die jeweiligen Anionen ab.

Die NMR-Daten des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations legen nahe, dass in den Komplexen ein schneller intramolekularer Austausch der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden erfolgt und die Liganden

im zeitlichen Mittel äquivalent sind. Die Aktivierungsenergie der Strukturdynamik ist somit sehr gering. Die Strukturdynamik der P(OMe)₃-Liganden ist als Turnstile-Rotation gegen den COD-Liganden anzunehmen, ähnlich zur Situation in den [(COD)Ir(PMe₃)₃]Y-Komplexen (**2**). Auch bei den Komplexen **2** wurde eine sehr kleine Aktivierungsbarriere für das Einsetzen der Turnstile-Rotation beobachtet.

	3a	3b	3c	3d	3e
P(OMe) ₃ δ(H)	3.72	3.72	3.73	3.72	3.72
δ (³¹ P)	89.0	89.0	89.0	88.9	89.0
δ(¹³ C)	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
COD δ(H _{exo})	3.97	3.97	3.97	3.98	3.98
δ(H _{endo})	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
δ(H _{olefin})	2.56	2.56	2.56	2.55	2.55
δ(¹³ C) _{olefin}	74.3	74.3	74.3	74.4	74.4
δ(¹³ C) _{aliph}	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2
Anion δ(¹⁹ F)	-152.9	-75.7	-75.7	-79.6	-132.9 (ortho) -160.4 (para) -165.9 (meta)
δ(H)					5.68

Tabelle 3. Lösungs-¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]Y (Y = BF₄ (**3a**), Al{OC(CF₃)₃}₄ (**3b**), OTf (**3c**), NTf₂ (**3d**) und H₂NB₂(C₆F₅)₆ (**3e**)) in CD₂Cl₂. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben.

V.2. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]BF₄ (**3a**)

Thermisches Verhalten von **3a**

Der Schmelzpunkt des BF₄-Salzes **3a** liegt bei 398 K (125 °C); das Schmelzen erfolgt mit Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist der niedrigste der hier besprochenen [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]Y-Salze. Mittels DSC wurde das thermische Verhalten von **3a** im Temperaturbereich 173–333 K untersucht; für den Temperaturbereich 193–333 K sind die Ergebnisse in Abb. 34 dargestellt. Man erkennt leicht zwei gut reproduzierbare thermische Effekte, aus denen sich das Vorliegen dreier Phasen **3a-III**, **3a-II** und **3a-I** ableiten lässt. Zwischen 193 und 173 K wurden keine Effekte beobachtet.

Zu Beginn der Messung (298 K) liegt die Phase **3a-II** vor. Aus den noch zu besprechenden ³¹P-NMNR-Spektren kann geschlossen werden, dass **3a-II** eine teilgeordnet-kristalline Phase darstellt, die eine Strukturdynamik des [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]⁺-Kations mit Äquilibrierung der P(OMe)₃-Liganden erlaubt. Durch Abkühlung von **3a-II** auf 193 K wird die DSC-Messung eingeleitet. Beim Abkühlen geht **3a-II** bei 220 K exotherm in Phase **3a-III** über ($\Delta H_{220\text{ K}} = -8.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{220\text{ K}} = -39.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); der Prozess **3a-III**←**3a-II** ist mit einer erheblichen Enthalpie- und Entropieänderung verbunden. Phase **3a-III** ist als „dicht gepackt“ anzusehen; in ihr ist keine signifikante Moleküldynamik möglich (außer einer CH₃-Rotation um die O–C-Bindungen). Phase **3a-III** ist auch als die Phase anzusehen, in der der Komplex bei der Synthese aus der Lösung bei –78 °C kristallisiert.

Ausgehend von **3a-III** wurden drei Heiz/Kühl-Zyklen im Temperaturbereich 193–333 K durchgeführt (Abb. 34). Im Heizlauf geht **3a-III** bei 230 K endotherm in die teilgeordnet-kristalline Phase **3a-II** über (**3a-III**→**3a-II**; $\Delta H_{230\text{ K}} = 9.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{230\text{ K}} = 42.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Erwärmung von **3a-II** führt bei 317 K zu einem weiteren endothermen Phasenübergang mit erheblicher Enthalpie- und Entropieänderung (**3a-II**→**3a-I**; $\Delta H_{317\text{ K}} = 24.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{317\text{ K}} = 78.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), nun in die plastisch-kristalline Phase **3a-I**. In dieser Phase sind die [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]⁺-Kationen hinsichtlich ihrer intramolekularen Strukturdynamik und der Rotationsdynamik des Gesamt-Ions voll beweglich.

Beim anschließenden Abkühlen erfolgt bei 309 K die exotherme Rückumwandlung **3a-II**←**3a-I** ($\Delta H_{309\text{ K}} = -23.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{309\text{ K}} = -75.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) in die teilgeordnet-

kristalline Phase; hierbei kommt die Dynamik des COD-Liganden und damit die Rotationsdynamik des Gesamt-Ions zum Erliegen. Bei ca. 220 K erfolgt die exotherme Rekristallisierung $3a\text{-III} \leftarrow 3a\text{-II}$, entsprechend einem „Einrasten“ der Ionen der teilgeordneten und teildynamischen Phase in die starre Packung einer geordnet-kristallinen Phase $3a\text{-III}$.

Aus den Temperaturen der endothermen Phasenübergänge und der Rekristallisierungen lassen sich für die beiden Phasenumwandlungen jeweils eine „true transition temperature“ ($\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) von ca. 226 K ($3a\text{-III} \rightarrow 3a\text{-II}$) und 314 K ($3a\text{-II} \rightarrow 3a\text{-I}$) abschätzen (Gl. 11). Das Supercooling der Rekristallisierungen ist gering. Da die Phasenänderungen reversibel sind, sind die Phasen enantiotrop. Die thermischen Effekte der Heiz/Kühl-Zyklen verschieben sich mit zunehmender Zyklenanzahl nur wenig und das zyklische Phasenverhalten ist gut reproduzierbar.

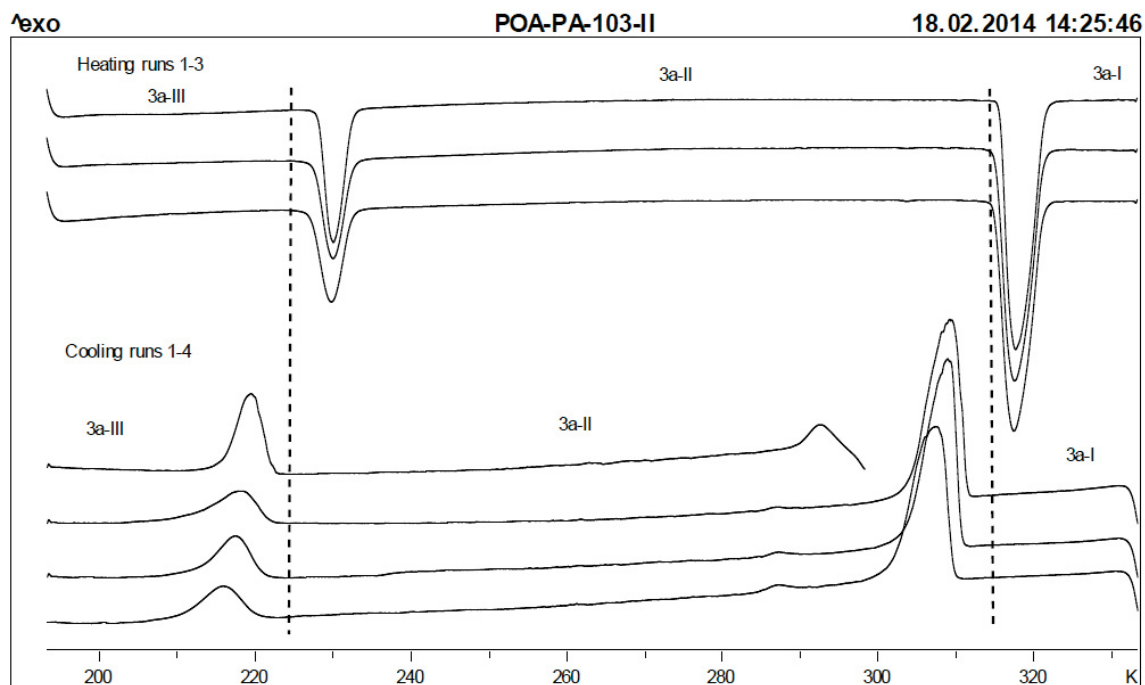
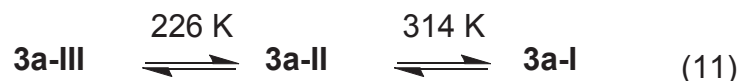


Abbildung 34. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{BF}_4$ (**3a**) im Temperaturbereich 193–333 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei aufeinander folgende Zyklen.

SSNMR-Spektren von **3a**

Die VT-MAS-³¹P-SSNMR-Spektren von **3a** im Temperaturbereich 315–210 K sind in Abb. 35 dargestellt, die zur besseren Übersicht in die Teilabbildungen 35a (300–315 K) und 35b (210–250 K) unterteilt ist. Die Verbindung wurde bei 300 K (Abb. 35a, Spur a) in das Gerät eingebracht; laut DSC-Thermogramm liegt hier die Phase **3a-II** vor. Das für **3a-II** bei 300 K erhaltene Spektrum zeigt im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung drei „bergige“ Signale mit intensiven Rotationsseitenbanden im gesamten Spektralbereich. Dieses Spektrum wird einer teilgeordnet-kristallinen Phase mit offenbar inäquivalenten Phosphor-Atomen bei langsamer Strukturdynamik zugeschrieben; entsprechend befindet sich das Kation in anisotroper Umgebung. Allerdings enthält das Spektrum bereits ein zusätzliches Singulett für **3a-I** ($\delta(\text{P})$ 88.7).

Erwärmen der Probe auf 303 K (Spur b) führt zur nahezu vollständigen Auslöschung des ursprünglichen Signals und Ersatz durch ein scharfes Singulett bei $\delta(\text{P})$ 88.7 ($\omega_{1/2} = 35$ Hz), das **3a-I** zugeordnet wird. Bei 306 K (Spur c) sind die Restsignale von **3a-II** weiter vermindert, und bei 309 K (Spur d) ist nur noch das Singulett erkennbar. Weiteres Erwärmen auf 315 K (Spur e) führt zu keiner Veränderung der Linienbreite. Das Signal von **3a-I** belegt die jetzt isotrope Umgebung des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations und ist typisch für das Vorliegen einer plastisch-kristallinen Phase. Die Linienbreite, die etwas größer ist als sie für Nickel- und Rhodium-Verbindungen gefunden wurde, erscheint typisch für plastische Iridium-Verbindungen. Hervorzuheben ist der relativ scharfe reversible Übergang zwischen den Phasen **3a-II** und **3a-I**, der unter den Bedingungen des ³¹P-SSNMR-Spektrometers bei ca. 10 K tieferer Temperatur erfolgt als bei den DSC-Messungen.

Beim Abkühlen von **3a-II** von 300 K (Abb. 35a, Spur a) auf 250 K (Abb. 35b, Spur h) und weiter bis 215 K (Spur c) nimmt die Feinaufspaltung der Signale kontinuierlich zu, so dass das Spektrum bei 215 K als charakteristisch für **3a-II** anzusehen ist. Alle Spektren zeigen bei 300 K und unterhalb dieser Temperatur intensive Rotationsseitenbanden, die sich über den gesamten spektralen Bereich erstrecken und eine anisotropische Umgebung des Kations anzeigen. Der breite Bereich der isotropen chemischen Verschiebung ($\delta(\text{P})$ 106.6 – 69.6, bei 215 K) lässt auf Inäquivalenz der Phosphor-Atome schließen, so dass das Kation nicht strukturdynamisch ist. Die Spektren sind mit einer teilgeordneten Phase **3a-II** vereinbar. Es ist jedoch anzunehmen, dass in **3a-II** dennoch intramolekulare dynamische

Prozesse ablaufen, wie z.B. eine Rotation der MeO-Substituenten um die P–O-Bindungen im Kation oder eine Rotation des BF₄-Anions. Diese dynamischen Prozesse nehmen bei Erniedrigung der Temperatur auf 215 K erwartungsgemäß an Geschwindigkeit ab, mit der Folge einer erhöhten Aufspaltung der Spektren.

Bei 210 K (Spur b) ist eine erneute Veränderung des ³¹P-SSNMR-Spektrums erkennbar, die bei 205 K (Spur a) vervollständigt ist. Diese Spektrenänderung entspricht im DSC-Scan dem thermischen Effekt bei ca. 220 K und wird als Kristallisierung von **3a-III** verstanden. Die Phase **3a-III** wird dem geordnet-kristallinen Zustand des Komplexes zugeschrieben, bei dem aufgrund der engen Packung von Kation und Anion keine dynamischen Prozesse ablaufen. Im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung ist eine Signalzuordnung zu den drei P(OMe)₃-Liganden allerdings nicht möglich.

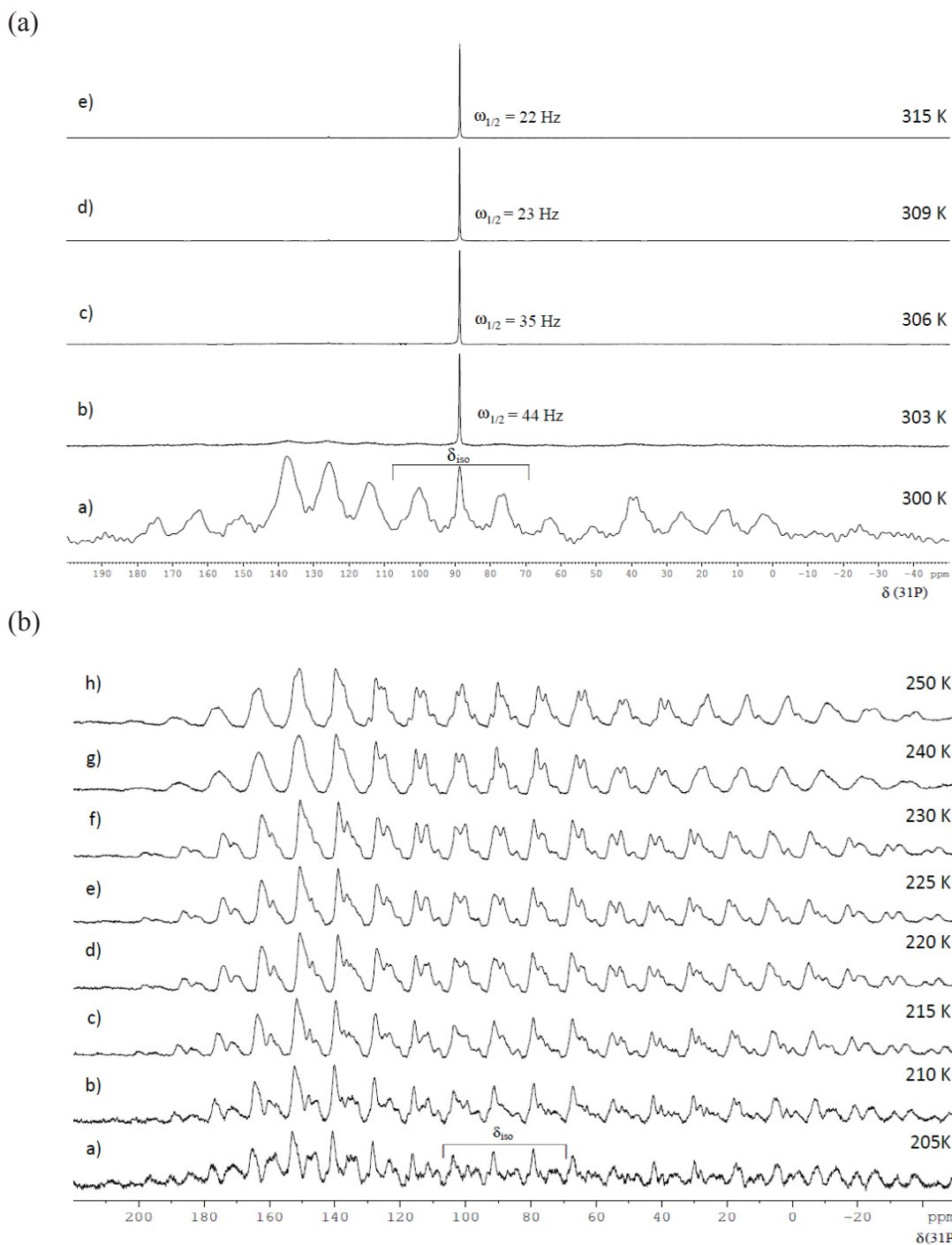


Abbildung 35. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **3a**; Rotationsfrequenz $R_0 = 4.5$ kHz.

Temperaturbereiche (a) 315–300 K und (b) 205–250 K:

(a) Spur a (300 K): teilgeordnet-kristalline Phase **3a-II** (mit geringem Anteil **3a-I**). Spur b

(303 K): Übergang von **3a-II** in die plastisch-kristalline Phase **3a-I**.

Spur c (306 K) – Spur e (315 K): plastisch-kristalline Phase **3a-I**.

(b) Spur a (205 K): kristalline Phase **3a-III**. Spur b (210 K) – Spur c (215 K): Übergang der geordnet-kristallinen Phase **3a-III** in die teilgeordnet-kristalline Phase **3a-II**. Spur d

(220 K) – Spur h (250 K): kristalline Phase **3a-I**.

V.3. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][Al{OC(CF₃)₃}₄] (**3b**)

Vorausgeschickt werden soll, dass als Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]OTf (**3c**) das „effektive Volumen“ des annähernd sphärischen [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]⁺-Kations zu $V_{3+} = 593 \text{ \AA}^3$ bestimmt wurde (siehe dort). Zugleich ist das Volumen des gleichfalls sphärischen [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anions mit $V_{\text{Anion}} = 758 \text{ \AA}^3$ bekannt.⁷⁷ [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][Al{OC(CF₃)₃}₄] (**3b**) besteht demnach aus einem einfach geladenen, relativ großen sphärischen Kation und einem noch größeren sphärischen Anion. Aufgrund der hohen Größe von Kation und Anion ist die erwartete Gitterenergie U_{POT} sehr gering. Diese lässt sich durch die Jenkins-Passmore-Gleichung^{79a} (dort Gl. 3) abschätzen:

$$U_{\text{POT}} = |z_+| |z_-| \nu \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right) = 2 \left(\frac{117.3}{1.106} + 51.9 \right) \text{ kJ mol}^{-1} = 316 \text{ kJ mol}^{-1} .$$

Dabei sind

$ z_+ = 1$	Ladung des Kations
$ z_- = 1$	Ladung des Anions
$\nu = 2$	Anzahl der Ionen
$\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$	empirische Konstante
$\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	empirische Konstante
$V_m = 1351 \text{ \AA}^3 = 1.351 \text{ nm}^3$	Molekulares Volumen (Volumen von Kation + Anion)
$\sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{1.351} \sqrt[3]{0.75313} \text{ nm} \approx 1.106 \text{ nm}$	

Wie im Folgenden gezeigt wird, stimmen die Ergebnisse der DSC- und ³¹P-SS-NMR-Untersuchungen bezüglich des Auftretens von drei Phasen überein, nicht jedoch in den Übergangstemperaturen. Dies mag an der sphärischen Gestalt und dem erwarteten rein ionischen Aufbau liegen, die das Einnehmen der Orientierungsordnung der Ionen erschweren.

Thermisches Verhalten von **3b**

Für **3b** wurde ein Schmelzpunkt von 426 K (153 °C) mit anschließender Zersetzung ermittelt. Das thermische Verhalten von **3b** wurde mittels DSC im Temperaturbereich 173–393 K näher untersucht. Der Komplex zeigt zwei thermische Effekte im Heiz- wie Kühllauf, die auf das Vorliegen dreier Phasen **3b-III**, **3b-II** und **3b-I** schließen lassen. Das thermische Verhalten im Temperaturbereich 223–393 K ist in Abb. 36 wiedergegeben.

Zwischen 173 K und 223 K wurden keine thermischen Effekte beobachtet. Die Phasenübergänge sind reversibel, die Phasen somit enantiotrop zueinander.

Zur Beginn der Messung wurde die bei 195 K ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) aus der Lösung kristallisierte und dann bei Raumtemperatur (298 K) aufbewahrte Substanz im DSC-Gerät auf 173 bzw. 223 K gekühlt. Bei 298 K befindet sich die Substanz im Bereich des Phasenübergangs **3b-III**→**3b-II** und beide Phasen liegen nebeneinander vor. Mit der Kühlung des Phasengemischs **3b-III/II** von 298 K auf 223 K werden schon vorhandene Anteile von **3b-II** in **3b-III** rückgewandelt (Abb. 36).

Die Phase **3b-III** wird als geordnet-kristallin und dicht-gepackt angesehen; vermutlich ist **3b** in dieser Phase aus der Lösung kristallisiert. Im ersten Heizlauf beginnend bei 223 K geht **3b-III** bei 303 K in **3b-II** über, entsprechend einer jetzt vollständigen Phasenumwandlung **3b-III**→**3b-II**. In den nachfolgenden Heizzyklen verringert sich die Umwandlungstemperatur auf 293 K. Die Phasenumwandlungsenthalpie und -entropie des Übergangs sind mit $\Delta H_{293\text{ K}} = 41.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S_{293\text{ K}} = 141.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ außerordentlich groß und legen für **3b-II** plastisch-kristalline Eigenschaften nahe. Hierfür typisch erscheint auch, dass der Übergang **3b-III**→**3b-II** deutlich stärker endotherm ist als der nachfolgende Übergang **3b-II**→**3b-I**; diese Abfolge ist gerade umgekehrt als für die Komplexe **3a** und **3c**, bei denen die mittlere Phase **3b-II** als teilgeordnet-kristallin angesehen wird.

Erwärmung von **3b-II** auf 376 K führt zu einem kleineren endothermen Effekt ($\Delta H_{376\text{ K}} = 7.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{376\text{ K}} = 20.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), vereinbar mit einem Übergang **3b-II**→**3b-I** in eine zweite plastisch-kristalline Phase **3b-I**. Beim Abkühlen wird diese Phasenumwandlung bei 370 K rückgeführt mit Bildung von **3b-II** (**3b-II**←**3b-I**; $\Delta H_{370\text{ K}} = -8.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{370\text{ K}} = -22.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Weiteres Kühlen führt bei 283 K zur Rückbildung von **3b-III** ($\Delta H_{283\text{ K}} = -37.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{283\text{ K}} = -131.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). In den nachfolgenden Zyklen sind die Phasenübergangstemperaturen annähernd konstant. Auffällig ist die hohe Breite der **3b-III**←**3b-II**-Rekristallisierung mit versetzter Grundlinie, so dass der Übergang möglicherweise das Durchlaufen einer glasartigen Zwischenphase **3b-II'** beinhaltet (siehe SSNMR). Aus den Temperaturen der thermischen Effekte der Heiz- und Kühlläufe lassen

sich „wahre Phasenübergangstemperaturen“ ($\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) von ca. 290 K (**3b-III** \leftrightarrow **3b-II**) und 373 K (**3b-II** \leftrightarrow **3b-I**) abschätzen (Gl. 12).

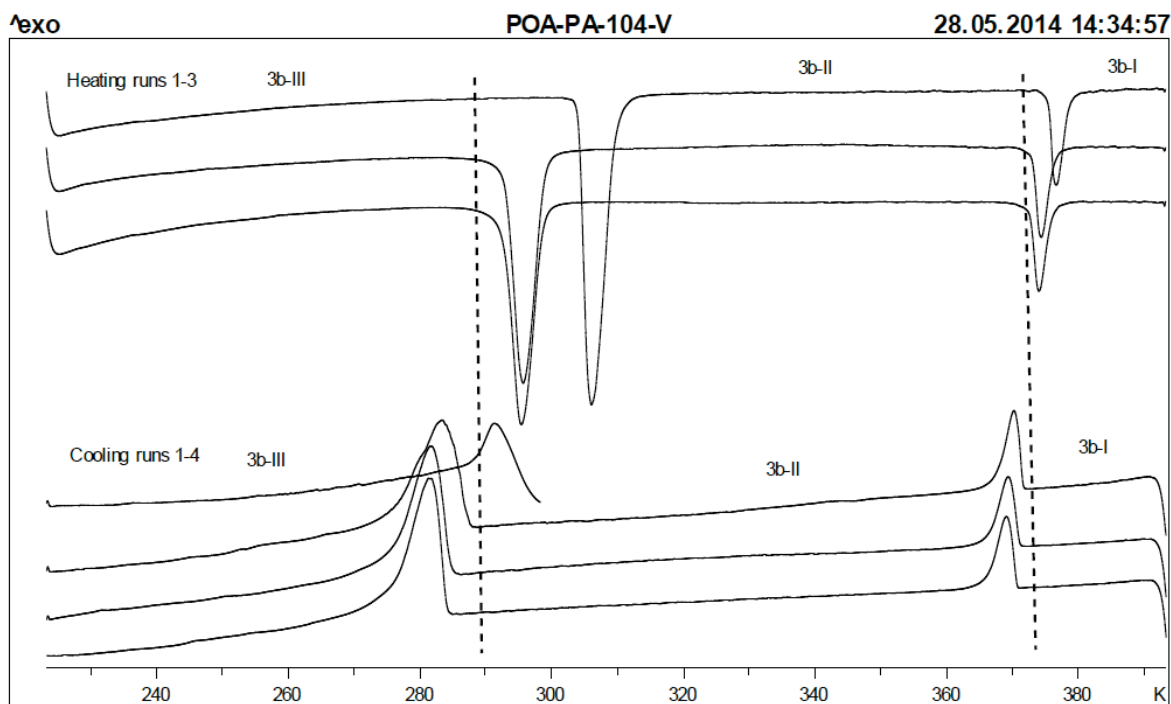


Abbildung 36. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**3b**) im Temperaturbereich 223–393 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Gezeigt sind drei Heiz/Kühl-Zyklen.

^{31}P -SSNMR-Spektren von **3b**

Die VT-MAS- ^{31}P -SSNMR-Spektren von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**3b**) im Temperaturbereich 250–298 K sind in Abb. 37 dargestellt. Die Verbindung wurde bei 298 K (Spur i; $R_0 = 2.5 \text{ kHz}$) in das Gerät eingesetzt und lag zu Beginn der Messungen laut DSC-Thermogramm als Mischung von **3b-III** und **3b-II** vor. Das Spektrum zeigt ein gut aufgelöstes Singulett bei $\delta(\text{P})$ 89.0 mit der für plastische Iridium-Komplexe typischen Halbwertsbreite $\omega_{1/2} = 30 \text{ Hz}$, ohne dass Rotationsseitenbanden zu erkennen sind. Das Singulett belegt die Äquivalenz der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden und eine isotrope Umgebung des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations, vereinbar mit dem Ablauf einer raschen intramolekularen

Struktur- und Rotationsdynamik des gesamten Kations. Das Singulett wird somit einer plastisch-kristallinen Phase **3b-II** zugeordnet. Offenbar liegt **3b-II** unter den Messbedingungen der SSNMR-Spektroskopie bei 298 K bereits weitgehend vor. Während die ^{31}P -SSNMR-Spektren eine Aussage über das dynamische Verhalten des Kations erlauben, bleibt unklar, ob auch das Anion frei rotiert (neben Rotationen um die Al–O–C–CF₃-Bindungen).

Das gleiche Spektrum wird bei 290 K (Spur h) erhalten. Der mittels DSC gefundene Übergang **3b-II**→**3b-I** bei 373 K zeigt im ^{31}P -SSNMR-Spektrum keinen Effekt. Bei Temperaturerhöhung auf 380 K bleiben Lage und Halbwertsbreite des Singuletts von **3b-II** und **3b-I** unverändert. Möglicherweise ist der Übergang **3b-II**→**3b-I** auf die nun zusätzliche freie Rotation des Anions zurückzuführen.

Erniedrigung der Temperatur von **3b-II** auf 280 K (Spur g) und weiter bis auf 265 K (Spur d) führt zum Auftreten eines wellenförmigen Spektrums, das sich über den gesamten spektralen Bereich (250 ppm) erstreckt. Das Spektrum gewinnt mit der Temperaturerniedrigung an Intensität, ohne seine Form merklich zu ändern; zudem ist das Restsignal des Singuletts von **3b-II** erkennbar. Das neue Spektrum belegt eine anisotrope Umgebung der ^{31}P -Kerne. Dieses Spektrum kann nicht der geordnet-kristallinen Phase **3b-III** zugeschrieben werden, da deren ^{31}P -SSNMR-Spektrum erst bei 260 K auftritt (siehe unten). Das „Wellenspektrum“ bei 280–265 K wird somit einer glasartig-kristallinen Phase **3b-II'** zugeschrieben. Während unter DSC-Bedingungen die plastische Phase **3b-II** bei 280 K zum geordneten **3b-III** rekristallisiert, erscheint eine solche Rekristallisierung im SSNMR-Rotor erschwert und erfolgt erst bei 260 K. Die plastische Phase **3b-II** liegt danach im SSNMR-Experiment im Temperaturbereich 280–265 K unterkühlt vor. Die Rotationsdynamik des Gesamtkations ist langsam, erkennbar an der anisotropen Umgebung der ^{31}P -Kerne. Offenbar unterliegt **3b-II** im SSNMR-Experiment bei 280–265 K einem Glasübergang **3b-II'**←**3b-II**, der bei der DSC-Messung nicht feststellbar ist, da dort **3b-II** bei 280 K kristallisiert.

Kühlung auf 260 K (Spur c; $R_0 = 4.0$ kHz) führt zur Aufspaltung des „Wellensignals“ von **3b-II'** in drei Signale der isotropen chemischen Verschiebung. Die drei Signale lassen auf jetzt inäquivalente ^{31}P -Kerne der drei Phosphit-Liganden im $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation mit Halbwertsbreiten von ca. 300, 250 und 230 Hz schließen, ohne dass $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen aufgelöst sind. Weitere Temperaturerniedrigung auf 255 K (Spur b) und

250 K (Spur a; $R_0 = 2.5$ kHz) führt zu keiner weiteren Veränderung im Spektrum. Dieses Spektrum wird der geordnet-kristallinen Phase **3b-III** zugeordnet, in der keine signifikante Dynamik abläuft.

Vergleicht man die Ergebnisse der ^{31}P -SSNMR- und DSC-Messungen, so ist (a) der Phasenübergang **3b-II**→**3b-I** bei 373 K zwar kalorimetrisch (DSC), nicht aber SSNMR-spektroskopisch erkennbar. (b) Andererseits belegen die SSNMR-Spektren ausgehend von **3b-II** bei 280–265 K das Auftreten einer glasartig-kristallinen Phase **3b-II'**, bevor diese bei 260 K zu **3b-III** rekristallisiert (**3b-III**←**3b-II'**←**3b-II**). Das Durchlaufen einer glasartigen Zwischenphase **3b-II'** ist mittels DSC hier zwar nicht eindeutig belegbar, erscheint aber angedeutet.

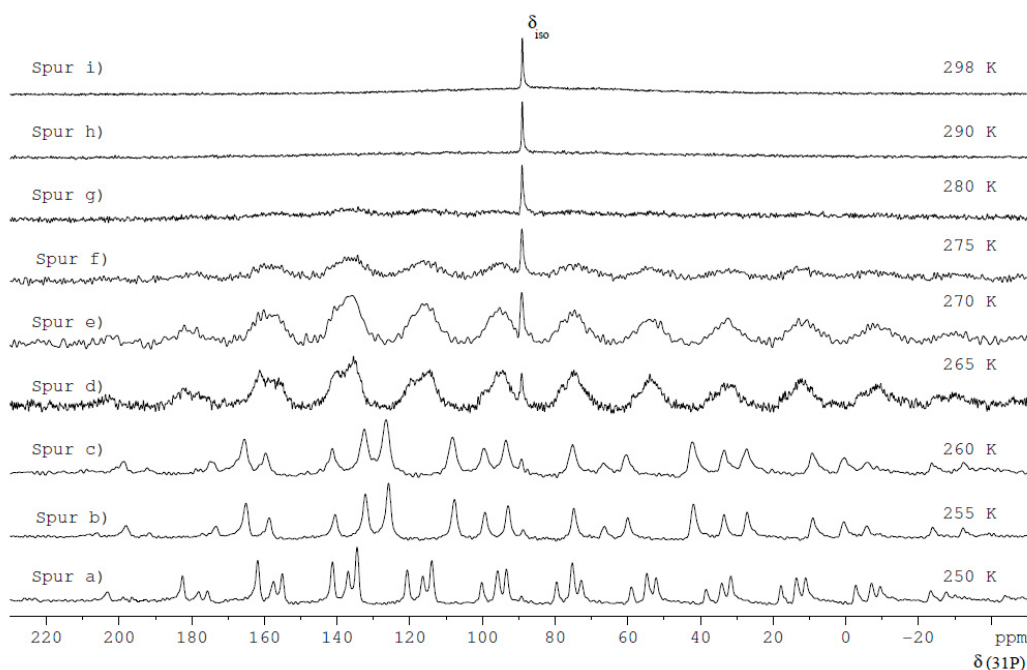


Abbildung 37. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **3b** im Temperaturbereich 298–250 K.

Rotationsfrequenzen $R_0 = 2.5$ kHz (Spuren a, d–i) und $R_0 = 4.0$ kHz (Spuren b, c).

Spur i (298 K) und Spur h (290 K): plastisch-kristalline Phase **3b-II**.

Spur g (280 K) – Spur d (265 K): glasartig-kristalline Phase **3b-II'**.

Spur c (260 K) – Spur a (250 K): geordnet-kristalline Phase **3b-III**.

V.4. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]OTf (**3c**)

Röntgenstrukturanalyse von **3c**

Für **3c** wurde eine Röntgenstrukturanalyse bei 100 K durchgeführt (interner Code 8152). Der Komplex hatte sich zunächst aus der Lösung bei -78 °C als geordnet-kristallines **3c-III** abgeschieden. Die Substanz wurde dann bei Raumtemperatur gelagert, wobei sie laut DSC in die teilgeordnet-kristalline Phase **3c-II** überging, und so auf dem Diffraktometer montiert. Durch Kühlung auf 100 K wurde die Substanz in die geordnet-kristalline Phase **3c-III** rücküberführt.

Die Verbindung **3c** kristallisiert als **3c-III** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die Elementarzelle enthält zwei äquivalente Kation-Anion-Paare, welche und durch den Inversionspunkt im Zentrum der Zelle ineinander überführt werden (Abb. 38). Weitere 7 Inversionspunkte bestimmen den Aufbau des Kristallgitters.

Die Koordinationsgeometrie des Kations ist verzerrt quadratisch-pyramidal, wobei die beiden C=C-Bindungen des COD-Liganden zwei basale Koordinationsstellen besetzen. Die Konformation des COD-Liganden ist annähernd C_2 -symmetrisch; hierbei wird die Pitzer-Spannung der Methylen-Protonen minimiert, die besonders stark bei einer spiegel-symmetrischen Konformation aufträte. Die C-Atome der C=C-Bindungen sind ungleich an Ir(1) gebunden; so ist Ir(1)–C(5) = 2.198(2) Å kürzer als Ir(1)–C(4) = 2.231(2) Å und Ir(1)–C(8) = 2.265(2) Å kürzer als Ir(1)–C(1) = 2.310(2) Å; insgesamt ist C(4)–C(5) enger als C(1)–C(8) an Ir(1) gebunden. Es fällt zudem auf, dass den relativ kurz gebundenen C-Atomen kurz gebundene P-Atome gegenüber stehen. So sind Ir(1)–P(1) = 2.2696(5) Å und Ir(1)–P(2) = 2.2637(5) Å deutlich kürzer als Ir(1)–P(3) = 2.3233(5) Å; die zugehörigen trans-Winkel betragen C(8)–Ir(1)–P(2) = 173.90° (α) und C(5)–Ir(1)–P(1) = 161.82° (β). Demnach scheinen insbesondere die (kurzen) Ir(1)–C(8)- und Ir(1)–C(5)-Bindungen geometriestimmend zu sein. Zieht man zur Bestimmung des Winkelparameters τ die Atome C(5) und C(8) heran, so ergibt sich der Wert

$$\tau = (\alpha - \beta)/60 = 0.20 ,$$

der dem einer verzerrten quadratischen Pyramide entspricht (ideal $SPY-5$: $\tau = 0$). (Zieht man anstelle von C(5) und C(8) die Mittelpunkte der Bindungen C(4)/(C(5) und C(1)/(C(8) zur Bestimmung des Winkelparameters heran, so ergibt sich $\tau = 0.31$.) Bei der

verzerrt-quadratisch-pyramidalen Komplexgeometrie von **3c** sind somit P(1) und P(2) die basalen und der P(3) der apicale Ligand. In Übereinstimmung mit **3c** ist auch die Koordinationsgeometrie des PMe_3 -Derivates **2d** als quadratisch-pyramidal ($\tau = 0.13$) bestimmt worden.

Die Konformation der Phosphit-Liganden lässt sich durch die Dihedralwinkel Ir–P–O–C beschreiben. Der sterische Anspruch eines jeweiligen $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden vergrößert sich mit abnehmendem Dihedralwinkel nach



Alle drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden in **3c** haben jeweils genau einen schlanken OMe-Substituenten in antiperiplanarer Ausrichtung (ca. $170\text{--}180^\circ$) und einen gauche-Substituenten (ca. 75°). Sie unterscheiden sich somit im dritten Substituenten, dessen Dihedralwinkel für P(1) synperiplanar (ca. 25°), für P(3) synclinal (ca. 66°) und für P(2) anticlinal (ca. 140°) ist. Der Raumbedarf der drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ist somit als

$$\text{P}(1) > \text{P}(3) > \text{P}(2)$$

einzuschätzen.

Eine spacefill-Darstellung zeigt, dass das Kation eine kugelförmige Struktur besitzt und das Iridium-Atom durch den COD-Liganden und die drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden gleichmäßig abgeschirmt wird. Dabei sind jeweils zwei OMe-Substituenten (C(1)/C(3), C(5)/C(6) und C(8)/C(9)) in Nachbarschaft zum COD-Liganden so angeordnet, dass sie sich an diesen unmittelbar anschließen.

Das „effektive Volumen“ des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations ergibt sich aus dem molekularen Volumen von **3c**, $V/Z = V_m = 733 \text{ \AA}^3$, abzüglich des Anionen-Volumens. Das Volumen des OTf-Anions lässt sich aus der Struktur von CsOTf (Raumtemperatur-Modifikation) berechnen; aus dem Zellvolumen $V = 317.8 \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$ ergibt sich $V_m = 159 \text{ \AA}^3$.¹⁰² Nimmt man $V_{\text{Cs}^+} = 19 \text{ \AA}^3$ an, so ist $V_{\text{OTf}} = 140 \text{ \AA}^3$. Somit beträgt das Volumen des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations $V = V_m - V_{\text{OTf}} = (733 - 140) \text{ \AA}^3 = 593 \text{ \AA}^3$.

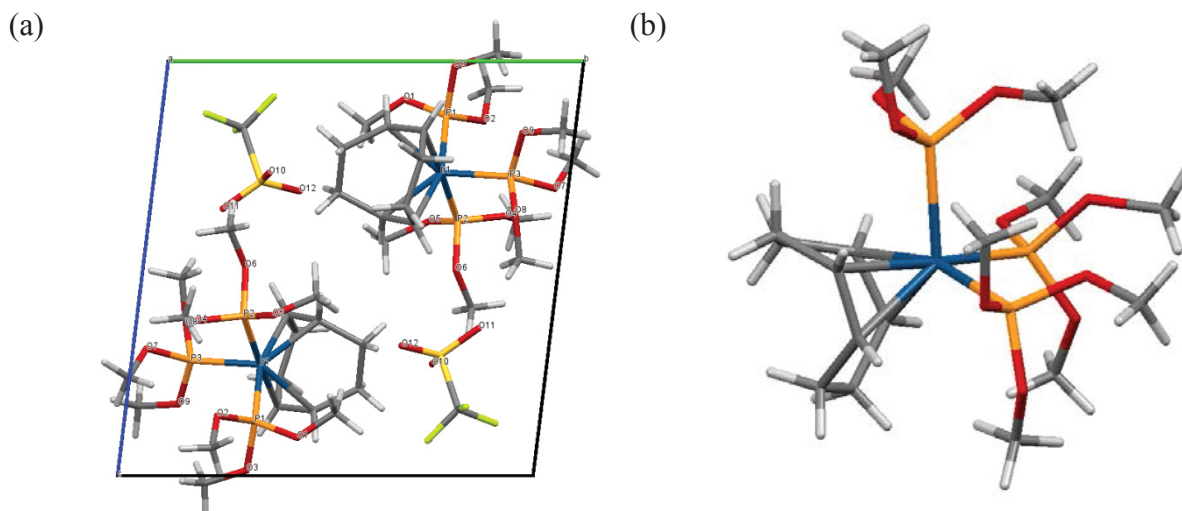


Abbildung 38. (a) Elementarzelle und (b) Kation von **3c**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°):

Bindungslänge (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ir(1)–P(1)	2.2696(6)	P(1)–Ir(1)–P(2)	89.72(2)
Ir(1)–P(2)	2.2637(5)	P(1)–Ir(1)–P(3)	105.39(2)
Ir(1)–P(3)	2.3233(5)	P(2)–Ir(1)–P(3)	95.36(2)
Ir(1)–C(1)	2.310(2)	P(2)–Ir(1)–C(8)	173.90(2) (α)
Ir(1)–C(8)	2.265(2)	P(1)–Ir(1)–C(5)	161.82(2) (β)
Ir(1)–C(5)	2.198(2)	C(1)/C(8)–Ir(1)–C(4)/C(5)	82.09
Ir(1)–C(4)	2.231(2)	C(1)/C(8)–Ir(1)–P(1)	88.76
		C(1)/C(8)–Ir(1)–P(2)	163.11
		C(1)/C(8)–Ir(1)–P(3)	101.27
		C(4)/C(5)–Ir(1)–P(1)	144.50
		C(4)/C(5)–Ir(1)–P(2)	89.47
		C(4)/C(5)–Ir(1)–P(3)	110.02

Dihedralwinkel (°) der OMe-Substituenten der P(OMe)₃-Liganden zum Ir-Zentrum:

Dihedralwinkel	Konformation
Ir(1)–P(1)–O(2)–C(2)	–175.65 antiperiplanar
Ir(1)–P(1)–O(3)–C(3)	–73.57 synclinal
Ir(1)–P(1)–O(1)–C(1)	25.02 synperiplanar
Ir(1)–P(2)–O(6)–C(6)	169.50 antiperiplanar
Ir(1)–P(2)–O(5)–C(5)	75.88 synclinal
Ir(1)–P(2)–O(4)–C(4)	139.62 anticlinal
Ir(1)–P(3)–O(9)–C(9)	–174.92 antiperiplanar
Ir(1)–P(3)–O(8)–C(8)	–75.85 synclinal
Ir(1)–P(3)–O(7)–C(7)	66.07 synclinal

antiperiplanar: $180 \pm 30^\circ$, anticlinal: $120 \pm 30^\circ$, synclinal (gauche): $60 \pm 30^\circ$,
synperiplanar: $0 \pm 30^\circ$ (Absolutwerte)

DSC-Thermogramm

Der Schmelzpunkt des OTf-Derivats **3c** wurde bei 440 K (167 °C) gefunden; beim Schmelzen zersetzt sich die Verbindung. Die thermische Untersuchung mittels DSC im Temperaturbereich von 198–333 K zeigt zwei starke thermische Effekte, die auf das Vorliegen von drei Phasen **3c-III**, **3c-II** und **3c-I** schließen lassen (Abb. 39). Die Kristalle, die zunächst bei –78 °C aus der Lösung kristallisiert waren und dann bei Raumtemperatur gelagert wurden, befanden sich danach zu Beginn der Untersuchung (300 K) in der Phase **3c-II**. Die drei Phasen gehen reversibel ineinander über und sind somit enantiotrop. Begonnen wurde die Messung mit Abkühlung der Phase **3c-II** auf 198 K. Dabei war bei 221 K eine exotherme Phasenumwandlung von **3c-II** in eine weitere kristalline Phase **3c-III** festzustellen ($3c\text{-III} \leftarrow 3c\text{-II}$; $\Delta H_{221\text{ K}} = -6.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{221\text{ K}} = -27.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Im Heizmodus erfolgt in Umkehr dieser Phasenumwandlung ein endothermer Effekt bei 230 K, bei dem **3c-III** in **3c-II** übergeht ($\Delta H_{230\text{ K}} = 7.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{230\text{ K}} = 30.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Weiteres Erwärmen der Probe führt bei 317 K zu einer weiteren endothermen Phasenumwandlung, hier von **3c-II** in die plastisch-kristalline Phase **3c-I** ($3c\text{-II} \rightarrow 3c\text{-I}$; $\Delta H_{317\text{ K}} = 18.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{317\text{ K}} = 58.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

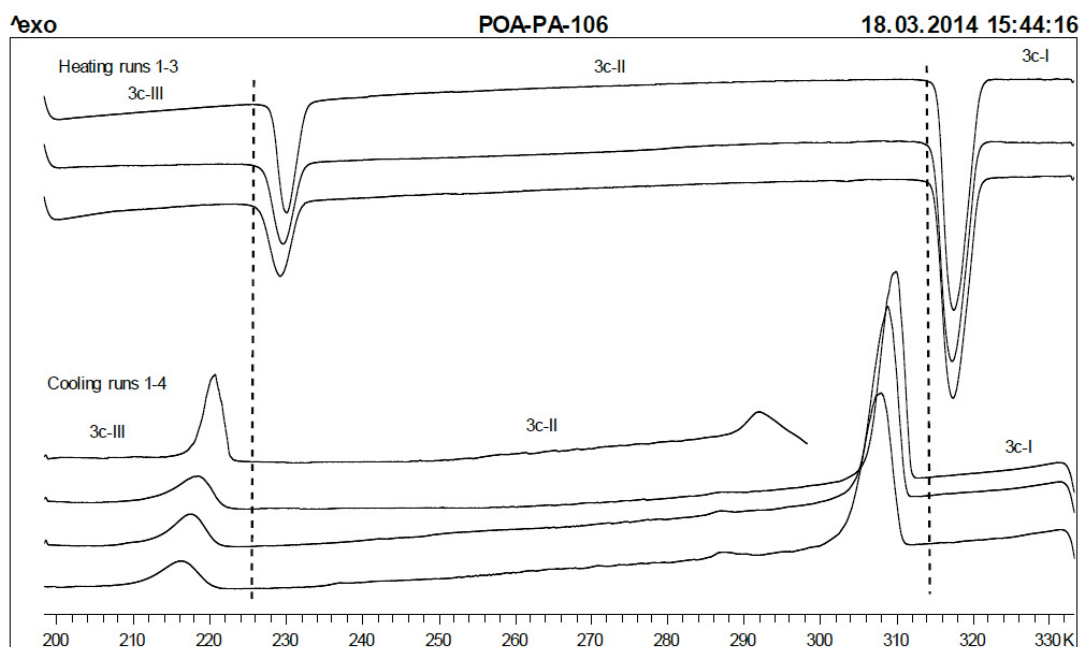


Abbildung 39. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{OTf}$ (**3c**) im Temperaturbereich 198–333 K mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Nach Abkühlung von 300 auf 198 K wurden drei Heiz/Kühl-Zyklen durchgeführt.

Kühlt man die plastisch-kristalline Phase **3c-I** ab, so erfolgt unmittelbar die exotherme Rückumwandlung in die kristalline Phase **3c-II** ← **3c-I** bei 310 K ($\Delta H_{310\text{ K}} = -17.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{310\text{ K}} = -57.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und bei ca. 220 K die Rekristallisierung **3c-III** ← **3c-II**. Die folgenden Heiz/Kühlzyklen sind reversibel mit konstanten Phasenübergangs-Temperaturen. Aus dem DSC-Thermogramm lassen sich für die beiden Phasenübergänge „wahre Übergangstemperaturen“ ($\Delta G = 0\text{ kJ mol}^{-1}$) von 226 K und 314 K abschätzen (Gl. 13).



³¹P-SSNMR-Spektren von **3c**

Die VT-MAS-³¹P-SSNMR-Spektren des Triflat-Komplexes **3c** im Temperaturbereich 205–315 K sind in Abb. 40 gezeigt. Die Verbindung wurde bei 300 K (Spur m) in das Gerät eingebracht und lag laut DSC-Thermogramm zu Beginn der Messung in der Phase **3c-II** vor (Abb. 40a). Das Spektrum zeigt neben einem scharfen Singulett ein breites „bergiges“ Signal, das sich über den gesamten spektroskopischen Bereich erstreckt und eine anisotrope Umgebung des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations anzeigt. Durch Kühlung auf 280 K (Spur i) entwickeln sich für **3c-II** im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung 3 Signale ohne Feinaufspaltung. Die Spektren lassen auf eine teilgeordnet-kristalline Natur von **3c-II** schließen, wobei im Bereich 280–305 K mit zunehmender Temperatur eine verstärkte Dynamik erfolgt. Diese wird in der Strukturdynamik des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations im Sinne einer turnstile-Rotation der P(OMe)₃-Liganden gegen den COD-Liganden gesehen. Das bei 300 K ebenfalls vorhandene Singulett bei $\delta(\text{P})$ 88.6 wird plastisch-kristallinem **3c-I** zugeordnet; das Singulett ist unterhalb 300 K nicht mehr nachweisbar.

Temperaturerhöhung auf 305 K (Spur n) führt zur Abnahme der Intensität des breiten Signals von **3c-II**, und bei 310 K (Spur o) ist dieses neben dem Singulett von **3c-I** kaum noch erkennbar. Bei 315 K (Spur p) ist allein das scharfe Singulett des plastisch-kristallinen **3c-I** ($\delta(\text{P})$ 88.6; $\omega_{1/2} = 23\text{ Hz}$) vorhanden. Die Umgebung des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation ist jetzt isotrop; offenbar ist das Kation nun rotationsdynamisch, einschließlich des jetzt mobilen COD-Liganden.

Eine verbesserte Auflösung der isotropen chemischen Verschiebung von **3c-II** wird unterhalb 280 K durch eine höhere Rotationsfrequenz erzielt (Abb. 40b). Zwischen 240 K

(Spur h) und 225 K (Spur e) besteht das Spektrum im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung konstant aus lediglich 3 relativ scharfen Linien bei $\delta(\text{P})$ 88.9, 78.3 und 70.8 ($\omega_{1/2} = 110, 127$ bzw. 88 Hz), während im übrigen spektroskopischen Bereich Rotationsseitenbanden auftreten. Offenbar ist die Struktur­dynamik des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations schon bei 240 K gleichsam zum Stillstand gekommen.

Eine weitere Temperaturerniedrigung von 225 K (Spur e) auf 220 K (Spur d) führt zu einer abrupten Änderung des Spektrums; das neue Spektrum bleibt bei weiterer Temperaturerniedrigung auf 205 K (Spur a) unverändert. Im neuen Spektrum sind die 3 Linien der isotropen chemischen Verschiebung stark verbreitert und zeigen eine teilweise Aufspaltung, die durch unaufgelöste $J(\text{P},\text{P})$ - und dipolare Kopplungen erklärt wird. Dieses Spektrum wird der geordnet-kristallinen Phase **3c-III** zugeschrieben wird, in der aufgrund einer dichten Packung der Ionen keine Dynamik möglich ist.

Die Resultate der ^{31}P -SSNMR-Untersuchungen von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{OTf}$ (**3c**) decken sich mit den DSC-Befunden (Gl. 13). Bei 220 K ist das geordnet-kristalline und damit eng-gepackte **3c-III** thermodynamisch stabil, in dem keine Dynamik außer Rotationen der CH_3 -Gruppen um die O–C-Bindungen und der CF_3 -Gruppe um die C–S-Bindung stattfinden. Bei ca. 226 K geht **3c-III** in das teilgeordnet-kristalline **3c-II** mit erheblichen Übergangsenthalpie- und Übergangsentropie-Beiträgen über ($\Delta H_{230\text{ K}} = 7.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{230\text{ K}} = 30.6\text{ J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieser Übergang wird vermutlich durch eine einsetzende Rotationsdynamik des OTf^- -Anions (zum Beispiel Rotation der SO_3 -Gruppe relativ zu den Nachbarmolekülen) ausgelöst. Das $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation ist in **3c-II** bei 240 K undynamisch und erst ab ca. 280 K ist eine Dynamik erkennbar, die als Struktur­dynamik mit turnstile-Rotation der drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden gegen den noch undynamischen COD-Liganden aufgefasst wird. Oberhalb 300 K wird auch der COD-Ligand zunehmend mobil, verbunden mit dem Übergang von **3c-II** in die plastisch-kristalline Phase **3c-I**, bei der alle Liganden des Ir(I) im $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation mobil sind und damit das gesamte Kation eine isotrope Umgebung wahrnimmt und rotationsdynamisch erscheint. Der Übergang **3c-II**→**3c-I** ist mit deutlich größeren Übergangsenthalpie- und Übergangsentropie-Beiträgen verbunden ($\Delta H_{317\text{ K}} = 18.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{317\text{ K}} = 58.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Alle Phasenübergänge sind reversibel nach nur geringer Unterkühlung.

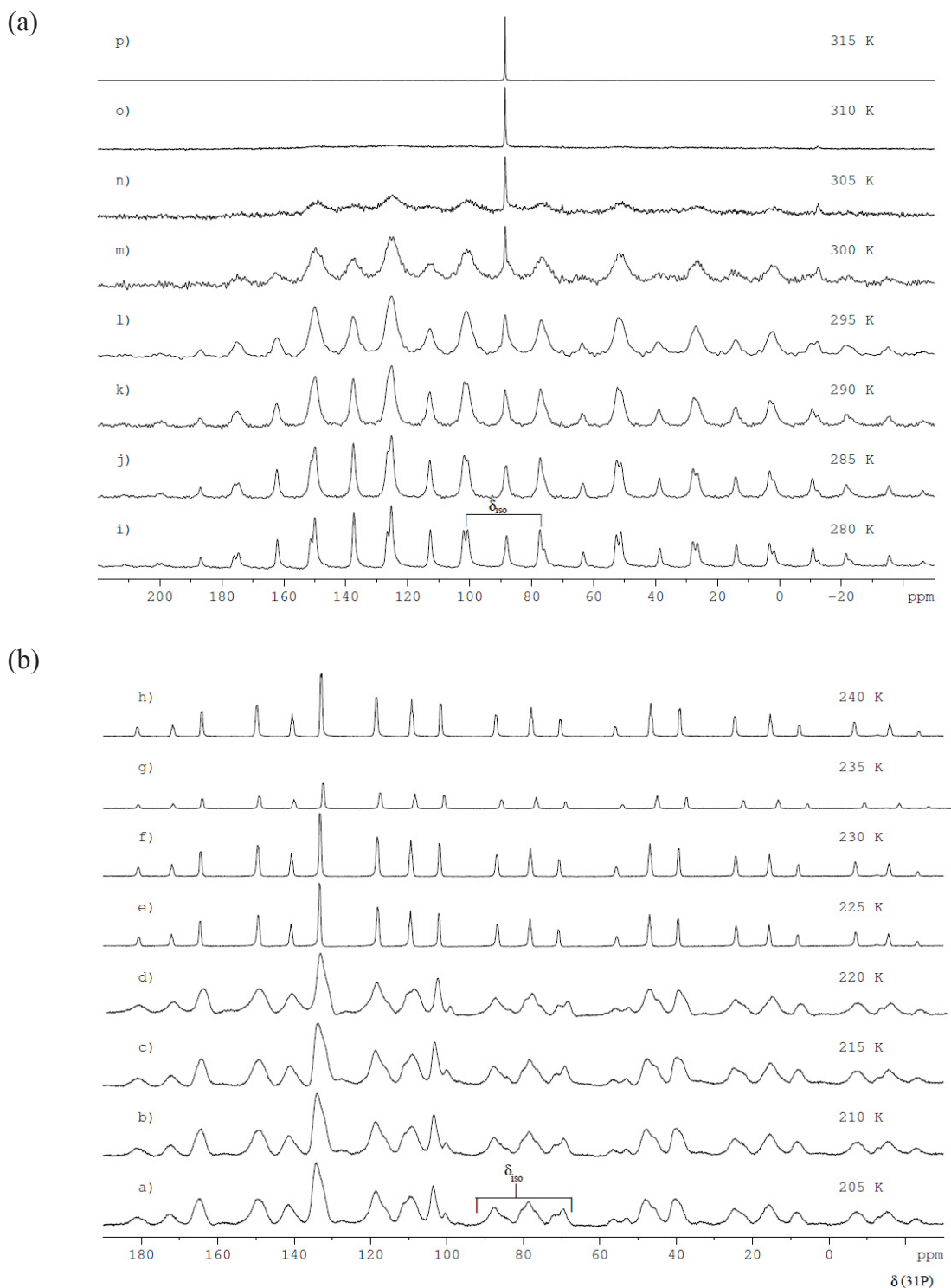


Abbildung 40. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **3c**. (a) Temperaturbereich 280–315 K; Rotationsfrequenz $R_0 = 3.0$ kHz. Spuren i (280 K) bis n (305 K): kristalline Phase **3c-II**. Spuren o (310 K) und p (315 K): plastisch-kristalline Phase **3c-I**.

(b) Temperaturbereich 205–240 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 3.8$ kHz. Spuren a (205 K) bis d (220 K): geordnet-kristalline Phase **3c-III**. Spur e (225 K) – Spur h (240 K): teilgeordnet-kristalline Phase **3c-II**.

V.5. Festkörper-Eigenschaften von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]NTf₂ (**3d**)

Der Schmelzpunkt von **3d** wurde mit 455 K (182 °C) bestimmt; in der Schmelze zersetzt sich die Verbindung. Das mittels DSC festgestellte thermische Verhalten von **3d** im Temperaturbereich von 233–393 K ist in Abb. 41 wiedergegeben; die Untersuchung wurde in zwei Temperaturabschnitte 233–293 K (Abb. 41a) und 298–393 K (Abb. 41b) untergliedert. Das Thermogramm zeigt in den Heiz- und Kühlläufen jeweils mindestens drei thermische Effekte, so dass vom Vorliegen von mindestens vier Phasen ausgegangen werden kann, die **3d-IV**, **3d-III**, **3d-II** und **3d-I** benannt werden. Sämtliche Phasen verhalten sich enantiotrop zueinander, gehen somit reversibel ineinander über. Die thermischen Effekte sind insgesamt gut reproduzierbar.

Die Verbindung wurde jeweils bei 298 K in das DSC-Gerät eingebracht und befand sich dabei in der Phase **3d-II**. Wie noch gezeigt wird (³¹P-SSNMR), hat **3d-II** plastisch-kristalline Eigenschaften. Kühlen von **3d-II** (Abb. 41a) führt bei 261 K zu einem intensiven exothermen Effekt ($\Delta H_{261\text{ K}} = -10.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{261\text{ K}} = -39.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), der durch Übergang von **3d-II** in die teilgeordnet-kristalline Phase **3d-III** bzw. **3d-III'** erklärt wird (**3d-III/III'**←**3d-II**). Diesem Effekt folgt bei 251 K ein kleinerer, gleichfalls exothermer Effekt ($\Delta H_{251\text{ K}} = -1.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{251\text{ K}} = -5.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) entsprechend der Kristallisierung **3d-IV**←**3d-III/III'**; die Phase **3d-IV** ist als geordnet-kristallin anzusehen. Aufheizen der geordnet-kristallinen Phase **3d-IV** führt zu drei dicht aufeinander folgenden thermischen Effekten, nämlich einer „Schulter“ bei 263 K (**3d-IV**→**3d-III'**) und zwei etwa gleich stark erscheinenden intensiven Effekten bei 265 K (**3d-III'**→**3d-III**) und 271 K (**3d-III**→**3d-II**). Während die Enthalpie- und Entropiebeiträge der beiden ersten Teilübergänge nur als Gesamtbeträge angegeben werden können (**3d-IV**→**3d-III'**→**3d-III**; $\Delta H_{265\text{ K}} = 6.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{265\text{ K}} = 26.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), sind diese für den dritten Teilübergang genauer bestimmbar (**3d-III**→**3d-II**; $\Delta H_{271\text{ K}} = 3.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{271\text{ K}} = 13.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die jeweiligen Summen sind mit $\Delta H_{\approx 268\text{ K}} = 10.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\approx 268\text{ K}} = 39.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ abschätzbar.

Möglicherweise stellt der große exotherme Effekt beim Abkühlen bei 261 K einen unaufgelösten Übergang **3d-III'**←**3d-III**←**3d-II** dar, zumal hiermit annähernd gleich große Enthalpie- und Entropiebeiträge wie bei der Aufheizung verbunden sind (siehe oben). Der kleinere exotherme Effekt bei 251 K entspräche dann dem Übergang **3d-IV**←**3d-III'**.

Das thermische Verhalten von **3d** oberhalb Raumtemperatur (298 K) ist in Abb. 41b abgebildet. Bei 377 K ist ein kleiner, aber deutlicher endothermer Effekt feststellbar ($\Delta H_{377\text{ K}} = 1.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{377\text{ K}} = 2.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), der als Übergang des plastisch-kristallinen **3d-II** in eine weitere plastisch-kristalline Phase **3d-I** interpretiert wird (**3d-II**→**3d-I**). Dieser Übergang verschiebt sich in den nachfolgenden Zyklen etwas zu tieferen Temperaturen (370 K). Die exotherme Rückumwandlung von **3d-I** in die plastisch-kristalline Phase **3d-II** erfolgt bei 367 K (**3d-II**←**3d-I**; $\Delta H_{367\text{ K}} = -0.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{367\text{ K}} = -2.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); als „true transition temperature“ wird 369 K angenommen (Gl. 14).



³¹P-SSNMR-Spektren von **3d**

Die VT-³¹P-SSNMR-Spektren von NTf₂ (**3d**) im Temperaturbereich von 240–298 K sind in Abb. 42 aufgeführt. Der Rotor wurde bei 298 K in das Gerät eingesetzt; laut DSC befand sich der Komplex dabei in der Phase **3d-II**. Das Spektrum (Spur i) zeigt für **3d-II** ein scharfes Singulett bei $\delta(\text{P})$ 88.6 ($\omega_{1/2} = 22\text{ Hz}$) ohne Rotationsseitenbanden, welches das Vorliegen einer plastisch-kristallinen Phase belegt. Für diese ist ein strukturdynamisches und isotrop rotierendes [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]⁺-Kation mit äquivalenten P(OMe)₃-Liganden anzunehmen.

Schrittweises Abkühlen von **3d-II** auf 260 K (Spuren h–e) führt zur Bildung von Satelliten im Abstand von 823 Hz. Diese Satelliten können somit keine Rotationsseitenbanden sein, noch ist unwahrscheinlich, dass sie von einer Verunreinigung herkommen. Derzeit kann die Ursache der Satelliten nicht geklärt werden. Mit Erniedrigung der Temperatur auf 255 K (Spur d) entwickelt sich ein neues Spektrum, das bei weiterer Temperaturniedrigung bis 240 K (Spur a) an Auflösung gewinnt. Dieses Spektrum zeigt im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung drei Signale, die den drei jetzt unterschiedlichen ³¹P-Kernen der Phosphit-Liganden der geordnet-kristallinen Phase **3d-IV** zugeordnet werden. Das Singulett von **3d-II** nimmt an Intensität ab, ist jedoch rudimentär noch zu erkennen.

Erhöht man für **3d-II** die Temperatur von 298 K auf 385 K, so verschiebt sich das Singulett auf $\delta(\text{P})$ 93.0 mit leichter Zunahme der Halbwertsbreite ($\omega_{1/2} = 27\text{ Hz}$). Dieses Signal wird der plastisch-kristallinen Phase **3d-I** zugeordnet.

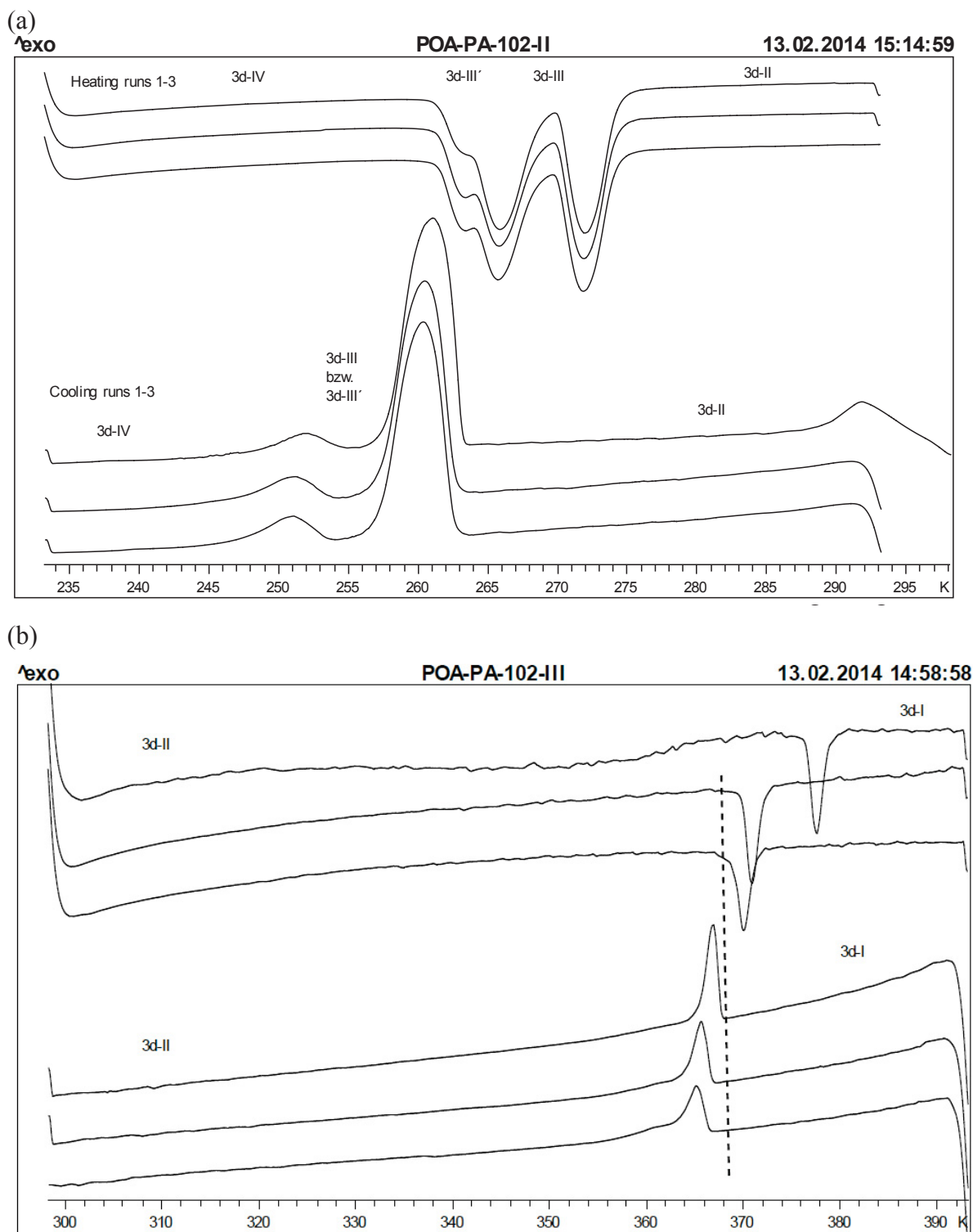


Abbildung 41. DSC-Thermogramm von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{NTf}_2$ (**3d**) mit einer Heiz- und Kühl-Geschwindigkeit von 5 K min^{-1} . (a) Temperaturbereich 233–293 K; gezeigt sind drei Heiz/Kühl-Zyklen, beginnend mit Kühlung von 300 K. (b) Temperaturbereich 298–393 K; drei aufeinander folgende Heiz/Kühl-Zyklen.

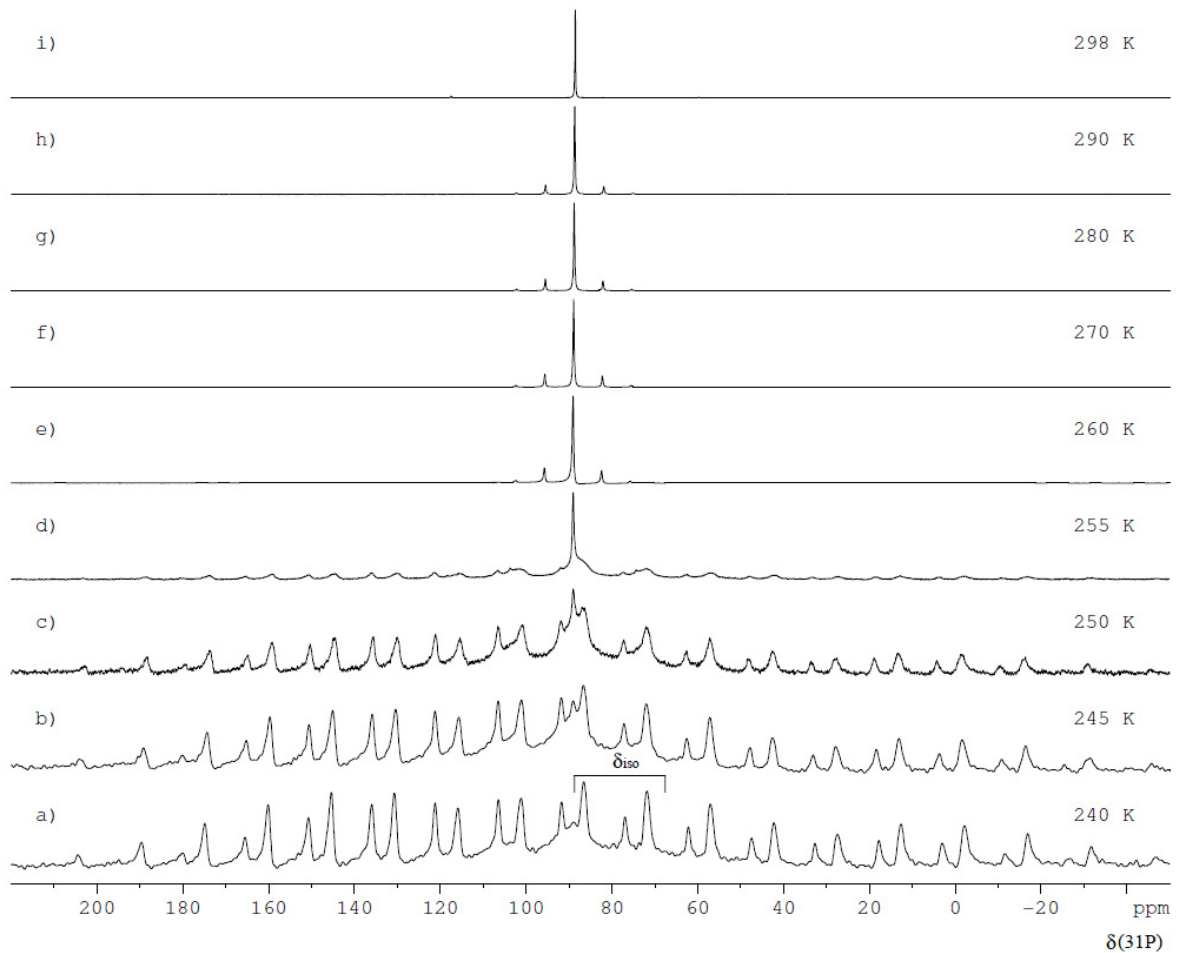


Abbildung 42. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **3d** bei 260–310 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 3.5$ kHz. Spur a (240 K): teilgeordnet-kristalline Phase **3d-III/III'**. Spur b (245 K) und Spur c (250 K): teilgeordnet-kristalline Phase mit aufkommendem Singulett des plastisch-kristallinen **3d-II**. Spur d (255 K): plastisch-kristalline Phase **3d-II** mit geringem Anteil von **3d-III/III'**. Spur e (260 K) – Spur h (290 K): Singulett von **3d-II** mit schwachen Seitenbanden. Spur i (298 K): Singulett der plastisch-kristallinen Phase **3d-I**, frei von Seitenbanden. Das Spektrum bei 310 K ist unverändert.

V.6. Festkörper-Eigenschaften von $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**3e**)

Der Schmelzpunkt von **3e** beträgt 464 K (191 °C); dabei zersetzt sich die Verbindung. Das mittels DSC bestimmte Thermogramm des Komplexes im Temperaturbereich von 273–430 K ist in Abb. 43 wiedergegeben.

Die Verbindung war bei 195 K (–78 °C) aus der Lösung kristallisiert worden. Es ist anzunehmen, dass sie dabei eng gepackt war und keine dynamischen Prozesse im Kristall abliefen. Dieser geordnete Zustand des Kristalls soll Phase **3e-III** genannt werden. Die Verbindung wurde dann bei Raumtemperatur (295 K) gelagert, im DSC-Gerät auf 273 K gekühlt und die Messung mit einem Heizlauf gestartet. Aufgrund des noch zu besprechenden ^{31}P -SSNMR-Spektrums ist anzunehmen, dass die Verbindung zu Beginn der DSC-Messung bereits in einer teilgeordnet-kristallinen Phase **3e-II** vorlag, in der das $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation eine erhebliche Dynamik besitzt. Demnach hätte sich schon vor der DSC-Messung durch Erwärmen auf Raumtemperatur eine Phasenumwandlung **3e-III**→**3e-II** vollzogen. Beim Abkühlen von **3e-II** auf 173 K im DSC-Gerät war kein thermischer Effekt festzustellen (nicht in Abb. 43 gezeigt).

Im ersten Heizlauf von **3e-II**, beginnend bei 273 K, beobachtet man bei 419 K einen sehr starken endothermen Effekt, der als Übergang **3e-II**→**3e-I** in die plastisch-kristalline Phase **3e-I** verstanden wird ($\Delta H_{419\text{ K}} = 55.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{419\text{ K}} = 131.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Für diesen Übergang ist eine „true transition temperature“ ($\Delta G = 0\text{ kJ mol}^{-1}$) von ca. 414 K abschätzbar (gestrichelte Linie). Im nachfolgenden Kühllauf wird die Rückumwandlung **3e-II**←**3e-I** jedoch nicht beobachtet und unterhalb 414 K ist **3e-I** metastabil. Bei Kühlung auf 414–320 K ist **3e-I** somit unterkühlt und metastabil (sc-**3e-I**; sc = supercooled), ist aber ansonsten als plastische Phase unverändert. Der bei 320 K festzustellende sehr kleine thermische Effekt erscheint typisch für einen Glasübergang (322 K) in eine glasartig-kristalline Phase **3e-I'**. Hier wäre die Dynamik des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations mit ungeordneter Richtungsorientierung zum Stillstand gekommen.

Der zweite Heiz/Kühl-Zyklus beginnt somit mit **3e-I'**, das bei 324 K durch Umkehr des Glasübergangs in **3e-I** rückgeführt wird. Alle weiteren Heiz/Kühl-Zyklen zeigen reproduzierbar nur diesen reversiblen Glasübergang **3e-I'**↔**3e-I** zwischen der glasartig-kristallinen und der plastisch-kristallinen Phase (Gl. 15).

300 K in das Gerät eingebracht und lag zu Beginn der Messung, laut DSC-Thermogramm, in der Phase **3e-II** vor. In den Spektren bei 290 K (Spur g) und 300 K (Spur h) ist ein breites Signal zu erkennen, das sich mit seinen Rotationsseitenbanden über den gesamten spektroskopischen Bereich erstreckt. Ein solches Signal erscheint vereinbar mit einer teilgeordnet-kristallinen Phase, in der das $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kation eine deutliche Dynamik besitzt. Diese besteht vermutlich in der Struktur­dynamik des Kations durch turnstile-Rotation der drei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden, während eine Rotation des Gesamtkations aufgrund der anisotropen Umgebung auszuschließen ist. Unklar bleibt, ob auch das $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ -Anion einer Dynamik unterliegt, zum Beispiel durch Rotation der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen um die N–B-Bindungen.

Beim Abkühlen von **3e-II** von zunächst 300 K auf 290–235 K gewinnt das Spektrum kontinuierlich an Feinaufspaltung; dennoch sind auch bei 235 K (Spur a) die Signale im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung ($\delta(\text{P})$ 100–75) nicht einzelnen Phosphor-Atomen zuzuordnen. Offenbar hat sich beim Abkühlen von **3e-II** auf 235 K die Struktur­dynamik des $[(\text{COD})\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ -Kations deutlich verringert, ohne dass eine Rekristallisierung **3e-III**←**3e-II** eingetreten ist.

Schrittweise Erhöhung der Temperatur von 300 K auf 390 K (Spuren i–m) führt unter Reduktion der Rotationsseitenbanden zu einer Fokussierung des Spektrums zu einem asymmetrischen Signal bei $\delta(\text{P})$ 89.3 (Spur m). Bei 400 K (Spur n) haben sich hieraus ein breites Singulett bei $\delta(\text{P})$ 89.2 und ein schärferes Singulett bei $\delta(\text{P})$ 87.5 entwickelt; beide Signale werden von schwachen Rotationsseitenbanden (Abstand 4000 Hertz) begleitet. Das breite Singulett wird nach wie vor **3e-II** zugeordnet und lässt auf eine zunehmende Dynamik und somit zunehmend isotrope Umgebung des Kations schließen. Das scharfe Singulett wird einer ab ca. 370 K erkennbaren plastisch-kristallinen Phase **3e-I** zugeschrieben. Wird die Temperatur auf 410 K erhöht (Spur o), so ist nur noch das Singulett von **3e-I** vorhanden ($\delta(\text{P})$ 87.4; $\omega_{1/2} = 77$ Hz); offenbar hat ein vollständiger Phasenübergang **3e-II**→**3e-I** stattgefunden. (Koaleszenz beider Singulett als Folge eines Austauschs der Phosphit-Liganden zwischen zwei unterschiedlichen Komplex-Spezies ist aufgrund der Entwicklung der Linienform der Signale im Temperaturbereich 370–400 K auszuschließen.) Bei Steigerung der Temperatur auf 420 K verändert sich die Halbwertsbreite des Singulett von **3e-I** nur unwesentlich ($\omega_{1/2} = 75$ Hz).

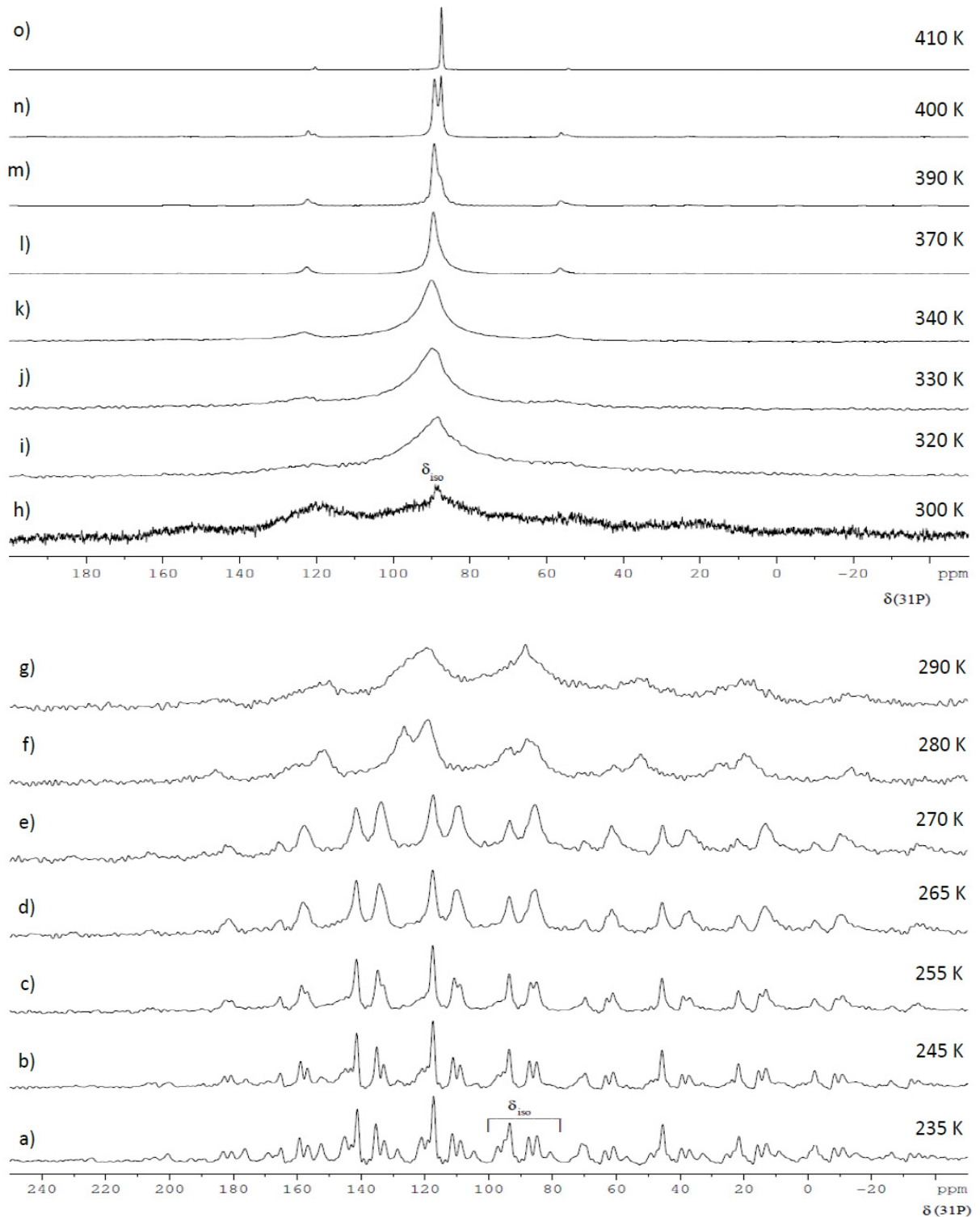


Abbildung 44. ^{31}P -MAS-SSNMR-Spektren von **3e** in der Kühlfolge von 290 K bis 235 K und in der Heizfolge von 300–410 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 2.9$ kHz (Spuren a–e) und 4.0 kHz (Spuren f–o).

Spur h (300 K) – Spur m (390 K): teilgeordnet-kristalline Phase **3e-II**. Spur n (400 K): Übergangsbereich der teilgeordnet-kristallinen Phase **3e-II** in die plastisch-kristalline Phase **3e-I**. Spur o (410 K): plastisch-kristalline Phase **3e-I**.

Wird nach der Heizfolge von 300–420 K die Temperatur wieder auf 300 K zurückgeführt, so bleibt das Singulett von **3e-I** erhalten, wobei seine Halbwertsbreite aber zunimmt:

Halbwertsbreite des ^{31}P -MAS-SSNMR-Signals von **3e-I** nach Aufheizen auf 420 K

T [K]	420	400	380	360	340	320	300
$\omega_{1/2}$ [Hz]	75	80	86	90	104	130	161

Während die Zunahme der Halbwertsbreite bis 360 K ($\omega_{1/2} = 90$ Hz) nur gering ist, erfolgt die Verbreiterung unterhalb 360 K schneller. Bei 300 K liefert **3e-I** nach wie vor ein Singulett ($\delta(\text{P})$ 88.6; $\omega_{1/2} = 161$ Hz) mit nur kleinen Rotationsseitenbanden (Abb. 45).

Die SSNMR-Spektren belegen in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der DSC-Messungen, dass plastisch-kristallines **3e-I** unterhalb 410 K bis 300 K unterkühlt (und somit metastabil gegenüber **3e-II**) ist, aber sonst unverändert ist. Der unterkühlte Zustand kann als **sc-3e-I** gekennzeichnet werden. Bei weiterer Temperaturabsenkung ist für **sc-3e-I** ein Glasübergang in **3e-I'** zu erwarten (siehe DSC).

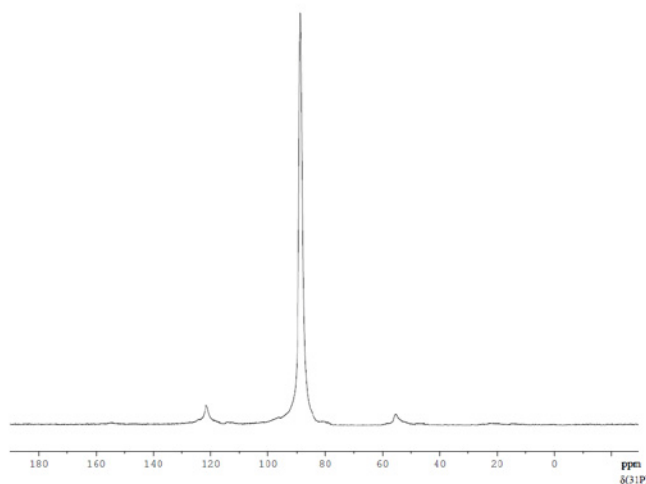


Abbildung 45. ^{31}P -MAS-SSNMR-Signal von **3e-I** bei 300 K, nach Aufheizen von **3e-II** auf 420 K. Rotationsfrequenz $R_0 = 4.0$ kHz.

VI. Synthese und Struktur von $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$

Bei den Untersuchungen zu den plastischen ionischen Rhodium- und Iridium-Komplexen **1–3** dieser Arbeit wurde das Anion $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ eingesetzt. Dieses „weakly coordinating anion“ (WCA) ist erstmals von M. Bochmann hergestellt und ausschließlich von seiner Arbeitsgruppe und der hieraus hervorgegangenen Arbeitsgruppe von Sarrazin verwandt worden. Hervorzuhebende Verbindungen, die die Einordnung von $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6^-$ als WCA begründen, sind $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$, $[\text{Tl}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ und $[\text{Tl}(\text{Tol})_3][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$. Für $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ als Reagenz zur Einbringung des „Bochmann-Anions“ besteht allerdings das Problem, dass der Ether-Gehalt abhängig von der jeweiligen Trocknung der Verbindung schwankt (im Mittel 3 $\text{Et}_2\text{O}/\text{Na}$). Dies warf die Frage auf, ob ein anderes Alkalimetall-Salz solvensfrei zu erhalten wäre. Die Synthese des Lithium-Salzes erwies sich als nicht zielführend; hier ist von mir $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ isoliert worden. Ich habe deshalb $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_x][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ mit CsF in CH_2Cl_2 umgesetzt und so das solvensfreie Caesium-Salz $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ erhalten.

Die für $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ durchgeführte Kristall-Strukturanalyse brachte gleich mehrere überraschende Ergebnisse. Für $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$

- ist erstmals ein $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ -Salz mit einem solvensfreien monoatomigen Kation gegeben,
- zeigt das Anion eine bislang nicht beobachtete Konformation,
- erreicht das große und wenig elektrophile Cs^+ -Kation in der Koordination mit 5 Anionen erstmals die Koordinationszahl $\text{KZ} = 16$,
- wurde für die Cs^+F_{16} -Koordination ein neuartiger Polyeder gefunden,
- legt die Schwerlöslichkeit in Wasser diverse Anwendungen zur Isolierung von Cs-137-Salzen nahe.

Zudem wurde $\text{Rb}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ hergestellt. Mittels der VBT-Methode konnte das effektive Volumen des Anions bestimmt werden.

Diese Ergebnisse, die bereits auf einer ACS-Konferenz vorgestellt worden sind, sind vollständig in einem Manuskript beschrieben, das von den Autoren D. Pollak, K.-R.

Pörschke und R. Goddard an die Zeitschrift *J. Am. Chem. Soc.* eingereicht und akzeptiert worden ist. Dieses Manuskript (in englischer Sprache) ist nachfolgend wiedergegeben.

Mein Anteil an den Ergebnissen umfasst die Durchführung aller präparativen und analytischen Laborarbeiten, die Zusammenstellung relevanter Literatur und die Erstellung des Manuskript-Entwurfs. Die Kristall-Strukturanalysen und Strukturbilder wurden von R. Goddard und Mitarbeitern erstellt, während die Gesamtbetreuung der Untersuchungen bei K.-R. Pörschke lag.

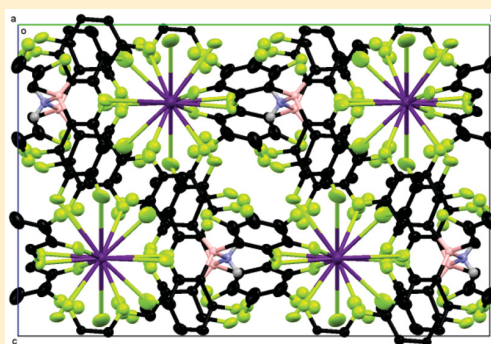
Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] Featuring an Unequivocal 16-Coordinate Cation

David Pollak, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: Cesium bis(perfluoro-triphenylborane)amide, Cs-[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (1), has been prepared by the reaction of sodium salt and CsF in dichloromethane and water. The compound is exceptional for a [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] salt in that it contains a monatomic solute-free cation. Determination of the molecular structure revealed a novel C₂ symmetrical conformation of the weakly coordinating [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion, which gives rise to an unprecedented 16-coordinate (CN 16) Cs⁺ cation in a likewise unprecedented tetracosahedral arrangement of F atoms. The poor solubility of 1 allows nearly quantitative separation of Cs⁺ from water, which suggests potential applications as an effective ^{134/137}Cs remover from nuclear waste solutions, administration as an antidote for ^{134/137}Cs poisoning, and use for ^{131/137}Cs radiotherapy (brachytherapy). Rb-[H₂NB₂(C₆F₅)₆]-CH₂Cl₂ (2) has also been characterized, featuring two inequivalent Rb⁺ cations having CN 10, one of which involves Rb⁺(η²-Cl₂CH₂)₂ coordination.



INTRODUCTION

The concept of coordination number (CN), first formulated by Werner in 1893, represents one of the organizing principles in chemistry. In coordination chemistry, CN designates the number of atoms (respective ions or molecules) that a central ion holds as its nearest neighbors by direct bonding. CNs typically range between 2 and 12¹ with the latter being exemplified by the structure of (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. CNs higher than 12 are extremely rare and are so far confined to metals with hydrogen neighbors coming from BH₄[−] or RBH₃[−]-type anions. Isolated examples for CN 14 are Th(BH₄)₄, Pa(BH₄)₄, U(BH₄)₄, and U(BH₄)₄(thf)₂.^{3a} For Th(H₃BNMe₂BH₃)₄, a neutron diffraction study revealed CN 15^{3a} “just one bond short of a perfect 16”.^{3b} In fact, DFT calculations on this compound indicated that CN 16 should be stable in a D_{2d} symmetrical dodecahedral structure of the ThB₈ core with each Th···B unit bridged by two hydrogen atoms. For the alkali metal boronates, M[BD₄] (M = Na–Cs) up to 24 coordination sites, albeit with half occupancy, have been identified for the larger alkali metals in a neutron diffraction study.⁴ In all isolated complexes, the boronate anions bind by multicenter bonding, thus sharing already bonded electrons.

Regarding other donor atoms than hydrogen “in the search for species with the highest CN”, it is interesting to note that ⁸²Pb(He)₁₅²⁺ has been calculated as a stable structure.⁵ Here, the Pb²⁺ ion formally attains the ¹¹⁰Ds (Eka-Pt) electron shell assuming that each He ligand serves as a 2-e donor. The Werner-type complexes are to be distinguished from the packing modes of pure metals (e.g., CN 14 for body-centered cubic structures) and alloys (e.g., CN 12–16 in Friauf–Laves polyhedra),^{1,6} the structures of cage compounds such as Cs_{8–n}Si₄₆[−] and Cs₈Na₁₆Si₁₃₆-type clathrates,^{7a} and the CoB₁₆[−]

cluster.⁸ In Cs₈Na₁₆Si₁₃₆, the Si atoms are all 4-bonded similar to carbon in diamond, thereby forming a framework of fused Si₂₀ and Si₂₈ cages, and the Na and Cs atoms are encapsulated in these cages as shown by X-ray structure analysis.^{7b} For the CoB₁₆[−] species, which has been generated in the gas phase by laser vaporization of a Co–B target, a drum-like structure of 16 4-fold B–B bonded boron atoms around a central Co atom has been calculated.⁸

To achieve extremely high CNs > 12 in Werner-type complexes of non-hydrogen donors requires a large metal center of low electrophilicity and small donor atoms of low donor strength. Cs⁺ is the largest singly charged monatomic cation and therefore of lowest electrophilicity.⁹ Concomitantly, its polarizability is high.¹⁰ According to van der Waals (vdW) radii, covalently bonded fluorine is the second largest element next to hydrogen (see below). Distinct from the H atoms in boronates, fluorine atoms participate in coordination with a full electron pair. Clearly, for ligand atoms other than hydrogen, coordination of Cs⁺ with an array of covalently bonded fluorine atoms present as substituents in weakly coordinating anions (WCAs) seems a promising approach to obtain high CNs.

The most prominent and frequently applied WCAs include [B(C₆F₅)₄][−], [(μ-H₂N)B₂(C₆F₅)₆][−], [B{C₆H₃-3,5-(CF₃)₂}]₄[−], [Al{OC(CF₃)₃}]₄[−], and [(μ-F)Al₂{OC(CF₃)₃}]₆[−]. These anions are much larger than the classical complex anions such as PF₆[−], Sb₂F₁₁[−], or ClO₄[−], and the negative charge is distributed over a multitude of fluorine substituents, which renders the anions both extremely weakly basic and nucleophilic and at the same time relatively chemically inert.

Received: March 10, 2016

Significant contributions to the field of WCAs have been made, among others, by the groups of Strauss, Piers, Reed, Marks, Krossing, and Bochmann.¹¹ Some time ago, our group reported the synthesis of $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^{12a} of which Piers et al. have determined the crystal structure,^{12b} and more recently, we observed $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -facilitated “lattice stabilization”^{13a,b} of the bis(piperidonium) dication held together merely by hydrogen bonds.¹⁴

In the context of these studies, we became interested in Bochmann's $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion, for which we expected a similar lattice stabilization effect. Typical salts of the anion are $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$,^{15a} $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$,^{15a} $[\text{Tl}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$,^{15c} and $[\text{Tl}(\text{toluene})_3][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$,^{15c} revealing its weakly coordinating nature. There are presently 43 crystal structures of $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ salts included in the Cambridge Structural Database (CSD),¹⁶ some of which contain several independent anions in the asymmetric unit. In all of the crystal structures reported, the anion adopts conformations **A** or **B** (Figure 1) or an intermediate thereof.

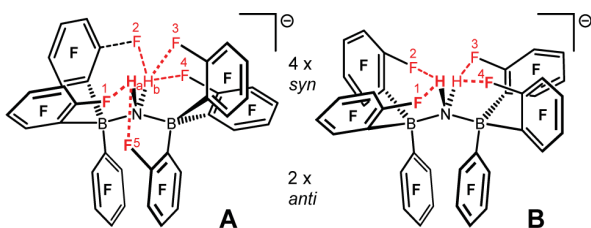
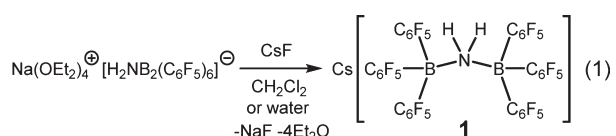


Figure 1. Commonly encountered conformations of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion: **A**, when the anion is fully separated from cation; **B**, for the anion undergoing $\text{M}\cdots\text{F}$ or $\text{CH}\cdots\text{F}$ contacts with the cation.

In the quest for a simple and unsolvated reagent, we prepared hitherto unknown $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1**). Unexpectedly, the anion in solute-free **1** adopted a novel C_2 -symmetrical conformation. Moreover, the Cs^+ cation exhibited the highest CN ever observed for an isolated Werner-type complex¹⁷ with an unprecedented tetracosahedral arrangement of the fluorine atoms. This must be seen as the consequence of an unforeseen conformational peculiarity of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion.

RESULTS AND DISCUSSION

The title compound was first prepared by sonication of $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ ^{15a} and CsF in CH_2Cl_2 at 40 °C. After filtration to remove excess CsF and precipitated NaF , a clear solution was obtained, which was concentrated. The addition of pentane resulted in the separation of colorless cuboid crystals of solute-free $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1**) in 74% yield over the course of several days. Subsequently, a much easier and quantitative synthesis of **1** was found by stirring $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ with any soluble CsX salt in water and collecting precipitated **1** by filtration. The compound may then be recrystallized as described (eq 1).¹⁸



Compound **1** shows a sharp melting point at 125 °C. No obvious thermal anomaly was detected by differential scanning calorimetry (DSC). The compound dissolves well in CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8.9$) and THF (7.6) and even in solvents of low dielectric constant, such as chloroform, Et_2O , and toluene (4.9–2.4). It is only sparingly soluble in MeOH (32.7) and virtually insoluble in water (78.4) and alkanes (≤ 2.0). A solution of **1** in CD_2Cl_2 gives rise to the typical NMR signals for the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion, such as a broad ^1H signal for NH_2 ($\delta(\text{H})$ 5.66), a singlet for boron ($\delta(^{11}\text{B})$ -8.2), and in the ^{19}F NMR spectrum, the set of three multiplets at $\delta(^{19}\text{F})$ -132.8, -160.1, and -165.6.^{15a,c,19c} ^{133}Cs NMR of an utmost dilute solution of **1** in CD_2Cl_2 gives a sharp singlet at relatively low field, $\delta(^{133}\text{Cs})$ 17.3, which shifts upfield to $\delta(^{133}\text{Cs})$ 8.6 for a saturated solution.²⁰ Because downfield chemical shifts $\delta(^{133}\text{Cs})$ are attributed to enhanced electron density at Cs^+ , caused here by CD_2Cl_2 solvation of Cs^+ of the dissociated salt, the reverse upfield chemical shift points to reduced solvation and increased Cs^+ -WCA ion-pairing of **1** at higher concentrations.^{21a-c} No ^{133}Cs , ^{19}F coupling is observed.

ESI mass spectroscopy of **1** displays almost exclusively the signals for Cs^+ ($m/z = 133$) and the intact anion $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ ($m/z = 1040$). The IR spectrum of **1** (see Supporting Information) contains very few bands above 1715 cm^{-1} with weak resonances at 3375 cm^{-1} attributable to N-H stretching vibrations. Because the cation itself does not cause any bands, the series of bands at 1648(ms), 1517(s), 1461(vs), 1272(ms), 1082(vs), 976(vs), and 778(ms) cm^{-1} can be seen as characteristic for the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion in the C_2 conformation.

A single-crystal of **1** has been subjected to X-ray structure analysis (Table 1). The compound crystallizes in the monoclinic crystal system in the space group $\text{C}2/c$ (no. 15) with 4 equiv of molecular units in the unit cell (Figure 2). The four units are positioned on one of the 2-fold rotation axes that pass through the N and Cs atoms of a molecule and render both NH protons and the two $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entities equivalent. The anions adopt a chiral conformation, and **1** exists as pairs of enantiomers related by a center of symmetry. One pair of enantiomers is located in the middle of the unit cell, and an additional pair is located in the bc plane, centered on the c axis, and shared by four unit cells. A schematic drawing of the packing of cations and anions in the crystal structure of **1** is given in Figure 2b.

The conformation of the anion, **C**, is sketched in Figure 3. In contrast to all previously known salts of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion, only two C_6F_5 groups are positioned “syn” with four “anti” to the NH_2 protons. Considering that conformation **B**, when ideal, would also be C_2 symmetrical, the inverse arrangement of the groups in **C** led us to denote this conformation as being “inverse C_2 symmetrical”. The two syn- C_6F_5 rings are nearly coplanar to the central B_2N plane and tilted away from that plane in opposite directions by 22°. The syn- C_6F_5 rings, with their edges and F8 atoms, adopt an approximately staggered conformation with respect to the NH_2 protons. The internal ortho and meta fluorine atoms of the syn- C_6F_5 rings, F8 and F9, enclose pairwise chelating and C_2 -symmetrically the Cs^+ ion ($\text{Cs1}\cdots\text{F8} = 3.200(2)$ Å and $\text{Cs1}\cdots\text{F9} = 3.303(3)$ Å; $\text{F8}-\text{Cs1}-\text{F9} = 47.5(1)^\circ$).

Within the anion, the NH_2 protons extend unsymmetrically bifurcated hydrogen bonds to the ortho fluorine atoms F8 and F8*, $\text{N1H1}\cdots\text{F8} = 2.30(4)$ Å (111°) and $\text{N1H1}\cdots\text{F8}^* = 2.52(4)$ Å (95°), and markedly shorter bonds $\text{N1H1}\cdots\text{F6} =$

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement of 1 and 2

compound (internal code)	1 (9342)	2 (9513)
CCDC number	1442824	1442825
empirical formula	C ₃₆ H ₂ B ₂ CsF ₃₀ N	C ₃₇ H ₄ B ₂ Cl ₂ F ₃₀ NRb
color	colorless	colorless
formula wt (g mol ⁻¹)	1172.92	1210.40
temp (K)	200(2)	100(2)
wavelength (Å)	0.71073	0.71073
cryst. syst.	monoclinic	orthorhombic
space group	C2/c (No. 15)	P2 ₁ 2 ₁ 2 (No. 18)
Unit Cell Dimensions		
<i>a</i> (Å)	10.5035(16)	15.2711(5)
<i>b</i> (Å)	22.634(3)	22.003(4)
<i>c</i> (Å)	15.322(2)	11.5029(13)
α (deg)	90.0	90.0
β (deg)	102.826(3)	90.0
γ (deg)	90.0	90.0
<i>V</i> (Å ³)	3551.7(9)	3865.1(8)
<i>Z</i>	4	4
<i>V</i> / <i>Z</i> (Å ³)	887.9	966.3
calcd density (g cm ⁻³)	2.194	2.080
abs coeff (mm ⁻¹)	1.236	1.600
<i>F</i> (000) (e)	2240	2336
cryst. size (mm ³)	0.13 × 0.12 × 0.09	0.15 × 0.09 × 0.05
θ range for data collection (deg)	2.183–30.504	3.662–33.121
index ranges		
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23
	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 32	-33 ≤ <i>k</i> ≤ 33
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
no. of rflns collected	50553	79534
no. of indep. rflns	5418 (<i>R</i> _{int} = 0.040)	14652 (<i>R</i> _{int} = 0.0385)
no. of rflns with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4780	12269
completeness (%)	100.0	99.6
abs correction	Gaussian	Gaussian
max/min transmission	0.94712/0.89715	0.92673/0.85000
full-matrix least-squares	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
no. of data/restraints/params	5418/0/310	14652/0/659
goodness of fit on <i>F</i> ²	1.666	1.087
Final <i>R</i> Indices (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))		
<i>R</i> 1	0.0652	0.0479
<i>wR</i> 2	0.2008	0.1276
<i>R</i> Indices (All Data)		
<i>R</i> 1	0.0718	0.0656
<i>wR</i> 2	0.2082	0.1420
abs struct. parameter		0.008(2)
largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	1.17/-1.08	1.320/-1.973

2.13(4) Å (134°) with a more obtuse angle to the ortho-F6 atoms of two anti-C₆F₅ rings. The six N1–H1...F distances in conformation C generally appear longer and the angles at hydrogen accordingly smaller than for A and B. This suggests that in 1 the N–H...F bonding contacts contribute less to the stabilization of anion conformation C than is the case for conformations A and B.

In the crystal (Figure 2), each Cs⁺ cation is bonded to five [H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁻ anions and each anion likewise to five Cs⁺ cations. As a consequence of the C₂ symmetry at cesium, all Cs1...F contacts arise pairwise, and each Cs⁺ ion is involved in a record-setting total of 16 such Cs1...F contacts, of which eight contacts (3.099(3), 3.196(5), 3.200(2), 3.303(3) Å) are relatively short and eight contacts (3.569(2), 3.591(3), 3.629(5), 3.799(1) Å) are long with a total mean distance of 3.423 Å.

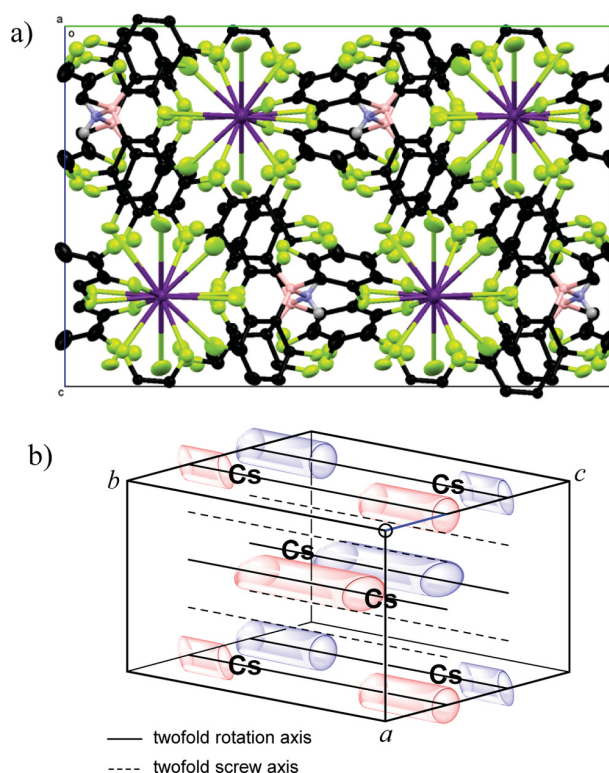


Figure 2. (a) Unit cell of Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (1). Selected bond lengths and an angle: B1–N1 = 1.646(3) Å, B1–C1 = 1.650(4) Å; B1–N1–B1* = 133.2(3)°. For Cs1...F distances, see the text. (b) Schematic presentation of the position and orientation of the molecular entities in the unit cell. The chirality of the anion is indicated in color.

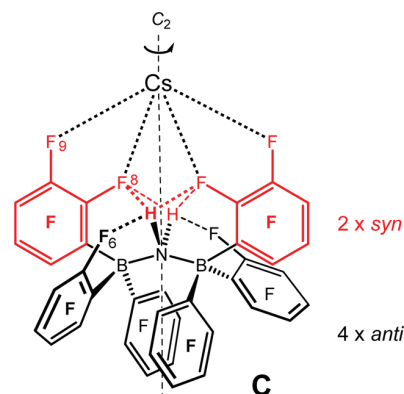


Figure 3. Schematic presentation of the molecular structure of Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (1), showing the novel conformation C of the anion.

The Cs⁺ ion is the largest stable monatomic cation (ionic radius for 6-coordinate Cs⁺ is 1.67 Å),^{22,23} and covalently bound fluorine atoms (*r*_{ion}(F⁻) = 1.37 Å, *r*_{vdw}(F) = 1.47 Å) are the smallest atoms next to hydrogen (*r*_{vdw}(H) = 1.20 Å).²⁴ For Cs⁺ and covalently bound fluorine, only CNs ≤ 12 have been realized so far with Cs...F distances usually ranging between 3.05 and 3.55 Å; the mean of the values is generally larger than the sum of *r*_{ion}(Cs⁺) and *r*_{vdw}(F) at 3.14 Å. For example, for Cs[SbF₆] (mean of all Cs...F distances is 3.249 Å)²⁵ and Cs[Sb₂F₁₁] (3.276 Å),²⁶ the CN is 12; for Cs[Sb(OTeF₅)₆]

(3.275 Å), the CN is merely 10,²⁷ and for Cs[Al{OC(CF₃)₃}]₄ (3.316 Å), the CN equals 11.^{28b}

High coordination numbers imply a large coordination sphere and highly ionic bonding situations because only long and therefore weak bonds allow accommodation of many interactions about the central atom.^{28a} Thus, **1**, with its record-setting 16 Cs⋯F bonding contacts and largest mean bond length, reflects an utmost ionic bonding situation. At the same time, we note that for the ₅₅Cs⁺F₁₆ coordination, the 32-e closed-shell electron configuration [₅₄Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²p⁶ of ₈₆Rn is achieved, which should contribute to stabilization.

At first glance, it appears counterintuitive that the least electrophilic of all monatomic cations, Cs⁺, associates with the usually noncoordinating WCA so strongly that the latter even undergoes an unparalleled change of its conformation A/B to higher energetic mode C. Multiple key factors contribute to an explanation of the structure: (a) The low electrophilicity of Cs⁺ means that its solvation enthalpy for diethyl ether and dichloromethane is also low. Hence, the otherwise non-coordinating [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] can now outrival these solvents for binding to Cs⁺²⁹ by electrostatic attraction,^{21d} whereas more electrophilic cations retain the solvation. (b) With enthalpy becoming less important, entropic effects associated with the reduced ion solvation upon ion-pairing gain significance. (c) Although each single interaction of Cs⁺ with fluorine appears to be weak, the many weak bonds add up to an overall strong association. This energy gain is in fact large enough to overcompensate the energy required for the necessary conformational reshaping of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion, thus enabling the 16 F atoms from five anions to be placed in the Cs⁺ coordination sphere and satisfying its subtle but distinct electronic demand. (d) An optimum geometrical match of alternating cations and anions allows for building of a strong 3D lattice. Some of these considerations may also provide a mechanistic rationale for explaining the “cesium effect” in organic chemistry.³⁰

Polyhedron of the CsF₁₆ Coordination. To assign a polyhedron to the CsF₁₆ coordination in **1**, a visual inspection of the distribution of F atoms suggests that there are pairs of equivalent quadrilaterals (F8, F8*, F5, F15) and envelope-folded pentagons (F4, F5, F15, F16, and F3). Thus, the 16 F atoms appear to be arranged in a tetracosahedron (24-hedron) geometry of 4 quadrilaterals and 20 triangles with 38 edges according to the Euler equation $N + F = E + 2$.

A list of prominent polyhedrons having 16 vertices is included in the Table S1. Although most of these polyhedrons can be excluded for obvious reasons, four deserve special attention: (a) The capped truncated tetrahedron (also named the Friauf polyhedron, 28-hedron; T_d symmetry) is present in many intermetallic phases.⁶ (b) The related Thomson 28-hedron is calculated as the most stable distribution of 16 negative spherical charge points around a central 16+ charge with all charge points being identical. This polyhedron is similar to the Friauf polyhedron, albeit chiral and thus of lower symmetry (T).³¹ However, both polyhedra have more faces (28, all triangles) than required by **1**. (c) The square gyrobicupola (Johnson solid J29, D_{4d} symmetry) has been established for the Ag₁₆(PSi^tBu₃)₈^{32a} and [Cu₁₆S₁₀]^{4–32b} clusters but features only 18 faces. (d) The disphenocingulum (J90; 4 squares, 20 triangles, 38 edges; D_{2d} symmetry) agrees with **1** in that it represents a 24-hedron, but the spatial arrangement of the faces does not meet the situation given in **1**.

In fact, there appears to be no example for a disphenocingulum cluster (D_{2d} tetracosahedron) in solid-state chemistry.³³

For clarity, the geometrical situation in **1** is sketched in Figure 4. The coordination geometry of the CsF₁₆ tetracosahedron

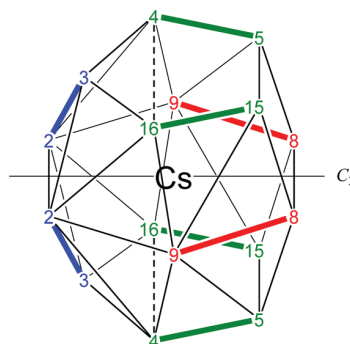


Figure 4. Tetracosahedral coordination geometry of 16-coordinate Cs⁺ in **1**. Dotted lines indicate envelope folding of the pentagons forming quadrilaterals and triangles. Numbering denotes the location of proximate fluorine atoms identified in the X-ray structure analysis. F atoms connected by bold lines indicate the positions of the chelating pairs. Coloring: red, anion 1 positioned on C₂ axis; green, anions 2 and 3 related to anion 1 by inversion; and blue, anions 4 and 5 related to anion 1 by screw axes. Drawing is not to scale; for the same figure including geometrical data, see Figure S1.

dron approximates to capping a hexagon on both faces by a pentagon. The same result can be achieved by inserting a hexagon as the central deck into a pentagonal prism. An alternative view of the structure is that it is based on a hexagonal prism whose two opposing equivalent hexagons (F2, F4, F5, F8, F15, F16) and two neighborly equivalent squares (F2, F2*, F4, F16) are each capped. Although the ideal symmetry of such tetracosahedron is C_{2v}, it is lowered to C₂ in **1** due to the 8-fold pairwise binding of F atoms, the specific C₂ symmetrical conformation C of the anion, and the given mode of five binding anions to the central Cs⁺. The given tetracosahedral arrangement of atoms appears to be unprecedented.

Utilizing the Insolubility of **1** in Water for Trapping

134/137Cs. The insolubility of **1** in water³⁴ suggests various applications of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion with respect to the radioactive isotopes of cesium, namely, ¹³¹Cs, ¹³⁴Cs, and ¹³⁷Cs. For illustration, we have carried out the following reactions (the IR spectra of all products agreed with that of pure **1**). (a) To an ~10^{−4} M aqueous solution of Na[H₂NB₂(C₆F₅)₆] was added 1.04 equiv of CsCl. After brief mixing, a clear solution resulted from which crystals of **1** soon separated in 66% yield. Extraction (once) of the aqueous phase with CH₂Cl₂ and evaporation of the solvent gave a further crop of **1** with a total yield of 98%. (b) A suspension of Na[H₂NB₂(C₆F₅)₆] in water was stirred overnight. The crystals of Na[H₂NB₂(C₆F₅)₆] disappeared and were replaced by slimy material (possibly a hydronium salt) covering the glass wall. When CsCl was added, this material disappeared almost instantaneously, and after some time, solid **1** began to separate out. (c) The experiment according to (a) was repeated using water containing additional salts (KCl, PbCl₂, CrCl₃, CaCl₂, and FeCl₃). A brown precipitate was formed, which was considered to be a mixture of **1** and Fe(OH)₃. After filtration, the solid was extracted with CH₂Cl₂. Removal of the solvent left a colorless residue of **1** (76%); thus,

Cs⁺ was selectively separated from the initial solution. Precipitation of **1** from water is distinctly different from the separation of Cs salts by ion exchange resins or complexation with polyether ligands. The driving force for the separation of **1** appears to be hydrophobicity of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion and the favorable formation of the 3D lattice based on Cs⁺F₁₆ coordination. There appears to be 100% specificity of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion for the Cs⁺ ion in aqueous solutions.

We see possible applications for Na[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (i) with the formation of **1** as a ^{134/137}Cs remover from nuclear waste solutions³⁵ and (ii) as an antidote for humans and animals in the case of ^{134/137}Cs contamination, similar to the current administration of Prussian blue (Radiogardase, supplier Heyl, Berlin, Germany).³⁶ (iii) Direct utilization of **1** incorporating radioactive isotopes ¹³¹Cs or ¹³⁷Cs might occur in brachytherapy of various cancers, taking advantage of the insolubility of such compounds in water and their easy preparation by precipitation from aqueous solutions.

Rb[H₂NB₂(C₆F₅)₆]·CH₂Cl₂ (**2**). A reaction related to eq 1 has been carried out in CH₂Cl₂ with RbF instead of CsF, affording the crystalline solid Rb[H₂NB₂(C₆F₅)₆]·CH₂Cl₂ (**2**). X-ray structure analysis of **2** (space group P2₁2₁2 (No. 18), Z = 4; Table 1) reveals the presence of two independent Rb⁺ cations, Rb1 and Rb2, both lying on 2-fold rotational axes parallel to *c* (Figure 5 and Figures S2 and S3). Rb1 assumes CN 10 and is

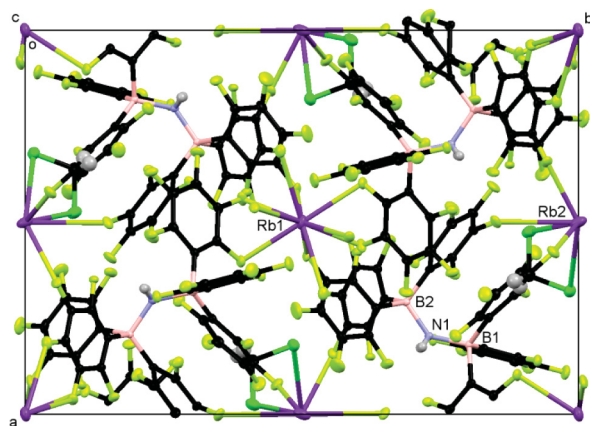


Figure 5. Molecular structure of Rb[H₂NB₂(C₆F₅)₆]·CH₂Cl₂ (**2**).

bonded to four pairs of vicinal F atoms of C₆F₅ groups (F11/F12 and F22/F23 with F–Rb1–F = 54.0 and 51.1°) and two single F atoms (F35–Rb1–F35* = 47.7°) from a total of six surrounding anions (Rb1–F = 2.836–3.247(3) Å with a mean of 3.051 Å). Rb2 also assumes CN 10 but appears to bond to only six single F atoms of four anions (F17, F21, and F29; Rb2–F = 2.809–3.292(3) Å with a mean of 3.048 Å), preferring to chelate two additional CH₂Cl₂ ligands (Rb2–Cl1 = 3.5973(14) Å, Rb2–Cl2 = 3.4986(16) Å). Whereas the Rb⁺ cation exhibits two coordination spheres in **2**, the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion adopts just one asymmetric conformation of type A. The four equivalent anions of the unit cell are related to one another by 2-fold screw axes parallel to *a* and *b*. The difference in the structures of **1** and **2** can be attributed to the smaller ionic radius of the Rb⁺ cation (*r*_{ion}(Rb⁺) = 1.52 Å) compared to that of Cs⁺, leading to a smaller CN for Rb⁺ and a higher electrophilicity⁹ of the Rb⁺ cation, resulting in the binding of two solvent molecules to Rb2. Compound **2** appears to be the first example of structurally characterized Rb(η-Cl₂CH₂) coordination.

Effective Volume of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] Anion and Lattice Potential Energy of **1.** The structures of Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (**1**) and Rb[H₂NB₂(C₆F₅)₆]·CH₂Cl₂ (**2**) allowed us to determine the effective volume of the [H₂NB₂(C₆F₅)₆][−] anion and the lattice potential energy of **1** by applying the Jenkins–Passmore volume-based thermodynamics (VBT) approach.¹³ Calculating the volume of a molecule or ion from the vdW radii of the atoms generally creates voids that remain inaccessible for other species (solvents, counterions) but actually add to the space requirements of the molecule or ion. Thus, vdW volumes are generally smaller than the actual space required by the molecules or ions. To solve this problem for purely ionic compounds, Jenkins et al. have suggested determining the “effective” or “thermochemical volume” of the ion by assuming that the region of the crystal not occupied by the cation is assigned to the anion and vice versa. Thus, when molecular volume *V*_m = *V*/*Z* is determined from the crystal structure data, and the volume of the counterion is also known, the volume of an ion in question can be easily determined by subtraction. Most conveniently, the structures of Cs salts are studied as (i) Cs⁺ represents the largest and least electrophilic⁹ monatomic cation, (ii) its salts are usually free from other molecules such as solute molecules that therefore do not have to be accounted for, (iii) its volume can be determined from

Table 2. Effective Volume of Some Fluorinated Anions and their Tl or Cs Salts

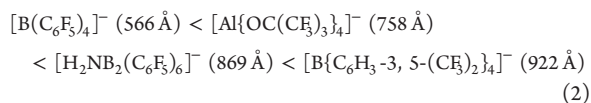
compound	<i>V</i> _m , Å ³	<i>V</i> (cation), Å ³	<i>V</i> _{therm} (anion), Å ³	<i>V</i> _{vdw} (anion), Å ³
Cs[AsF ₆]	138.6 ⁴⁰	19	120 ^a	
Cs[SbF ₆]	149.0 ²⁵	19	130 ^a	
Cs[Sb ₂ F ₁₁]	241.2 ²⁶	19	222 ^a	
Cs[B(CF ₃) ₄]	249.4 ⁴¹	19	230	
Tl[B(C ₆ F ₅) ₄]	580.2 ^{12b}	14	566 ^b	349, ^{15b} 405 ^{11g}
Cs[Sb(OTeF ₅) ₆]	743.2	19	724 ²⁷	
Cs[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄]	777.3	19	758 ^{28b}	
Cs[H ₂ NB ₂ (C ₆ F ₅) ₆]	888	19	869 ^b	538, ^{15b} 621 ^{11g}
Tl[B{C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂ } ₄] ^d	936 ⁴²	14	922	
[Cl ₃][(μ-F)Al ₂ {OC(CF ₃) ₃ } ₆]	1222.7	109.4 ^c	1113 ^{38b,38c}	

^aSomewhat lower values by averaging the values from several structures with different alkali metals have previously been reported. For a better comparison, the data in this table refer exclusively to Cs and Tl salts. ^bThese works. ^cDetermined by comparing the molecular volumes of Cs[Al{OC(CF₃)₃}₄], [Cl₃][Al{OC(CF₃)₃}₄], and [Cl₃][(μ-F)Al₂{OC(CF₃)₃}₆].^{38b,c} ^dThe compound is suspected to contain in the crystal 0.33 molecules of CH₂Cl₂ per molecular formula unit, which could not however be unambiguously located from the data.

the reliably known ionic radius, and (iv) any error in the assessment of the volume of Cs^+ remains insignificant owing to the much larger volume of the anions. Using ${}_{55}\text{Cs}^+$ ($r_{\text{ion}}(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$)^{22,23a} is preferable to ${}_{47}\text{Ag}^+$ (1.15 Å), ${}_{37}\text{Rb}^+$ (1.52 Å), and ${}_{81}\text{Tl}^+$ (1.50 Å) as the latter cations are substantially smaller and more electrophilic with Ag^+ mostly, and Tl^+ frequently, giving rise to solvent donor adducts. In the cases where no crystalline Cs salts but solvent-free Tl salts are available, the latter can be taken as a substitute. From the established ionic radius of Cs^+ , the volume of the cation is $V(\text{Cs}^+) = 19 \text{ \AA}^3$, and the corresponding values for Tl^+ are $r_{\text{ion}}(\text{Tl}^+) = 1.50 \text{ \AA}$ and $V(\text{Tl}^+) = 14 \text{ \AA}^3$.

The effective (thermochemical) volumes V_{eff} of some frequently used fluorinated WCAs are listed in Table 2. From the crystal data of $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($V_{\text{m}} = 580.2 \text{ \AA}^3$,^{12b} $V(\text{Tl}^+) = 14 \text{ \AA}^3$), we calculated for the $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ anion $V_{\text{eff}} = 566 \text{ \AA}^3$. This value is appreciably larger than its calculated vdW volume and represents a multiple of those of the classical complex anions such as $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, and $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Nevertheless, the space required by $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ is still only moderate when compared with $[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ ($V_{\text{eff}} = 724 \text{ \AA}^3$) and $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ($V_{\text{eff}} = 758 \text{ \AA}^3$).^{28b} Regarding $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$, from the structure of **1** ($V_{\text{m}} = 888 \text{ \AA}^3$) and $V(\text{Cs}^+) = 19 \text{ \AA}^3$, the volume of the anion in its C_2 symmetrical conformation **C** is determined to be $V_{\text{eff}} = 869 \text{ \AA}^3$. Thus, the anion is found to be considerably larger (by roughly 50%) than previously assumed on the basis of the calculated vdW volume, and it is also appreciably larger than that of $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, as determined by the same method. As a cross-check, V_{eff} of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion, now in its C_1 symmetrical conformation **A**, can also be determined from the molecular volume of **2**, $V_{\text{m}} = 966 \text{ \AA}^3$, $V(\text{Rb}^+) = 15 \text{ \AA}^3$, and $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 82 \text{ \AA}^3$,³⁷ arriving at exactly the same value of $V_{\text{eff}} = 869 \text{ \AA}^3$. This suggests that the volume of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion is largely independent of its conformation. $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ is surpassed in its volume by the “BARE” anion $[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-}(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$ ($V_{\text{therm}} = 922 \text{ \AA}^3$) and by $[(\mu\text{-F})\text{Al}_2\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_6]^-$ ($V_{\text{therm}} = 1113 \text{ \AA}^3$).³⁸ Interestingly, estimating the volumes of the anions by the Hofmann atom volume increments³⁹ leads for $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (569 \AA^3) and $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ (883 \AA^3) to values in close agreement with those determined by the VBT method, whereas for the other anions in Table 2, deviations of the estimated volumes are more pronounced.

When choosing an anion for crystallizing a salt of an organic, inorganic, or organometallic cation, the relative sizes of cations and anions are often neglected. It is our feeling that for effective crystallization of a WCA salt a proper matching of cations and WCAs with respect to their relative sizes is an important criterion. Thus, in practical terms, to find a fitting anion for a given cation, it seems advisable to test out a standard assortment of the most significant WCAs of different sizes. For this purpose, it might be helpful to resort to the sequence of the most prominent WCAs with the now known increasing effective volumes.



complemented by further compounds in Table 2. The new data extend and correct the existing volume data for some useful WCAs.

On the basis of the molecular volume of **1**, the lattice potential energy was calculated by the elegant Jenkins–Passmore VBT approach to be $U_{\text{POT}} = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is appreciably smaller than that of $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ¹² at 385 kJ mol^{-1} (see Supporting Information). The rather low value of **1** reflects the large volume of the anion and also explains the high solubility of **1** in solvents of low dielectric constant such as diethyl ether and toluene. Similar calculations have been performed previously for $\text{Cs}[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]$ ²⁷ and $\text{Cs}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$.^{28b}

CONCLUSIONS

We have reported the synthesis and structural properties of $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1**) in which Cs^+ as the largest monatomic and least electrophilic cation is ion-paired with the weakly coordinating anion $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$. For comparison, the structure of $\text{Rb}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) is also reported. The results are relevant to the fields of coordination chemistry and weakly coordinating anions in numerous aspects: (i) $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1**) is the first simple solute-free salt of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion combined with a monatomic cation. The more electrophilic Na^+ , Tl^+ , and Rb^+ are all at least partially solvated (see **2**). (ii) In addition to the previously established conformations **A** and **B** of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion, compound **1** reveals a novel strictly C_2 symmetrical conformation **C**, in which only two (instead of the usual four) C_6F_5 groups are in the “syn” position (“inverted C_2 symmetry”). (iii) For ligand atoms other than hydrogen, the ultimate Werner CN 16 has been achieved for the first time, exceeding the so far highest accepted CN 12 in magnitude. For the observed CsF_{16} coordination geometry, a likewise novel tetracosahedral arrangement of F atoms is observed. (iv) High coordination numbers imply a large coordination sphere and highly ionic bonding situations because only long and therefore weak bonds allow the accommodation of many interactions about the central atom. Thus, **1**, with its record-setting 16 $\text{Cs} \cdots \text{F}$ bonding contacts and largest $\text{Cs} \cdots \text{F}$ mean bond length, reflects an utmost ionic bonding situation. Interestingly, Cs^+ in CsF_{16}^+ appears to adopt the formal 32-e closed-shell electron configuration $[\text{s}_4\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$ of ${}_{86}\text{Rn}$. (v) Counterintuitively, the least electrophilic monatomic cation associates so strongly with the WCA that it imposes a novel and higher energetic conformation to the anion. Because solvation energy of Cs^+ is low and no durable solvation takes place, Cs^+ can associate optimally with the WCA in the solid in contrast to the situation for the more electrophilic Tl^+ and Rb^+ , which become more strongly shielded by solvation with Et_2O or CH_2Cl_2 . (vi) The effective volume of the $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ anion has been determined from the structural data by the VBT method. Thus, on the basis of experimental data, an ordering of $[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ together with other prominent WCAs of high practical usage in a series of increasing anion volumes has become possible (eq 2). (vii) The sequence of eq 2 assists a size-based matching of cations and anions for ion-pairing considered important for successful crystallization in many instances. (viii) The structure of **2**, which features a CN of only 10 for both Rb^+ cations, highlights the unique and record-setting coordination mode adopted by the larger, less electrophilic, and more polarizable Cs^+ in **1**.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (1**).** (a) A two-necked round-bottom flask, equipped with a reflux condenser, was filled with

[Na(OEt)₃][H₂NB₂(C₆F₅)₆] (2.57 g, 2.00 mmol), CsF (0.32 g, 2.1 mmol), and CH₂Cl₂ (50 mL). The flask was placed in an ultrasonic bath, and the suspension was sonicated for 14 h; by cooling, the bath temperature was kept at 40 °C. The excess of CsF and the precipitated NaF were removed by filtration, and the volume of the solution was reduced to approximately 25 mL. Admixing pentane to the solution afforded separation of colorless crystals with a yield of 1.74 g (74%). (b) [Na(OEt)₃][H₂NB₂(C₆F₅)₆] (2.57 g, 2.00 mmol) and CsCl (0.34 mg, 2.02 mmol) were mixed in 30 mL of water. After some time, the precipitate was collected by filtration, washed with water, and dried under a vacuum, resulting in a yield of 2.25 g (96%). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 5.66 (broad, NH₂). ¹¹B NMR (CD₂Cl₂): δ -8.2 (s). ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂): δ -132.8 (d, 2C, F_{ortho}), -160.1 (t, 1C, F_{para}), -165.6 (t, 2C, F_{meta}). ESIpos MS (CH₂Cl₂) *m/z* (%): 133 ([Cs]⁺, 100). ESI_{neg} MS (CH₂Cl₂) *m/z* (%): 528 ([H₂NB(C₆F₅)₃]⁻, 2), 1040 ([H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁻, 100). Anal. Calcd for C₃₆H₂B₂CsF₃₀N (1172.9): C, 36.87; H, 0.17; B, 1.84; Cs, 11.33; F, 48.59; N, 1.19. Found: C, 36.77; H, 0.10; B, 1.64; Cs, 10.29; F, 47.15; N, 2.19. Rb-[H₂NB₂(C₆F₅)₆]-CH₂Cl₂ (2) has been prepared accordingly in CH₂Cl₂ solution.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.6b02590.

Calculation of *U*_{POT} of **1** by the VBT method (PDF)

IR spectra of **1** (CIF)

IR spectra of **2** (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*poerschke@kofo.mpg.de

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Max-Planck-Society for financial support and Mr. Alexander Zwerschke for experimental assistance.

■ REFERENCES

- (1) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Clarendon, Oxford, 1984.
- (2) Beineke, T. A.; Delgado, J. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 715.
- (3) (a) Daly, S. R.; Piccoli, P. M. B.; Schultz, A. J.; Todorova, T. K.; Gagliardi, L.; Girolami, G. S. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3451; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3379 and references therein. (b) Ritter, S. K. *Chem. Eng. News* **2010**, *88* (14), 8.
- (4) Renaudin, G.; Gomes, S.; Hagemann, H.; Keller, L.; Yvon, K. J. *Alloys Compd.* **2004**, *375*, 98.
- (5) (a) Hermann, A.; Lein, M.; Schwerdtfeger, P. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2496; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2444. (b) Trabesinger, A. *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 223.
- (6) Nesper, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- (7) (a) Nolas, G. S., Ed. *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*; Springer Series in Material Science, 2014; Vol 199. (b) Bobev, S.; Sevov, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3795–3796.
- (8) Popov, I. A.; Jian, T.; Lopez, G. V.; Boldyrev, A. I.; Wang, L.-S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8654.
- (9) Parr, R. G.; von Szentpály, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922.
- (10) Lehn, J.-M. *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, *16*, 1.
- (11) (a) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927. (b) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345. (c) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133. (d) Piers, W. E. *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 13. (e) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391. (f) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090;

Angew. Chem. **2004**, *116*, 2116–2142. (g) Bochmann, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2000–2014.

(12) (a) Alberti, D.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1459–1460. (b) Parvez, M.; Piers, W. E.; Ghesner, I. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1801–m1803.

(13) (a) Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.; Passmore, J.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609–3620. (b) Cameron, T. S.; Dionne, I.; Jenkins, H. D. B.; Parsons, S.; Passmore, J.; Roobottom, H. K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2042–2052. (c) Brownridge, S.; Krossing, I.; Passmore, J.; Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481. (d) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 866–874. (e) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 874–880. (f) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, DOI: 10.1039/C6CP00235H.

(14) Gamrad, W.; Dreier, A.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4482–4487; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4564–4569.

(15) (a) Lancaster, S. J.; Rodriguez, A.; Lara-Sanchez, A.; Hannant, M. D.; Walker, D. A.; Hughes, D. H.; Bochmann, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 451–453. (b) Hannant, M. D.; Wright, J. A.; Hughes, D. L.; Horton, P. N.; Bochmann, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2415–2426. (c) Sarazin, Y.; Hughes, D. L.; Kaltsoyannis, N.; Wright, J. A.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 881.

(16) Cambridge Structural Database (CSD, version 5.37, update February 2016).

(17) Recently, 16-coordinate Cs⁺ has been claimed for a vanadosilicate comprising an interstitial Cs⁺ cation. In the structure, Cs⁺ is surrounded by 12 oxygen atoms (*r*_{vdw} = 1.52 Å) of a 24-membered (-Si(O)₂-O-)₁₂ ring folded into a U-shape, formally comprising a distorted hexagonal prism geometry with Cs⁺⋯O distances at 3.383 Å (8-fold) and 3.590 Å (4-fold). There are also four water molecules placed in remote voids around the Cs⁺ cations. These water molecules are first coordinated to Na⁺ cations (Na⁺⋯O1w = 2.515 Å) and appear hydrogen bonded to one another (O1w⋯O1w = 3.017 Å) and a series of other O atoms. In light of the long Cs⁺⋯O1w distances of 4.793 Å, formulation of a [Cs(H₂O)₄]⁺ unit and invoking a 16-coordinate Cs⁺ structure seems unwarranted. Instead, Cs⁺ should be considered 12-coordinate together with two [Na(H₂O)₂]⁺ entities. Datta, S. J.; Moon, W. K.; Choi, D. Y.; Hwang, I. C.; Yoon, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7203–7208; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7331–7336.

(18) (a) Pollak, D.; Goddard, R.; Pörschke, K. 251st ACS National Meeting and Exposition, San Diego, CA, March 13–17, 2016; INOR 98. (b) See also: Ritter, S. K. *Chem. Eng. News* **2016**, *94* (12), 6.

(19) (a) Sarazin, Y.; Kaltsoyannis, N.; Wright, J. A.; Bochmann, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1811. (b) Sarazin, Y.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3423. (c) Sarazin, Y.; Liu, B.; Roisnel, T.; Maron, L.; Carpentier, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069.

(20) The reference is an utmost dilute solution of a CsX salt (here: CsCl) in water (δ(¹³³Cs_{aq}⁺) 0). For more concentrated aqueous CsCl solutions, the signal is shifted downfield due to ion-pairing with chloride.²¹ Thus, chlorine can be considered as a relatively strong donor toward the “soft” Cs⁺.

(21) (a) DeWitte, W. J.; Schoening, R. C.; Popov, A. I. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 251. (b) DeWitte, W. J.; Liu, L.; Mei, E.; Dye, J. L.; Popov, A. I. *J. Solution Chem.* **1977**, *6*, 337. (c) Popov, A. I. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 101–110. (d) Causality between poor solvation and the propensity of Cs⁺ to form contact ion pairs has been noted previously.^{21a–c}

(22) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751.

(23) (a) For calculations based on the ionic radius of Cs⁺, most frequently the “Goldschmidt ionic radius” of 1.65 Å has been applied from which *V*(Cs⁺) = 18.8 Å³ is calculated. Shannon quotes the ionic radius for 12-coordinate Cs⁺ at 1.88 Å,²² resulting in *V*(Cs⁺) = 27.8 Å³. In agreement with the literature data, we have taken *V*(Cs⁺) = 19 Å³. Considering the large volumes of the relevant WCAs (≥566 Å³), some margin of error in assuming *r*_{ion}(Cs⁺) and *V*(Cs⁺) remains negligible

here as it affects the derived volume of the anion by only ~1% of the value. (b) The metallic radius of Cs is 2.65 Å, and the vdW radius of Cs has been suggested as an exceedingly large 3.43 Å.^{24b}

(24) (a) Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441. (b) Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

(25) (a) Nolte, M. J.; de Beer, H. J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 1208. (b) Steyn, M. M.; Heyns, A. M.; English, R. B. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1984**, *14*, 505.

(26) Benkic, P.; Jenkins, H. D. B.; Ponikvar, M.; Mazej, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1084.

(27) Cameron, T. S.; Krossing, I.; Passmore, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4488.

(28) (a) Krossing, I. *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502. (b) Krossing, I.; Brands, H.; Feuerhake, R.; Koenig, S. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90.

(29) For examples of Cs(η -Cl₂CH₂) coordination in the solid state, see: (a) Bryan, J. C.; Kavallieratos, K.; Sachleben, R. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1568. (b) Bröring, M.; Köhler, S.; Link, S.; Burghaus, O.; Pietzonka, C.; Kelm, H.; Krüger, H.-J. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 4006–4016.

(30) Ostrowicki, A.; Koepp, E.; Vögtle, F. *Top. Curr. Chem.* **1992**, *161*, 38.

(31) (a) Thomson, J. J. *Philos. Mag.* **1904**, *7*, 237–265. (b) LaFave, T., Jr. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *71*, 1029–1035.

(32) (a) Lerner, H.-W.; Margraf, G.; Bats, J. W.; Wagner, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4545–4547. (b) Yang, L.; Wang, Z.; Powell, D. R.; Houser, R. P. *Dalton Trans.* **2009**, 4439–4441.

(33) Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.

(34) For a suspension of Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (**1**) in deionized water, stirred for several hours, no change in electric conductivity as compared to that in pure water ($\sigma = 2 \cdot 10^{-3}$ S/m at 23.6 °C) is found. The unchanged **1** is virtually quantitatively recovered (e.g., 10 mg of **1** from 100 mL of water), excluding dissolution of **1** as an ion-pair. Thus, solubility of isolated **1** in water can be assessed at <1 ppm.

(35) (a) Todd, T. A.; Batcheller, T. A.; Law, J. D.; Herbst, R. S. *Cesium and Strontium Separation Technologies Literature Review*; Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (INEEL), 2004. (b) Rahman, R. O. A.; Ibrahim, H. A.; Hung, Y.-T. *Water* **2011**, *3*, 551–565. (c) Aguila, B.; Banerjee, D.; Nie, Z.; Shin, Y.; Ma, S.; Thallapally, P. K. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5940–5942.

(36) (a) Faustino, P. J.; Yang, Y.; Progar, J. J.; Brownell, C. R.; Sadrieh, N.; May, J. C.; Leutzinger, E.; Place, D. A.; Duffy, E. P.; Houn, F.; Loewke, S. A.; Mecozzi, V. J.; Ellison, C. D.; Khan, M. A.; Hussain, A. S.; Lyon, R. C. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2008**, *47*, 114–125. (b) Mohammad, A.; Yang, Y.; Khan, M.; Faustino, P. J. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2015**, *103*, 85–90.

(37) The molecular volume of CH₂Cl₂, $V_m(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 82 \text{ \AA}^3$, has been determined from the structure of [Ag(CH₂Cl₂)₃][(μ -F)Al₂{OC(CF₃)₃}]₆ with $V_m = 1364 \text{ \AA}^3$, $V(\text{anion}) = 1113 \text{ \AA}^3$, and $V(\text{Ag}^+) = 6 \text{ \AA}^3$. Bihlmeier, A.; Gonsior, M.; Raabe, I.; Trapp, N.; Krossing, I. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 5041.

(38) (a) Bihlmeier, A.; Gonsior, M.; Raabe, I.; Trapp, N.; Krossing, I. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 5041. (b) Raabe, I.; Himmel, D.; Müller, S.; Trapp, N.; Kaupp, M.; Krossing, I. *Dalton Trans.* **2008**, 946. (c) Raabe, I. Dissertation, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007. (d) Reisinger, A.; Trapp, N.; Knapp, C.; Himmel, D.; Breher, F.; Ruediger, H.; Krossing, I. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9505.

(39) Hofmann, D. W. M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *57*, 489.

(40) Loss, S.; Röhr, C. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 75.

(41) Bernhardt, E.; Henkel, G.; Willner, H.; Pawelke, G.; Bürger, H. *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.

(42) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1726.

Supplementary Materials for

Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆], Featuring an Unequivocal 16-Coordinate Cation

David Pollak, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke

This PDF file includes:	Page
Isolation of Cs[H ₂ NB ₂ (C ₆ F ₅) ₆] (1) from water	S2
IR spectrum of Cs[H ₂ NB ₂ (C ₆ F ₅) ₆] (1)	S3
IR spectrum of Rb[H ₂ NB ₂ (C ₆ F ₅) ₆]·CH ₂ Cl ₂ (2)	S4
Lattice potential energy U_{POT} of 1 and Tl[B(C ₆ F ₅) ₄]	S5
Figure S1. Geometrical features of the 24-hedron in 1	S6
Figure S2. Coordination sphere of Rb1 in the structure of 2	S7
Figure S3. Coordination sphere of Rb2 in the structure of 2	S7
Table S1. Prominent polyhedra having 16 vertices	S8

Isolation of Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (**1**) from water

(a) Neat water

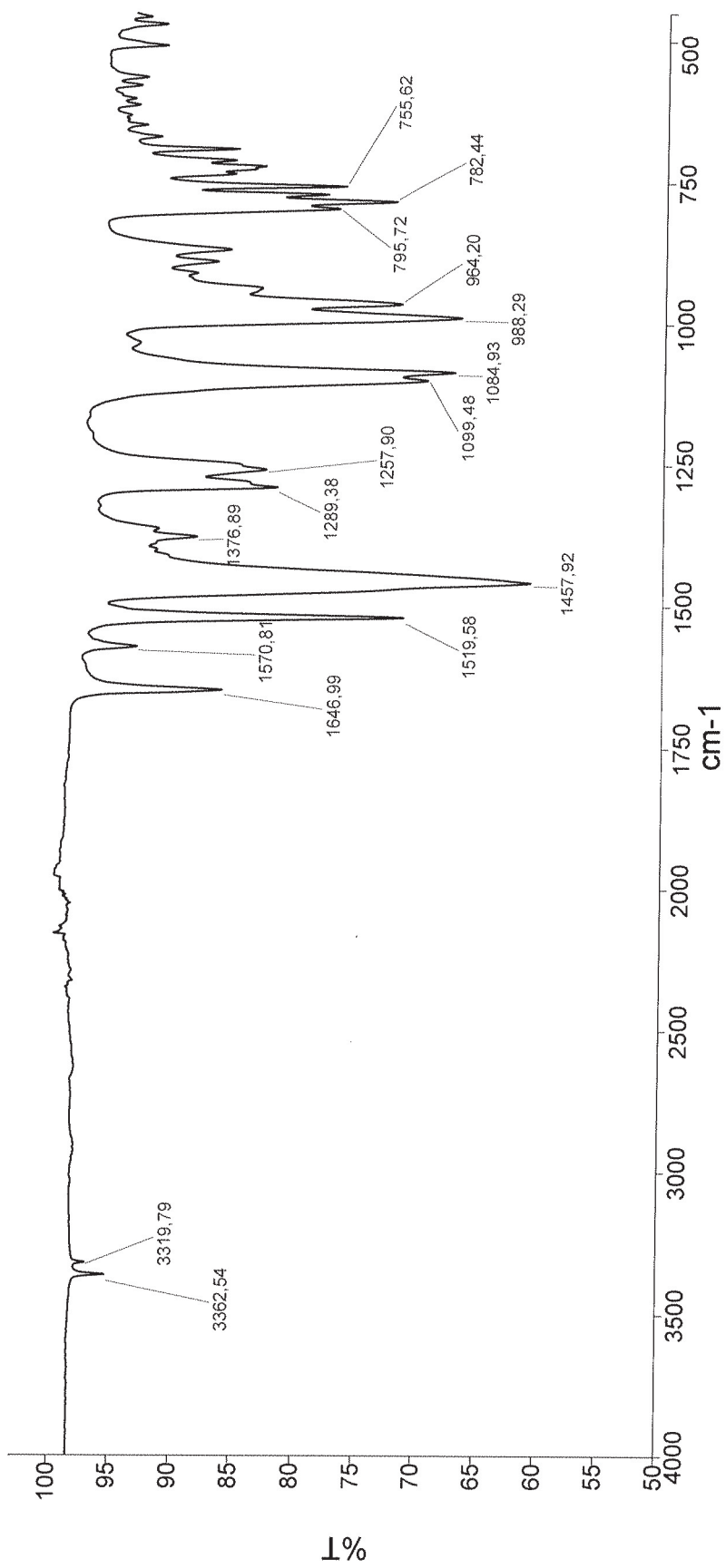
[Na(OEt)₂]₃[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (69.6 mg, 0.0541 mmol; *FW* = 1285.4; *c* ≈ 0.9 · 10⁻⁴ M) was dissolved in 570 mL of water. CsCl (9.5 mg, 0.0564 mmol; *FW* = 168.4) was added and after brief mixing the clear solution was left unstirred. Soon colorless crystals began to separate. The mixture was left overnight and the precipitate was isolated by filtration; yield of **1** 42.1 mg (0.0359 mmol, 66%; *FW* = 1172.9). The aqueous mother liquor was extracted once with 20 mL of CH₂Cl₂. Evaporation of the solvent gave an additional crop of 20 mg (0.0170 mmol, 32%). Total isolated yield was 62.1 mg (0.053 mmol; 98%). The IR spectra of the isolated solids were identical with that of pure Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (**1**).

(b) Water, containing other metal salts

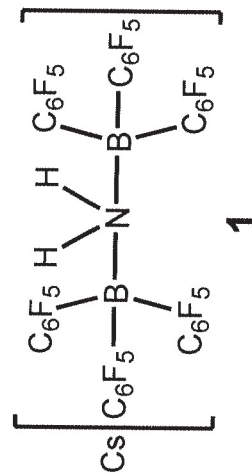
To a water solution (450 mL), containing the inorganic salts listed below, was added [Na(OEt)₂]₃[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (27.5 mg, 0.0214 mmol; *FW* = 1285.4; *c* ≈ 4.75 · 10⁻⁵ M) and the suspension was stirred overnight. A brown precipitate resulted (color presumably arising from Fe(OH)₃) which was filtered off and was washed with dichloromethane to extract **1**. The solvent of the extract was evaporated to dryness to leave a colorless residue: yield 19.2 mg of **1** (0.0163 mmol, 76%; *FW* = 1172.9), identified by comparison of the IR spectrum with that of pure **1**. The experiment showed that **1** can be isolated selectively and in relatively high yield from a dilute aqueous solution containing a variety of other cations.

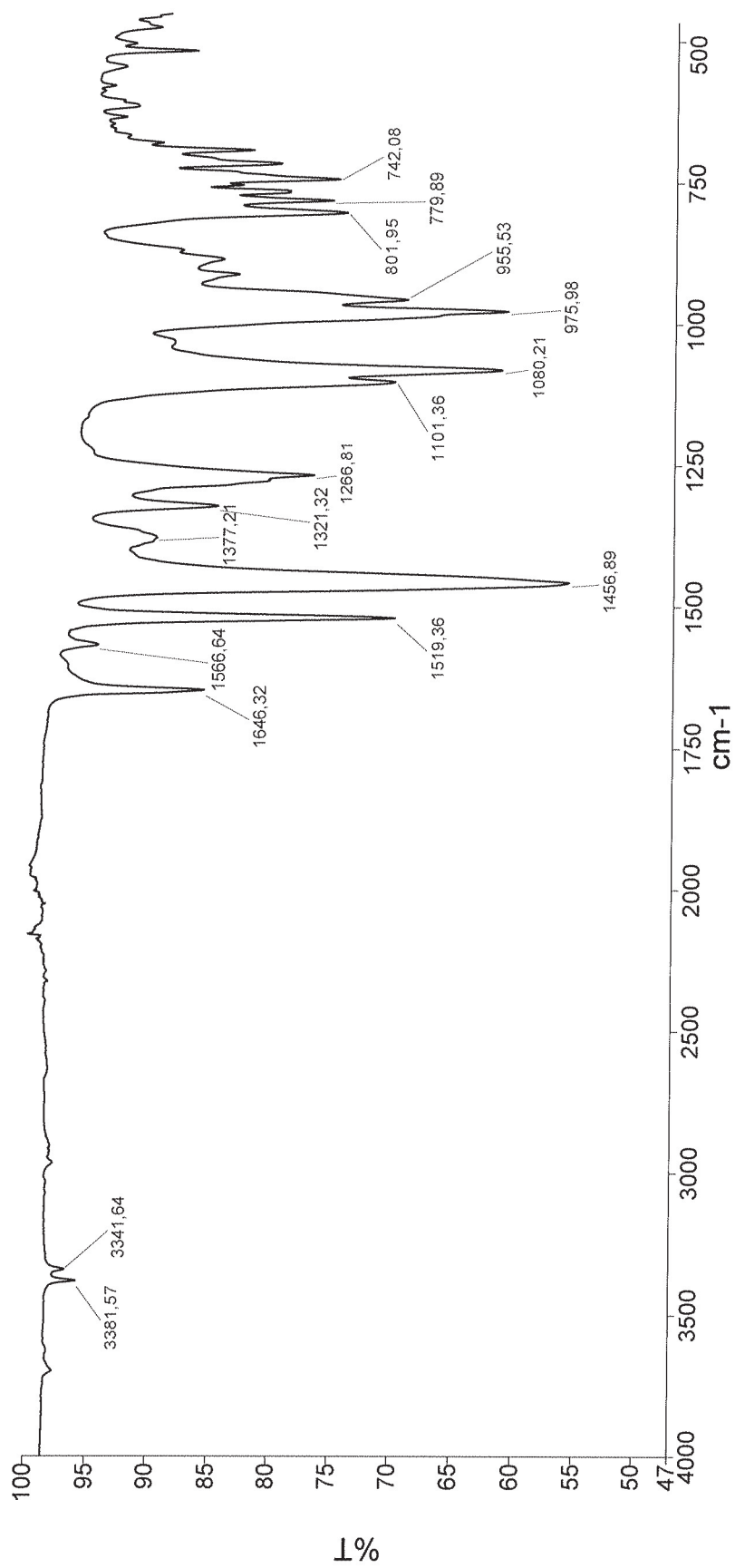
List of added inorganic salts

Salt	FW	mass [mg]	mass [mmol]	concentration [mol/L]
CsCl	168.4	3.8	0.0226	5 · 10 ⁻⁵
KCl	74.6	138.1	1.85	4.1 · 10 ⁻³
PbCl ₂	278.1	121.3	0.436	1.0 · 10 ⁻³
CrCl ₃ · 6H ₂ O	266.4	66.3	0.249	0.55 · 10 ⁻³
CaCl ₂	111	92.4	0.832	1.85 · 10 ⁻³
FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.3	109.0	0.403	0.9 · 10 ⁻³

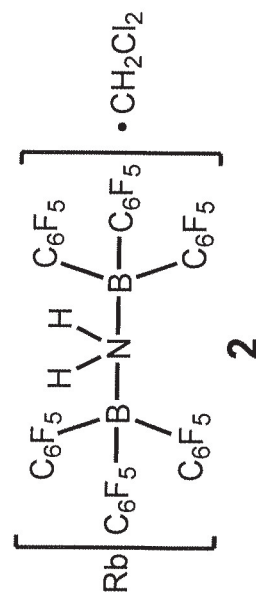


BMW-BC-211-01





POA-PA-129-01_



Lattice potential energy U_{POT}

U_{POT} was calculated by the Jenkins-Passmore equation, given in Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.; Passmore, J.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609 (eq 3).

Cs[H₂NB₂(C₆F₅)₆] (1)

$$U_{\text{POT}} = |z_+| |z_-| v \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right)$$

$$|z_+| = 1 \quad (\text{charge of cation})$$

$$|z_-| = 1 \quad (\text{charge of anion})$$

$$v = 2 \quad (\text{number of ions})$$

$$\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm} \quad (\text{empirical constant})$$

$$\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{empirical constant})$$

$$V_m \quad \text{molecular volume of } \mathbf{1}, \text{ obtained from the structure data}$$

$$V_m = V/Z = 0.8879 \text{ nm}^3 \quad ; \quad \sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{0.8879} \text{ nm} = 0.961 \text{ nm}$$

$$U_{\text{POT}} = 2 \left(\frac{117.3}{0.961} + 51.9 \right) \text{ kJ mol}^{-1} = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tl[B(C₆F₅)₄]

$$U_{\text{POT}} = |z_+| |z_-| v \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right)$$

$$V_m = V/Z = 0.5802 \text{ nm}^3 \quad ; \quad \sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{0.5802} \text{ nm} = 0.834051 \text{ nm} \approx 0.834 \text{ nm}$$

$$U_{\text{POT}} = 2 \left(\frac{117.3}{0.834} + 51.9 \right) \text{ kJ mol}^{-1} = 385 \text{ kJ mol}^{-1}$$

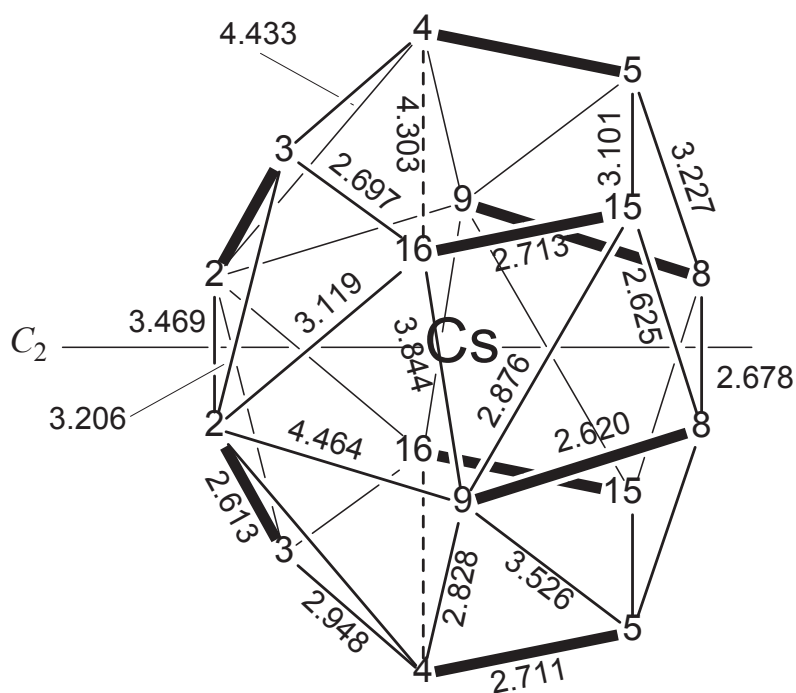


Figure S1. Summary of geometrical features of the 24-hedron in **1**. Length of edges in Å.

Bond distances (Å)		Bite angles of chelate	
Cs–F2	3.569(2)	F2–Cs–F3	45.5(1)°
Cs–F3	3.099(3)		
Cs–F4	3.799(1)	F4–Cs–F5	42.9(1)°
Cs–F5	3.591(3)		
Cs–F8	3.200(2)	F8–Cs–F9	47.5(1)°
Cs–F9	3.303(3)		
Cs–F15	3.629(5)	F15–Cs–F16	46.3(1)°
Cs–F16	3.196(5)		

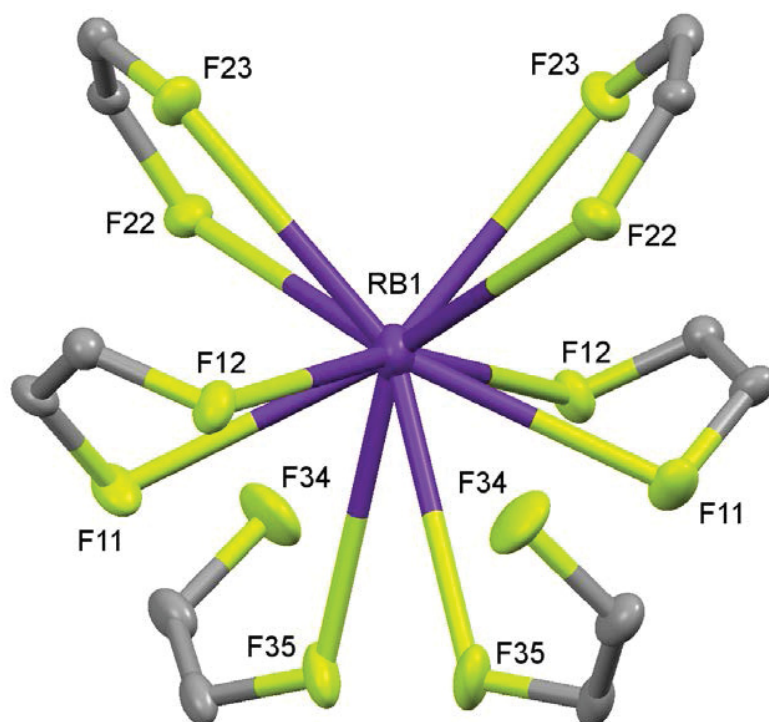


Figure S2. Coordination sphere of Rb1 in the structure of $\text{Rb}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**).

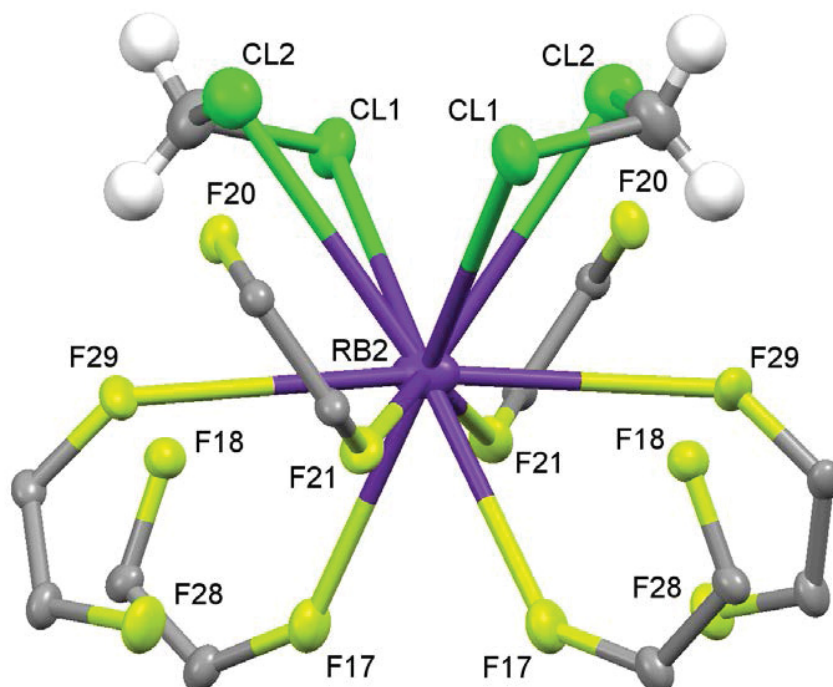


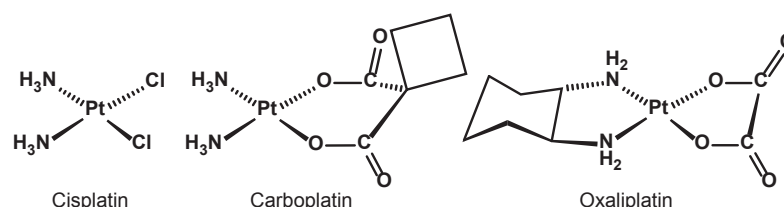
Figure S3. Coordination sphere of Rb2 in the structure of $\text{Rb}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**).

Table S1. Prominent Polyhedra having 16 Vertices

Name	Description	Point group	References
Octagonal prism	vertices 16 edges 24 faces 10 8 squares 2 octagons	D_{8h}	http://polyhedra.org
Triakis truncated tetrahedron	vertices 16 edges 30 faces 16 12 triangles 4 hexagons	T_d	Conway, J. H.; Burgiel, H.; Goodman-Strauss, C. <i>The Symmetries of Things</i> , Taylor & Francis, 2008 (ISBN 1-5688-1220-5).
Octagonal antiprism	vertices 16 edges 32 faces 18 16 triangles 2 octagons	D_{8d}	http://polyhedra.org
Square orthobicupola	vertices 16 edges 32 faces 18 8 triangles 8+2 squares	D_{4h}	http://polyhedra.org Johnson Solid J28 Sironi, D'Alfonso, et al. <i>JACS</i> 1990, <i>112</i> , 9395.
Square gyrobicupola	vertices 16 edges 32 faces 18 8 triangles 8+2 squares	D_{4d}	http://polyhedra.org Johnson Solid J29 Lerner et al. <i>Chem. Commun.</i> 2005, 4545. Houser et al. <i>Dalton Trans.</i> 2009, 4439.
Disphenocingulum	vertices 16 edges 38 faces 24 20 triangles 4 squares	D_{2d}	http://polyhedra.org Johnson Solid J90
Snub square antiprism	vertices 16 edges 40 faces 26 8+16 triangles 2 squares	D_{4d}	http://polyhedra.org Johnson Solid J85 Longoni, Manassero, et al. <i>Inorg. Chem.</i> 1985, <i>24</i> , 117.
Capped truncated tetrahedron Friauf polyhedron Franck-Kasper polyhedron	vertices 16 edges 42 faces 28 all triangles	T_d	Nesper, R. <i>ACIE</i> 1991, <i>30</i> , 789. Bobev, S.; Sevov, S. C. <i>JACS</i> 2002, <i>124</i> , 3359.
Thomson tetrahedron	vertices 16 edges 42 faces 28 all triangles	T	Thomson, J. J. <i>Philos. Mag.</i> 1904, <i>7</i> , 237. LaFave Jr., T. J. <i>Electrostatics</i> 2013, <i>71</i> , 1029.

VII. (9-Oxabispidin)platin(II)-Komplexe als Analoga zu Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin

Die Arbeitsgruppe von Pörschke beschäftigt sich seit langer Zeit mit der Synthese und Charakterisierung von Platin(II)-Bispidin-Komplexen als Analoga zu Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin (Bispidin = 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan).^{103,104} Letztere



stellen klinisch eingesetzte Cytostatika vor allem gegen Krebs-Erkrankungen des Unterleibs dar. Etwa jeder zweite Krebs-Patient wird mit einem dieser Medikamente behandelt. Aufgrund der erheblichen Nebenwirkungen, Beschränkungen des Behandlungsspektrums sowie einer bereits vorhandenen oder aufkommenden Platin-Resistenz wird nach wie vor intensiv nach Derivatisierungen der Medikamente gesucht. Charakteristika, die cytostatisch wirksame Platin-Verbindungen erfahrungsgemäß aufweisen sollten, sind in „Struktur-Aktivitäts-Regeln“ (SAR) zusammengefasst worden.¹⁰⁵ Dem Amin-Liganden, der während der Wirkungsdauer des Medikaments nicht abgespalten wird, kommt bezüglich der Wirkungsweise wie Auffinden der Krebszellen, Wanderung durch die Zellmembran, Auffinden der DNA und Einnistung mit Störung der DNA-Struktur wesentliche Bedeutung zu, so dass er oft als Transport-Ligand („carrier ligand“) für das Platin(II)-Ion bezeichnet wird.

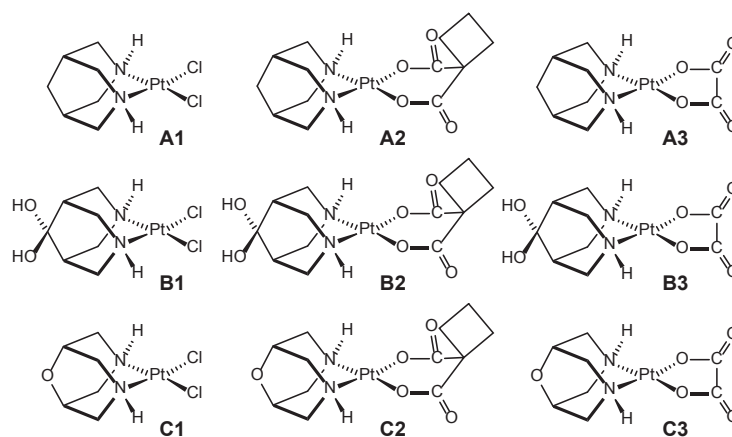
Ausgehend von Erfahrungen der Arbeitsgruppe mit *N,N*-Dimethylbispidin als Ligand von Nickel(0)¹⁰⁶ stellte sich die Frage, ob Bispidin-artige Liganden mit beiderseitigen NH-Gruppen (erforderlich laut SAR) als „carrier ligand“ geeignet sein könnten. In zwei Versuchsreihen wurden von Pörschke und Mitarbeitern sowohl für den Grundkörper Bispidin ($C_7H_{12}(NH)_2$, **A**)¹⁰⁷ als auch für 9,9-Dihydroxybispidin ($(HO)_2C_7H_{10}(NH)_2$, **B**)¹⁰⁴ die entsprechenden Derivate **A1–A3** und **B1–B3** von Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin hergestellt, strukturell charakterisiert und in Kooperation mit dem Institut für Pharmazie und Medizinische Chemie der Universität Düsseldorf in ihrer cytotoxischen Aktivität untersucht. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, welche Eigenschaften 9-Oxabispidin ($C_6H_{10}O(NH)_2$, **C**) als „carrier ligand“ zeigen würde. Die

Synthese von 9-Oxabispidin war von Stetter und Meissner zwar bereits beschrieben worden,¹⁰⁸ aber erste Versuche, diese zu reproduzieren, scheiterten in unserer Arbeitsgruppe. Dies weckte mein Interesse, mich dieser Problematik zu widmen.

In den von mir durchgeführten Untersuchungen gelang es mir,

- die Synthese des 9-Oxabispidins nach Stetter zu reproduzieren und wesentlich zu verbessern,
- Intermediate der Synthese zu isolieren und zu charakterisieren (NMR, Strukturanalyse),
- Einkristalle des 9-Oxabispidins für eine Kristall-Strukturanalyse zu gewinnen,
- die neuen Platin(II)-Komplexe $\{C_6H_{10}O(NH)_2\}PtCl_2$ (**C1**), $\{C_6H_{10}O(NH)_2\}-Pt\{(O_2C)_2C_4H_6\}\cdot 5H_2O$ (**C2**) und $\{C_6H_{10}O(NH)_2\}Pt(C_2O_4)$ (**C3**) als weitere Derivate von Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin herzustellen und u.a. durch Kristall-Strukturanalysen (**C1** und **C2**) zu charakterisieren.

Diese Ergebnisse sind vollständig in einer Zuschrift an die Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry* zusammengefasst, so dass diese Zuschrift (in englischer Sprache) hier als eigenständiges Kapitel wiedergegeben ist. Mein Anteil an den Untersuchungen, die zusammen mit K.-R. Pörschke und R. Goddard (ferner M. Kassack und A. Hamacher, siehe Danksagung) durchgeführt wurden, umfasst die Synthese und spektroskopische Analytik des 9-Oxabispidins sowie Aufklärung der Intermediate wie auch die Synthese und Analytik der Platin-Komplexe **C1–C3**. Die Röntgen-Strukturanalysen wurden von R. Goddard und Mitarbeitern durchgeführt. K.-R. Pörschke oblag die Gesamt-Koordination des Projekts; die Abfassung des Texts erfolgte gemeinsam von allen Autoren.



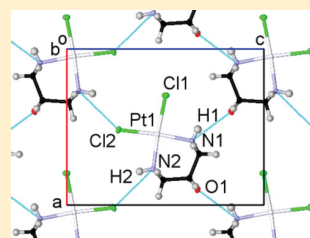
Synthesis and Structures of 9-Oxabispidine Analogues of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin

David Pollak, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Supporting Information

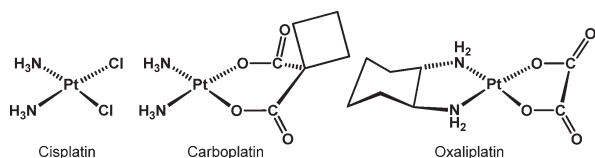
ABSTRACT: The literature synthesis of 9-oxabispidine [$\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2$, **C**] has been revisited and optimized, which includes determination of the crystal structures of **C**, the secondary component *trans*-(PhSO_2) $\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (**trans-III**), and the unexpected solute intermediate $\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NSO}_2\text{Ph})_2 \cdot 1/2\text{py}$ (**V¹/2py**). The reaction of (1,5-hexadiene)platinum dichloride with **C** yields $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ (**C1**), which is converted to $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{Pt}(\text{cbdca}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**C2**) and $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (**C3**). In the crystal, **C1** forms a planar 2D network by N–H···Cl and N–H···O hydrogen bonding. In the crystal structure of **C2**, which is isomorphous to the parent bispidine compound (**A2**), all complex molecules are encapsulated by a water shell. While complexes **C1** and **C3** are virtually insoluble in water, **C2** dissolves quite well. The low cytotoxicity of compounds **C1**–**C3** is explained by an increased polarity of the bonds in the **C** skeleton as a consequence of the electronegative O atom.



1. INTRODUCTION

The serendipitous discovery of the cytostatic properties of cisplatin, *cis*-(NH_3) $_2\text{PtCl}_2$, by Rosenberg and co-workers¹ in the mid-1960s has unleashed an enduring interest in the advancement of Pt-based anticancer drugs. The most notable developments were carboplatin, in which the labile chloride anions of cisplatin are replaced by 1,1-cyclobutanedicarboxylate (cbdca),² and oxaliplatin, *trans*-(*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane-platinum(II) oxalate.³ Until today, these three compounds represent the only worldwide-approved platinum drugs for cancer therapy (Chart 1).

Chart 1. Worldwide-Approved Platinum Drugs for Cancer Therapy



There are numerous serious side effects associated with cisplatin and its congeners. Further pressing problems are inherent or acquired platinum resistance and narrow limitations in the profile of responding cancers. For example, the prototypical cisplatin is particularly curative in the case of testicular cancer with a cure rate of up to 95%. However, for about 5% of the patients, the cancer shows no response to the treatment, attributed to an inherent and not yet fully understood platinum resistance. Even for those patients who respond to the initial treatment, a recurring cancer may not react to subsequent treatment due to acquired platinum resistance. Unfortunately, for some major cancers such as lung, breast, and head cancers, therapy with the current

platinum drugs is not curative. Oxaliplatin appears to be particularly potent for colon cancer and is the treatment of choice for tumors that prove to be resistant to cisplatin or carboplatin by virtue of the different structural demand of the *trans*-(*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane ligand.

In the quest to overcome the problems associated with cisplatin-based therapy, countless platinum complexes have been tested for their cytostatic activity. On the basis of such empirical studies, structure–activity rules (SARs) have been established and were first formulated by Cleare and Hoeschele.⁴ According to SARs, activity is generally found for platinum(II) complexes that are neutral and planar and adhere to the general formula *cis*-Pt^{II}A₂X₂, in which A represents a neutral amine ligand bearing 1–3 protons. X or X₂ represents an anionic leaving group such as halide, oxalate, and malonate, which allows slow hydrolysis. Platinum compounds that conform to these rules are considered as “classical” or “traditional” platinum cytostatics.

A series of essential properties are accredited to the amine ligand, which is assumed to remain coordinated during the whole action time of the drug. First, the amine appears to function as a “carrier ligand” for transport of the drug from the bloodstream through the cell membrane of the cancer cells. The amine is thought to identify cancer cells by preferably penetrating the membranes of certain cancer cells and sparing the healthy tissue. This feature allows the drug to accumulate in the cancer cells, minimizing side effects. In order to optimally penetrate the lipophilic cell membrane, the drug molecule must be neutral and sufficiently lipophilic but not exceedingly bulky. In this way, the “carrier ligand” should provide a route to enlargement of the so-far-rather-limited scope of treatable

Received: July 14, 2016

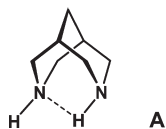
Published: September 7, 2016

cancers. Second, once inside the cancer cells, the drug molecule must be able to move through the cell fluid with its countless ingredients and find its way to bind selectively to DNA. Migration to and along DNA with selection of the DNA purine bases for coordination occurs by reversible hydrogen bonding of the N–H functions, which therefore appear indispensable. While the anionic ligands are cleaved off by hydrolysis, the remaining aminoplatinum(II) species latches onto the DNA and causes its denaturation.⁵ Third, coordination of the amine ligand to both platinum and the purine bases must be strong enough to hold platinum at its ultimate position, avoiding efflux from the cell by reverse migration. Finally, as DNA repair mechanisms responsible for “Pt resistance” come into action, these therapy-counteracting mechanisms cope most efficiently with the small $(\text{H}_3\text{N})_2\text{Pt}^{\text{II}}$ moiety of cisplatin and carboplatin, which therefore cannot prevent “Pt resistance”. Aminoplatinum(II) moieties of disk shape and larger bulk, as is the case for oxaliplatin, appear to withstand such mechanisms more effectively and therefore appear to thwart an upcoming “Pt resistance”.

According to the SARs, platinum complexes bearing secondary amines, which are usually sterically more demanding, are expected to be less potent than those with ammine or primary amines. However, because the traditional platinum cytostatics do not appear to provide a remedy for the adverse effects and limitations of the current platinum-based treatments, current research focus is set on “non-traditional” platinum drugs, molecules that are not necessarily consistent with SARs.⁶ So far, little attention has been given to the intermolecular hydrogen bonding extended by the carrier ligands by self-association of the complexes and to water.⁷

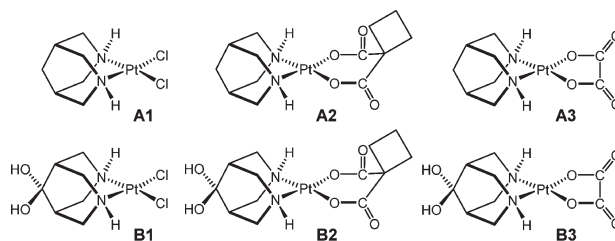
Some years ago, we studied complexes of nickel(0) with 3,7-dimethylbispidine (bispidine = 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane).⁸ The unexpected stability of these complexes, which runs contrary to the hard and soft acids and bases concept, can be explained by the principles of preorganization (ligand) and prepositioning (ligand atoms) as the essential features of the macrocyclic effect.⁹ The bispidine–metal entity comprises an adamantane-type structural unit, featuring four six-membered rings. We note that many herbal alkaloids [(–)-sparteine, (+)-lupanine, (–)-cytisine, etc.] contain such a bispidine core. The relevance of the bispidine scaffold in biologically active systems is well documented.¹⁰ Such considerations raised the question of whether simple bispidines, unsubstituted at both N atoms, could provide useful “carrier ligands” for platinum cytostatics.

On the basis of an improved synthesis of the parent bispidine ($\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{NH})_2$, **A**)^{11,12} and knowledge of its properties so gained,¹³ we recently synthesized the series of cisplatin, carboplatin, and oxaliplatin analogues **A1–A3** (Chart 2).¹⁴ Similarly, in a subsequent series, the 9,9-dihydroxy-substituted derivatives **B1–B3** were prepared.¹⁵



The cytotoxic potency of these compounds has been tested against the ovarian cancer line A2780, the cisplatin-resistant subline A2780 CisR, and the leukemia cell line K562. While a general decrease of the cytotoxic potency was noted compared to that of the reference compounds, the complexes still retained

Chart 2. Bispidine-Type Modified Analogues of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin

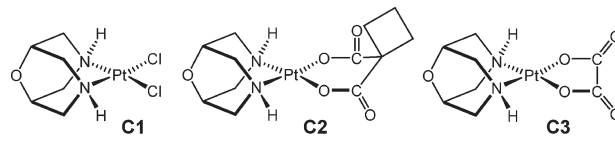


potency on the micromolar concentration level. Particular potency was found with respect to A2780 CisR, suggesting that overcoming “Pt resistance” might be a possible feature.

In a continuation of these studies, we became interested in what effect might follow from the incorporation of oxygen in the bispidine skeleton, as is the case for 9-oxabispidine (**C**). The bridging O atom was expected to result in a balancing of the hydrophilicity and lipophilicity and, at the same time, to reduce the size of the bispidine ligand by virtue of the short C–O bonds. It was considered an open question as to how the additional basic sites of the O atom would alter the properties of (bispidine)platinum(II)-type complexes.

We therefore revisited the previous synthesis of **C** by Stetter and Meissner, prepared and characterized complexes **C1–C3** as the **C** derivatives of cisplatin, carboplatin, and oxaliplatin, and probed their cytotoxic potency (Chart 3). A subsequent paper will deal with related complexes of 9,9-difluorobispidine (complexes **D1–D3**).¹⁶

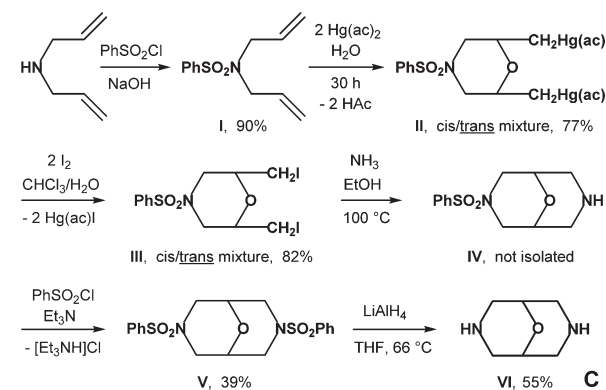
Chart 3. New (9-Oxabispidine)platinum(II) Complexes



2. RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Properties of 9-Oxabispidine (C). The synthesis of **C** was performed by modification of the route outlined by Stetter and Meissner (Scheme 1; retained notation).¹⁷ After protection of the N atom in diallylamine by phenylsulfonate to obtain **I**, the C=C bonds were

Scheme 1. Synthesis of **C** (after Stetter and Meissner)



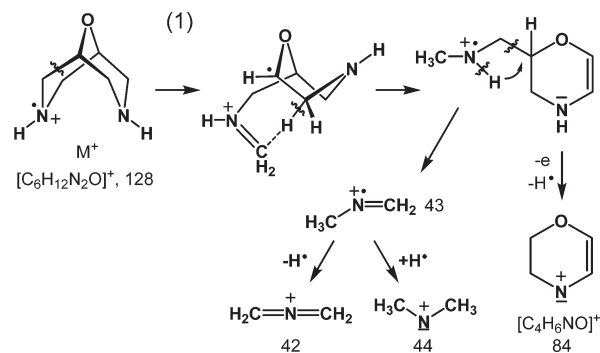
oxygenated with mercury diacetate/water to give a *cis/trans* mixture of mercuric morpholine (II), which was converted to the iodide III. Ring closure with ammonia afforded (non-isolated) 3-(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine (IV), which in a pyridine solution was converted to crystalline 3,7-bis-(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine (V). Final cleavage of the protection groups with LiAlH₄ afforded 9-oxabispidine (VI, denoted as C in this paper).

We encountered several pitfalls during the synthesis of C, which call for special attention. (i) Stetter and Meissner anticipated that during the formation of the morpholine intermediates II and III the *cis* isomers would prevail. We found, however, while investigating the iodide III by NMR, that *cis*-III is actually the minor isomer in the reaction mixture, with the *cis/trans* ratio being as low as 1:2. From the oily raw product, large chunks of *cis/trans*-III can be crystallized. Repeated recrystallization from ethanol leads to extraction of pure *trans*-III and enrichment of *cis*-III in the mother liquor. Both isomers have been characterized by their NMR spectra, and the structure of *trans*-III has been established by single-crystal X-ray structure analysis (Table S1 and Figure S1 in the Supporting Information, SI). The crude *cis/trans*-III can be used for further reactions. (ii) Carrying out step IV → V in pyridine did not produce pure V but the pyridine solute V·1/2py as a crystalline product. We have verified the identity of V·1/2py by X-ray structure analysis (see below). The thermal effect reported to occur at 150 °C appears to be caused by the elimination of solute pyridine rather than devitrification (“Kristallumwandlung”),¹⁷ which we were able to rule out for pyridine-free V. The presence of pyridine complicated the next reaction step because it results in [C₃H₅NH]Cl as a byproduct, which is tedious to remove. We were able to avoid this problem by carrying out step IV → V in a tetrahydrofuran (THF) solution. Nevertheless, NEt₃ was necessary as a base, which afforded [Et₃NH]Cl. The latter was effectively removed by aqueous KOH to yield pure V. (iii) We recommend that the reduction V → VI be carried out with freshly recrystallized (colorless) LiAlH₄, which markedly increases the yield. (iv) Quenching the reaction mixture with methanol (MeOH) instead of water allowed direct sublimation of the strongly hygroscopic VI (OC₆H₁₀(NH)₂, C) from the reaction mixture, thus avoiding tedious workup. The full protocol of the modified synthesis, including the NMR characterization of intermediate *cis/trans*-III, is described in the SI (Figures S2–S5).

The melting point of C is 76 °C and thus much lower than that of parent A (198 °C).¹³ A differential scanning calorimetry (DSC) investigation rules out any phase transition prior to melting for the ordered-crystalline C, whereas the parent A seems to transform into a dynamically disordered phase. Similar to A, solid C sublimates under vacuum before melting. It dissolves well in pentane at ambient temperature, from which it can be recrystallized at 0 °C. The compound has a particularly unpleasant and characteristic odor when finely divided. The odor is also noticeable for its solutions in THF, acetone, and water but is substantially reduced in solutions of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) (hardly noticeable). This fact may be explained by the effective hydrogen bonding of the NH protons to the increasingly basic O of the latter solvents. Solid C is strongly hygroscopic and liquefies within minutes when exposed to air.

The electron impact mass spectrometry spectrum (25 °C) of C was recorded by means of gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) coupling because of the high vapor

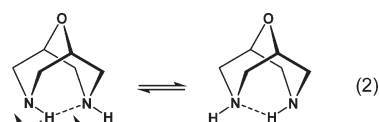
pressure of the compound. Fragmentation of the molecular ion [M]⁺ (*m/e* 128, 48%) occurs in a fashion similar to that of parent A,¹² in that the initial ionization at N is followed by 2-fold α-C–C bond cleavage¹⁸ and two proton-transfer steps to afford, inter alia, the 2,3-dehydromorpholinium cation [C₄H₆NO]⁺ (*m/e* 84) as a prominent ion (eq 1). Moreover,



electrospray ionization mass spectrometry in positive operation mode (ESI⁺ MS) of a solution of C in MeOH shows [M + H]⁺ as the sole cation. Keeping a solution of C in CH₃OD for 2 days resulted in H/D exchange at NH with the formation of OC₆H₁₀(ND)₂ (C-d₂), which was isolated by vacuum evaporation of the solvent below 0 °C. The IR spectra of C and C-d₂ (see the SI) are described below, together with those of complexes C1–C3.

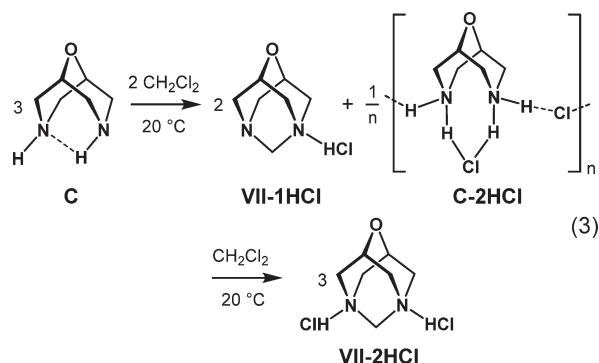
The ¹H NMR spectrum (THF-d₈) of C shows for the bridgehead OCH [δ(H) 3.23; ³J = 3.6 Hz] a triplet because of coupling to two NCH_{ax}. The OCH signal occurs expectedly at low field due to the neighboring O atom, in contrast to the situation observed for parent A [δ(H) 1.45].¹³ NCH_{eq}H_{ax} gives rise to AB-type signals with typical geminal coupling. The higher field doublet [δ(H) 2.84, ²J = 12 Hz] lacks further visible coupling and can be assigned to NCH_{eq}, while the lower field signal for NCH_{ax} is a doublet of doublets [δ(H) 3.13, ²J = 12 Hz, ³J = 3.6 Hz] due to coupling with the bridgehead OCH. Intriguingly, in C, the signal of NCH_{ax} is shifted downfield and that of NCH_{eq} upfield so that the order of the signals is reversed compared to that of A (it is again reversed for complexes C1 and C2; see below).¹⁹ The assignment of the NCH_{eq}H_{ax} signals of A and C ensues from correlation of the dihedral angles with H2/5 (see the molecular structures) and the coupling constants according to the Karplus equation. Because of flattening of the chair conformation of the six-membered rings at N, the dihedral angle between CH2/5 and NCH_{ax} (54°) is relatively small, and the corresponding ³J coupling is larger and hence resolved. This relationship is different for NCH_{eq} (64°, ³J ≤ 2 Hz).

The NH signal at δ(H) 2.34 (*w*_{1/2} = 1.7 Hz) occurs at lower field than that for A [δ(H) 2.10]. The NH signal is markedly broadened at –80 °C [δ(H) 2.61, *w*_{1/2} = 22 Hz], which is explained by the slow exchange of the bonding situations of the *endo*- and *exo*-NH protons according to eq 2.



¹³C NMR displays for C merely two sharp signals in the 1:2 intensity ratio [δ(C) 66.8 (OCH), 47.5 (NCH₂); δ(C) 28.9 (CH), 52.1 (NCH₂) for A].

When **C** is dissolved in CH_2Cl_2 , it slowly reacts with the solvent by nucleophilic displacement of Cl by N to eventually (after several days) give pure 1,3-diaza-6-oxadamantane dihydrochloride $[\text{OC}_7\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{HCl})_2]$, **VII-2HCl**; eq 3]. This



deceptively simple reaction proceeds in a multistage cascading fashion because of the action of alternating bases. The stepwise nature of the reaction is clearly apparent by the formation of colorless needles of 9-oxabispidine dihydrochloride $[\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2(\text{HCl})_2]$, **C-2HCl**], within 1 day, which redissolve to be replaced by the colorless precipitate of **VII-2HCl**. The reaction is analogous to that of **A** with CH_2Cl_2 , which comes to a halt at the stage of the insoluble bispidine dihydrochloride (**A-2HCl**).¹³ However, because the 9-oxabispidine analogue **C-2HCl** is moderately soluble in CH_2Cl_2 , this

intermediate reacts further with full conversion of the initial **C** into **VII-2HCl**.

When the reaction of eq 3 by ^1H NMR for a solution of **C** in CD_2Cl_2 is monitored, reaction steps a–d can be distinguished depending on the base in action (Scheme 2).¹³ In the first step (a), attack of **C** on CH_2Cl_2 (CD_2Cl_2) formally generates **VII-2HCl**, which in the presence of **C** immediately becomes fully deprotonated, forming 1,3-diaza-6-oxadamantane (**VII**) and soluble **C-1HCl**. This step takes about 12–24 h and is distinctly slower than the analogous reaction of **A** with CH_2Cl_2 ($\text{E} = \text{CH}_2$; 90 min). The lower reactivity of **C** compared to that of **A** is consistent with the electron-withdrawing effect of O, which reduces the nucleophilicity of the N atoms while increasing the acidity of the NH protons. In the course of step a, the NMR signals of **C/C-1HCl** (in rapid exchange) move to lower field due to an increasing amount of **C-1HCl**, and the new signals of **VII** arise at constant chemical shifts.

When all **C** is consumed (mostly in its function as a base), the generated **C-1HCl** undergoes a similar but still slower reaction (steps b and c). In step b, 0.5 equiv of **C-1HCl** reacts with 0.5 equiv of CH_2Cl_2 , and all of intermediate **VII** serves as a base to give **VII-1HCl**. During this step, the NMR signals of **VII/VII-1HCl** (in rapid exchange) shift to lower field, while the signals of **C-1HCl** retain their chemical shifts but decrease in intensity. In step c, when all of **VII** is consumed, a further 0.5 equiv of **C-1HCl** reacts with 0.5 equiv of CH_2Cl_2 , with **C-1HCl** acting as base to partially deprotonate intermediate **VII-2HCl**, producing a further 0.5 equiv of **VII-1HCl**. The concomitantly formed **C-2HCl** associates to give polymeric chains and so precipitates from the solution. In this step, the signals of **VII-**

Scheme 2. Generalized Stepwise Reaction of Bispidines with CH_2Cl_2 To Give 1,3-Adamantane Derivatives [for **C**, $\text{E} = \text{Oxygen}$]

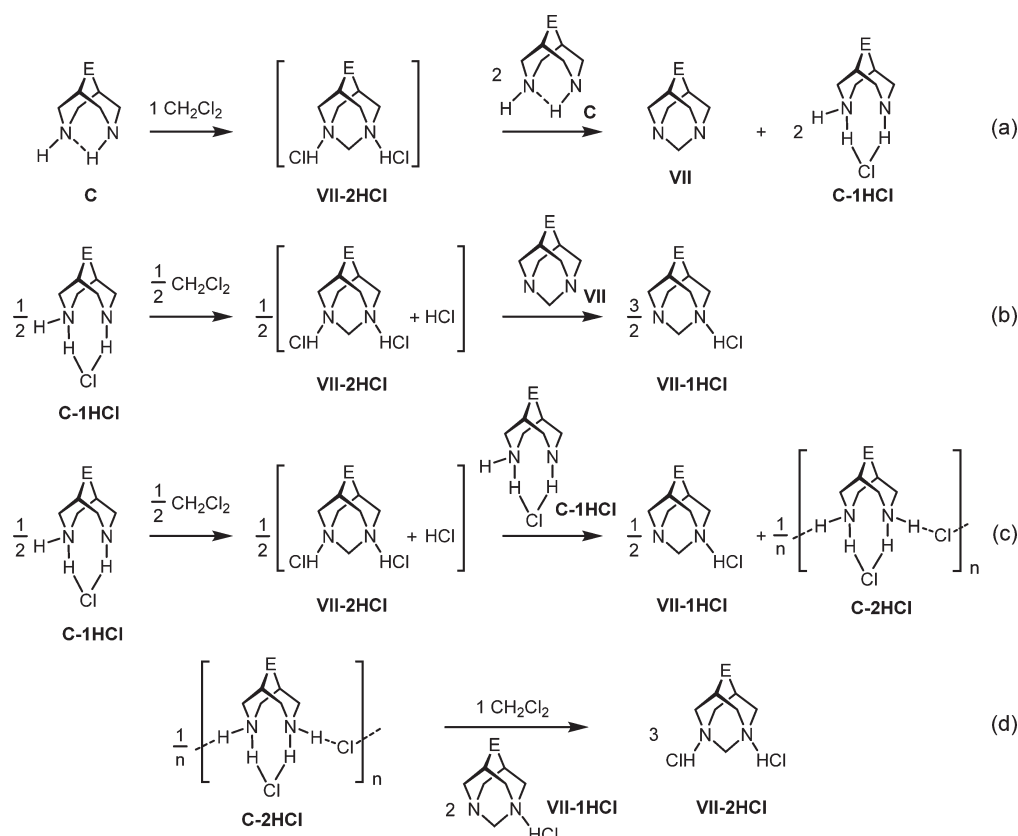


Table 1. Crystal Data for $V^{1/2}py$, C, C1, and C2

	$V^{1/2}py$	C	C1	C2
internal identification	8721	8789	9221	8865
CCDC no.	1491344	1491345	1491346	1491347
empirical formula	$C_{18}H_{20}N_2O_5S_2 \cdot 1/2 C_5H_5N$	$C_6H_{12}N_2O$	$C_6H_{12}Cl_2N_2OPt$	$C_{12}H_{28}N_2O_{10}Pt$
color	colorless	colorless	colorless	colorless
fw (g mol ⁻¹)	448.03	128.18	394.17	555.45
temp (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
wavelength (Å)	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073
cryst syst	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
space group	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/c$ (No. 14)	$Pnma$ (No. 62)	$P\bar{1}$ (No. 2)
unit cell dimens				
<i>a</i> (Å)	9.7890(6)	6.3990(17)	9.074(3)	9.2354(19)
<i>b</i> (Å)	16.0478(10)	9.167(2)	9.0848(9)	12.847(3)
<i>c</i> (Å)	12.7315(8)	11.334(3)	11.483(3)	17.067(4)
α (deg)	90.0	90.0	90.0	69.229(3)
β (deg)	96.1711(15)	95.314(5)	90.0	89.034(3)
γ (deg)	90.0	90.0	90.0	78.774(3)
<i>V</i> (Å ³)	1988.4(2)	662.0(3)	946.6(4)	1854.2(7)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V/Z</i> (Å ³)	497.1	165.5	236.7	463.6
calcd density (Mg m ⁻³)	1.497	1.286	2.766	1.990
abs coeff (mm ⁻¹)	2.766	0.090	15.341	7.619
<i>F</i> (000)	940	280	728	1088
cryst size (mm ³)	0.49 × 0.29 × 0.16	0.42 × 0.29 × 0.04	0.11 × 0.06 × 0.05	0.39 × 0.27 × 0.11
θ range for data collectn (deg)	4.449–67.640	2.863–33.727	2.859–35.984	2.522–28.280
index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -15 \leq l \leq 15$	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$	$-12 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$
no. of rflns collected	87888	21667	31678	44173
no. of indep rflns	3574 ($R_{int} = 0.0368$)	2645 ($R_{int} = 0.0907$)	2288 ($R_{int} = 0.0259$)	9197 ($R_{int} = 0.0492$)
no. of rflns with $I > 2\sigma(I)$	3561	1938	2275	8384
completeness (%)	99.3 ($\theta = 67.679^\circ$)	100.0 ($\theta = 25.242^\circ$)	93.9 ($\theta = 25.242^\circ$)	99.9 ($\theta = 25.242^\circ$)
abs corrn	Gaussian	Gaussian	Gaussian	Gaussian
max/min transmn	0.72113/0.35454	0.99599/0.96575	0.52144/0.22697	0.42254/0.13855
full-matrix least squares	F^2	F^2	F^2	F^2
no. of data/restraints/param	3574/0/271	2645/0/90	2288/0/70	9197/12/539
GOF on F^2	1.059	1.175	1.178	1.028
final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]				
<i>R</i> 1	0.0285	0.0780	0.0127	0.0227
<i>wR</i> 2	0.0744	0.2146	0.0309	0.0549
<i>R</i> indices (all data)				
<i>R</i> 1	0.0286	0.1098	0.0128	0.0261
<i>wR</i> 2	0.0745	0.2276	0.0309	0.0568
largest diff peak/hole (e Å ⁻³)	0.296/−0.455	0.621/−0.385	1.563/−1.231	1.696/−2.341

1HCl increase in their relative intensity with retained chemical shifts and the signals of **C-1HCl** largely disappear from the spectrum. In the last step (d), solid **C-2HCl** redissolves to similarly react with CH_2Cl_2 , and all of **VII-1HCl** acts as a base, affording the complete formation of **VII-2HCl**. During this step, the NMR signals of **VII-1HCl/VII-2HCl** shift further to lower field until the spectrum of **VII-2HCl** is reached. Thus, in steps a–c, **VII-2HCl** is a transient intermediate but eventually reappears as the product in step d. Four different bases come into action and are consumed in the various steps.

Crystal and Molecular Structure of $OC_6H_{10}(NSO_2Ph)_2 \cdot 1/2py$ ($V^{1/2}py$). The isolated crystalline

intermediate **V** persistently contained pyridine. In order to clarify the nature of the compound, we carried out an X-ray structure analysis. Details of the structure analysis are given in Table 1, and a drawing of the compound is shown in Figure 1.

3,7-Bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine crystallizes from pyridine in the monoclinic crystal system, space group $P2_1/n$ (No. 14), together with half a pyridine molecule, hence $V^{1/2}py$. There are four identical asymmetric 3,7-bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidines (**V**) and two pyridine molecules in the unit cell. The two pyridine molecules reside on inversion centers located at $b/2$ and the center of the ac plane. Owing to the positions of the solute pyridine molecules about inversion centers, the

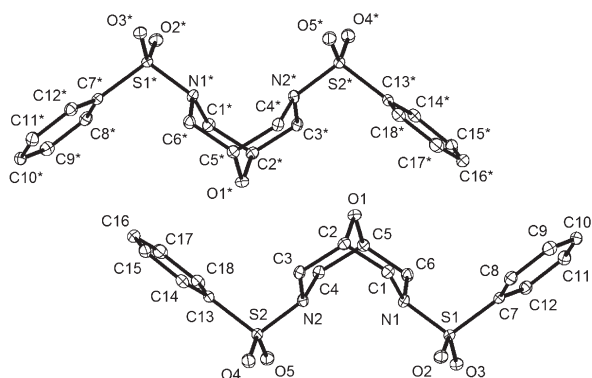


Figure 1. Molecular structure of $V^{1/2}py$ (pyridine molecules and H atoms are omitted). Shown are two identical molecules of **V**, related by an inversion center. Selected bond distances (Å), nonbonding distances (Å), and bond angle (deg): O1–C2 = 1.4319(2), O1–C5 = 1.4352(2), C2...C5 = 2.336(2), N1...N2 = 2.968(2), O1...O1* = 3.423(2); C2–O1–C5 = 109.1(1).

isoelectronic N3 and the C₂₀H₂₀ entities of the pyridine molecules are disordered in a 1:1 ratio.

Both morpholine rings of the **C** skeleton adopt a slightly flattened chair conformation, resulting in a relatively large intramolecular N1...N2 distance of 2.968(2) Å. The two PhSO₂ substituents at N1 and N2 formally occupy equatorial (exo) positions in the six-membered oxa rings, which leaves the electron pairs in axial (endo) positions, pointing toward one another. Because the orientation of the phenyl substituents is antiperiplanar to the N lone pairs, as is typical for this structural entity,²⁰ the molecules assume a W-shaped conformation of which the three top tips are given by the central O1 bridge and *p*-CH of the flanking phenyl rings, whereas the two bottom tips can be represented by S1O2O3 and S2O3O4.

Around the center and origin (*viz.* corners) of the unit cell, each two nonsymmetric molecules form an inversion-related racemic pair by mutual alignment of the W top tips [the intermolecular O1...O1* distance is 3.423(2) Å]. Such pairs are related to one another by the four 2-fold screw axes parallel to *b*; the same holds for the pyridine molecules at different positions. Because there is no π - π stacking in the structure, the pyridine molecules appear to fill the voids in the lattice of **V**.

Crystal and Molecular Structure of 9-Oxabispidine (C). Single crystals of **C** were obtained by sublimation. **C** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (No. 14), different from that of the parent bispidine **A** (Figure 2).^{13,21} We will show later that 9,9-difluorobispidine (**D**)¹⁶ crystallizes in the same space group as that for **C**. The unit cell of **C** contains four equivalent asymmetric molecules, which pairwise belong to two chains created by N–H...N hydrogen bonding. The NH H atoms were located on a difference Fourier synthesis and refined with the isotropic atomic displacement parameter; nevertheless, the relatively high *R* indices of the structure solution indicate that the positions of the H atoms should be treated with caution and are therefore not discussed in detail.

Similar to the situation in **A**, **C** exhibits a chair–chair conformation of the two morpholine rings, with the N1–H1 proton in an endo orientation and the N2–H2 proton in an exo orientation with respect to the core of the molecule. N1–H1 forms an intramolecular hydrogen bond, N1–H1...N2, with a (nonbonding) N1...N2 distance of 2.875(3) Å, which is slightly longer than those in **A** [2.849(2) Å] and **D** [2.830(2)

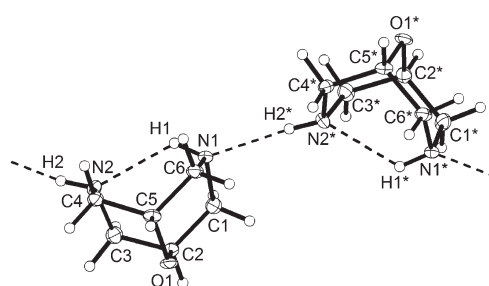


Figure 2. Molecular structure of **C** in the crystal, showing two consecutive molecules of opposite environmental chirality in a chain and the intramolecular and intermolecular hydrogen-bonding interactions. Selected distances (Å) and angles (deg): N1–H1 = 0.88(4), N2...H1 = 2.28(4), N2–H2 = 0.88(4), N1...H2* = 2.19(4), N1...N2 = 2.88(4), N1...N2* (intermolecular) = 3.055(3), C2...C5 = 2.344(3); C2–O1–C5 = 109.0(2), N1–H1...N2 = 125(2), N2–H2...N1* = 169(2).

Å]. Within the morpholine rings in **C**, the C–O bonds at 1.44 Å (mean) are much shorter than their geometric C–C bond equivalent (1.53 Å, mean) in **A** and are even shorter than N–C (1.47 Å, mean). As a consequence of the oxygen tie, the (nonbonding) C2...C5 distance reflecting the “thickness” of the molecule is reduced to 2.344(3) Å in **C** [from 2.462(2) Å in **A** and 2.435(3) Å in **D**] and is now distinctly shorter than the C1...C6 and C3...C4 distances at 2.41 Å (mean). This results in a “squeezed” and concave geometry of the **C** skeleton, together with a widened N1...N2 bite.

The C2–O1–C5 [109.0(2)°] and C–N–C [110.2(4)°, mean] angles in **C** are closer to the tetrahedral ideal than the corresponding angles in **A** (C2–C7–C5 107.4° and C–N–C 112.0°, mean). While the chair conformation of the morpholine ring involving N2 is close to what is expected (dihedral angles 55–63°), that of the ring involving N1 is flattened at N1 (dihedral angles 47–64°), which appears to result from the intramolecular N1–H1...N2 hydrogen bridge, similar to the situation in **A**.

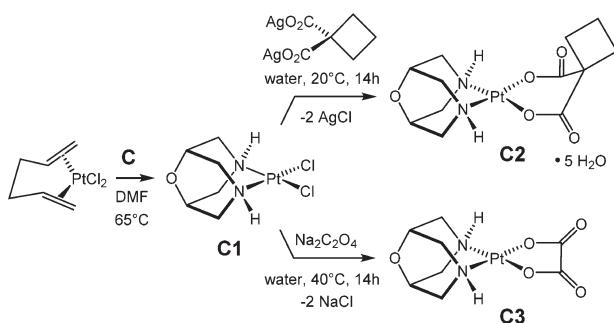
In the crystal, the asymmetric molecules are head–tail associated with alternating chirality, albeit weakly manifested, and arranged to both sides of a glide plane (parallel to *ac*), forming chains that extend along the *c* axis. Association is given by intermolecular N2–H2...N1* hydrogen bonds [H2...N1* 2.19(4) Å and N2–H2...N1* 169(2)°]. The short intermolecular N2...N1* distance at 3.055(3) Å [**A**, 3.114(2) Å; **D**, 3.192(2) Å] suggests relatively strong hydrogen bonding, indicating an increased acidity of the NH protons. Interestingly, the ethereal O1 is not involved in any N–H...O bonding, which appears to be in agreement with the concept of Etter²² that in complex systems the strongest hydrogen-bond donor (NH) will interact with the strongest base, *viz.*, the secondary amine.

Such chains are piled up along the *b* axis, forming pads extending parallel to the *bc* plane. Neighboring chains run in the opposite direction. Molecules that are “atop” one another are related by a 2-fold screw axis parallel to *b*, and these molecules interact by a hydrogen-bonding interaction, N2C4–H4B...O1* 2.61(4) Å [145(2)°], involving one NCH_{eq} proton (out of four) and the ethereal O atom of the adjacent chain. These C–H...O bonds appear slightly shorter than the sum of the Bondi van der Waals (vdW) radii of H (1.20 Å)^{23a} and O (1.52 Å).²³

There is a discernible decrease in the molecular volume upon going from parent bispidine **A** (180.2 \AA^3 at 200 K) to **C** (165.5 \AA^3 at 100 K; $\Delta V_m = -14.7 \text{ \AA}^3$), which exceeds that calculated ($\Delta V_{\text{calc}} = -12.64 \text{ \AA}^3$) for the replacement of CH_2 by O based on the Hofmann atom volume increments [$V(\text{C}) = 13.87 \text{ \AA}^3$, $V(\text{H}) = 5.08 \text{ \AA}^3$, and $V(\text{O}) = 11.39 \text{ \AA}^3$],²⁴ thus indicating an overall tighter packing of the molecules in **C**.

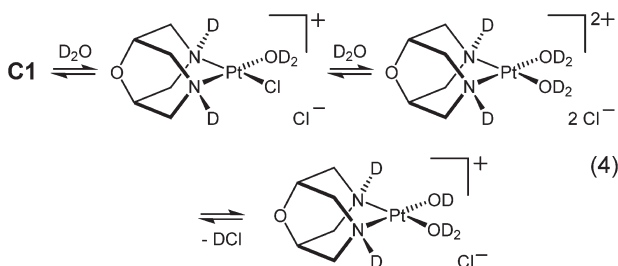
Synthesis of the (9-Oxabispidine)platinum Complexes C1–C3. The synthesis of the (9-oxabispidine)platinum complexes largely followed that of the parent bispidine complexes **A1–A3**.¹⁴ Thus, (1,5-hexadiene)platinum dichloride²⁵ was reacted with 1 equiv of **C** in DMF at 65°C to afford a yellow precipitate of $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ (**C1**; Scheme 3).

Scheme 3

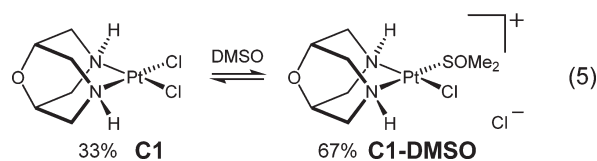


The isolated **C1** was then further reacted with $\text{Ag}_2(\text{cbdca})$ in water to obtain, after removal of AgCl , an aqueous solution of $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{Pt}\{(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_4\text{H}_6\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**C2**), which was isolated after concentration. Complex **C2** crystallizes from water as a pentahydrate but largely loses the water under vacuum. The reaction of **C1** with sodium oxalate in water afforded $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (**C3**) as an off-white precipitate.

The dichloride **C1** is practically insoluble in DMF (from which it is obtained during the synthesis) and dissolves only scarcely in water, even when heated. We will show below that the molecules of **C1** form a planar 2D network in the crystal by intermolecular $\text{N1-H1}\cdots\text{O1}$ and $\text{N2-H2}\cdots\text{Cl2}$ hydrogen bonding, and these bonds are apparently not readily cleaved by water. When forced to dissolve in hot water (D_2O), a series of species is formed according to NMR, which suggests partial or full hydrolysis, as depicted in eq 4.



Compound **C1** dissolves slowly in DMSO ($\text{DMSO-}d_6$) at ambient temperature, but dissolution may be spurred on by sonication. In the ^1H and ^{13}C NMR spectra (see below) of such a solution, in addition to the signals of the C_{2v} -symmetrical **C1** (33%), the signals of the ionic **C1-DMSO** (67%) of lower symmetry are observed, demonstrating displacement of one chloride by DMSO in an equilibrium reaction (eq 5).



Displacement reactions at platinum(II) by DMSO have been studied before.^{14,15,26,27} The mutual Cl^-/DMSO replacement reactions of eq 5 are slow, as evidenced by the sharp NMR signals for **C1** and **C1-DMSO**. In contrast, exchange of the DMSO ligand in **C1-DMSO** with the solvent appears to be fast because no separate ^1H and ^{13}C NMR signals were found for the coordinated DMSO. The presence of the cation $[\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}(\text{DMSO})]^+$ (m/e 436) was verified by ESI MS. No dication $[\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{Pt}(\text{DMSO})_2]^{2+}$ was detected by either NMR or ESI MS. DMSO solutions of **C1** can be diluted with water.

Unlike **C1**, the **cbdca** derivative **C2** is quite soluble in water, from which it forms the pentahydrate. After removal of water under vacuum, the complex still dissolves in DMSO and DMF but not in acetone or THF. The relatively high solubility of **C2** can be attributed to its “nutshell” structure, which appears to impede association with neighboring molecules by strong hydrogen bonds.

The clearly more planar oxalate **C3** is again virtually insoluble in all solvents including DMSO and DMF, also when heated. Thus far, we have been unable to obtain crystals suitable for X-ray structure analysis. Taking into account various forms of $\text{N-H}\cdots\text{O}$ bonding, we assume that **C3** adopts a polymeric planar chain structure like **A3**¹⁴ or a planar 2D network structure similar to that of **C1**. The addition of oxalic acid to a suspension of **C3** in water appears to increase its solubility.

All of the platinum complexes are odorless, despite the intense odor of the free **C**. The complexes (**C2** after dehydration) are thermally extraordinarily stable up to about 320°C , and no change in the appearance was noticed. No thermal effect was detected by DSC below this temperature. The $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ions were observed in the ESI MS spectra of solutions of the complexes in MeOH, recorded in a positive operation mode.

IR Spectra of C, C-d₂, and C1–C3. The IR spectra of the compounds are included in the SI (Figures S12–S16). The spectra of **C** and **C-d₂** may be compared with the spectra of the other isolated N-unsubstituted bispidines **A**¹³ and **D**,¹⁶ and the spectra of **C1–C3** to those of **A1–A3**,¹⁴ **B1–B3**,¹⁵ and **D1–D3**.¹⁶ The extraordinary hygroscopy of **A** and **C** may have resulted in incidental uptake of some moisture during recording of the spectra. Some residual water is also contained in the pentahydrate **C2** after drying under vacuum. The spectra of the malonate **C2** and oxalate **C3** are dominated by very strong bands due to carbonyl stretching ($1700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$) and $\nu(\text{C-O/C-C})$ coupling vibrations ($1400\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$). The assignment of the IR bands was made by a comparison with the literature values.²⁸

While **A** and **D** exhibit relatively small $\nu(\text{NH})$ vibrational humps in the $3320\text{--}3260 \text{ cm}^{-1}$ region, **C** features a prominent $\nu(\text{NH})$ band at 3213 cm^{-1} . For **C-d₂**, this band is shifted to the 2400 cm^{-1} region and is multifold split. Because **C** and the 9,9-difluorinated **D** are exempt from containing bridging 9- CH_2 and because $\nu(\text{C}_{\text{tert}}\text{H})$ is usually weak, the bands at 2916 and 2820 cm^{-1} can be safely attributed to $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ of NCH_2 . The weak bands at $2800\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$ can be considered

to be $\nu(\text{NCH}_{\text{ax}})$ Bohlmann bands.²⁹ A series of bands at 1500–1200 cm^{-1} are attributed to $\delta(\text{CH}_2)$ and $\delta(\text{CH})$ bending vibrations. All CH ν and δ bands remain unaltered for **C-d**₂.

Most bands of **C** in the 1200–450 cm^{-1} region are shifted to lower wavelengths for **C-d**₂ and gain sharpness, suggesting the occurrence of NH (respectively ND)-coupled vibrations. Upon going from **C** to **C1–C3**, the $\nu(\text{NH})$ bands are shifted to 3200–3100 cm^{-1} . No Bohlmann bands $\nu(\text{NCH}_{\text{ax}}) \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$ are visible because the lone electron pairs at N, now binding to Pt^{II}, are no longer free. For **C** and **C1–C3**, we find sharp bands of medium intensity at 1160–1100 cm^{-1} assigned to $\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ and a further sharp band at 980–960 cm^{-1} assigned to $\nu_{\text{s}}(\text{C–O–C})$ of the oxygen bridge. While the uncoordinated **C** exhibits a very strong broad band at 880–780 cm^{-1} (centered at 828 cm^{-1}), **C1–C3** agree in a very strong sharp band at 860 cm^{-1} . These bands appear unique and characteristic for the **C**-derived compounds, and we attribute them to $\delta_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ bending of the **C** skeleton. While the skeleton of the uncoordinated **C** still exhibits slight flexibility, which includes chair–boat conformational changes and entails lower-energy vibrations and a broader distribution profile, the adamantane-type structures of complexes **C1–C3** are fully rigid, accounting for higher energy and sharper $\nu_{\text{as/s}}(\text{C–O–C})$ vibrations.

NMR Spectra of C1 and C2. Because of the low solubility, ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded only for solutions of **C1** in DMSO-*d*₆ and **C2** in DMSO-*d*₆ and D₂O. We describe first the spectra of **C2**.

The ¹³C NMR spectra of **C2** in DMSO-*d*₆ and D₂O are inconspicuous and feature six singlets. The ¹H NMR spectrum of **C2** in DMSO-*d*₆ is somewhat broadened. The NH signal at $\delta(\text{H})$ 7.48 is flanked in the 300 MHz spectrum by a pair of humps, but these vanish at 600 MHz (Figure S10) and thus appear to be due to the ¹⁴N quadrupole. Compared to uncoordinated **C** (solvent of THF-*d*₈), all **C** signals are shifted to lower field, and the order of the NCH_{eq}H_{ax} signals is reversed so that the NCH_{ax} signal is now at higher field. The ¹H NMR spectrum of **C2** in D₂O is much better resolved (Figure S11), although here no NH signal is found, owing to H/D exchange. The other **C** signals are shifted to still lower field. The signal of NCH_{eq} is a doublet [$\delta(\text{H})$ 3.51; ²*J*(HH) = 13.1 Hz] because of the geminal coupling and small vicinal coupling [³*J*(HH) ≤ 2 Hz] ensuing from the large torsional angle with OCH (63.0°, mean; see the X-ray structure). The higher field signal for NCH_{ax} [$\delta(\text{H})$ 3.37; ²*J*(HH) = 13.1 Hz; ³*J*(HH) = 3.5 Hz] shows additional fine splitting by coupling with OCH, in agreement with the small torsional angle (55.5°, mean). The bridgehead OCH signal [$\delta(\text{H})$ 4.35] is a broad triplet, resulting from the coupling with NCH_{eq}H_{ax} and “w” coupling to its sibling proton. The ¹H signals of the cbdca ligand are the typical triplet (δ 2.87) and quintet (δ 1.90); however, these become overlaid over time by other multiplets, which appear to follow from the slow H/D exchange of the cyclobutane ring with the solvent. The assignments have been confirmed by C,H-correlated NMR.

The ¹H and ¹³C NMR spectra of a solution of **C1** in DMSO-*d*₆ (Figures S6 and S7) revealed the presence of two components in a 1:2 ratio (eq 5). The minor component is considered to be the neutral and C_{2v}-symmetrical **C1**. While its NH signal is at $\delta(\text{H})$ 6.90, all other **C** signals of **C1**, including the ¹³C signals, concur with those of **C2**. The signals of the major component are attributed to the ionic [$\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}(\text{S}(\text{O})\text{Me}_2)\text{Cl}$] (**C1-DMSO**), which displays inequivalent

amino groups and is thus of lower symmetry (C_s). For the ionic **C1-DMSO**, the two NH signals at $\delta(\text{H})$ 7.39 and 6.30 flank that of **C1** with very similar intensity. There are two sets of signals for NCH_{eq}H_{ax} and N'CH_{eq}H_{ax} well separated from another and for which H_{ax} occurs at higher field than H_{eq}. In the ¹³C NMR spectrum of **C1-DMSO**, three signals of equal intensity are found for CH, NC, and N'C. The assignments of the ¹H signals of **C1** and **C1-DMSO** were verified by H,H- and C,H-correlated NMR (Figures S8 and S9).

Crystal and Molecular Structure of $\{\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ (C1**).** A summary of the crystal structure determination of **C1** is included in Table 1, and representations of the structure are shown in Figure 3. The compound crystallizes in the

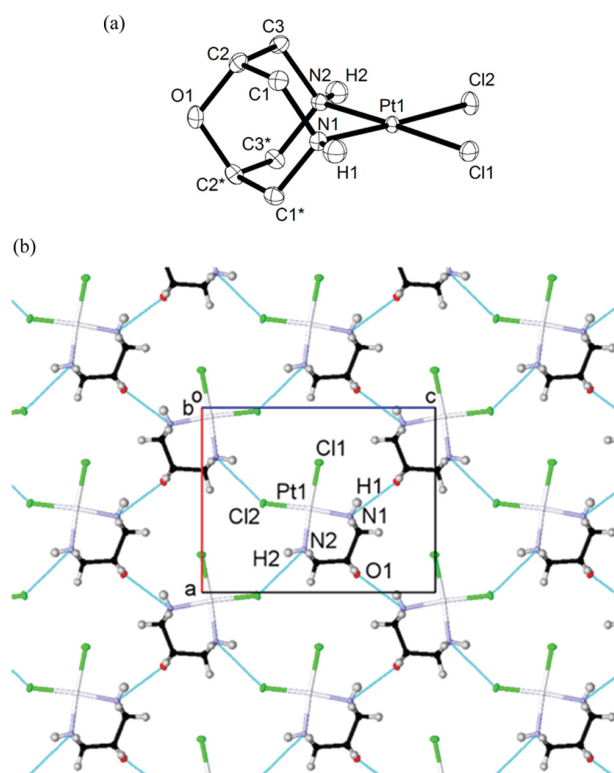


Figure 3. Crystal and molecular structure of **C1**: (a) drawing of the structure of the molecule; (b) view along the *b* axis, showing the 2D network of molecules in a plane parallel to *ac*. Selected bond distances (Å), nonbonding distances (Å), and bond angles (deg): Pt1–N1 = 2.029(2), Pt1–N2 = 2.032(2), Pt1–Cl1 = 2.3115(9), Pt1–Cl2 = 2.3107(7), C2–O1 = 1.440(2), C1–N1 = 1.490(2), C3–N2 = 1.490(2), N1...N2 = 2.779(2), C2...C2* = 2.357(2), C1...C1* = 2.433(2), C3...C3* = 2.421(2), C1...C3 = 2.579(2); C2–O1–C2* = 109.8(2), N1–Pt1–N2 = 86.36(7), Cl1–Pt1–Cl2 = 94.92(2).

orthorhombic crystal system, space group *Pnma* (No. 62), with four identical molecules in the unit cell. The space group of solid **C1** is different from that of the homologues $\{\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ (**A1**)¹⁴ and $\{\text{F}_2\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ (**D1**) [both *P2₁/n* (No. 14)]¹⁶ and $\{(\text{HO})_2\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{NH})_2\}\text{PtCl}_2$ [**B1**; *C2/c* (No. 15)].¹⁵

The Pt–N bond lengths in **C1** are 2.029(2) and 2.032(2) Å and thus lie within the typical range for (bispidene)platinum(II) complexes (2.02–2.04 Å); the same holds for the Pt–Cl bonds at 2.311(2) Å (mean). Upon coordination of **C** to PtCl₂, the N...N distance reduces from 2.875(3) Å (**C**) to 2.779(2) Å

in **C1**, which marks the upper limit of the range of distances (2.76–2.78 Å)¹⁴ for complexes of this kind. Accordingly, the N–Pt–N angle opens to 86.4(1)° (from 85.3 to 85.8° in **A1**, **B2**, and **D2**). Coordination of C at PtCl₂ goes along with slight widening of the C2...C5 distance from 2.344(3) Å in C to 2.357(2) Å in **C1** (here C2...C2*), but this distance, nevertheless, remains markedly shorter than that for (9-C-bispidine)platinum(II) complexes (2.46–2.47 Å). Thus, all in all, the C ligand in **C1** appears quite contracted compared to the other bispidines.

In the crystal of **C1**, molecules reside on crystallographic mirror planes that pass through the atom O1, both NH groups, the Pt atom, and the two chloride ligands. Neighboring molecules in each plane are related by two 2-fold screw axes along *a* and the glide planes parallel to *ab*. The molecules are hydrogen-bonded to their neighbors to one side by N–H...Cl hydrogen bonds {N2–H2...Cl2 = 2.60(4) Å [137(2)°; N2...Cl2 = 3.239(2) Å]} and to the other side by N–H...O hydrogen bonds {N1–H1...O1 = 2.21(4) Å [145(2)°; N1...O1 = 2.847(2) Å]}. In this way, strictly planar 2D networks are formed (Figure 3b).

Contiguous planes are stacked along *b* at a distance of *b*/2 = 4.5424 Å to one another. The molecules are related to their closest neighbors in the adjacent planes by 2 × 2 screw axes along *b*. There appears to be only a weak vdW interaction between the molecules in different planes, probably supported by additional N2C3–H3B...Cl1 = 2.67(4) Å [148(2)°; C3...Cl1 = 3.550(2) Å] hydrogen-bonding interactions involving the chloride Cl1, which is not taking part in the planar networks.

According to the structural data, the molecular volume of **C1** is $V/Z = V_m = 236.7 \text{ \AA}^3$, which is distinctly less than that of parent **A1** at $V_m = 252.2 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V_m = -15.5 \text{ \AA}^3$).¹⁴ The reduction of the volume reflects roughly the difference in the molecular volumes of the uncoordinated bispidines **A** ($V_m = 180.2 \text{ \AA}^3$)¹³ and **C** ($V_m = 165.5 \text{ \AA}^3$; $\Delta V_m = -14.7 \text{ \AA}^3$).

Crystal and Molecular Structure of {OC₆H₁₀(NH)₂}Pt{C₄H₆(CO₂)₂}·5H₂O (C2**).** The crystal structure of the (9-oxabispidine)platinum complex **C2** [Table 1; triclinic crystal system, space group $P\bar{1}$ (No. 2)] is isomorphous to those of the parent bispidine {C₇H₁₂(NH)₂}Pt{C₄H₆(CO₂)₂}·5H₂O (**A2**; compound **2b** in ref 14), and 9,9-difluorobispidine {F₂C₇H₁₀(NH)₂}Pt{C₄H₆(CO₂)₂}·5H₂O (**D2**),¹⁶ whereas the corresponding 9,9-diol {(HO)₂C₇H₁₀(NH)₂}Pt{C₄H₆(CO₂)₂}·2H₂O [**B2**; tetragonal, *P4/n* (No. 85)] differs in the hydrate content. There are two independent platinum complexes and 10 water molecules in the asymmetric unit of **C2**, so the unit cell (*Z* = 2) contains a total of four platinum complexes and 20 water molecules (Figure 4). The packing of the molecules in the crystal is essentially based on hydrogen bonding between the complex molecules and water and is determined by the eight inversion centers of the space group. Each platinum complex is completely surrounded by a shell of water molecules, and there are no direct bonds between neighboring platinum complexes. The easy hydration of the Pt(cbdca) complexes may be due to their strongly curved structure, which impedes crystallization without the incorporation of solute molecules. The structure and packing have been described in detail for **A2**.¹⁴

While the structure of **C2** is very similar to that of **A2** and **D2**, in particular with respect to hydrogen bonding, some features are noteworthy. (i) The ethereal O atom of the C ligand in **C2** is not involved in any hydrogen bonding, thus illustrating the structural similarity with the other 9-substituted

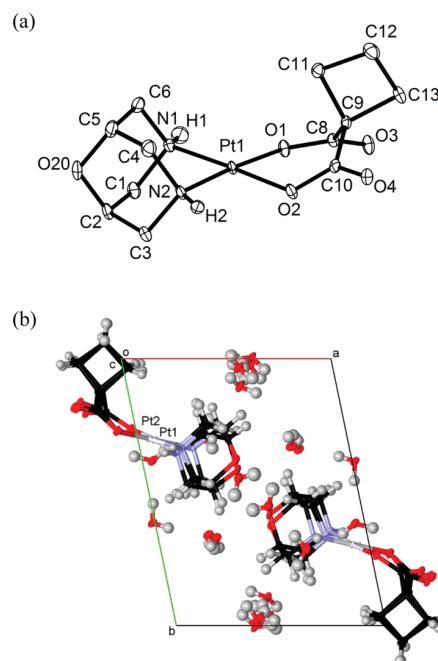


Figure 4. Crystal and molecular structure of **C2**: (a) drawing of the structure of molecule 1; (b) packing of the molecules in the crystal. Selected bond distances (Å), nonbonding distances (Å), and bond angles (deg); molecule 1, Pt1–N1 = 2.025(2), Pt1–N2 = 2.026(2), Pt1–O1 = 2.036(2), Pt1–O2 = 2.017(2), N1...N2 = 2.788(3), C2...C5 = 2.351(4), N1–Pt1–N2 = 87.0(1), O1–Pt1–O2 = 90.4(1); molecule 2, Pt2–N3 = 2.019(2), Pt2–N4 = 2.024(3), Pt2–O5 = 2.027(2), Pt2–O6 = 2.025(2), N3...N4 = 2.790(3), C15...C18 = 2.360(4), N3–Pt2–N4 = 87.3(1), O5–Pt2–O6 = 89.3(1).

derivatives. (ii) The C–O20/21 bonds of **C2** [1.444(2) Å, mean] are shorter than the respective C–C bonds in **A2** [1.532(2) Å, mean] and **D2** [1.517(5) Å, mean], involving the bridging atom of the bispidine ligands. This leads to compression of the ligand, as is evident from the shorter intramolecular distances between the bridgehead atoms C2...C5 = 2.351(4) Å and C15...C18 = 2.360(4) Å, as has also been found for the dichloride **C1** [2.357(2) Å]. (iii) As is evident from the larger nonbonding N...N distances at 2.789(3) Å (mean) and the larger N–Pt–N angles at 87.1(2)°, the “bite” of the C ligand in **C2** is still further increased compared to those of **C1** [2.779(2) Å and 86.4(1)°] and the parent **A2** [2.77(1) Å and 86.4(3)°]. (iv) As a consequence of 9-O, the volume of the formula unit (V/Z) of **C2** at 463.6 Å³ is lower than that of **A2** (471.0 Å³),¹⁴ but the difference ($\Delta V = -7.4 \text{ \AA}^3$) is less than that expected from the Hofmann atom volume increments ($\Delta V_{\text{calc}} = -12.64 \text{ \AA}^3$; see C), so the hydrate shell appears to cancel out part of the effect of replacement of the groups at 9-C.

3. CONCLUSIONS

Continuing our ongoing study of the (bispidine)platinum(II) analogues of cisplatin, carboplatin, and oxaliplatin, we have revisited the literature synthesis of **C** and prepared and investigated a series of new platinum(II) complexes containing **C** as the carrier ligand. Essential findings from this study are as follows:

(i) The literature synthesis of **C** has been improved. Pure **C** can now be prepared efficiently on a gram scale. **C** has been

characterized in detail, including the determination of its X-ray crystal structure.

(ii) The 9-oxabispidine complexes **C1**–**C3** have been synthesized. Both **C1** and **C2** have been characterized by crystal structure analysis. While the dichloride **C1** is only sparingly soluble in water and the oxalate **C3** is practically insoluble, the pentahydrate **C2** dissolves well.

(iii) An important feature of **C** and its complexes is the reduced size of **C** (uncoordinated or as a ligand) compared to the usual bispidines because of the short C–O bonds. The intramolecular distance between the tertiary C atoms and the molecular volume V_m determined from structural data allow the bulk of **C** to be assessed.

(iv) The introduction of the ether group into the bridging position of bispidine causes an increase of the acidity of the NH protons, which strengthens the N–H···X (X = N, Cl, O) bridge bonds in the solid. The strengthening of these bonds appears to contribute to reduced solubility, in particular of **C1** and **C3**, in all solvents, including water.

(v) Although the ethereal 9-O atom of **C** is a base and possible hydrogen-bond acceptor for NH, it is only partially involved in the packing of the molecules in the crystals, either uncoordinated (**C**) or as a ligand (in **C2**). The most notable interaction is in the 2D network structure of **C1**.

(vi) We found that the (9-oxabispidine)platinum complexes **C1**–**C3** express markedly lower cytotoxic potency to the ovarian cancer cell line A2780 than the parental bispidine complexes **A1**–**A3**.³⁰ This feature is attributed to an increased polarity of the bonds in the **C** skeleton caused by the high electronegativity of O, which appears to decrease the lipophilicity of the compounds.

4. EXPERIMENTAL SECTION

The reactions were performed with Schlenk-type glassware under argon. (1,5-Hexadiene)platinum dichloride²⁵ was prepared according to the literature. A revised protocol for the synthesis of 9-oxabispidine (**C**, C₆H₁₂N₂O, fw 128.2) is included in the SI.

(9-Oxabispidine)platinum(II) Dichloride (C1). A solution of **C** (0.555 g, 4.33 mmol) in 100 mL of DMF was added to (1,5-hexadiene)platinum dichloride (1.66 g, 4.77 mmol), and the mixture was heated to 65 °C overnight. The solution adopted a light-green color, and a greenish-yellow solid precipitated: yield 1.17 g (2.97 mmol, 69%). ESI⁺ MS (MeOH): *m/e* 416 ([M + Na]⁺, 100%), 809 ([2M + Na]⁺, 45%). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ 6.90 (s, 2H, NH), 4.09 ("s", 2H, CH), 3.27 (d, 4H, NCH_{ax}H_{eq}), 3.07 (m, 4H, NCH_{ax}H_{eq}). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ 64.2 (2C, CH), 51.1 (4C, NCH₂). Anal. Calcd for C₆H₁₂Cl₂N₂O₂Pt (394.2): C, 18.28; H, 3.07; Cl, 17.99; N, 7.11; O, 4.06; Pt, 49.49. Found: C, 18.31; H, 3.04; Cl, 17.95; N, 7.07; Pt, 49.47.

[(OC₆H₁₀(NH)₂)₂PtCl(DMSO)]Cl (C1-DMSO). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ 7.39, 6.30 (each s, 1H, NH), 4.23 ("s", 2H, CH), 3.48 (d, 4H, NCH_{ax}H_{eq}), 3.37 (m, 4H, NCH_{ax}H_{eq}), 3.19 (d, 4H, N'CH_{ax}H_{eq}), 3.09 (m, 4H, N'CH_{ax}H_{eq}). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ 64.1 (2C, CH), 51.4 (2C, NCH₂), 49.7 (2C, N'CH₂).

(9-Oxabispidine)platinum(II) Cyclobutane-1,1-dicarboxylate (C2). A suspension of **C1** (394 mg, 1.00 mmol) and (AgO₂C)₂C₄H₆ (358 mg, 1.00 mmol) in 40 mL of H₂O was stirred and protected from light for 24 h. After filtration to remove AgCl, the water was evaporated. The solid was dried under reduced pressure to yield colorless **C2**: 275 mg (59%). Recrystallization from hot water (70 °C) afforded colorless crystals of the pentahydrate, which collapse upon removal of the solvent. Crystals for X-ray structure determination have been selected directly from the aqueous solution and sealed with perfluoropolyether Fomblin Y (Sigma-Aldrich): C₁₂H₁₈N₂O₅Pt (465.4). ESI⁺ MS (MeOH/H₂O): *m/e* 488 ([M + Na]⁺, 100%). ¹H NMR (D₂O, 600 MHz): δ 4.35 ("t", 2H, CH), 3.51 (d, ²J(HH) = 13.2

Hz, 4H, NCH_{ax}H_{eq}), 3.37 (dd, ²J(HH) = 13.2 Hz, ³J(HH) = 3.5 Hz, 4H, NCH_{ax}H_{eq}), oxabispidine; 2.87 (t, ³J(HH) = 8 Hz, 4H, CH₂), 1.90 (quint, ³J(HH) = 8 Hz, 2H, CH₂), cbdca. ¹³C NMR (D₂O): δ 65.4 (2C, CH), 51.9 (4C, NCH₂), oxabispidine; 181.8 (2C, CO₂), 56.2 (1C, C_{quat}), 31.0 (2C, CH₂), 15.3 (1C, CH₂), cbdca. Anal. Calcd for C₁₂H₁₈N₂O₅Pt·H₂O (483.4): C, 29.82; H, 4.17; N, 5.80; O, 19.86; Pt, 40.36. Found: C, 29.38; H, 4.14; N, 5.88; Pt, 41.03.

(9-Oxabispidine)platinum(II) Oxalate (C3). Na₂C₂O₄ (145 mg, 1.08 mmol) was added to a light-yellow suspension of **C1** (394 mg, 1.00 mmol) in 100 mL of H₂O. The mixture was stirred at 40 °C overnight, whereupon the color faded. The nearly white solid was isolated by filtration, washed with water, and dried under vacuum: yield 275 mg (67%). Recrystallization from hot water (70 °C) afforded off-white microcrystals of **C3**, however with a marked loss of material. ESI⁺ MS (MeOH): *m/e* 434 ([M + Na]⁺, 100%) (high background noise due to low solubility). Anal. Calcd for C₈H₁₂N₂O₅Pt (411.3): C, 23.36; H, 2.94; N, 6.81; Pt, 47.43. Found: C, 23.40; H, 2.96; N, 6.78; Pt, 47.41. No NMR spectra were recorded owing to insolubility.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01690.

Protocols for the synthesis of **I**–**VI**, including the NMR characterization of **cis-III** and **trans-III** and the X-ray structure analysis of **trans-III**, IR spectra of all new compounds, and NMR spectra of **C1** and **C2** (PDF) X-ray crystallographic data in CIF format for **V**^{1/2}/**py** (CCDC 1491344), **C** (CCDC 1491345), **C1** (CCDC 1491346), **C2** (CCDC 1491347), and **trans-III** (CCDC 1491348) (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: poerschke@kofo.mpg.de.

Author Contributions

All authors contributed to the writing of this manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Angelika Dreier and Alexander Zwerschke for technical assistance, Dr. Christophe Farès for NMR support, and Dr. Alexandra Hamacher and Professor Mathias U. Kassack from the University of Düsseldorf for the cell studies. General funding by the Max Planck Society is gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

- (a) Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Krigas, T. Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. *Nature* **1965**, *205*, 698–699. (b) Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H. Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumor Agents. *Nature* **1969**, *222*, 385–386. (c) Rosenberg, B.; Van Camp, L. The Successful Regression of Large Solid Sarcoma 180 Tumors by Platinum Compounds. *Cancer Res.* **1970**, *30*, 1799–1802. (d) Rosenberg, B. Some Biological Effects of Platinum Compounds. *Platinum Met. Rev.* **1971**, *15*, 42–51. (e) Rosenberg, B. Platinum Complexes for Treatment of Cancer. *Interdiscip. Sci. Rev.* **1978**, *3*, 134–147. (f) Rosenberg, B. In *Nucleic Acid–Metal Ion Interactions*; Spiro, T. G., Ed.; Wiley: New York, 1980; pp 1–29. (g) Hoeschele, J. D. In Remembrance of Barnett Rosenberg. *Dalton Trans.* **2009**, 10648–10650. (h) Muggia, F. M.; Bonetti, A.; Hoeschele, J. D.; Rozenzweig, M.; Howell, S. B. Platinum Antitumor

Complexes: 50 Years Since Barnett Rosenberg's Discovery. *J. Clin. Oncol.* **2015**, *33*, 4219–4226.

(2) (a) Harrison, R. C.; McAuliffe, C. A.; Zaki, A. M. An Efficient Route for the Preparation of Highly Soluble Platinum(II) Antitumor Agents. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *46*, L15–L16. (b) Neidle, S.; Ismail, I. M.; Sadler, P. J. The Structure of the Antitumor Complex *Cis*-(diammino)(1,1-cyclobutanedicarboxylato)Pt(II): X-Ray and NMR Studies. *J. Inorg. Biochem.* **1980**, *13*, 205–212. (c) Beagley, B.; Cruickshank, D. W. J.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Zaki, A. M.; Beddoes, R. L.; Cernik, R. J.; Mills, O. S. The Crystal and Molecular Structure of *Cis*-diammine-1,1-cyclobutanedicarboxoplatinum(II) [*cis*-Pt(NH₃)₂CBDCA]. Dynamic Puckering of the Cyclobutane Ring. *J. Mol. Struct.* **1985**, *130*, 97–102.

(3) Galanski, M.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K. Oxaliplatin and Derivatives as Anticancer Drugs—Novel Design Strategies. In *Metal Compounds in Cancer Chemotherapy*; Pérez, J. M., Fuentès, M. A., Alonso, C., Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, 2005; pp 155–186.

(4) (a) Cleare, M. J.; Hoeschele, J. D. Studies on the Antitumor Activity of Group VIII Transition Metal Complexes. Part I. Platinum(II) Complexes. *Bioinorg. Chem.* **1973**, *2*, 187–210. (b) Cleare, M. J.; Hoeschele, J. D. Anti-tumour Platinum Compounds. Relationship Between Structure and Activity. *Platinum Met. Rev.* **1973**, *17*, 2–13. (c) Cleare, M. J. Transition Metal Complexes in Cancer Chemotherapy. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 349–405. (d) Cleare, M. J.; Hydes, P. C.; Malerbi, B. W.; Watkins, D. M. Anti-tumour Platinum Complexes: Relationships Between Chemical Properties and Activity. *Biochimie* **1978**, *60*, 835–850. (e) Connors, T. A.; Cleare, M. J.; Harrap, K. R. Structure-Activity Relationships of the Antitumor Platinum Coordination Complexes. *Cancer Treat. Rep.* **1979**, *63*, 1499–1502. (f) van der Veer, J. L.; Reedijk, J. Investigating Antitumor Drug Mechanisms. *Chem. Br.* **1988**, *24*, 775–780. (g) de Mier-Vinué, J.; Montaña, A. M.; Moreno, V. Platinum Complexes with Cytotoxic Activity: Models for Structure–Activity Relationship Studies. In *Metal Compounds in Cancer Chemotherapy*; Pérez, J. M., Fuentès, M. A., Alonso, C., Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, 2005; pp 47–154. (h) Montaña, A. M.; Batalla, C. The Rational Design of Anticancer Platinum Complexes: The Importance of the Structure-Activity Relationship. *Curr. Med. Chem.* **2009**, *16*, 2235–2260.

(5) (a) Kelland, L. The Resurgence of Platinum-based Cancer Chemotherapy. *Nat. Rev. Cancer* **2007**, *7*, 573–584. (b) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. Synthetic Methods for the Preparation of Platinum Anticancer Complexes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4470–4495. (c) Farrell, N. P. Multi-platinum Anti-cancer Agents. Substitution-inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8773–8785.

(6) (a) Fanelli, M.; Formica, M.; Fusi, V.; Giorgi, L.; Micheloni, M.; Paoli, P. New Trends in Platinum and Palladium Complexes as Antineoplastic Agents. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 41–79. (b) Johnstone, T. C.; Suntharalingam, K.; Lippard, S. J. The Next Generation of Platinum Drugs: Targeted Pt(II) Agents, Nanoparticle Delivery, and Pt(IV) Prodrugs. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3436–3486. (c) Gibson, D. Platinum(IV) Anticancer Prodrugs – Hypotheses and Facts. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12983–12991.

(7) The generally poorly water-soluble cisplatin-type drugs can be assumed to be partially self-associated when passing through the cell membrane and entering the cell fluid due to hydrogen bonding of the NH groups to anionic sites. These oligomeric entities must be cleaved by hydrogen bonding to water and other bases in the cell fluid, apart from ion dissociation of the compounds. By undergoing a multitude of such equilibria with involvement of the NH functions, the drug is thought to move on to select the DNA sites for the final destination. Some of these aspects have been addressed, but a more detailed picture still seems desirable. (a) Reedijk, J. Why Does Cisplatin Reach Guanine-N7 With Competing S-Donor Ligands Available in the Cell? *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2499–2510. (b) Reedijk, J. Metal-Ligand Exchange Kinetics in Platinum and Ruthenium Complexes. *Platinum Met. Rev.* **2008**, *52*, 2–11. (c) Miguel, P. J. S.; Roitzsch, M.; Yin, L.;

Lax, P. M.; Holland, L.; Krizanovic, O.; Lutterbeck, M.; Schürmann, M.; Fusch, E. C.; Lippert, B. On the Many Roles of NH₃ Ligands in Mono- and Multinuclear Complexes of Platinum. *Dalton Trans.* **2009**, 10774–10786.

(8) Haack, K.-J.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. Applying the Macrocyclic Effect to Smaller Ring Structures. *N,N'*-Dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane Nickel(0) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7992–7999.

(9) (a) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J.; Sen, D. Thermodynamic and Kinetic Data for Cation–Macrocyclic Interaction. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271–339. (b) Hancock, R. D.; Martell, A. E. The Chelate, Cryptate and Macrocyclic Effects. *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *6*, 237–284 and references cited therein.

(10) Tomassoli, L.; Gündisch, D. Bispidine as a Privileged Scaffold. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1314–1342.

(11) Miyahara, Y.; Goto, K.; Inazu, T. Convenient Synthesis of 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane (Bispidine). *Synthesis* **2001**, *2001*, 364–366.

(12) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. Synthesis and Coordination Chemistry of *N,N*-Diallylbispidine. *Organometallics* **2011**, *30*, 6241–6252.

(13) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. Degradation of Dichloromethane by Bispidine. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 814–827.

(14) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R.; Hamacher, A.; Kassack, M. U. Bispidine Analogues of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin. Synthesis, Structures, and Cytotoxicity. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3371–3384.

(15) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R.; Hamacher, A.; Kassack, M. U. Bispidine-9,9-diol Analogues of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin: Synthesis, Structures, and Cytotoxicity. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2986–2997.

(16) Mitra, R.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. 9,9-Difluorobispidine Analogs of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin. In preparation.

(17) Stetter, H.; Meissner, H.-J. Synthese des 1,3-Diaza-6-oxadamantans. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2827–2830.

(18) Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. H. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*; Holden-Day: San Francisco, CA, 1967; pp 297–335.

(19) In six-membered hydrocarbon rings, the axial protons usually resonate at higher field than the equatorial protons. It has been noted before that this sequence can be reversed when heteroatoms (in particular S) are part of the ring. (a) Klepikova, S. G.; Yu, V. K.; Fomicheva, E. E.; Mukhasheva, R. D.; Praliev, K. D.; Berlin, K. D. ¹H NMR Spectroscopy in the Study of the Three-dimensional Structure of 7-Alkoxyalkyl-3-thia-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones and Some of Their Derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, *44*, 1398–1403. (b) Yu, V. K.; Berlin, K. D.; Iskakova, T. K.; Faskhutdinov, M. F.; Praliyev, K. D.; Lee, C. P.; Ten, A. Y.; Malmkova, A. Y. Unusual Conformational Behavior of 3,7-Dihetera(N,N';N,O';N,S')-bicyclo[3.3.1]nonan-9-ols Via NMR Analysis. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, *189*, 864–872.

(20) Brun, S.; Torres, Ö.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. Nickel(0) Complexes of Acyclic Polyunsaturated Aza Ligands. *Organometallics* **2013**, *32*, 1710–1720.

(21) Bispidine (A) crystallizes from pentane (–40 °C) in the orthorhombic crystal system, space group P2₁2₁2₁ (No. 19).¹³ All molecules are nonsymmetric and of the same enantiomeric conformation. The four molecules in the unit cell are pairwise head–tail associated by N2–H2...N1* hydrogen bonds, forming zigzag chains along two 2-fold screw axes parallel to the *c* axis that run in opposite directions.

(22) Etter, M. C. Encoding and Decoding Hydrogen-bond Patterns of Organic Compounds. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.

(23) (a) Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451. (b) Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

(24) Hofmann, D. W. M. Fast Estimation of Crystal Densities. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *57*, 489–493.

(25) (a) Jensen, K. A.; Nielsen, E. J.; Reiter, R.; Schonfeldt, E.; Steensgaard, I.; Rosenberg, Th. Platinum Compounds of Alkadienes (Diolefins). *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 866–868. (b) Garcia, L.; Shupack, S. I.; Orchin, M. Preparation and Reactions of Olefin–Pyridine N-Oxide Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 893–896. (c) Deacon, G. B.; Nelson-Reed, K. T. Preparations and Ligand Displacement-Reactions of Diene(polyfluorophenyl)platinum(II) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 257–268. (d) Nair, R. N.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Grotjahn, D. B. Unexpected Synthesis and Structural Characterization of Pt(II)Cl₂-1,5-hexadiene from Reaction of Allyl chloride and K₂PtCl₄. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 272–274.

(26) (a) Kerrison, S. J. S.; Sadler, P. J. Solvolysis of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in Dimethyl Sulphoxide and Reactions of Glycine with [PtCl₃(Me₂SO)][−] as Probed by ¹⁹⁵Pt Nuclear Magnetic Resonance Shifts and ¹⁹⁵Pt–¹⁵N Coupling Constants. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 861–863. (b) Fanizzi, F. P.; Intini, F. P.; Maresca, L.; Natile, G.; Uccello-Barretta, G. Solvolysis of Platinum Complexes with Substituted Ethylenediamines in Dimethyl Sulfoxide. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 29–33. (c) Farrell, N.; Kiley, D. M.; Schmidt, W.; Hacker, M. P. Chemical Properties and Antitumor Activity of Complexes of Platinum Containing Substituted Sulfoxides [PtCl(R'R''SO)(diamine)]NO₃. Chirality and Leaving-Group Ability of Sulfoxide Affecting Biological Activity. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 397–403.

(27) For the impact of DMSO on the cytotoxicity of cisplatin-type drugs, see: (a) Fischer, S. J.; Benson, L. M.; Fauq, A.; Naylor, S.; Windebank, A. J. Cisplatin and Dimethyl Sulfoxide React to Form an Adducted Compound with Reduced Cytotoxicity and Neurotoxicity. *NeuroToxicology* **2008**, *29*, 444–452. (b) Hall, M. D.; Telma, K. A.; Chang, K.-E.; Lee, T. D.; Madigan, J. P.; Lloyd, J. R.; Goldlust, I. S.; Hoeschele, J. D.; Gottesman, M. M. Say No to DMSO: Dimethylsulfoxide Inactivates Cisplatin, Carboplatin, and Other Platinum Complexes. *Cancer Res.* **2014**, *74*, 3913–3922.

(28) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005; pp 72–133.

(29) (a) Bohlmann, F. Zur Konfigurationsbestimmung von Chinolizin-Derivaten. *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641–642. (b) Bohlmann, F. Lupinen-Alkaloide. 8. Zur Konfigurationsbestimmung von Chinolizidin-Derivaten. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2157–2167. (c) Hamlow, H. P.; Okuda, S.; Nakagawa, N. NMR Effects of Cyclic Tertiary Amines. *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 2553–2559. (d) Bohlmann, F.; Schumann, D.; Schulz, H. Über die NMR-Spektren von Chinolizidin-Derivaten. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 173–177. (e) Skolik, J.; Krüger, P. J.; Wiewiorowski, M. Correlation Between the Stereochemistry of Quinolizidine Alkaloids and Their Infrared Spectra from 2840–2600 cm^{−1}. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5439–5456. (f) Lambert, J. B.; Keske, R. G.; Carhart, R. E.; Jovanovich, A. P. The Conformational Rivalry between the Nonbonding Electron Pair and the Proton on Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3761–3767. (g) Crabb, T. A.; Jones, E. R. Proton Magnetic Resonance Studies of Compounds with Bridgehead Nitrogen Atoms—XII. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1217–1233. (h) Jeyaraman, R.; Ravindran, T.; Sujatha, M.; Venkatraj, M. Lowering of Bohlmann Band Intensities in Conformationally Homogeneous 2,6-Diarylpiperidines Due to Ring Distortion. *Ind. J. Chem., Sect. B* **1999**, *38*, 52–55.

(30) Cytotoxicity of the new compounds was determined with MTT assay against the human ovarian cancer cell line A2780 and its cisplatin-resistant subline A2780 CisR. The compounds showed no significant cytotoxic effects at concentrations lower than 100 μM. For details of the testing procedure, see ref 14.

Supplementary Information

Synthesis and Structures of 9-Oxabispidine Analogs of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin

David Pollak, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke

Content	page
Synthesis of 9-oxabispidine, including characterization of intermediates	2
DSC of 3,7-bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine (V)	7
Table S1. Crystal Data for trans-(PhSO ₂)NC ₄ H ₆ O(CH ₂ l) ₂ (trans-III)	8
Figure S1. Molecular structure of trans-(PhSO ₂)NC ₄ H ₆ O(CH ₂ l) ₂ (trans-III)	9
Figure S2. 600 MHz ¹ H NMR of cis-III/trans-III	10
Figure S3. 75.5 MHz ¹³ C NMR of cis-III/trans-III	11
Figure S4. 300 MHz ¹ H NMR of pure trans-III	12
Figure S5. 75.5 MHz ¹³ C NMR of pure trans-III	13
Figure S6. 600 MHz ¹ H NMR of C1 in DMSO- <i>d</i> ₆	14
Figure S7. 100.6 MHz ¹³ C NMR of C1 in DMSO- <i>d</i> ₆	15
Figure S8. 400 MHz COSY NMR of C1 in DMSO- <i>d</i> ₆	16
Figure S9. 400/100.6 MHz HSQC NMR of C1 in DMSO- <i>d</i> ₆	17
Figure S10. 600 MHz ¹ H NMR of C2 in DMSO- <i>d</i> ₆	18
Figure S11. 600 MHz ¹ H NMR of C2 in D ₂ O	19
Figure S12. IR spectrum of C	20
Figure S13. IR spectrum of C-d₂	21
Figure S14. IR spectrum of C1	22
Figure S15. IR spectrum of C2	23
Figure S16. IR spectrum of C3	24

Synthesis of 9-oxabispidine

Our synthesis of 9-oxabispidine followed the route given by H. Stetter and H.-J. Meissner,¹ but was improved in several aspects. An amended full protocol is given below.

Diallyl(phenylsulfonyl)amine (I).² In a flask (500 mL) equipped with magnetic stirring bar, dropping funnel, and reflux condenser, a solution of diallylamine (19.46 g, 200 mmol) in 100 mL of Et₂O was mixed with a solution of NaOH (10.0 g, 250 mmol) in 90 mL of water. Phenylsulfonylchloride (36.0 g, 204 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 2 h. The organic layer was separated and the solvent removed. Vacuum distillation of the residue gave viscous and slightly yellow oil (bp 135 °C / 6·10⁻² mbar): yield 45.1 g (190 mmol, 95%). The compound solidified upon standing at 4 °C; it should be stored under argon to be protected against slow oxidation. EI-MS: *m/e* (%) 237 ([M]⁺, 10), 141 ([PhSO₂]⁺, 50), 77 ([N(C₃H₅)₂]⁺, 50), 77 ([Ph]⁺, 100). C₁₂H₁₅NO₂S (237.3).

Cis/trans-2,6-bis(acetoxymethyl)-4-phenylsulfonyl-morpholine (cis/trans-(PhSO₂)-NC₄H₆O(CH₂HgO₂CMe)₂, II). Hg(OAc)₂ (121.1 g, 380 mmol) was dissolved in 500 mL of water and **I** (45.1 g, 190 mmol) was added quickly. A white adhesive precipitate resulted, which, after stirring the mixture for 48 h, was separated from the solution by suction. The solid was washed with water (3×100 mL) and dried under vacuum to afford a colorless solid: yield 121.8 g (158 mmol, 83%). This raw product is sufficiently pure for further reaction. (The product can be recrystallized from hot DMF to yield a fluffy crystalline material, although decomposition appears to occur at an increasing temperature, in particular above 100 °C.) ESIpos MS (DMF/MeCN): *m/e* (%) 798 ([M + Na]⁺, 100). C₁₆H₂₁Hg₂NO₇S (772.6).

Cis/trans-2,6-bis(iodomethyl)-4-phenylsulfonyl-morpholine (cis/trans-(PhSO₂)NC₄H₆O-(CH₂I)₂, III). For the convenience of handling, this reaction step involving the replacement of mercury by iodine was carried out only on a limited scale. For the preparation of larger amounts of **III**, the reaction was repeated batchwise. Iodine (32 g, 126 mmol I₂) was dissolved in 300 mL of CHCl₃ and 160 mL of water. The mercurate **II** (30.9 g, 40.0 mmol) was added and the mixture was refluxed overnight. Finely dispersed red HgI₂ precipitated which was removed by filtration through a silica filled column (Ø = 7 cm; height of silica filling: 5 cm). The upper aqueous layer

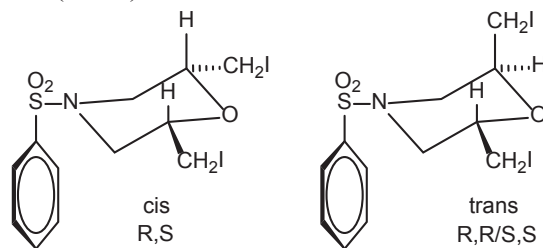
(1) Stetter, H.; Meissner, H.-J. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2827.

(2) Földi, Z. *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 1535.

of the filtrate was discharged; the lower violet organic layer was treated with an aqueous sodium thiosulfate solution (15.8 g (100 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 mL of water) to eliminate the excess of iodine. The now pale yellow solution was washed with water (3×50 mL) and dried over CaCl_2 . The solvent was removed and the residue was recrystallized from refluxing ethanol to afford colorless needles: yield 18.25 g (36 mmol, 90%). ESIpos MS (acetone/MeOH): m/e (%) 530 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 100), 1037 ($[\text{2M} + \text{Na}]^+$, 10). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{NO}_3\text{S}$ (507.1).



NMR characterization of cis/trans-III (Figures S2–S5). The substituted C atoms of the morpholine rings are stereocenters, so **cis-III** is the R,S (meso) isomer and **trans-III** the $R,R/S,S$ racemate. For both isomers a chair conformation of the morpholine ring is energetically preferred. In **cis-III** both CH_2I substituents preferably take up equatorial positions, whereas in **trans-III** one CH_2I is always in equatorial and the other in axial position.



Previously, ring inversion of morpholines has been studied by NMR.^{3a} Concerning 2,6-disubstituted morpholines, cis/trans mixtures,^{3b} pure trans enantiomers,^{3c} and pure cis isomers^{3d} have been prepared and NMR data are given, but not further discussed. The molecular structures of two cis-2,6-disubstituted morpholines are reported.^{3d} It has been shown that the sulfonate substituents at aza-heterocycles may be in formal equatorial (preferred) or axial positions. In both cases, an aryl (phenyl or tolyl) group assumes antiperiplanar orientation to the expected position of the lone pair at nitrogen.⁴

(3) (a) Harris, R. K.; Spragg, R. A. *Chem. Commun.* **1966**, 314. (b) Lupi, V.; Albanese, D.; Landini, D.; Scaletti, D.; Penso, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11709–11718. (c) Albanese, D.; Salsa, M.; Landini, D.; Lupi, V.; Penso, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2107–2113. (d) Gharpure, S. J.; Anuradha, D.; Prasad, J. V. K.; Rao, P. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 86–90.

(4) Brun, S.; Torres, O.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2013**, *32*, 1710–1720.

Cis-III displays for the morpholine ring signals at $\delta(\text{C})$ 75.0 (OCH) and 49.6 (NCH₂) and for the iodomethylene group a high-field signal at $\delta(\text{C})$ 3.0. The latter signal is in agreement with the high-field signals of other alkyl iodides such as iodomethane ($\delta(\text{C})$ -24.6) and iodoethane ($\delta(\text{C})$ -1.0). In the ¹H NMR spectrum (25 °C) of **cis-III** 4 signals are found. For NCH_{ax} a doublet of doublets at $\delta(\text{H})$ 2.08 (²*J* = 11.5, ³*J* = 10.5 Hz) is found which indicates a relatively rigid antiperiplanar orientation to OCH_{ax}. The signal of NCH_{eq} at $\delta(\text{H})$ 3.86 (²*J* = 11.5, *w*_{1/2} ≈ 4 Hz) is a doublet with an unresolved fine splitting (higher order spectrum) due to its gauche orientation to OCH_{ax} and a rigid and planar “w” location to OC'H'_{ax}; the couplings can be estimated at ³*J* ≈ 2 Hz and ⁴*J* ≈ 3 Hz. The protons of the equivalent CH₂I substituents are diastereotopic and give rise to two close doublets of doublets at $\delta(\text{H})$ 3.14 (²*J* = 10.7, ³*J* = 5.7 Hz) and 3.09 (²*J* = 10.7, ³*J* = 6.2 Hz). Accordingly, for OCH_{ax} ($\delta(\text{H})$) a multiplet results from ³*J* couplings of 10.5, 6.2, 5.7, and ≈2 Hz, with the observed sum of all couplings at 24.6 Hz. The spectra are in agreement with *C*_S symmetry of the compound. There is an unusually large difference in the chemical shifts of NCH_{eq}H_{ax} ($\Delta\delta(\text{H})$ = 1.78 ppm) which seems due to an anisotropic effect of the phenyl group. When the temperature is lowered to -50 °C we notice a loss of resolution but otherwise the signals remain unaltered.

While the morpholine ring in **cis-III** has chair ground-state conformation with the CH₂I substituents in equatorial positions, it can be assumed (although not evident from the NMR spectra) that the ring undergoes rapid chair–boat conformational exchange, which intermediately pushes the CH₂I substituents in neighboring axial positions.

At ambient temperature (25 °C) **trans-III** displays for the morpholine ring ¹³C NMR signals at $\delta(\text{C})$ 70.4 (OCH) and 48.4 (NCH₂) and group a high-field signal at $\delta(\text{C})$ 3.4 for the iodomethylene. While for a rigid *C*₁ symmetrical structure 6 signals were to be expected, the observed three signals are in agreement with dynamic *C*₂ symmetry of the compound due to rapid chair–boat–chair ring inversion which is here evident from the spectra. Thus, the observed ¹³C chemical shifts represent the mean of pairs of signals. In fact, at -80 °C the signals are split into pairs at $\delta(\text{C})$ 71.8 and 66.6 (OCH), 49.6 and 45.7 (NCH₂), 4.9 and 4.5 (CH₂I).

In the ¹H NMR spectrum of **trans-III** at 25 °C the signal of the exchanging OCH_{ax} + OCH_{eq} protons is a multiplet at $\delta(\text{H})$ 3.95, whose width of 22.3 Hz corresponds to the sum of individual ³*J* couplings (3.2 + 5.8 + 6.5 + 6.5 Hz = 22.0 Hz). At -80 °C this signal is split into signals at $\delta(\text{H})$ 4.09 and 3.74 (mean 3.92).

The signals (25 °C) at $\delta(\text{H})$ 3.21 ($^2J = 11.6$, $^3J = 3.2$ Hz) for NCH_{eq} and at $\delta(\text{H})$ 2.97 ($^2J = 11.6$, $^3J = 5.8$ Hz) for NCH_{ax} are both doublets of doublets with a large fixed geminal coupling and smaller mean vicinal couplings. While the shift difference of the signals is quite small at 25 °C, the signals move further away from one another when the temperature is lowered. At -80 °C the signals of $\text{NCH}_{\text{eq}}/\text{NC}'\text{H}_{\text{eq}}$ are at $\delta(\text{H})$ 3.68 and still overlap, whereas the signals of NCH_{ax} and $\text{NC}'\text{H}_{\text{ax}}$ are now at $\delta(\text{H})$ 2.37 and 1.93. Thus, the shift differences for $\text{NCH}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}$ are $\Delta\delta(\text{H}) = 1.31$ and 1.75 ppm, and we assign the higher field $\text{NC}'\text{H}_{\text{ax}}$ signal to NCH_2 which is neighboring the equatorial CH_2I (as for **cis-III**).

For the 2×2 diastereotopic CH_2I protons a sole sharp doublet ($\delta(\text{H})$ 3.31, $^3J = 6.5$ Hz) is found at 25 °C. This signal is split at -80 °C into a twofold degenerate signal at $\delta(\text{H})$ 3.53 for the diastereotopic CH_aH_b protons of one CH_2I substituent and two signals at $\delta(\text{H})$ 3.10/3.02 for the other (arithmetic mean of all is 3.30). Thus, the stunningly sharp doublet observed at 25 °C can be explained by the virtual isochronism of the diastereotopic protons of one substituent and the occurrence of the exchange process. The assignment of all signals has been assisted by COSY and HSQC spectra.

3-Phenylsulfonyl-9-oxabispidine (IV). A suspension of **III** (25.4 g, 50.0 mmol; *trans/cis* mixture as obtained in the previous step) in 300 mL of ethanol was cooled to -10 °C. The suspension was saturated with gaseous ammonia by means of a gas diffuser inlet for 2 h. The cold solution was siphoned into a pre-cooled 500 mL autoclave (<-10 °C) and the autoclave was heated to 100 °C for 6 h to yield a pale yellow solution. (This step was the most critical. In the case that some solid remained it was separated by filtration. The solid could not be successfully recycled in a repeated reaction.) All volatiles were removed under vacuum to leave a very firm orange-brown crust. This material must be considered to be a mixture of HI adducts of **IV** and *trans*-2,6-dimethylamine-4-phenylsulfonyl-morpholine and was reacted further without separation.

The starting *cis/trans-III* mixture is expected to react with ammonia to give a mixture of *cis/trans-(PhSO₂)NC₄H₆O(CH₂I)(CH₂NH₂)* intermediates. Of these, *cis-(PhSO₂)NC₄H₆O-(CH₂I)(CH₂NH₂)*, in the ring-inversed chair conformation having both substituents in axial positions, undergoes ring closure to form **IV**. Since this chair conformation is energetically unfavorable, the relatively high reaction temperature of 100 °C is necessary. For *trans-(PhSO₂)NC₄H₆O(CH₂I)(CH₂NH₂)* such ring closure is impossible and it appears to undergo an

intermolecular condensation reaction to form a polymeric and thus insoluble material. No large excess of ammonia, e.g., by pressuring the autoclave with ammonia, should be applied in the reaction in order to avoid formation of **cis-(PhSO₂)NC₄H₆O(CH₂NH₂)₂** which seems unreactive with respect to ring closure.

3,7-Bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine (V). The flask of the previous step was equipped with magnetic stirring bar, reflux condenser, and dropping funnel and the orange-brown solid was suspended in THF (300 mL). Triethylamine (9.1 g, 90 mmol) was admixed, whereupon the color changed to yellow. Phenylsulfonylchloride (8.8 g, 50 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature (or heated under reflux overnight). A dark mixture resulted from which a yellow solid precipitated. The mixture was left at room temperature without stirring for 48 h to complete precipitation. The precipitate was separated by filtration and suspended in 5 N aqueous KOH (150 mL) to yield a nearly white solid of practically pure **V** which was isolated by filtration.⁵ Recrystallization from acetone at reflux afforded colorless needles of **V**: yield 3.70 g (9.1 mmol, 18%); mp 238 °C. No phase transition was detectable by DSC below melting. EI MS (280 °C): *m/e* (%) 408 ([M]⁺, 1), 267 ([M – SO₂Ph]⁺, 100). ESIpos MS (acetone/MeOH): *m/e* (%) 431 ([M + Na]⁺, 100). C₁₈H₂₀N₂O₅S₂ (408.3).

3,7-Bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine hemi-pyridine (V·½py). (a) The reaction described for **V** was carried out in pyridine (instead of THF), affording **V·½py**: yield 8.1 g (17 mmol, 35%). (b) Recrystallization of **V** (408 mg, 1.00 mmol) from hot pyridine (15 mL) yielded **V·½py** (400 mg, 89%). ESIpos MS (acetone/MeOH): *m/e* (%) 487 ([V + py]⁺, 100), 408 ([V]⁺, 10). C₁₈H₂₀N₂O₅S₂·½C₅H₅N (448.0).

(5) The treatment with KOH, not performed in the original protocol,¹ served to remove all [Et₃NH]I and any excess of amine. In the original protocol,¹ a mixture of **V·½py** and [pyH]I/[Et₃NH]I was recrystallized from acetone, and to our experience some [pyH]I/[Et₃NH]I usually remained in the recrystallized product. In none of our attempts we have succeeded to reproduce the reported yield of 39% for this step.¹ It should be kept in mind that the reaction started from an undefined cis/trans mixture of which only the cis isomer reacted to give the 9-oxabispidine product.

9-Oxabispidine (VI, C). Commercial LiAlH_4 was purified by dissolution in diethyl ether, filtration (D5 glass frit), and evaporation of the solvent. A flask containing a magnetic stirring bar, reflux condenser, and dropping funnel was filled with a solution of purified LiAlH_4 (1.90 g, 50 mmol) in 250 mL of dry THF, and compound **V** (3.70 g, 9.1 mmol) was added in portions. The reaction mixture was refluxed for 48 h. After cooling, MeOH was added via the dropping funnel to quench the excess of LiAlH_4 . (Caution: intense exothermic reaction with evolution of hydrogen!) The solvent was removed at reduced pressure at (finally) 40 °C and the precipitate was sublimed at 200 °C / $6 \cdot 10^{-2}$ mbar to afford colorless crystals of **VI**: yield 820 mg (6.40 mmol, 70%); mp 76 °C. Pure **VI** sublimes at 80 °C (1 bar); the compound is very hygroscopic. ^1H NMR (THF): δ 3.48 (br, 2H, NH), 3.24 (m, br, 2H, CH), 3.13 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$ Hz, 4H, NCH_{ax}), 2.84 (d, br, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 4H, NCH_{eq}). ^{13}C NMR (THF): δ 66.8 (2C, CH), 47.5 (4C, NCH_2). ESIpos MS (THF/MeOH): m/e (%) 129 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100). EI MS (50 °C): m/e (%) 128 ($[\text{M}]^+$, 48), 99 ($[\text{OC}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}]^+$, 16), 84 ($[\text{OC}_4\text{H}_6\text{N}]^+$, 10), 70 ($[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$, 100), 56 (34), 44 ($[\text{NMe}_2]^+$, 19), 43 ($[(\text{H}_2\text{C})\text{NMe}]^+$, 20), 42 ($[(\text{H}_2\text{C})_2\text{N}]^+$, 27), 41 ($[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 41). $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (128.2). Due to the extremely unpleasant odor no elemental analysis was performed.

DSC of 3,7-bis(phenylsulfonyl)-9-oxabispidine (V)

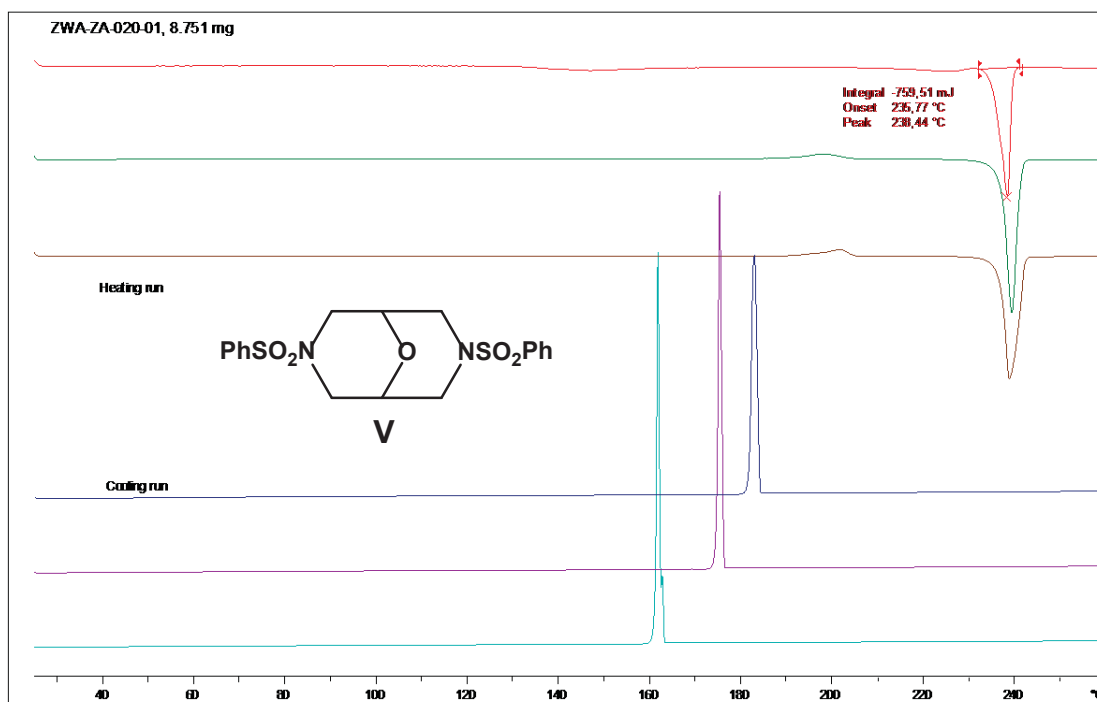


Table S1. Crystal Data for *trans*-(PhSO₂)NC₄H₆O(CH₂I)₂ (*trans*-III)

internal code	9667
CCSD number	1491348
empirical formula	C ₁₂ H ₁₅ I ₂ NO ₃ S
color	colorless
formula wt (g mol ⁻¹)	507.11
temp (K)	100
wavelength (Å)	1.54178
cryst syst	orthorhombic
space group	<i>Pca</i> 2 ₁ (No. 29)
unit cell dimens	
<i>a</i> (Å)	17.7918(6)
<i>b</i> (Å)	5.3634(2)
<i>c</i> (Å)	16.5585(5)
α (deg)	90.0
β (deg)	90.0)
γ (deg)	90.0
<i>V</i> (Å ³)	1580.09(9)
<i>Z</i>	4
<i>V</i> / <i>Z</i> (Å ³)	395.0
calcd density (Mg·m ⁻³)	2.132
abs coeff (mm ⁻¹)	32.541
<i>F</i> (000) (e)	960
cryst size (mm ³)	0.28 × 0.08 × 0.07
θ range for data collec (deg)	4.971–67.412
index ranges	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
no. of rflns collected	33869
no. of indep rflns	2828 (<i>R</i> _{int} = 0.0577)
no. of rflns with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2757
completeness (%)	99.9 (θ = 67.412°)
abs correction	Gaussian
max/min transmission	0.2847/0.0244
full-matrix least-squares	<i>F</i> ²
no. of data/restraints/params	2828/0/172
goodness of fit on <i>F</i> ²	1.046
final <i>R</i> indices (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
<i>R</i> 1	0.0276
<i>wR</i> 2	0.0718
<i>R</i> indices (all data)	
<i>R</i> 1	0.0283
<i>wR</i> 2	0.0723
Ext coeff	0
largest diff peak/hole (e Å ⁻³)	0.698/–1.267

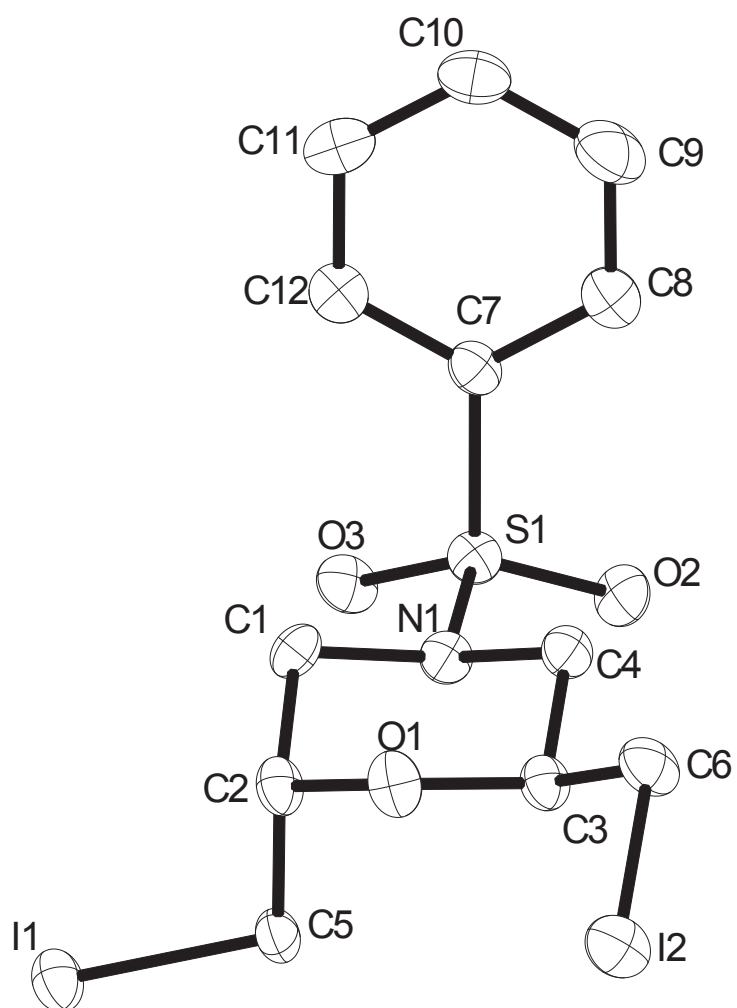
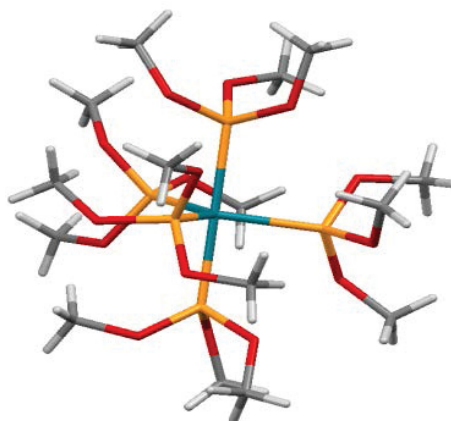


Figure S2. Molecular structure of *trans*-(PhSO₂)NC₄H₆O(CH₂I)₂ (*trans*-III)

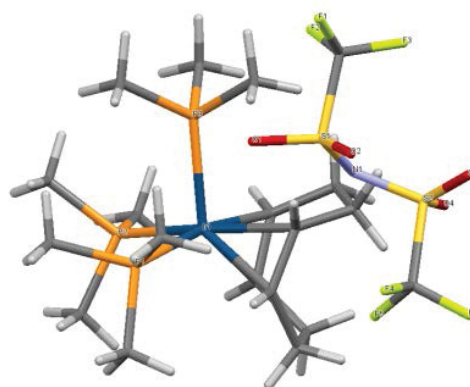
VIII. Zusammenfassung

Die Dissertation umfasst die drei Themenbereiche (a) Festkörper-Phasen-Eigenschaften ionischer Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe in Abhängigkeit von den Anionen, (b) Cs⁺ und Rb⁺-Verbindungen mit großen perfluorierten Anionen (weakly coordinating anions, WCAs) und (c) Pt(II)-Verbindungen des 9-Oxabispidins.

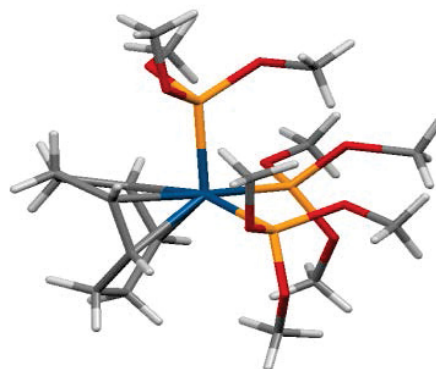
1. Durch Umsetzung von $\{(\text{COD})\text{RhCl}\}_2$ mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und Austausch des Anions wurden die fünffach koordinierten Ionen-Komplexe $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5]^+\text{Y}^-$ (**1**) ($\text{Y}^- = \text{BF}_4^-$ (**1a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (**1b**), OTf^- (**1c**), NTf_2^- (**1d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6^-$ (**1e**)) hergestellt. Die für **1d** durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab für die trikline Phase **1d-IV** eine nahezu ideale *TBP*-5-Geometrie des $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_5]^+$ -Kations, dessen Volumen zu $V_{1+} = 726 \text{ \AA}^3$ bestimmt wurde. Die Phasen-Festkörper-Eigenschaften der Komplexe wurden mittels DSC und VT-³¹P-SSNMR untersucht. Alle Komplexe **1a–e** zeigen einen endothermen Übergang der geordnet-kristallinen Phase in eine plastisch-kristalline Phase. Die in der plastischen Phase vorhandene (Rotations-)Mobilität des Kations resultiert aus der einsetzenden intramolekularen Struktur­dynamik der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden.



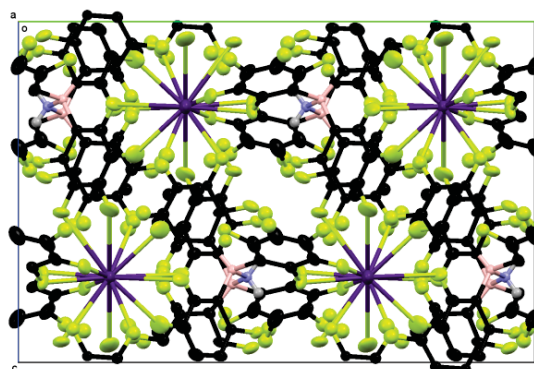
2. Durch Umsetzung von $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ mit MY wurden die gleichfalls fünffach koordinierten Verbindungen $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{Y}^-$ (**2**) ($\text{Y}^- = \text{BF}_4^-$ (**2a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (**2b**), OTf^- (**2c**) und NTf_2^- (**2d**)) hergestellt. Die Kristallstrukturanalyse von **2d** in der orthorhombischen Phase **2d-II** belegt eine *SPY*-5-Struktur des $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$ -Kations; das Volumen beträgt $V_{2+} = 489 \text{ \AA}^3$. Auch die Komplexe **2a–d** zeigen einen Übergang der kristallinen in eine plastisch-kristalline Phase. In den kationischen Ir(I)-Komplexen ist laut SSNMR das Einsetzen des intramolekularen Austauschs (turnstile-Rotation) der PMe_3 -Liganden mit einer relativ niedrigen Energiebarriere verbunden, so dass diese Dynamik bereits in der geordnet-kristallinen Phase verläuft. Das zusätzliche Auftreten einer Dynamik des COD-Liganden bewirkt den Übergang in die plastisch-kristalline-Phase.



3. Durch Umsetzung von $\{(\text{COD})\text{IrCl}\}_2$ mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und Austausch des Anions wurden die fünffach koordinierten Verbindungen $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+\text{Y}^-$ (**3**) ($\text{Y}^- = \text{BF}_4^-$ (**3a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ (**3b**), OTf^- (**3c**), NTf_2^- (**3d**) und $\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6^-$ (**3e**)) hergestellt. Die für **3c** in der triklinen Phase **3c-III** durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergab für das $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+$ -Kation eine verzerrte *SPY-5*-Struktur. Das Volumen des Kations wurde mit $V_{3+} = 593 \text{ \AA}^3$ bestimmt. Auch diese Komplexe zeigen laut DSC-Thermogramm einen Phasenübergang in eine plastisch-kristalline Phase. Die Energiebarriere der turnstile-Rotation der $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ist niedriger als für die neutralen π -Allyl-Komplexe, so dass die Strukturdynamik bereits in der geordnet-kristallinen Phase abläuft. Die einsetzende Dynamik des COD-Liganden bewirkt den Übergang in die plastische Phase.

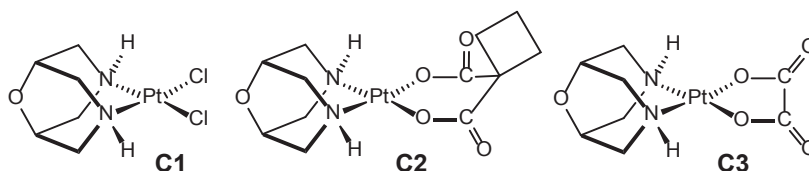


4. Die Umsetzung von $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ mit CsF führte zur Verbindung $\text{Cs}[\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**1**). Der Komplex ist solvensfrei, und jedes Cs^+ -Kation ist an 8×2 Fluoratome von 5 Anionen gebunden; hierdurch wird erstmals die Koordinationszahl $\text{KZ} = 16$ in einem „Werner-Komplex“ erreicht. Aufgrund der Unlöslichkeit in Wasser sind viele Anwendungen denkbar, zum Beispiel bei der Wiederaufbereitung $^{134/137}\text{Cs}$ -enthaltender Abwasser und in der Medizin. Zudem konnte $[\text{Rb}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ (**2**) hergestellt werden.



5. Die Synthese von 9-Oxabispidin (3,7-Diaza-9-oxa-bicyclo[2.2.1]nonan, **C**) wurde verbessert und essentielle Zwischenstufen wurden geklärt. Aus **C** und $(1,5\text{-Hexadien})\text{PtCl}_2$ wurden die Oxabispidin-Platin-Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})\text{PtCl}_2$ (**C1**), $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})\text{Pt}\{(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_4\text{H}_6\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**C2**)

und $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (**C3**) hergestellt, von denen für **C1** und **C2** Kristall-



strukturanalysen vorliegen. Die Komplexe sind Analoga zu den Cytostatica Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin und wurden gleichfalls hinsichtlich ihrer Zytotoxizität charakterisiert.

Experimenteller Teil

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Reagenzien ist luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

IV. Ausgangsstoffe und Analytik

IV.1 Lösungsmittel

Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über NaAlEt_4 getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. Methylenechlorid wurde über CaH_2 getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. Aceton wurde über Molekularsiebe getrocknet und vor dem Gebrauch umkondensiert. Methanol wurde mit Natriumsulfat vorgetrocknet und durch Reaktion mit Magnesium nachgetrocknet ($\text{Mg}(\text{OMe})_2$ -Bildung); vor Gebrauch wurde MeOH von der Vorratslösung abkondensiert. Die deuterierten NMR-Lösungsmittel wurden vor der Nutzung getrocknet und entgast. CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet und anschließend abkondensiert.

IV.2 Reagenzien

$\{(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$, $\{(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$, PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, NaBF_4 , NaOTf , LiNTf_2 und K_2PtCl_4 wurden handelsüblich eingesetzt. $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ wurde im Arbeitskreis hergestellt und lag zur Verwendung bereit. $(1,5\text{-Hexadien})\text{PtCl}_2$ ¹⁰⁹ und $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]$ ⁷⁸ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

IV.3 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Kolbe, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (300 MHz) und AMX 300 (300 MHz) und die ^{13}C -NMR-Spektren mit den FT-Geräten Bruker DPX 300

(75.5 MHz) und AMX 300 (75.5 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen wurden relativ zu den Lösungsmittel-Signalen angegeben. ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 und AMX 300 (121.5 MHz) in 5 mm Röhren mit 85%iger wässriger H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen. Alle Proben wurden bei der jeweiligen Messtemperatur unter Argon abgefüllt.

Die ^{31}P -CP-MAS- und MAS-NMR-Spektren wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker MSL-300, ausgestattet mit einem Tieftemperatur-Messkopf und einer Bruker B-VT 1000 Temperatur-Kontrolleinheit, gemessen. Der ZrO_2 -Rotor (7 mm innerer Diameter) wurde unter Argon mit einer speziell dafür angefertigten Apparatur mit den Komplexen befüllt und mit einem Kel-F-Deckel verschlossen. Die optimale Kontaktzeit für ^{31}P -CP Messung betrug 2 ms. Die Rotationsgeschwindigkeit lag zwischen 2 und 5 kHz. Der externe Standard für die ^{31}P -NMR war festes NaH_2PO_4 ($\delta(\text{P})$ 0.314, relativ zu 85% $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$).

DSC-Thermogramme wurden mit dem thermisch-analytischen System Mettler-Toledo TA 8000 (Tourelle-Wärmestrom-DSC-Gerät) mit einem DSC820-Messmodul gemessen. Zum Befüllen des Aluminium-Tiegels unter Argon wurde ein mit Argon gespültes luftdichtes Kunststoff-Gehäuse verwendet, in dem eine Presse, die zu dem Gerät mitgeliefert wurde, und ein Tiegelhalter angebracht waren. Zudem besteht die Möglichkeit, an den Tiegelhalter eine Kühlung anzuschließen. Zum Befüllen der Tiegel befindet sich im oberen Teil des Gehäuses eine Öffnung, auf die eine "Glashose" aufgesetzt wird. Der zum Tiegelhalter passende Trichter ragt in die Hose und steht stabil auf dem Tiegel. Die Glashose wird schließlich mit dem Gefäß der zu messenden Substanz verbunden. Bei Bedarf kann das Vorratsgefäß durch Trockeneis gekühlt werden.

ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 95, gemessen.

X. Synthese von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4, \text{OTf}, \text{NTf}_2, \text{H}_2\text{NB}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6$)

X.1 $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{BF}_4]$ (1a)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0.493 g (1.00 mmol) $\{(\text{COD})\text{RhCl}\}_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 1.21 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ (10.2 mmol) hinzuge tropft. Die orange Lösung verfärbte sich dabei hellgelb. Die Lösung wurde zu 0.115 g (1.05 mmol) NaBF_4 gegeben, und die entstandene Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der NaCl -Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösemittel wurde gegen MeOH ausgetauscht. Anschließend wurde aus der Siedehitze auskristallisiert; Ausbeute 0.50 g (0.62 mmol, 62%). Zers. 215 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{O}_{15}\text{P}_5\text{Rh}\cdot\text{BF}_4$ (810.1). Ber.: C, 22.24; H, 5.60; P, 19.12; Rh, 12.70.

Gef.: C, 22.31; H, 5.56; P, 19.16; Rh, 12.65.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 3.64 (s, 45H, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{13}C -NMR (CH_2Cl_2): δ 52.9 (s, br, 15C, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 134.4 (d, $^1J(\text{RhP}) = 182$ Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2): δ -153.7 (s, 4F, BF_4).

ESIpos MS (CH_2Cl_2): m/e (%) = 599 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{BF}_4]^+$, 100), 475 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{BF}_4]^+$, 15). ESIneg MS (CH_2Cl_2): m/e (%) = 87 ($[\text{BF}_4]^-$, 100).

X.2 $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (1b)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0.493 g (1.00 mmol) $\{(\text{COD})\text{RhCl}\}_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 1.21 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ (10.2 mmol) hinzuge tropft. Die orange Lösung verfärbte sich dabei hellgelb. Die Lösung wurde zu 1.023 g (1.05 mmol) $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ gegeben, und die entstandene Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der LiCl -Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösemittel wurde gegen MeOH ausgetauscht. Anschließend wurde aus der Siedehitze auskristallisiert; Ausbeute 1.25 g (0.74 mmol, 74%). Zers. 188 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{O}_{15}\text{P}_5\text{Rh}\cdot\text{AlC}_{16}\text{F}_{36}\text{O}_4$ (1690.4). Ber.: Al, 1.60; P, 9.16; Rh, 6.09.

Gef.: Al, 1.47; P, 8.40; Rh, 5.54.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 3.63 (1, 45H, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ 52.8 (s, br, 15C, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 134.3 (d, $^1J(\text{RhP}) = 182$ Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$). ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2): δ -75.75 (s, 36F, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$).

ESIpos MS (CH_2Cl_2): m/e (%) = 599 ($[\text{M} - \text{P}(\text{OMe})_3 - \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^+$, 100), 475 ($[\text{M} - 2\text{P}(\text{OMe})_3 - \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^+$, 10). ESIneg MS (CH_2Cl_2): m/e (%) = 967 ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, 100).

X.3 [Rh{P(OMe)₃}₅][OTf] (1c)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0.493 g (1.00 mmol) {(COD)RhCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ 1.21 ml P(OMe)₃ (10.2 mmol) hinzuge tropft. Die orange Lösung verfärbte sich dabei hellgelb. Die Lösung wurde zu 0.181 g (1.05 mmol) NaOTf gegeben, und die entstandene Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösemittel wurde gegen MeOH ausgetauscht. Anschließend wurde aus der Siedehitze auskristallisiert; Ausbeute 0.54 g (0.62 mmol, 62%). Zers. 147 °C.

C₁₅H₄₅O₁₅P₅Rh·CF₃O₃S (872.4). Ber.: C, 22.03; H, 5.20; P, 17.75; Rh, 11.80; S, 3.68.

Gef.: C, 22.09; H, 5.24; P, 17.73; Rh, 11.81; S, 3.66.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.64 (s, 45H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 52.8 (s, br, 15C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 134.4 (d, ¹J(RhP) = 182 Hz, P(OMe)₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -78.95 (s, 3F, OTf).

ESIpos MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 599 ([M - P(OMe)₃ - OTf]⁺, 100), 475 ([M - 2P(OMe)₃ - OTf]⁺, 25). ESIneg MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 149 ([OTf]⁻, 100).

X.4 [Rh{P(OMe)₃}₅][NTf₂] (1d)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0.493 g (1.00 mmol) {(COD)RhCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ 1.21 ml P(OMe)₃ (10.2 mmol) hinzuge tropft. Die orange Lösung verfärbte sich dabei hellgelb. Die Lösung wurde zu 0.301 g (1.05 mmol) LiNTf₂ gegeben, und die entstandene Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der LiCl-Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösemittel wurde gegen MeOH ausgetauscht. Anschließend wurde aus der Siedehitze auskristallisiert; Ausbeute 0.65 g (0.65 mmol, 65%). Zers. 170 °C.

C₁₅H₄₅O₁₅P₅Rh·C₂F₆NO₄S₂ (1003.4).

Ber.: C, 20.35; H, 4.52; N, 1.40; P, 15.43; Rh, 10.26.

Gef.: C, 20.23; H, 4.57; N, 1.46; P, 15.31; Rh, 10.19.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.64 (s, 45H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 52.8 (s, br, 15C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 134.4 (d, ¹J(RhP) = 182 Hz, P(OMe)₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -79.6 (s, 6F, NTf₂).

ESIpos MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 599 ([M - P(OMe)₃ - NTf₂]⁺, 100), 475 ([M - 2P(OMe)₃ - NTf₂]⁺, 20). ESIneg MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 280 ([NTf₂]⁻, 100).

X.5 [Rh{P(OMe)₃}₅][H₂NB₂(C₆F₅)₆] (1e)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0.493 g (1.00 mmol) {(COD)RhCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ 1.21 ml P(OMe)₃ (10.2 mmol) hinzugegeben. Die orangefarbene Lösung verfärbte sich dabei hellgelb. Die Lösung wurde zu 1.427 g (1.05 mmol) [Na(OEt)₂][H₂NB₂(C₆F₅)₆] gegeben und die entstandene Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösemittel wurde gegen MeOH ausgetauscht. Anschließend wurde aus der Siedehitze auskristallisiert; Ausbeute 1.20 g (0.68 mmol, 68%). Zers. 170 °C.

C₁₅H₄₅O₁₅P₅Rh·C₃₆H₂B₂F₃₀N (1763.3).

Ber.: C, 34.74; H, 2.69; N, 0.79; P, 8.78; Rh, 5.84.

Gef.: C, 37.82; H, 2.62; N, 0.78; P, 8.81; Rh, 5.71.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 5.68 (s, 2H, NH₂), 3.63 (s, 45H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 52.8 (s, br, 15C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 134.3 (d, ¹J(RhP) = 182 Hz, P(OMe)₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -165.86 (s, 6F, F_{meta}), -160.41 (s, 3F, F_{para}), -132.95 (s, 6F, F_{ortho}).

ESIpos MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 599 ([M – P(OMe)₃ – H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁺, 100), 475 ([M – 2P(OMe)₃ – H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁺, 85). ESIneg MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 1040 ([H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁻, 100).

XI. Synthese von [(COD)Ir(PMe₃)₃]Y (Y = BF₄, Al{OC(CF₃)₃}₄, OTf, NTf₂)**XI.1 [(COD)Ir(PMe₃)₃][BF₄] (2a)**

Eine Lösung von 0.564 g (1.0 mmol) [(COD)Ir(PMe₃)₃]Cl in 10 ml CH₂Cl₂ wurde zu 0.098 g (1.05 mmol) NaBF₄ zugegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur belassen. Nach Abtrennung des ausgefallenen LiCl wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml THF gelöst. Bei -78 °C schieden sich kleine farblose Kristalle ab. Ausbeute 0.449 g (0.73 mmol, 73%). Zers. 120 °C. C₁₇H₃₉IrP₃·BF₄ (615.4)

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.27 (m, br, 4H, -CH=), 2.44 (m, br, 4H, -CH₂-), 2.27 (m, br, 4H, -CH₂-), 1.60 (m, br, 27H, PMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 69.2 (q, ²J(CP) = 5.1 Hz, 4C, -CH=), 34.4 (q, ³J(CP) = 2.1 Hz, 4C, -CH₂-), 34.4 (m, 9C, PMe₃). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ 54.3 (s, PMe₃). ESIPos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 529 ([M – BF₄]⁺, 24), 453 ([M – PMe₃ – BF₄]⁺, 100). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 87 ([BF₄]⁻, 100).

XI.2 [(COD)Ir(PMe₃)₃][Al{OC(CF₃)₃}₄] (2b)

Zu einer hellgelben Lösung von 0.564 g (1.00 mmol) [(COD)Ir(PMe₃)₃]Cl in 10 ml MeOH wurde 1.023 g (1.05 mmol) Li[Al{OC(CF₃)₃}₄] gegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gehalten und dann schrittweise auf -78 °C gekühlt, bis das Produkt auskristallisierte; Ausbeute 1.22 g (0.75 mmol, 75%). Zers. 200 °C.

C₁₇H₃₉IrP₃·AlC₁₆F₃₆O₄ (1495.7) Ber.: Ir, 12.85; P, 6.21; C, 26.50; H, 2.63; Al, 1.80.

Gef.: Ir, 12.43; P, 6.14; C, 26.34; H, 2.73; Al, 1.94.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.28 (m, br, 4H, -CH=), 2.45 (m, br, 4H, -CH₂-), 2.31 (m, br, 4H, -CH₂-), 1.58 (m, br, 27H, PMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 69.5 (q, ²J(CP) = 5.1 Hz, 4C, -CH=), 34.7 (q, ³J(CP) = 2.1 Hz, 4C, -CH₂-), 20.5 (m, 9C, PMe₃). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ -54.2 (s, PMe₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -75.8 (s, Al{OC(CF₃)₃}₄).

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 529 ([M-Al{OC(CF₃)₃}₄]⁺, 100), 453 ([M-PMe₃-Al{OC(CF₃)₃}₄]⁺, 45). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 967 ([Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻, 100).

XI.3 [(COD)Ir(PMe₃)₃][OTf] (2c)

Zu einer hellgelben Lösung von 0.564 g (1.00 mmol) [(COD)Ir(PMe₃)₃]Cl in 10 ml MeOH wurde 0.181 g (1.05 mmol) NaOTf gegeben. Die klare Lösung wurde nach 1 Stunde schrittweise auf -78 °C gekühlt, bis das Produkt auskristallisierte; Ausbeute 0.45 g (0.66 mmol, 66%). Zers. 147 °C.

C₁₇H₃₉IrP₃·CF₃SO₃ (677.7) Ber.: Ir, 28.36; P, 13.71; C, 31.90; H, 5.80; S, 4.73.

Gef.: Ir, 27.12; P, 13.24; C, 30.51; H, 5.44; S, 4.51.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.28 (m, br, 4H, -CH=), 2.45 (m, br, 4H, -CH₂-), 2.29 (m, br, 4H, -CH₂-), 1.60 (m, br, 27H, PMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 69.3 (q, ²J(CP) = 5.1 Hz, 4C, -CH=), 34.4 (q, ³J(CP) = 2.1 Hz, 4C, -CH₂-), 20.4 (m, 9C, PMe₃). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ -54.2 (s, PMe₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -78.9 (s, OTf).

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 529 ([M-OTf]⁺, 95), 453 ([M-PMe₃-OTf]⁺, 100).

ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 149 ([OTf]⁻, 100).

XI.4 [(COD)Ir(PMe₃)₃][NTf₂] (2d)

Zu einer hellgelben Lösung von 0.564 g (1.00 mmol) [(COD)Ir(PMe₃)₃]Cl in 10 ml MeOH wurde 0.301 g (1.05 mmol) LiNTf₂ gegeben. Die klare Lösung wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gehalten und dann schrittweise auf –78 °C gekühlt, bis das Produkt auskristallisierte; Ausbeute 0.62 g (0.77 mmol, 77%). Zers. 155 °C.

C₁₇H₃₉IrP₃·C₂F₆NO₄S₂ (808.8) Ber.: Ir, 23.77; P, 11.49; C, 28.22; H, 4.86; N, 1.47.

Gef.: Ir, 23.65; P, 11.46; C, 28.13; H, 4.79; N, 1.7.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.27 (m, br, 4H, –CH=), 2.44 (m, br, 4H, –CH₂–), 2.27 (m, br, 4H, –CH₂–), 1.60 (m, br, 27H, PMe₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 69.2 (q, ²J(CP) = 5.1 Hz, 4C, –CH=), 34.4 (q, ³J(CP) = 2.1 Hz, 4C, –CH₂–), 20.1 (m, 9C, PMe₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ –54.3 (s, PMe₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ –79.6 (s, NTf₂).

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 529 ([M–NTf₂]⁺, 100), 453 ([M–2PMe₃–NTf₂]⁺, 100).

ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 280 ([NTf₂][–], 100).

XII. Synthesen von [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃]Y (Y = BF₄, Al{OC(CF₃)₃}₄, OTf, NTf₂, H₂NB₂(C₆F₅)₆)**XII.1 [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][BF₄] (3a)**

Zu der orange-roten Lösung von 0.336 g (0.50 mmol) {(COD)IrCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren 0.38 ml (3.20 mmol) P(OMe)₃ zugetropft, wobei sich die Lösung gold-gelb färbte. Nach 10 Minuten wurde eine Lösung von 1.751 g (0.55 mmol) NaBF₄ in CH₂Cl₂ zugegeben. Die entstandene Suspension wurde 3 Stunden gerührt und der Niederschlag von NaCl abfiltriert. Durch Kühlung auf –78 °C entstanden kleine farblose Kristalle; Ausbeute 0.547 g (0.72 mmol, 72%). Zers. 125 °C.

C₁₇H₃₉IrO₉P₃·BF₄ (759.4) Ber.: C, 26.89; H, 5.18; B, 1.42; Ir, 25.31; P, 12.24.

Gef.: C, 25.97; H, 4.74; B, 1.39; Ir, 24.51; P, 11.79.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.97 (br, 4H, –CH=), 2.56, 2.33 (jeweils m, br, 4H, –CH₂–), COD; 3.72 (m, br, 27H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 74.3 (q, ²J(CP) = 6.5 Hz, 4C, –CH=), 34.2 (q, ³J(CP) = 3.0 Hz, 4C, –CH₂–), COD; 53.9 (m, 9C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 89.0.

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 673 ([M – BF₄]⁺, 100), 549 ([M – P(OMe)₃ – BF₄]⁺, 15).

ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 87 ([BF₄][–], 100).

XII.2 [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][Al{OC(CF₃)₃}₄] (3b)

Zu der orange-roten Lösung von 0.336 g (0.50 mmol) {(COD)IrCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren 0.38 ml (3.20 mmol) P(OMe)₃ zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gold-gelb. Nach 10 Minuten wurden 1.071 g (1.10 mmol) Li[Al{OC(CF₃)₃}₄] gelöst in 10 ml MeOH zugegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde gerührt. Zur Kristallisation wurde die Lösung sukzessiv abgekühlt, bis bei -78 °C feine farblose Kristalle anfielen; Ausbeute 1.03 g (0.63 mmol, 63%). Zers. 153 °C.

C₁₇H₃₉IrO₉P₃·C₁₆AlF₃₆O₄ (1639.7). Ber.: C, 24.17; H, 2.40; Al, 1.65; Ir, 11.72; P, 5.67.

Gef.: C, 24.17; H, 2.40; Al, 1.64; Ir, 11.69; P, 5.69.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.97 (br, 4H, -CH=), 2.56, 2.33 (jeweils m, br, 4H, -CH₂-), COD; 3.72 (m, br, 27H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 74.3 (q, ²J(CP) = 6.5 Hz, 4C, -CH=), 34.2 (q, ³J(CP) = 3.0 Hz, 4C, -CH₂-), COD; 53.9 (m, 9C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 89.0. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -75.7.

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 673 ([M - Al{OC(CF₃)₃}₄]⁺, 100), 549 ([M - P(OMe)₃ - Al{OC(CF₃)₃}₄]⁺, 65). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 967 ([Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻, 100).

XII.3 [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][OTf] (3c)

Zu einer orange-roten Lösung von 0.336 g (0.50 mmol) {(COD)IrCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren 0.38 ml (3.20 mmol) P(OMe)₃ zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gold-gelb. Nach 10 Minuten wurde 0.189 g (1.10 mmol) NaOTf zugegeben. Die entstandene Suspension wurde 3 Stunden gerührt und der NaCl-Niederschlag abfiltriert. Nach Überschichtung des Filtrats mit 5 ml Et₂O und Abkühlen auf -78 °C wurden farblose Kristalle erhalten; Ausbeute 0.715 g (0.87 mmol, 87%). Zers. 167 °C.

C₁₇H₃₉IrO₉P₃·CF₃O₃S (821.7). Ber.: C, 26.31; H, 4.78; Ir, 23.39; P, 11.31; S, 3.90.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.97 (br, 4H, -CH=), 2.56, 2.33 (jeweils m, br, 4H, -CH₂-), COD; 3.73 (m, br, 27H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 74.3 (q, ²J(CP) = 6.9 Hz, 4C, -CH=), 34.2 (q, ³J(CP) = 3.0 Hz, 4C, -CH₂-), COD; 53.9 (m, 9C, P(OMe)₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 89.0. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -75.7.

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 673 ([M - OTf]⁺, 100), 549 ([M - P(OMe)₃ - OTf]⁺, 58).

ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 149 ([OTf]⁻, 100).

XII.4 [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][NTf₂] (3d)

Zu einer orange-roten Lösung von 0.336 g (0.50 mmol) {(COD)IrCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren 0.38 ml (3.20 mmol) P(OMe)₃ zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gold-gelb. Nach 10 Minuten wurde eine Lösung von 0.316 g (1.10 mmol) LiNTf₂ in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Suspension wurde 3 Stunden gerührt und der Niederschlag von LiCl abfiltriert. Bei -78 °C wurden kleine farblose Kristalle erhalten; Ausbeute 0.71 g (0.74 mmol, 74%). Zers. 182 °C.

C₁₇H₃₉IrO₉P₃·C₂F₆NO₄S₂ (952.8). Ber.: C, 23.95; H, 4.13; Ir, 20.17; N, 1.47; P, 9.75.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 3.97 (br, 4H, -CH=), 2.55, 2.32 (jeweils m, br, 4H, -CH₂-), COD; 3.73 (m, br, 27H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 74.3 (q, ²J(CP) = 6.4 Hz, 4C, -CH=), 34.2 (q, ³J(CP) = 2.8 Hz, 4C, -CH₂-), COD; 53.9 (m, 9C, P(OMe)₃).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 88.9. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -79.6.

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 673 ([M - NTf₂]⁺, 100), 549 ([M - P(OMe)₃ - NTf₂]⁺, 20). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 280 ([NTf₂]⁻, 100).

XII.5 [(COD)Ir{P(OMe)₃}₃][H₂NB₂(C₆F₅)₆] (3e)

Zu einer orange-roten Lösung von 0.336 g (0.50 mmol) {(COD)IrCl}₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren 0.38 ml (3.20 mmol) P(OMe)₃ zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gold-gelb. Nach 10 Minuten wurde eine Lösung von 1.495 g (1.10 mmol) [Na(OEt)₂]₄[H₂NB₂(C₆F₅)₆] in 5 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die sich bildende Suspension wurde über Nacht gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Bei -78 °C wurden kleine farblose Kristalle erhalten; Ausbeute 1.22 g (0.71 mmol, 71%). Zers. 191 °C.

C₁₇H₃₉P₃O₉Ir·C₃₆H₂B₂F₃₆N (1712.6). Ber.: C, 37.17; H, 2.41; N, 0.82; Ir, 11.22; P, 5.43.

Gef.: C, 37.21; H, 2.37; N, 0.80; Ir, 11.17; P, 5.41.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 5.68 (br, 2H, NH₂); 3.98 (s, br, 4H, -CH=), 2.55, 2.33 (jeweils m, br, 4H, -CH₂-), COD; 3.72 (m, br, 27H, P(OMe)₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 74.4 (q, ²J(CP) = 6.7 Hz, 4C, -CH=), 34.2 (q, ³J(CP) = 2.9 Hz, 4C, -CH₂-), COD; 53.9 (m, 9C, P(OMe)₃).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 89.0. ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ -132.9 (d, ³J(FF) = 19.4 Hz, 12F, ortho-F), -160.4 (t, ³J(FF) = 20.5 Hz, 6F, para-F), -165.9 ("t", ³J(FF) ≈ 20 Hz, 12F, meta-F).

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 673 ([M - H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁺, 100), 549 ([M - P(OMe)₃ - H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁺, 70). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): *m/e* (%) = 1040 ([H₂NB₂(C₆F₅)₆]⁻, 100), 528 ([H₂NB(C₆F₅)₃]⁻, 70).

Literatur

- (1) Sato, K.; Katada, M.; Sano, H.; Konno, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2361.
- (2) (a) Graham, P. J.; Lindsey, R. V.; Parshall, G. W.; Peterson, M. L.; Whitman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3416. (b) Verbit, L.; Halbert, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1975**, *30*, 209.
- (3) Fitzsimmons, B.W. *Dalton Trans.* **1980**, 180.
- (4) Ruffńska, A.; Goddard, R.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 2308.
- (5) Pörschke, K. R. und Mitarbeiter; noch unveröffentlicht.
- (6) Creusen, C. *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2009**.
- (7) Pollak, D. *Master-Arbeit*, Universität Düsseldorf, **2013**.
- (8) Clark, J. B.; Hastie, J. W.; Kihlberg, L. H. E.; Metselaar, R.; Thackeray, M. M. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 577.
- (9) (a) Mitscherlich, E. *Ann. Chim. Phys.* **1822**, *19*, 350. (b) Wöhler, F.; von Liebig, J. *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249.
- (10) (a) Bernstein, J.; Davey, R. J.; Henck, J.-O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3440–3461. (b) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*, Int. Union of Crystallography Book Series, Clarendon Press: Oxford, 2002.
- (11) Wunderlich, B. *Macromol. Symp.* **1997**, *113*, 51.
- (12) (a) Volmer, M.; Weber, A. *Z. Phys. Chem.* **1925**, *277*, 1925. (b) Volmer, M. *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Leipzig, **1939**. (c) Smoluchowski, R. *Phase Transitions in Solids*, John Wiley, New York, **1951**.
- (13) Rao, C. N. R.; Rao, K. J. *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hall Inc., **1978**.
- (14) Yoshimoto, Y.; Fujiwara, T.; Atake, T.; Chihara, H. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1347.
- (15) Jaeger, G. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1998**, *53*, 51.
- (16) Vojta, G.; Vojta, M. *Teubner-Taschenbuch der statistischen Physik*, Teubner: Leipzig, 2000, S. 134 ff.
- (17) (a) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, 2013. (b) Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH, 2012. (c) Job, G.; Ruffler, R. *Physical Chemistry from a Different Angle*, Springer: Cham (Switzerland), 2016.

- (18) (a) Gericke, K.-H. *Physikalische Chemie I*, Vorlesungsskript, <http://www.pci-tu-bs.de/aggericke/PC1/>, dort „IV.2.4. Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung“ (abgerufen 19.04.2016). (b) Dieterich, W. *Theorie der Phasenübergänge*, Vorlesungsskript, http://www.theorie.physik.uni-konstanz.de/dieterich/skripte/Theorie-der-Phasenuebergange_Skript.pdf (19.04.2016). (c) Wikipedia, *Phasenübergang*, <https://de.wikipedia.org/wiki/Phasenübergang> (abgerufen 19.04.2016).
- (19) Oriani, R. A. *J. Chem. Physics* **1956**, *26*, 186 und zitierte Literatur.
- (20) Wikipedia, *Superfluid helium-4*, abgerufen am 19.04.2016.
- (21) West, A. R. *Solid-State Chemistry and its Applications*, Wiley, Singapore, 2003.
- (22) Krey, G. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg, Braunschweig, 1980, zitiert von Kinder, H. *Tiefemperaturphysik*, Technische Universität München, Vorlesungsskript (<http://einrichtungen.ph.tum.de/E10/Dateien/skript/040500.pdf>).
- (23) (a) Hosieni, K. R.; Howald, R. A.; Scanlon, M. W. *Am. Mineralog.* **1985**, *70*, 782. (b) Heaney, P. J.; Veblen, D. R. *Am. Mineralog.* **1991**, *76*, 1018.
- (24) Klement, Jr., W. *J. Polymer Sci.* **1974**, *12*, 815.
- (25) Ostwald, W. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289.
- (26) Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, 102. Auflage, 2007, S. 546.
- (27) (a) Burger, A.; Ramberger, R. *Mikrochim. Acta* **1979**, *2*, 259 und 273. (b) Threfall, R. *Org. Process Res. Develop.* **2003**, *7*, 1017.
- (28) Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, Ellis Horwood Ltd: Chichester, 1974.
- (29) Sherwood, J. N. *The Plastically Crystalline State (Orientationally Disordered Crystals)*, John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
- (30) Simon, F.; von Simson, C. *Z. Phys.* **1923**, *23*, 168.
- (31) Pauling, L. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 430.
- (32) Timmermanns, J. *Bull. Soc. Chim. Phys.* **1935**, *44*, 77.
- (33) Timmermanns, J. *J. Chim. Phys.* **1938**, *35*, 33.
- (34) MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 8257.

- (35) Timmermanns, J. *Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*, 1.
- (36) Jin, L.; Nairn, K. M.; Forsyth, C. M.; Seeber, A. J.; MacFarlane, D. R.; Howlett, P. C.; Forsyth, M.; Pringle, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9688.
- (37) Pringle, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1339.
- (38) Römpf Chemie-Lexikon, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-01164>.
- (39) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 29.
- (40) (a) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1073. (b) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1916. (c) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 78. (d) Adachi, K.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1960. (e) Haida, O.; Suga, H.; Seki, S. *J. Chem. Thermodynamics* **1977**, *9*, 1133.
- (41) Shablakh, M.; Dissado, L. A.; Hill, R. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1983**, *79*, 369.
- (42) Barrio, M.; Font, J.; Lopez, D. O.; Muntasell, J.; Tamarit, J. L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1994**, *41*, 1171.
- (43) (a) Brand, R.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. *J. Chem. Physics* **2002**, *116*, 10386. (b) Götz, M.; Bauer, Th.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 094504. (c) <https://www.physik.uni-augsburg.de/lehrstuehle/exp5/themen/dismatter/plasticxt/>
- (44) Suga, H.; Seki, S. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, *69*, 221.
- (45) Seyler, R. J. (Ed.), *Assignment of the Glass Transition*, ASTM, Philadelphia, 1994 (ISBN: 0-8031-1995-X).
- (46) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd Ed., Springer: Berlin, 2003.
- (47) (a) Mettler-Toledo, *UserCom 10* (2/1999) *Der Glasübergang aus der Sicht von DSC-Messungen; Teil I* (https://de.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/glasuebergang_tausercom10ds1316.pdf); *UserCom 11* (1/2000); *Der Glasübergang aus der Sicht von DSC-Messungen; Teil II*; http://de.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/TA_UserCom11_0655823710252341_files/tausc11d.pdf. (b) Wurm, A., Institut für Physik der Universität Rostock, Begleitmaterial zum Fortge-

- schrittenenpraktikum http://web.physik.uni-rostock.de/cluster/students/fp3/DSC_D.pdf#page=5&zoom=auto,-100,591 .
- (48) Cammenga, H. K.; Epple, M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1284.
- (49) Gill, P.; Monghadam, T. T.; Ranjbar, B. *J. Biomol. Tech.* **2010**, *21*, 167.
- (50) (a) Fyfe, C. A. *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press, Guelph, Ontario, 1983 (ISBN 0-88955-038-7). (b) Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Wiley, 2005 (ISBN-10: 1-4051-0914-9). (c) Apperley, D. C.; Harris, R. K.; Hodgkinson, P. *Solid-State NMR: Basic Principles and Practice*, Momentum Press, 2012 (ISBN-10: 1-60650-350-2).
- (51) Laws, D. D.; Bitter H.-M. L.; Jerschow, A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224.
- (52) Polenova, T.; Rupal, G.; Goldbourt, A. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5458.
- (53) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature* **1958**, *182*, 1659.
- (54) Lowe, I. J. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285.
- (55) Dixon, W. T.; Schaefer, J.; Sefcik, M. D.; Stejskal, E. O.; McKay, R. A. *J. Magn. Reson.* **1982**, *49*, 341.
- (56) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569.
- (57) Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042.
- (58) Beispiele aus unserem Institut: (a) Benn, R.; Grondey, H.; Nolte, R.; Erker, G. *Organometallics* **1988**, *7*, 777. (b) Erker, G.; Sosna, F.; Petersen, J. L.; Benn, R.; Grondey, H. *Organometallics* **1990**, *9*, 2462. (c) Benn, R.; Grondey, H.; Erker, G.; Aul, R.; Nolte, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 2493. (d) Benn, R.; Betz, P.; Goddard, R.; Jolly, P. W.; Kokel, N.; Krüger, C.; Topalović, I. *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1395.
- (59) Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe: (a) Bach, I.; Pörschke, K.-R.; Proft, B.; Goddard, R.; Kopske, C.; Krüger, C.; Rufinska, A.; Seevogel, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3773. (b) Schager, F.; Haack, K.-J.; Mynott, R.; Rufinska, A.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **1998**, *17*, 807. (c) Alberti, D.; Goddard, R.; Rufinska, A.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2003**, *22*, 4025.
- (60) Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 1168.
- (61) Liyu, J.; Nairn, K. M.; Forsyth, C. M.; Seeber, A. J.; MacFarlane, D. R.; Howlett, P. C.; Forsyth, M.; Pringle, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9688.

- (62) Allion, D.; Slichter, C. P. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *12*, 168.
- (63) Frydman, L.; Vallabhaneni, S.; Lee, Y. K.; Emsley, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 111.
- (64) Blümich, B.; Spiess, H. W. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1716.
- (65) Allmann, R. *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, 2. Auflage, Springer, 2003.
- (66) (a) Rinne, F.; Berek, M.; Schumann, H.; Kornder F. *Anleitung zur allgemeinen und Polarisations-Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht*, 3. Auflage, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1973; ISBN 978-3-510-65040-8. (b) Wood, E. A. *Crystals and Light: Introduction to Optical Crystallography*, 2. Auflage, Dover Publications, 1977; ISBN 0486234312.
- (67) Shablakh, M.; Hill, R. M.; Dissado, L. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 625.
- (68) Haines, L. *Inorg. Chem.* **1971**, *8*, 1685.
- (69) Jesson, J. P.; Meakin, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7272.
- (70) Jesson, J. P.; Meakin, P.; English, A. D.; Tolman, C. A.; Ittel, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 117.
- (71) Jesson, J. P.; Meakin, P.; English, A. D. *Inorg. Chem.* **1976**, *5*, 1233.
- (72) Jesson, J. P.; Meakin, P.; English, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7590.
- (73) Coskran, K. J.; Lukosius, E. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *8*, 1926.
- (74) (a) Klein, S. I.; Nixon, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 371. (b) Hitchcock, P. B.; Klein, S. I.; Nixon, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, C9.
- (75) Jesson, J. P.; Meakin, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1344.
- (76) Jesson, J. P.; Meakin, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5751.
- (77) Krossing, I.; Brands, H.; Feuerhake, R.; Koenig, S. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90.
- (78) Lancaster, S. J.; Rodriguez, A.; Lara-Sanchez, A.; Hannant, M. D.; Walker, D. A.; Hughes, D. H.; Bochmann, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 451–453.
- (79) (a) Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.; Passmore, J.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609–3620. (b) Cameron, T. S.; Dionne, I.; Jenkins, H. D. B.; Parsons, S.; Passmore, J.; Roobottom, H. K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2042–2052. (c) Brownridge, S.; Krossing, I.; Passmore, J.; Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.

- Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481. (d) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 866–874. (e) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 874–880.
- (80) (a) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349. (b) Alvarez, S.; Llunell, M. *Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- (81) Smith, J. M.; Coville, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 1210.
- (82) Xue, L.; Padgett, C. W.; DesMarteau, D. D.; Pennington, W. T. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1535.
- (83) Merola, J. *Organometallics* **1989**, *8*, 2975.
- (84) Frazier, J. F.; Merola, J. S. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2917.
- (85) Merola, J. S.; Kacmarcik, R. T. *Organometallics* **1989**, *8*, 778.
- (86) Frazier, J. F.; Anderson, F. E.; Clark, R.; Merola, J. S. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 135.
- (87) Ladipo, F. T.; Merola, J. S. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4172.
- (88) Ladipo, F. T.; Merola, J. S. *Polyhedron* **2015**, *90*, 131.
- (89) Le, T. X.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3798.
- (90) Merola, J. S.; Husebo, T. L.; Matthews, K. E. *Organometallics* **2012**, *31*, 3920.
- (91) Merola, J. S.; Selnau, H. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 1583.
- (92) Grieb, A. L.; Merola, J. S. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 163.
- (93) Roy, C. P.; Huff, L. A.; Barker, N. A.; Berg, M. A. G.; Merola, J. S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2270.
- (94) Ladipo, F. T.; Kooti, M.; Merola, J. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1681.
- (95) Merola, J. S.; Ladipo, F. T. *Polyhedron* **2014**, *70*, 125.
- (96) Merola, J. S.; Franks, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 49.
- (97) Merola, J. S.; Roy, C. P. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *757*, 51.
- (98) Martin, M.; Sola, E.; Torres, O.; Plou, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 5406.
- (99) Haines, L.; Singleton, E. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C83.
- (100) Haines, L.; Singleton, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1891.
- (101) Couch, D. A.; Robinson, S. D. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 39.

- (102) Hildebrandt, L.; Dinnebier, R.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1660.
- (103) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R.; Hamacher, A.; Kassack, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3371.
- (104) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R.; Hamacher, A.; Kassack, M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2986.
- (105) (a) Cleare, M. J.; Hoeschele, J. D. *Bioinorg. Chem.* **1973**, *2*, 187. (b) Cleare, M. J.; Hoeschele, J. D. *Platinum Met. Rev.* **1973**, *17*, 2. (c) Cleare, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 349. (d) Cleare, M. J. *J. Clin. Hematol. Oncol.* **1977**, *7*, 1. (e) Connors, T. A.; Cleare, M. J.; Harrap, K. R. *Cancer Treat. Rep.* **1979**, *63*, 1499. (f) van der Veer, J. L.; Reedijk, J. *Chem. Br.* **1988**, *24*, 775. (g) de Mier-Vinué, J.; Montaña, A. M.; Moreno, V. Platinum complexes with cytotoxic activity: Models for structure–activity relationship studies. In *Metal Compounds in Cancer Chemotherapy*; Pérez, J. M., Fuertes, M. A., Alonso, C., Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, 2005, p 47. (h) Montaña, A. M.; Batalla, C. *Curr. Med. Chem.* **2009**, *16*, 2235.
- (106) Haack, K.-J.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7992.
- (107) Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 814.
- (108) Stetter, H.; Meissner, H.-J. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2827.
- (109) (a) Jensen, K. A. *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 866. (b) Garcia, L.; Shupack, S. I.; Orchin, M. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 893. (c) Deacon, G. B.; Nelson-Reed, K. T. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 257. (d) Nair, R. N.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Grotjahn, D. B. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 272.