

Cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe - Synthese, Charakterisierung, kooperative Effekte

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Marko Leist

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. August 2019

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel
2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Sitzmann

Diese Promotion wurde durch die Konrad-Adenauer-Stiftung e.V. ideell und finanziell gefördert.

„Keine Experimente“

(Slogan der CDU bei der Bundestagswahl 1957)

Für meine Eltern, denen ich alles zu verdanken habe!

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2016 bis Juli 2019 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel im Fachbereich Chemie (Fachrichtung Anorganische) der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. habil. M. Gerhards

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Sitzmann

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. August 2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, **Marko Leist**, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe -
Synthese, Charakterisierung, kooperative Effekte“

selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Literaturzitate, Quellen und geistiges Eigentum von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern sind als solche eindeutig gekennzeichnet. Kooperationsprojekte und deren Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter werden ausdrücklich genannt. Diese Dissertation wurde keiner anderen Hochschule als der TU Kaiserslautern eingereicht. Teile dieser Dissertation wurden bereits in Fachzeitschriften und auf Tagungen veröffentlicht.

Kaiserslautern, . . .2019

Dipl.-Chem. Marko Leist

Danksagung

Eine schöne Zeit in Kaiserslautern geht zu Ende. Ein neuer Lebensabschnitt beginnt. Zuvor möchte ich mich jedoch noch bei einigen Wegbegleitern bedanken, ohne die ich nicht der wäre, der ich heute bin.

Ein bayerisches vergelt's Gott möchte ich meinem lieben Doktorvater und Mentor Prof. Dr. Werner Thiel aussprechen, der mich seit meiner Diplomarbeit mit Rat und oftmals mit Tat in meiner Forschung unterstützt hat. Seine freundliche Art und die vielen humorvollen (und oft politischen) Gespräche werden mir stets in guter Erinnerung bleiben. Lieben Dank für Alles!

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Markus Gerhards bedanken, der sich bereit erklärt hat, den Vorsitz der Promotionskommission zu übernehmen. Ebenso möchte ich mich für das Zustandekommen von einigen Projekten und die gemeinsame Erforschung bedanken.

Herrn apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die schöne gemeinsame Zeit auf Tagungen, die ich mit ihm und seinem Arbeitskreis erleben durfte.

In besonderer Weise danke ich meinem lieben Freund Dr. Yu Sun, der viele Kristallstrukturen in den vergangenen Jahren angefertigt hat und mir auch außerhalb der rein fachlichen Sphäre mit dem ein oder anderen Ratschlag zur Seite stand.

Darüber hinaus möchte ich mich beim gesamten AK Thiel für eine unvergessliche Zeit bedanken. So durfte ich während meiner Zeit im Fachbereich Chemie mit meine Kolleginnen- und Kollegen und Freunden Dr. Jae-Yeon Chung, Dr. Jens Trampert, Dr. Kifah Salih, Jens Neu, Sarah Reeb, Jonas Keck, Christian Malchau, Dominique Maué, Christina Bub und last but not least Florian Nährig und Florian Schön (mit denen ich seit dem ersten Zusammentreffen in Kaiserslautern im Jahr 2011 durch dick und dünn gegangen bin) in freundschaftlicher Atmosphäre meiner Forschungstätigkeit nachgehen. Sie haben allzu oft dazu beigetragen, das ein oder andere misslungene Experiment schnell vergessen zu machen. Es war mir eine große Ehre, Teil dieses wunderbaren Teams gewesen zu sein. Fernerhin bedanke ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitskreise Sitzmann, Krüger und Becker, insbesondere bei Dr. Wjatscheslaw Gidt und Igor Smytschkow, für eine tolle Arbeitsatmosphäre im 6. Stock.

Natürlich habe ich nicht alle Experimente und Erkenntnisse alleine erarbeitet, ich hatte viele helfende Hände, mein Dank gilt meinen Bachelorkandidatinnen Rebecca Tessmer und Nelly Nunheim (die mich in der letzten Phase meiner Dissertation sehr unterstützt hat), meinen Forschungspraktikantinnen Janina Olejnik und Manuela Zouatom sowie meinen zwei Forschungspraktikanten Christian Malchau (der sogar mein Arbeitskollege wurde) und Dominik Gond (der viele theoretische Berechnungen durchgeführt hat).

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie Birgit Dusch, Jana Ellmer, Christiane Müller, Dr. Harald Kelm und Ina Berwanger danke ich für analytische bzw. spektroskopische Untersuchungen meiner Proben sowie für die administrative Unterstützung.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Tatjana Wall, Sebastian Becker und Dr. Fabian Dietrich für das gute Zusammenarbeiten an verschiedenen Projekten im Rahmen des SFB/TRR 88 3MET bedanken.

In meinen Dank einschließen möchte ich Matthias Klein, Annika Steiner, Björn Kwasigroch sowie das ganze ESI-Team aus dem AK GNS, die mir oftmals auch ganz unverbindlich meine Proben analysiert haben.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei Nelly und Trampi für ihre Bereitschaft bedanken, meine Dissertation Korrektur zu lesen.

Man geht immer mit einem lachenden und mit einem weinenden Auge. Ich freue mich sehr, dass ich in den letzten Jahren so viel lernen durfte, Neues und oftmals Unerwartetes, aber ich verlasse auch Kaiserslautern in großer Wehmut, die vielen Menschen, die mir ans Herz gewachsen sind, nicht mehr täglich sehen zu können. Ich wünsche Euch alles erdenklich Gute!

Der Konrad-Adenauer-Stiftung e. V. bin ich zu großem Dank verpflichtet. Sie hat mich nicht nur während des gesamten Chemiestudiums, sondern auch im großen Teil meiner Promotionszeit ideell und finanziell gefördert.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und Geschwistern, die mich in jeder Lebenssituation unterstützt und gefördert haben. Meine Eltern haben von der ersten Stunde daran geglaubt und mir immer Mut zugesprochen, mein Studium und die sich anschließende Promotion durchzuführen. Ohne Euch wäre alles nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Poster/Vorträge/Publikationen

Teile dieser Dissertation wurden bereits veröffentlicht.

Poster

- [1] 3rd Conference on Bimetallic Complexes SFB/TRR88 (3MET), Kaiserslautern, October 5th-7th, **2016**.
- [2] PhD-Meeting on Bimetallic Complexes SFB/TRR88 (3MET), Heidelberg, September 27th, **2017**.
- [3] 16th Ferrocene Colloquium, Berlin, February 18th-20th, **2018**.
- [4] 15. Koordinationschemie-Treffen, München, 3.-5. März **2019**.

Vorträge

- [1] 14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg, 11.-13. März **2018**.
- [2] 5. Promovierendenseminar, Kaiserslautern, 19. Oktober **2018**.
- [3] 17th Ferrocene Colloquium, Rostock, February 24th-26th, **2019**.

Publikationen

- [1] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse and W.R. Thiel *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12016-12019.
- [2] M. Leist, C. Kerner, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. S. M. Salih and W. R. Thiel *J. Organomet. Chem.* **2018**, 863, 30-43.
- [3] M. Leist, T. Wall, F. Dietrich, K. S. M. Salih, W. R. Thiel, M. Gerhards, *in preparation*.

Abstract

The synthesis of heterocyclic aromatic ligands and derived transition metal complexes was the central goal of this work. A special focus was set to ligands providing access to bimetallic complexes with the two metals being located in close proximity to each other. This paves the way for the studying cooperative effects. According to the ligand structures, this work is organized in three subject areas: synthesis and characterization of 4,6-dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidine, of functionalized dipyrimidinyl ligands as well as of 2-(pyrimidin-2-yl)quinoline and their complexation with transition metals of group VI, VIII-XI .

Due to electronic reasons, the ligand 4,6-dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidine has turned out not to be able to undergo double methylation of the triazole fragment. However, this was necessary to generate *N*-heterocyclic dicarbenes from triazolium units which is a prerequisite for the synthesis of dinuclear bis-NHC-complexes. However, first evidence for a second methylation at the triazolylidene site of a mono-NHC-complex carrying this ligand could be found. In addition, an iridium and a rhodium-based NHC-complex were developed, both catalyzing the transfer hydrogenation of ketones with isopropanol as the hydrogen source. Functionalized dipyrimidinyl ligands were used to generate roll-over cyclometallated complexes that subsequently allow access to dinuclear complexes. Cooperative effects of a series of different dinuclear complexes were determined by means of their UV/Vis spectra. The interpretation of these effects is the subject of current and future work. A general problem in this context is the poor solubility of many of the metal complexes, which were investigated in the course of this work. Due to this, a number of dinuclear complexes that would have allowed a deeper understanding of cooperative effects, could not be realized. 2-(Pyrimidine-2-yl)quinoline should be reacted with a literature known derivative of *fac*-Ir(ppy)₃ in the sense of a roll-over cyclometallation. Then a second metal should be coordinated to its free *N,N*-coordination site. This would also have allowed to study cooperative effects. However, the roll-over cyclometallated compound could not be achieved probably due to steric reasons. In contrast, a an *N,N*-coordinated complex was obtained. In the future, sterically demanding groups have to be introduced to this ligand in order to enhance the roll-over process.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zu dieser Dissertation sollten literaturbekannte sowie neue heterocyclische aromatische Liganden synthetisiert werden. Diese Liganden haben die Aufgabe, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zueinander zu komplexieren. Dies ebnet den Weg zum Studium kooperativer Effekte. Die vorliegende Dissertation gliedert sich in drei Themenbereiche, wobei jeweils die Synthese und Charakterisierung von drei verschiedenen Ligandensystemen (A: 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin, B: derivatisierter Dipyrimidinyliganden, C: 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin) sowie deren Komplexierung mit Übergangsmetallen der Gruppen VI, VIII-XI gesondert diskutiert werden.

4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin kann vermutlich aus elektronischen Gründen nicht zweifach am Triazolfragment methyliert werden. Diese doppelte Methylierung wäre jedoch erforderlich, um *N*-heterocyclische Dicarbene zu generieren. Deshalb war der Zugang zu dinuklearen Komplexen über diesen Weg nicht möglich. Erste Hinweise zur erneuten Methylierung einer Triazolylidengruppe eines mono-NHC-Komplexes, der diesen Liganden trägt, wurden aber gefunden. Darüber hinaus wurden ein iridium- und ein rhodiumbasierter NHC-Komplex synthetisiert, welche die Transferhydrierung von Ketonen mit Isopropanol als Wasserstoffquelle katalysieren. Mit derivatisierten Dipyrimidinyliganden konnten erfolgreich roll-over cyclometallierte Komplexe generiert werden, die den Zugang zu homo- und heterodinuklearen Komplexen erlauben. Kooperative Effekte verschiedener dinuklearer Komplexe wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie detektiert. Die Interpretation dieser Effekte ist Gegenstand laufender und künftiger Arbeiten. Ein generelles Problem war die geringe Löslichkeit vieler der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallkomplexe. Dadurch war eine Reihe weiterer dinuklearer Komplexe nicht zugänglich, mit denen ein vertieftes Verständnis kooperativer Effekte möglich gewesen wäre. Der Ligand 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin, sollte mit einem literaturbekannten Derivat von *fac*-Ir(ppy)₃ im Sinne einer roll-over Cyclometallierung umgesetzt werden, um im nächsten Schritt an seiner freien *N,N*-Koordinationstasche ein zweites Metall zu binden. Auch dies hätte das Studium kooperativer Effekte erlaubt. Die roll-over cyclometallierte Verbindung wurde jedoch nicht erhalten. Es bildete sich ein *N,N*-koordinierter Komplex, der thermisch nicht in die *C,N*-Koordination umlagerte. In der Zukunft müssen an diesem Liganden weitere sterisch anspruchsvolle Gruppen eingeführt werden, um den roll-over Prozess voranzutreiben.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission	I
Eidesstattliche Erklärung	II
Danksagung	III
Poster/Vorträge/Publicationen	V
Abstract	VI
Zusammenfassung	VII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XX
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Die Natur als Inspirationsquelle	1
1.2 Kooperative Effekte: Von der Definition bis zum Sonderforschungsbereich	2
1.2.1 Auszüge aus dem Teilprojekt B2	6
1.3 <i>N</i> -Heterocyclische aromatische Liganden	8
1.3.1 Azine und azinbasierte Komplexe	9
1.3.2 Azole und azolbasierte Komplexe	10
1.4 Cyclometallierte Verbindungen	14
2 Aufgabenstellung	20
3 Ergebnisse und Diskussion	21
3.1 Vorwort zum Themenbereich A	21
3.1.1 Darstellung von 1,2,4-triazolbasierten Liganden	24
3.1.2 Darstellung von 1,2,4-triazolbasierten Komplexen.....	32
3.1.3 Katalytische Untersuchungen: Transferhydrierung	54
3.2 Resümee zum Themenbereich A	57
3.3 Vorwort zum Themenbereich B	59
3.3.1 Darstellung derivatisierter Dipyrimidinyliganden	60
3.3.2 Voraussetzungen zur Darstellung roll-over cyclometallierter Komplexe.....	67
3.3.3 Darstellung von mononuklearen, roll-over cyclometallierten Komplexen.....	77
3.3.4 Darstellung von dinuklearen, roll-over cyclometallierten Komplexen	111
3.3.5 Untersuchung kooperativer Effekte	133
3.4 Resümee zum Themenbereich B.....	141
3.5 Vorwort zum Themenbereich C	144

3.5.1	Darstellung von 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (30).....	147
3.5.2	Darstellung eines chinolinpyrimidinbasierten Iridiumkomplexes	150
3.6	Resümee zum Themenbereich C.....	156
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	157
5	Experimenteller Teil.....	163
5.1	Generelle Arbeitstechniken und Materialien.....	163
5.2	Literaturbekannte Verbindungen.....	163
5.3	Analytische Methoden	164
5.3.1	Kernresonanzspektroskopie	164
5.3.2	CHNS-Elementaranalyse.....	164
5.3.3	Infrarot-Spektroskopie	164
5.3.4	Gaschromatographie.....	165
5.3.5	Röntgenstrukturanalyse	165
5.3.6	ESI-Massenspektrometrie	165
5.3.7	Säulenchromatographie.....	165
5.3.8	UV/Vis/Fluoreszenz-Spektroskopie.....	166
5.4	Allgemeine Informationen zu den Synthesevorschriften	166
5.5	Synthesevorschriften zur Triazolchemie	167
5.6	Synthesevorschriften zur Dipyrimdinychemie	178
5.7	Synthesevorschriften zur Chinolinchemie	203
6	Literaturverzeichnis	207
7	Anhang	215
7.1	Röntgenstrukturdaten.....	215
7.2	Energien der DFT-Rechnungen.....	233
8	Lebenslauf	235

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Möglicher Mechanismus der katalytisch aktiven Zentren der Urease. „From [S. Lippard, <i>Science</i> 1995, 268, 996–997.]. Reprinted with permission from AAAS.“ License Number: 4620711434828.	1
Abbildung 1.2:	Interaktionen zwischen den Entitäten A, B und C und der korrespondierenden Interaktionsenergie ΔE . ^[6]	3
Abbildung 1.3:	Ein Gedankenexperiment zu kooperativen Effekten. (Grafik: Dr. Fabian Dietrich).	5
Abbildung 1.4:	Typen von kooperativen Effekten im Sinne von „3MET.“ ^[8]	6
Abbildung 1.5:	Komplexe aus dem AK Thiel, die durch kooperative Effekte die Transferhydrierung von Ketonen (links) ^[11] und photophysikalische Effekte (rechts) ^[12] ermöglichen.	7
Abbildung 1.6:	Roll-over cyclometallierte Komplexe: links ein neutral geladener Iridium/Palladiumkomplex ^[14,15] und dessen zwitterionisches Ir ⁺ /Pd ⁻ - Isomer.	8
Abbildung 1.7:	Beispiele für Komplexe mit 2,2`-Bipyridin (links) ^[18] und 2,2`-Bipyrimidin Liganden (rechts). ^[19]	9
Abbildung 1.8:	Push/pull-Effekt zur Stabilisierung des Singulettzustands am Carbenkohlenstoffatom von <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen ^[25] sowie erste NHC Komplexe aus dem Jahr 1968 von Hans-Werner Wanzlick <i>et al.</i> und Karl Öfele. ^[26,27]	10
Abbildung 1.9:	Ein „dimeres“ Carben von Hans-Werner Wanzlick ^[34] sowie die ersten isolierten Carbene basierend auf einen Imidazol- (Anthony J. Arduengo <i>et al.</i>) ^[28] sowie Triazolgrundkörper (Dieter Enders <i>et al.</i>). ^[29]	11
Abbildung 1.10:	Rhodiumkomplexe mit zwei verschiedenen NHC-Liganden. ^[35,36]	12
Abbildung 1.11:	NHC-Komplexe mit abnormalem (Robert H. Crabtree <i>et al.</i>) ^[38] sowie normalem/abnormalem (Walter Baratta <i>et al.</i>) ^[39] Koordinationsmodus.	12
Abbildung 1.12:	Ein heterodinuklearer Iridium/Palladium-Triazoldicarbenkatalysator. ^[41]	13
Abbildung 1.13:	Ein triazolbasierter Ruthenium(II)-NHC-Komplex sowie zwei nicht zugängliche Ligandvorstufen. ^[44]	14

Abbildung 1.14:	Darstellung einer cyclometallierten Verbindung. ^[46]	14
Abbildung 1.15:	Mechanistischer Vorschlag zur Darstellung einer cyclometallierten Verbindung über eine elektrophile aromatische Substitution. ^[46]	15
Abbildung 1.16:	<i>N,N</i> - versus <i>C,N</i> - Koordination. ^[47]	15
Abbildung 1.17:	Mechanismus zur Darstellung einer roll-over cyclometallierten Verbindung. ^[47]	16
Abbildung 1.18:	Roll-over cyclometallierte Komplexe A,B , ^[14,15,48] ein (Prä-) Katalysator C, D ermöglicht die basenfreie Transferhydrierung von Ketonen ^[13,48] ; ein PEPPSI-Komplex E für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. ^[49]	17
Abbildung 1.19:	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ emittiert grünes Licht einer Wellenlänge von 515 nm. (Verwendung als OLED-Emitter). ^[50]	18
Abbildung 1.20:	Derivate des <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ : Links ein gewünschter roll-over cyclometallierter Iridiumkomplex zum Studium von kooperativen Effekten und rechts <i>N,N</i> -koordinierte Isomere. ^[14,52]	19
Abbildung 2.1:	Verschiedene in dieser Dissertation eingesetzte Liganden.	20
Abbildung 3.1:	Wie kann ein methyliertes Derivat des 2-(4 <i>H</i> -1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin ^[45] synthetisiert werden?	22
Abbildung 3.2:	Angestrebte Synthese von bimetallicen Komplexen basierend auf 4,6-Dimethyl-2-(4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin (1)	23
Abbildung 3.3:	Synthesestrategien zur Darstellung von Aryl-1,2,4-triazolen gemäß Ying Wang <i>et al.</i> (Route A) ^[45] und Bernd F. Straub <i>et al.</i> (Route B). ^[60]	24
Abbildung 3.4:	Postulierter Mechanismus (rechts) zur Darstellung von 4,6-Dimethyl-2-(4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin 1 sowie Kristallstruktur von 1 (links)	25
Abbildung 3.5:	Synthese von 4-(3,5-Dimethylphenyl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol (2) in Anlehnung an Bernd F. Straub <i>et al.</i> ^[60]	26
Abbildung 3.6:	Methylierung der Ligandvorstufe 1	27
Abbildung 3.7:	Synthese der Triazoliumsalze 3a und 3b in Anlehnung an verschiedene Literaturprotokolle. ^[30,63,64]	27
Abbildung 3.8:	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 1 (oben) und 3a (unten)	28
Abbildung 3.9:	Angestrebte Diquaternisierung der Ligandvorstufe 1	28
Abbildung 3.10:	Angestrebte Quaternisierung ausgehend von 3a bzw. 3b mit Methyltriflat.	30

Abbildung 3.11:	Angestrebte Diquaternisierung von 2 mit Iodmethan.....	31
Abbildung 3.12:	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 2 (oben) und 4a (unten).....	31
Abbildung 3.13:	Synthese von 1,2,4-Trimethyltriazoliumtetrafluoroborat. ^[66]	32
Abbildung 3.14:	Quecksilber/Palladiumkomplexe, welche durch Deprotonierung des Triazol- bzw. Imidazoliums Salzes mit einer basischen Metallvorstufe erhalten wurden. ^[24,67]	33
Abbildung 3.15:	Umsetzung von 3a mit Hg- bzw. Pd(OAc) ₂	33
Abbildung 3.16:	Festkörperstruktur von 5	34
Abbildung 3.17:	¹ H-NMR-Spektrum von 6	35
Abbildung 3.18:	Festkörperstruktur von 6	36
Abbildung 3.19:	Umsetzung von 6 mit 2 Äq. Meerweinsalz (oben) sowie das ¹ H-NMR-Spektrum (unten).....	37
Abbildung 3.20:	Darstellung eines Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungskatalysators von Joydev Dinda <i>et al.</i> ^[72]	38
Abbildung 3.21:	Geplante Darstellung von NHC-Silber bzw. Palladiumkomplexen in Anlehnung an Harrison M. J. Wang und Ivan J. B. Lin ^[59] bzw. Agnes Fizia. ^[76]	39
Abbildung 3.22:	¹ H-NMR-Spektren zu den Reaktion aus Abbildung 3.21. Oben: Spektrum des Edukts 3a , mittig: Umsetzung von 3a mit Ag ₂ O, unten: Umsetzung von 3a mit Ag ₂ O und anschließender Zugabe von PdCl ₂ (Bzn) ₂	40
Abbildung 3.23:	Literaturbekannte Kupfer-Carben-Komplexe. ^[64,79,82]	41
Abbildung 3.24:	Synthesestrategien zur Darstellung des dimeren Cu-NHC-Komplexes 7 (oben) sowie dessen ¹³ C{H}-NMR-Spektrum (unten).	42
Abbildung 3.25:	Festkörperstruktur von 7	43
Abbildung 3.26:	Transmetallierungsreaktionen ausgehend von 7 . Reaktionsbedingungen s. Tabelle 3.	44
Abbildung 3.27:	¹ H-NMR-Spektren: 7 (rot) und dessen Umsetzung gemäß Eintrag C in Tabelle 3 und Abbildung 3.26. (blau).	45
Abbildung 3.28:	Umsetzung von 7 mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃) (unten).	46
Abbildung 3.29:	¹ H-NMR-Spektrum von 8 aus der Umsetzung mit 7 in DCM bei RT.	47

Abbildung 3.30:	Darstellung eines cyclometallierten triazolbasierten Rhodiumkomplexes nach Dieter Enders <i>et al.</i> ^[56]	48
Abbildung 3.31:	Synthese von 8 bzw. 9 in Anlehnung an Dieter Enders <i>et al.</i> ^[56] ¹ H-NMR-Spektren zu 8 : oben: Roh-NMR-Spektrum vor dem Waschen mit Wasser. Unten: Nach Zugabe von DCM und anschließendem Waschen mit Wasser.	49
Abbildung 3.32:	Festkörperstruktur von 8 (links) und 9 (rechts). Die H-Atome und BF ₄ ⁻ -Anionen wurden aus Übersichtsgründen entfernt. Die Strukturparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.	50
Abbildung 3.33:	Fragmentation eines kationsichen Rhodiumkomplexes unter ESI-MS Bedingungen. ^[84]	52
Abbildung 3.34:	ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von (C ₁₉ H ₂₆ N ₅)RhCl (9 , links) vor und nach Abspaltung von HCl (rechts).	53
Abbildung 3.35:	¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 9	54
Abbildung 3.36:	Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol als Wasserstoffquelle. ^[86]	55
Abbildung 3.37:	Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol mit den Katalysatoren 8 und 9 . Reaktionsbedingungen: 1 μmol Acetophenon, 4 mL Isopropanol, 7.5 mol% KOH, 0.5 mol% Kat, 100 μL Tetradecan; Ausbeuten ermittelt via GC.	55
Abbildung 3.38:	Postulierter Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol in Anlehnung an Walter Baratta <i>et al.</i> ^[87] .	56
Abbildung 3.39:	Reaktionsübersicht aus dem Themenbereich A.	58
Abbildung 3.40:	Komplexe aus dem AK Thiel. ^[14,15,48]	60
Abbildung 3.41:	Strategie zur Synthese derivatisierter Dipyrimidinyliganden und deren Komplexierung. ^[14,15]	60
Abbildung 3.42:	Synthese von Amidiniumsalzen, ^[14,48,53,91–93] 3-Dimethylamino-1-pyrimidinyl-propenon ^[14,15] und derivatisierten Dipyrimidinyl- liganden ^[12–15,48,53,93–96]	61
Abbildung 3.43:	Postulierter Mechanismus (in Anlehnung an Saeid Farsadpour ^[94]) für die Darstellung von derivatisierten Dipyrimidinen ausgehend von 3-	

	Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon ^[14,15] und den entsprechenden Amidiniumsalzen unter basischen Bedingungen.....	62
Abbildung 3.44:	¹ H-NMR-Spektrum (oben) und Festkörperstruktur (unten) von 11b . a) 2.188 Å, b) 2.314 Å.....	63
Abbildung 3.45:	¹ H-NMR-Spektrum aus der Umsetzung von 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon mit Amidinodiisopropylaminhemisulfat aus der Bacheloarbeit von Nelly F. Nunheim. ^[52]	64
Abbildung 3.46:	Synthese von 11k in Anlehnung an Christian Kerner. ^[48]	65
Abbildung 3.47:	¹ H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenons zu 11k in Anlehnung an Christian Kerner (s. Abbildung 3.46). ^[48]	66
Abbildung 3.48:	Darstellung kationischer Iridiumkomplexe (oben) und ¹ H-NMR-Spektren (unten) von 11b (Bereich 2) bzw. 12b (Bereich 1) in Nitromethan-d ₃	67
Abbildung 3.49:	Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren von 12c ^[15] (gemessen in Nitromethan-d ₃ , 600.1 MHz Messfrequenz).	69
Abbildung 3.50:	Festkörperstruktur von 12c . ^[15] Strukturparameter s. Tabelle 7.....	70
Abbildung 3.51:	Festkörperstrukturen kationischer Iridiumkomplexe: Von oben: 12b , 12c , ^[15] 12e , ^[14,15] sowie 12f . Strukturparameter s. Tabelle 7.....	71
Abbildung 3.52:	CID-ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von (C ₂₀ H ₂₆ N ₅)IrCl (12c , links) vor und nach Abspaltung von HCl (Strukturvorschlag rechts). 73	
Abbildung 3.53:	CID Kurven der Komplexe 12b , 12c , ^[15] 12e ^[14,15] sowie 12f	74
Abbildung 3.54:	Roll-over cyclometallierte Iridiumkomplexe nach Christian Kerner ^[48,84] (links) und Florian Schön ^[14,15] (rechts).....	75
Abbildung 3.55:	Vorgeschlagener Mechanismus einer Cyclometallierungsreaktion unter Zuhilfenahme der Base Acetat nach Lutz Ackermann. ^[102]	76
Abbildung 3.56:	Angestrebte Synthese zur Darstellung eines roll-over cyclometallierten Rutheniumkomplexes in Anlehnung an die Literatur. ^[48,106]	77
Abbildung 3.57:	¹ H-NMR-Spektrum zum Eintrag A aus Tabelle 8.....	78
Abbildung 3.58:	Synthese eines <i>N,N</i> -koordinierten Palladiumkomplexes von Haoran Sun <i>et al.</i> ^[108] (oben). Analoge Synthese von 14c (unten).	80
Abbildung 3.59:	¹ H-NMR-Spektren von <i>N,N</i> -Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin ^[14,15] (11c) (oben), 14c (mittig) sowie ein ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 14c (unten). ..	81

Abbildung 3.60:	Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 14c (gemessen in Nitromethan- d_3 , 600.1 MHz Messfrequenz).	83
Abbildung 3.61:	ESI-MS-Spektrum (oben) und Simulation (unten) von $[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5)\text{PdCl}_2]^-$ sowie ein möglicher Strukturvorschlag.	84
Abbildung 3.62:	Ein roll-over cyclometallierter dinuklearer Palladiumkomplex 15c ^[14] und zwei <i>N,N</i> -koordinierte Palladiumkomplexe 16a und 16d . ^[53]	85
Abbildung 3.63:	Festkörperstruktur von 16a (links) und 16d ^[53] (rechts). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 10 gelistet.	86
Abbildung 3.64:	Darstellung mononuklearer derivatisierter Acetylaceton-Palladiumkomplexe nach Florian Schön. ^[14]	88
Abbildung 3.65:	^1H -NMR-Spektren zu 17c.2 (oben) und 17c.3 (unten).	89
Abbildung 3.66:	Synthese von 18c	90
Abbildung 3.67:	^1H -NMR-Spektrum von 18c in Rot. ^[15] In Blau ist das ^1H -NMR-Spektrum des analogen Palladiumkomplexes 14c abgebildet ($T = 295.8\text{ K}$).	90
Abbildung 3.68:	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 18c	91
Abbildung 3.69:	Darstellung von Dimethyl(2,2'-bipyrimdin)platin(II) ^[112] und 19c	92
Abbildung 3.70:	^1H -NMR-Spektrum von 19c der Reaktion D aus Tabelle 12.	93
Abbildung 3.71:	Synthese von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppy})_2]$ nach Per-Inge Kvam und Jon Songstad ^[115] (Route A) und Vimal K. Jain <i>et al.</i> ^[114] (Route B).	95
Abbildung 3.72:	Angestrebte Synthese zur Darstellung eines dinuklearen Platinkomplexes.	95
Abbildung 3.73:	^1H -NMR-Spektrum aus der Umsetzung der Route A der Abbildung 3.72.	96
Abbildung 3.74:	^1H -NMR-Spektren (aufgenommen in CDCl_3) aus der Umsetzung der Route B (oben) bzw. C (unten) der Abbildung 3.72.	97
Abbildung 3.75:	^1H -NMR-Spektren aus der abgewandelten Umsetzung der Route C aus Abbildung 3.72. Oben: Zusatz von Kaliumacetat, unten Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril.	98
Abbildung 3.76:	Vergleich ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) von 20c in Rot und 18c in Blau. ^[15] ...	99
Abbildung 3.77:	Synthese eines cyclometallierten Platinatkomplexes nach Ken Sakai <i>et al.</i> ^[118] (oben) und Versuch der Darstellung eines analogen Komplexes mit dem Liganden 11c ^[14,15] (unten).	100
Abbildung 3.78:	^1H -NMR-Spektren aus der Umsetzung aus Abbildung 3.77.	101

- Abbildung 3.79:** Verschiedene Synthesestrategien zur Generierung cyclometallierter Gold(III)komplexe nach Roopender Kumar und Cristina Nevado.^[119] 102
- Abbildung 3.80:** Synthese eines quadratisch-planaren Gold(III)komplexes nach Edwin C. Constable und Troy A. Leese.^[121] 102
- Abbildung 3.81:** Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] mit $K[AuCl_4]$ bei Raumtemperatur (Ausbeuten bestimmt über das in Abbildung 3.82 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum. 103
- Abbildung 3.82:** Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (in DMSO-*d*₆) der Reaktion aus Abbildung 3.81. Rotmarkierte Signale stammen vom freien Liganden (**11c**),^[14,15] blaumarkierte von einem cyclometallierten (**21c**) und grünmarkierte Signale von einem *N*-koordinierten Komplex. 104
- Abbildung 3.83:** Synthese cyclometallierter Goldkomplexe in Anlehnung an Edwin C. Constable und Troy A. Leese.^[121] Das Pyrrolidin-1-yl-Derivat **21e** ist nicht zugänglich. 105
- Abbildung 3.84:** ¹H-NMR-Spektrum von **21c** gemäß Abbildung 3.83. 105
- Abbildung 3.85:** Angestrebte Synthese eines cyclometallierten Goldkomplexes mit dem Liganden 2-(Pyrrolidinyl)-2,4-bipyrimidin (**11e**).^[14,15]..... 106
- Abbildung 3.86:** Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Eintrags B der Tabelle 13. ... 107
- Abbildung 3.87:** Packung von **21c** im Festkörper (Orange = Gold, Grün = Chlor, Blau = Stickstoff, Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff). 108
- Abbildung 3.88:** Festkörperstrukturen von **21c** (links) und **21f** (rechts). 109
- Abbildung 3.89:** ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von $(C_{14}H_{16}N_5)AuCl_2Na^+$ (links) und $(C_{14}H_{16}N_5)AuCl_3^-$ (rechts) sowie. 111
- Abbildung 3.90:** Synthese von heterobimetallischen Komplexen.^[14,15]..... 112
- Abbildung 3.91:** Alternative Synthesewege für den bekannten Iridium/Palladiumkomplex **22c**^[14,15] ausgehend von **14c**. 112
- Abbildung 3.92:** ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) aus der Umsetzung von **14c** gemäß Abbildung 3.91..... 113
- Abbildung 3.93:** Synthese von acetatverbrückten dinuklearen Palladiumkomplexen nach Florian Schön (**15c**) und in Anlehnung daran mit dem Liganden **11e** zum Komplex **15e** (oben) sowie das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **15e** (unten).^[14] 114

Abbildung 3.94:	Festkörperstruktur von 15e	115
Abbildung 3.95:	Angestrebte Synthese von tetranuklearen Komplexen.	116
Abbildung 3.96:	¹ H-NMR-Spektren der Einträge A (oben) und B (unten) aus Tabelle 15. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.98 (24c , links) dargestellt.	117
Abbildung 3.97:	ESI-MS-Daten (und Strukturvorschläge) aus der Reaktion Tabelle 15, Eintrag B. ^[53]	118
Abbildung 3.98:	Festkörperstrukturen von 24c (oben) und 25c (unten). Strukturparameter s. Tabelle 16.	119
Abbildung 3.99:	Vergleich von ausgewählten Bindungsparameter in 23c ^[14,15] und 24c	121
Abbildung 3.100:	Packung von 24c (links) und 25c (rechts) im Festkörper. Die Orientierung der Dipolmomente ist durch rote Pfeile gekennzeichnet.	122
Abbildung 3.101:	Reaktionsübersicht zur Generierung zwitterionischer Komplexe.	123
Abbildung 3.102:	¹ H-NMR-Spektrum von 15e (Abbildung 3.95, oben) und 24e (unten) gemäß Abbildung 3.101 und Tabelle 15 Eintrag E.	124
Abbildung 3.103:	Angestrebte Synthese von dinuklearen Komplexen ausgehend von R-acac-derivatisierten Palladiumkomplexen.	125
Abbildung 3.104:	¹ H-NMR-Spektren von 17c.2 (oben) und gemäß Tabelle 17, Eintrag E (unten).	127
Abbildung 3.105:	Synthese von dinuklearen Komplexen ausgehend von 13c . ^[14,15] Reaktionsbedingungen s. Tabelle 18.	128
Abbildung 3.106:	¹ H-NMR-Spektren (gemessen in CDCl ₃) von 13c ^[14,15] (oben) und eines möglichen Iridium/Wolframkomplexes (unten) gemäß Abbildung 3.105, Tabelle 18 Eintrag B.	130
Abbildung 3.107:	¹ H-NMR-Spektren von 26c gemäß Abbildung 3.105, Tabelle 18 Eintrag D.	131
Abbildung 3.108:	Angestrebte Synthese von dinuklearen Komplexen ausgehend von 21c und 21f	131
Abbildung 3.109:	¹⁹⁵ Pt-NMR-Spektren von 23c ^[14,15] (oben) und 18c (unten).	134
Abbildung 3.110:	Spiegelt das UV/Vis-Spektrum zweier mononuklearer Komplexe (liganzentrierter π - π^* -Übergang) abzüglich des Spektrums des Liganden das UV/Vis-Spektrum eines dinuklearen Komplexes wieder? 11c , 12c , 13c , 18c , 22c und 23c sind literaturbekannt. ^[14,15]	135

Abbildung 3.111: 22c ^[14,15] (links) und dessen Konstitutionsisomer 24c (rechts).	137
Abbildung 3.112: Oxidative Addition von Iodmethan an einen Platin(II)komplex nach Richard J. Puddephatt <i>et al.</i> ^[129]	138
Abbildung 3.113: Angestrebte oxidative Addition von Acetylchlorid an 18c	139
Abbildung 3.114: ¹ H-NMR-Spektren von 18c (oben) und aus der Umsetzung gemäß Abbildung 3.113 (unten).	139
Abbildung 3.115: Synthese von 19c ausgehend von PtMe ₂ (DMSO) ₂	140
Abbildung 3.116: Angestrebte oxidative Addition an 20c mit Acetylchlorid. ^[131]	140
Abbildung 3.117: Reaktionsübersicht zum Themenbereich B.	143
Abbildung 3.118: Synthese von 27e und 27f ^[14,52] ausgehend von einem literaturbekannten Iridiumpräkursor. ^[132]	144
Abbildung 3.119: Geomtrieoptimierung von Dominik Gond von 27f ^[52] aus Abbildung 3.118. Hellblau = Iridium, dunkelblau = Stickstoff, schwarz = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff.	145
Abbildung 3.120: Angestrebte Synthese eines dinuklearen Komplexes.....	146
Abbildung 3.121: Syntheschema zur Darstellung von 30 , wobei a) ^[142] und b) ^[143] literaturbekannt sind.	147
Abbildung 3.122: ¹ H-NMR-Spektrum von 29	148
Abbildung 3.123: Mechanistischer Vorschlag zur Darstellung von 29 in Anlehnung an Reinhard Brückner. ^[146]	148
Abbildung 3.124: Synthese von derivatisierten Pyrimidinen von Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale ^[145] (oben) und Synthese von 30 (mittig) und ¹ H-NMR-Spektrum von 30 (unten).	149
Abbildung 3.125: Angestrebte Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes ausgehen von 28 ^[52] und 30	150
Abbildung 3.126: ESI-MS-Spektrum (oben) und Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 31 (unten).	151
Abbildung 3.127: Vergleich des theoretischen berechneten IR-Spektrums mit der Messung von 31	152
Abbildung 3.128: Schrittweise Reaktion zur Darstellung eines roll-over cyclometallierten Komplexes.	153

Abbildung 3.129: <i>N,N</i> - bzw. <i>C,N</i> -koordinierte Isomere 1 und deren geometrieoptimierte Strukturen.	153
Abbildung 3.130: <i>N,N</i> - bzw. <i>C,N</i> -koordinierte Isomere 2 und deren geometrieoptimierte Strukturen.	154
Abbildung 3.131: Reaktionsenergien (0 K) der <i>N,N</i> bzw. <i>C,N</i> -Isomere 1 und 2 (gemäß Abbildung 3.129). Reaktionskoordinate 1 entspricht der <i>N,N</i> -, 2 der <i>C,N</i> (H^+)- und 3 der Bildung <i>C,N</i> -Isomere und Essigsäure.	154
Abbildung 3.132: Angestrebte Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes ausgehend von 28 ^[52] und dem derivatisierten Liganden 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin.	156
Abbildung 4.1: Heterocyclische aromatische Liganden, die in dieser Dissertation dazu dienen sollten, zwei Metalle zu koordinieren. Ausgewählte Derivate in B waren literaturbekannt. ^[14,15,53]	157
Abbildung 4.2: Komplexe basierend auf dem Ligandvorläufer 1	158
Abbildung 4.3: Gold(III)komplexe basierend auf Dipyrimidinyl- bzw. Pyridinpyrimidinliganden.	160
Abbildung 4.4: Verschiedene dinukleare Komplexe.	161
Abbildung 4.5: Ein Gedankenexperiment (Grafik: Dr. Fabian Dietrich) zu kooperativen Effekten basierend auf 11c , 13c ^[14,15] sowie 12c ^[15] und 26c	161
Abbildung 4.6: Synthese von Derivaten des <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verschiedene Reaktionsbedingungen um ein diquaternäres Salz gemäß Abbildung 3.9 darzustellen.	29
Tabelle 2:	Verschiedene Reaktionsbedingungen um ein diquaternäres Salz gemäß Abbildung 3.10 darzustellen.	30
Tabelle 3:	Verschiedene Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.26.	45
Tabelle 4:	Elementaranalyse zur Umsetzung des Eintrags D aus Tabelle 3.	47
Tabelle 5:	Elementaranalyse von 8 nach der Synthese aus Abbildung 3.31 und anschließendem Waschen mit Wasser und Kristallisation (DCM/Et ₂ O). ..	49
Tabelle 6:	Ausgewählte Strukturparameter von 8 und 9	51
Tabelle 7:	Ausgewählte Strukturparameter von 12b , 12c , ^[15] 12e , ^[14,15] sowie 12f . ..	72
Tabelle 8:	Reaktionsbedingungen zur Synthese aus Abbildung 3.56.	78
Tabelle 9:	Elementaranalyse von 16a und 16d	85
Tabelle 10:	Ausgewählte Strukturparameter von 16a und 16d . ^[53]	87
Tabelle 11:	Elementaranalyse von 17c.3	89
Tabelle 12:	Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.69 A-H.	92
Tabelle 13:	Verschiedene Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.85.	106
Tabelle 14:	Ausgewählte Strukturparameter von 21c und 21f	109
Tabelle 15:	Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.95.	116
Tabelle 16:	Ausgewählte Strukturparameter von 24c und 25c	120
Tabelle 17:	Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.103.	125
Tabelle 18:	Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.105.	128
Tabelle 19:	Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.108.	132
Tabelle 20:	Ergebnisse zu kooperativen Effekte der Verbindungen nach Abbildung 3.110, ermittelt von Tatjana Wall gemäß Formel (4). ^[54]	136
Tabelle 21:	Ergebnisse der Rechnungen zu Abbildung 3.128-Abbildung 3.130.	233
Tabelle 22:	Ergebnisse der Rechnungen zu Abbildung 3.131.	234

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
E	Energie	J
E _N	Elektronegativität	
l	Länge	cm (10 ⁻² m) , Å (10 ⁻¹⁰ m), pm (10 ⁻¹² m)
M	Molarität	mol/L
m	Masse	g (Gramm), mg (Milligramm)
n	Stoffmenge	mol
\vec{p}	Dipolmoment	D (Debye)
T	Temperatur	°C (Grad Celsius)/ K (Kelvin)
t	Zeit	d (Tag), h (Stunde)
V	Volumen	mL (Milliliter), µl (Mikroliter)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
°	Winkel	Grad

NMR engl. nuclear magnetic resonance

δ	chemische Verschiebung in ppm (parts per million)
b	engl. broad
d	Duplett
dd	Duplett vom Duplett
ddd	Duplett vom Duplett vom Duplett
dt	Dublett vom Triplet
I	Kernspin

m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
td	Tripllett vom Dublett
J	Kopplungskonstante (Hz = Herz)

IR Infrarot

ATR	engl. attenuated total reflection
w	engl. weak
m	engl. medium
s	engl. strong

ESI-MS Elekonensprayionisation Massenspektrometrie

CID	engl. collision-induced dissociation
COM	Center-of-mass
m/z	Masse zu Ladungs-Verhältnis

Chemikalien

Acac	Acetylaceton
DCB	1,2-Dichlorbenzol
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DMF-DMA	Dimethylformamid-Dimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOAc	Ethylacetat
Et ₂ O	Diethylether

<i>i</i> PrOH	iso-Propanol
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
TMAO	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid

Weitere Abkürzungen

AG	Abgangsgruppe
AK	Arbeitskreis
Äq	Äquivalent
Bzn	Benzyl
bspw.	beispielsweise
ca	circa
CHNS	Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel-Elementaranalyse
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
Ct	Centroid
DNA	engl. deoxyribonucleic acid
e ⁻	Elektron
E _A	Aktivierungsenergie
<i>et al.</i>	lat. et alii (und andere)
<i>fac</i>	facial
ff	fortfolgend
GC	Gaschromatographie
HOMO	engl. highest occupied molecular orbital
HSAB	engl. hard and soft acids and bases
IL	engl. intra-ligand charge transfer
-I/+I	negativer oder positiver induktiver Effekt
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
M	Metall

-M/+M	negativer oder positiver mesomerer Effekt
Me	Methyl
MC	engl. metal-centred
MLCT	engl. metal to ligand charge transfer
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
OAc	Acetat
o.g.	oben genannt
OLED	engl. organic light emitting diode
OMe	Methanolat
OTf	Triflat
<i>P</i>	para
PEPPSI	engl. pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation
pKa	Säurestärke
ppy	2-Phenylpyridin
RNA	engl. ribonucleic acid
RT	Raumtemperatur
s	siehe
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
T _c	Koaleszenztemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VE	Valenzelektron
Vis	sichtbarer Bereich
vgl	vergleich
z.B.	zum Beispiel
3MET SFB/TRR 88	Sonderforschungsbereich 3MET: „Cooperative effects in homo- und heterometallic complexes

1 Einleitung

1.1 Die Natur als Inspirationsquelle

<<Why was it difficult to isolate an enzyme? Here I employ the word „isolate“ as meaning preparing in pure condition. It does not seem difficult to isolate and crystallize an enzyme now, but it was difficult 20 years ago.>>^[1] Mit diesen Worten begann James B. Sumner seine Nobelpreisrede am 12. Dezember 1946. Der im Jahr 1926 bahnbrechende Durchbruch ein Enzym, hier die Urease aus der Jackbohne (*Canvalia ensiformis*), kristallisieren zu können, mündete Jahrzehnte später in der 2.2 Å genauen Strukturaufklärung dieses Enzyms mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.^[2] Hierbei konnte u.a. festgestellt werden, dass die beiden katalytisch aktiven Nickelzentren, die sich im Abstand von 3.5 Å zueinander befinden, mit je drei bzw. sechs Liganden koordiniert vorliegen. Die Urease katalysiert die Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Basierend auf der im Jahr 1995 gefundenen Kristallstruktur,^[3] konnte Stephen J. Lippard^[2] ein mechanistisches Modell vorschlagen, welches die enzymatische Umsetzung von Harnstoff in der Urease beschreibt (s. Abbildung 1.1).^[4]

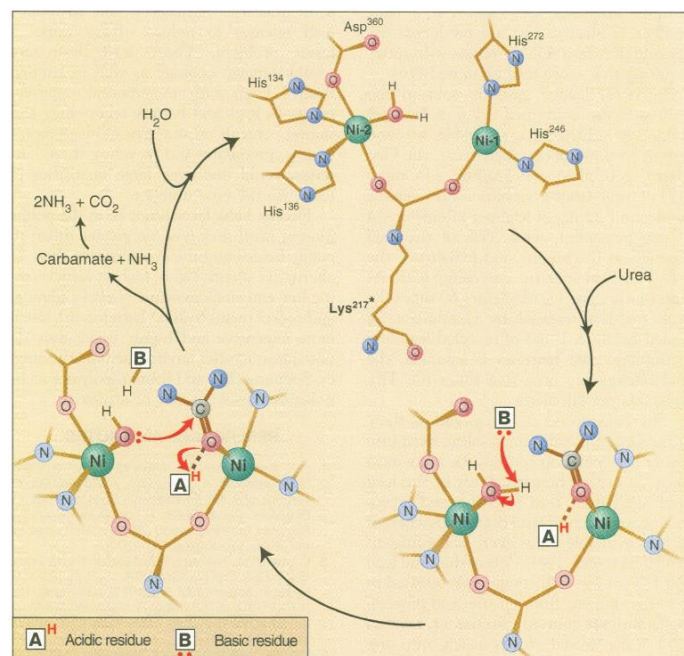


Abbildung 1.1: Möglicher Mechanismus der katalytisch aktiven Zentren der Urease. „From [S. Lippard, *Science* **1995**, 268, 996–997.]. Reprinted with permission from AAAS.“ License Number: 4620711434828.

Die beiden Nickelzentren sind durch *N*-carboxyliertes Lysin verbrückt. Der eintretende Harnstoff koordiniert aufgrund einer Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung an ein Nickelzentrum. Dies ermöglicht einen nucleophilen Angriff eines Hydroxidions, welches an das zweite Nickelzentrum koordiniert ist. Dieses Hydroxidation wird durch Deprotonierung eines, an das Nickelatom koordinierten Wassermoleküls generiert. Die Deprotonierung erfolgt mittels einer benachbarten basischen Histidinseitenkette. Die resultierende Carbaminsäure dissoziiert in Kohlenstoffdioxid und Ammoniak. Aufgrund von kooperativen Effekten zwischen den beiden Nickelatomen wird die Reaktionsrate bei der Hydrolyse von Harnstoff mit Hydroxidionen mit einem Faktor von 10^{14} beziffert.^[4] In der Natur hat die Urease, welche beispielsweise aus Bakterien, Pilzen oder höherentwickelten Pflanzen isoliert wird, die Aufgabe, intern und extern generierten Harnstoff dem jeweiligen Organismus als zusätzliche Stickstoffquelle bereitzustellen. In Pflanzen beteiligt sich die Urease möglicherweise bei Stickstofftransportwegen und könnte als toxisches Schutzprotein agieren.^[3]

Christopher A. Hunter und Harry L. Anderson führen in ihrem Essay zwei weitere prototypische Beispiele für kooperative Effekte aus der Natur auf: Die Bindung von Sauerstoff an eine der vier Koordinationsstellen in Hämoglobin erhöht die Affinität der anderen Bindungsstellen. Die Faltung von Biopolymeren (z. B. Proteine, DNA oder RNA) ist durch scharfe Schmelzübergänge gekennzeichnet. Dies wird durch kooperative Effekte begründet.^[5]

An dieser Stelle fragen Sie sich mit großer Wahrscheinlichkeit als Leserin bzw. Lesers dieser Dissertation, nach der Definition von kooperativen Effekten. Daran anknüpfend ergibt sich fernerhin die Frage, wie die Natur als Vorbild dienen kann, um kooperative Effekte an Modellmolekülen studieren zu können.

1.2 Kooperative Effekte: Von der Definition bis zum Sonderforschungsbereich

Die molekulare Erkennung und die supramolekulare Selbstorganisation werden nach der Definition von Christopher A. Hunter und Harry L. Anderson in dem Oberbegriff der Kooperativität vereint. Zwei oder mehrere Wechselwirkungen beeinflussen sich so, dass das resultierende System ein gänzlich anderes Verhalten hat, als aus den isolierten Wechselwirkungen zu erwarten wäre. Diese Wechselwirkungen können sich gegenseitig sowohl positiv als auch negativ beeinflussen, daraus ergibt sich positive bzw. negative Kooperativität.^[5]

Armido Studer *et al.* widmen sich in ihrer Publikation der Frage, ob kooperative Effekte gemessen werden können. In ihrer Definition erfordern kooperative Systeme die Interaktion von mindestens drei funktionalen Entitäten. Sie schlagen vor, die Interaktionsenergien (keine chemische Transformation) oder Aktivierungsenergien (für Reaktionen) zu benutzen, um kooperative Systeme im Allgemeinen zu analysieren. Die totale Interaktionsenergie $\Delta E(total)$ zwischen den drei Entitäten A, B und C kommt in Gleichung (1) zum Ausdruck (die stabilisierenden Interaktionen haben ein positives Vorzeichen):^[6]

$$\Delta E(total) = -(E(ABC) - E(A) - E(B) - E(C)) \quad (1)^{[6]}$$

Die totale Interaktionsenergie eines Systems bestehend aus M Fragmenten kann als eine Summe von n Interaktionen beschrieben werden $n = 2 \dots M$. Besteht das System aus drei Entitäten, so wird $\Delta E(total)$ als die Summe von paarweisen Interaktionsenergien zwischen den Fragmentpaaren $A - B, A - C$ und $B - C$ (s. Abbildung 1.2) als δE (Kooperativität) ausgedrückt (Gleichung (2)).^[6]

$$\delta E = \Delta E(total) - \Delta E(AB) - \Delta E(AC) - \Delta E(BC) \quad (2)^{[6]}$$

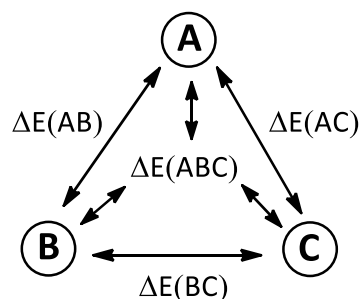


Abbildung 1.2: Interaktionen zwischen den Entitäten A, B und C und der korrespondierenden Interaktionsenergie ΔE .^[6]

Aus Gleichung (2) können folgende Schlüsse abgeleitet werden: Ist $\delta E = 0$, so sind alle Interaktionen nicht-kooperativ. Die individuellen Paarwechselwirkungen tragen weder zu einer sich gegenseitigen Verstärkung noch Minderung bei. Ist hingegen $\delta E > 0$, so wird von einem kooperativen und im Falle von $\delta E < 0$ von einem anti-kooperativen System gesprochen. Aus diesen Überlegungen können kooperative Effekte durch Messungen bzw.

Berechnungen der totalen Interaktionsenergie nach Subtraktion der Paarenergien erhalten werden.^[6]

Das im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Konzept der Interaktionen zwischen drei Entitäten und dessen Schlussfolgerungen kann an einem praktischen Beispiel veranschaulicht werden. Wim Klopper *et al.* stellen in einer Publikation aus dem Jahr 2016 folgende Fragestellung: Es sei angenommen, man kenne die elektronischen Spektren eines homotrinnuklearen Übergangsmetallkomplexes (beispielsweise ein UV/Vis-Spektrum eines M-M-M Komplex (M = Metall)) und der Derivate M'-M-M und M'-M'-M (wobei das Metall M sukzessive durch ein anderes Metall M' substituiert wird). Sind die gewonnenen Informationen ausreichend, um das UV/Vis-Spektrum eines M'-M'-M'-Komplexes vorherzusagen? Lautet die Antwort Ja, so resultieren hieraus keine bzw. vernachlässigbar kleine kooperative Effekte. Lautet die Antwort Nein, kann das UV/Vis-Spektrum des Komplexes M'-M'-M' also nicht durch die Komplexe M'-M-M und M'-M'-M vorausgesagt werden, so kommt man zu dem Ergebnis, dass hier kooperative Effekte signifikanter Größe vorliegen. Zum Studium kooperativer Effekte wurde hier die Differenz der berechneten elektronischen Spektren von M-M-M zu deren homologen M'-M'-M' Komplexen mit $[M_3\{Si(mtMe)_3\}_2]$ (M = Pd/Pt, mtMe = Methimazol) und phenylenbasierten NHC-Rhodium/Iridiumverbindungen untersucht.^[7]

In dieser Dissertation werden kooperative Effekte (s. Diskussionsteil) an multimetallischen Komplexen untersucht. Das Studium dieser Effekte (ebenso bei Wim Klopper *et al.*^[7]) wurde unter Zuhilfenahme der UV/Vis-Spektroskopie (Tatjana Wall, AK Gerhards) verwirklicht. Hierbei wurden ein- und zweikernige Komplexe sowie die dazugehörigen bidentaten Liganden vermessen, die entsprechenden UV/Vis-Spektren berechnet und folgende systematische Überlegungen angestrebt: Spiegelt ein bidentater Ligand, der an ein Metallzentrum koordiniert wurde (wobei die Koordinationsstelle des Liganden alterniert), das UV/Vis Spektrum eines dinuklearen Komplexes wider? Auch hier gibt es zwei Antwortmöglichkeiten: Lautet die Antwort Ja, so können kooperative Effekte ausgeschlossen werden – im anderen Fall kann von solchen Effekten gesprochen werden.

Diese zunächst als Gedankenexperiment formulierte Überlegung verdeutlichte Dr. Fabian Dietrich aus dem Arbeitskreis Gerhards in einer Übersichtsgrafik. Der bidentate Ligand kann an zwei unterschiedlichen Koordinationsstellen Metalle binden. Die Summe der

UV/Vis-Spektren (z.B. ligandzentrierte π - π^* -Übergänge) jedes mononuklearen Komplexes werden von denen des reinen Liganden subtrahiert. Ist das Resultat abweichend vom resultierenden homo (III, IV)- oder hetero(I, II)-dinuklearen Komplex, so liegen kooperative Effekte vor (s. Abbildung 1.3).

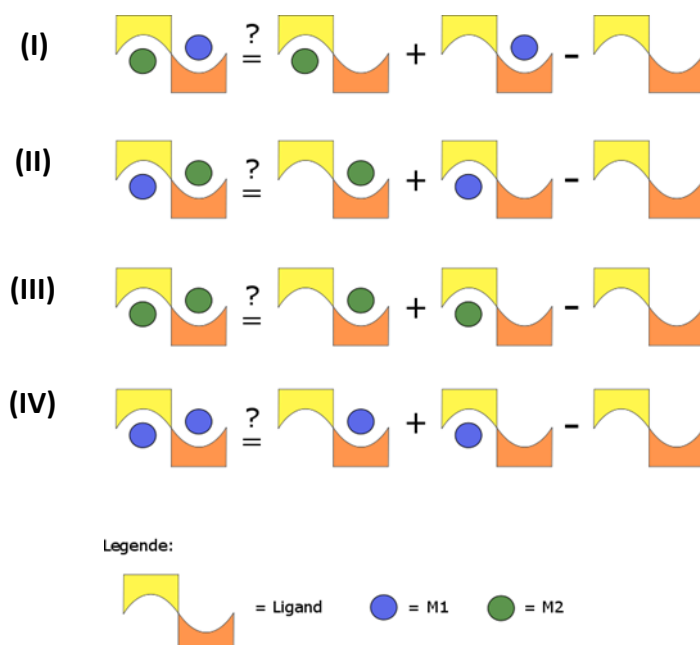


Abbildung 1.3: Ein Gedankenexperiment zu kooperativen Effekten. (Grafik: Dr. Fabian Dietrich).

Das Vorhaben, Eigenschaften von multimetallischen Komplexen und Clustern durch Veränderung der elektronischen Kopplung der beteiligten Metallzentren zu variieren (beispielsweise Interatom Separation), um so fundamentale Zusammenhänge der beteiligten Metallinteraktionen zu verstehen, ist Grundlage für den Sonderforschungsbereich 3MET (SFB/TRR 88). Der Fokus liegt dabei auf dem Studium von kooperativen Effekten von multimetallischen Komplexen. Diese kooperativen Effekte sollen sich in neuen magnetischen, katalytischen und optischen Eigenschaften manifestieren. Seit 2011 beschäftigen sich Wissenschaftlerinnen- und Wissenschaftler an der TU Kaiserslautern und dem KIT in Karlsruhe im Rahmen von „3MET“ mit der systematischen Untersuchung von kooperativen Effekten in den Forschungsgebieten A (Magnetismus), B (Synthese und Katalyse) und C (Optische Eigenschaften und Spektroskopie).^[8]

„3MET“-Komplexe bestehen in der Regel aus drei Metallzentren, können aber auch dinukleare Komplexe sein. Folgende Verbindungen werden als „3MET“-Systeme deklariert: A_2 , AB, A_3 , AB_2 und ABC, wobei A, B und C verschiedene Metalle darstellen.^[8] In dieser Arbeit wurden Komplexe des Typs A_2 und AB synthetisiert und auf kooperative Effekte hin untersucht. Nach einer Definition von „3MET“ werden kooperative Effekte in drei Kategorien (s. Abbildung 1.4) unterteilt:

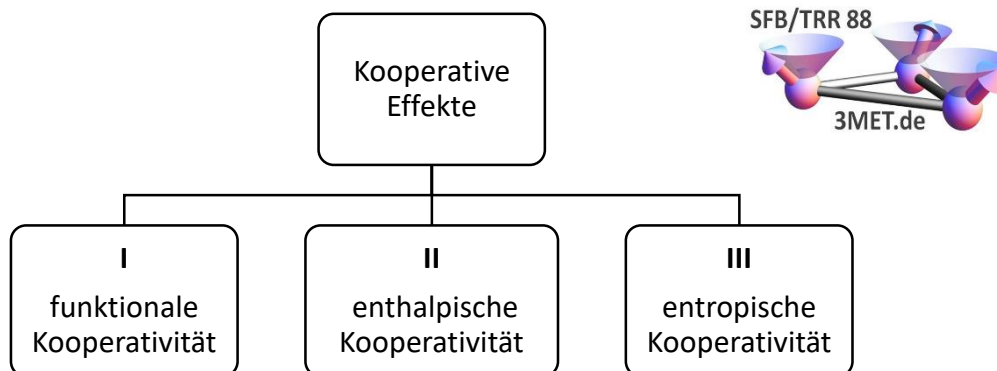


Abbildung 1.4: Typen von kooperativen Effekten im Sinne von „3MET.“^[8]

Die Kategorie I beschreibt eine funktionale Kooperativität. Dabei haben zwei Metalle A und B individuelle Funktionalitäten. Der Komplex AB kombiniert diese und ermöglicht eine neue Funktionalität. In der Kategorie II, die als enthalpische Kooperativität bezeichnet wird, interagieren typischerweise drei Metallzentren mit einem Substrat, um dadurch die katalytische Aktivierungsbarriere zu senken. Bei der entropischen Kooperativität, welcher der Kategorie III zugeordnet wird, wird ein Substrat an (ein) Metall(e) präkoordiniert. Danach erfolgt die Aktivierung dieses Substrats durch ein weiteres Metall.^[8]

1.2.1 Auszüge aus dem Teilprojekt B2

Im Teilprojekt B2, welches von den Teilprojektleitern Prof. Thiel und Prof. Bräse geleitet wird, werden bi- und trinukleare Komplexe unter Berücksichtigung spezieller struktureller Rahmenbedingungen synthetisiert. Dabei kommen späte Übergangsmetalle und harte Lewis-saure Zentren in der Katalyse zum Einsatz. Übergangsmetalle wie Eisen, Ruthenium oder Iridium finden ihre Anwendung beispielsweise in der Transferhydrierung. Harte Lewis-Zentren (z.B. Zn^{2+}) haben die Aufgabe, Substrate zur aktiven Stelle des Katalysators zu führen oder diese zu aktivieren, um an den späten Übergangsmetallen einen katalytischen Prozess zu ermöglichen. Neben katalytischen Fragestellungen werden kooperative Effekte auch in

Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Gerhards im Bereich des photophysikalischen Verhaltens mehrkerniger Komplexe untersucht. Die Arbeitsgruppe von Prof. Thiel fokussiert sich im Projekt B2 eher auf flexible Ligandensysteme, während hingegen der Schwerpunkt in der Arbeitsgruppe Prof. Bräse auf starren [2,2]-Paracyclophanen liegt. Beide Arbeitsgruppen vereint die hohe Expertise in der Chemie stickstoffhaltiger Donorliganden.^[8]

Die Erkenntnisse, die durch Untersuchungen der Urease erhalten wurden (vgl. Abschnitt 1.1, Seite 1), können auf künstliche Systeme übertragen. Der Ni-Ni-Abstand beträgt in der Urease 3.5 Å.^[3] Die Natur liefert somit einen Hinweis darauf, dass ein gewisser Abstand zwischen den Metallzentren nötig sein könnte, um eine effektive kooperative Katalyse zu verwirklichen. Jongwoo Park und Sukwon Hong führen in ihrer Publikation aus, dass eine effiziente Katalyse einen Metall-Metall Abstand von 3.5 - 6.0 Å erfordert.^[9]

In der Chemie finden bimetallische Katalysatoren beispielsweise in der C-C-Bindungsknüpfung ihren Einsatz.^[10] Im Arbeitskreis Thiel synthetisierte Cedric Groß einen bimetallischen Katalysator, der die Transferhydrierung von Ketonen mit Isopropanol als Wasserstoffquelle ermöglicht. Dabei zeigte sich, dass die Synergie von drei Metallzentren einen nahezu vollständigen Umsatz ermöglicht.^[11] Darüber hinaus erhielt Simon P. Walg in seiner Dissertation aus dem Jahr 2015 mit einem ähnlichen Ligandensystem einen trinuklearen (hier: Zn-Au₂) Komplex. Die Arbeitsgruppe Gerhards konnte an dieser Verbindung kooperative Effekte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie feststellen (in Analogie zu Abbildung 1.3, Seite 5).^[12]

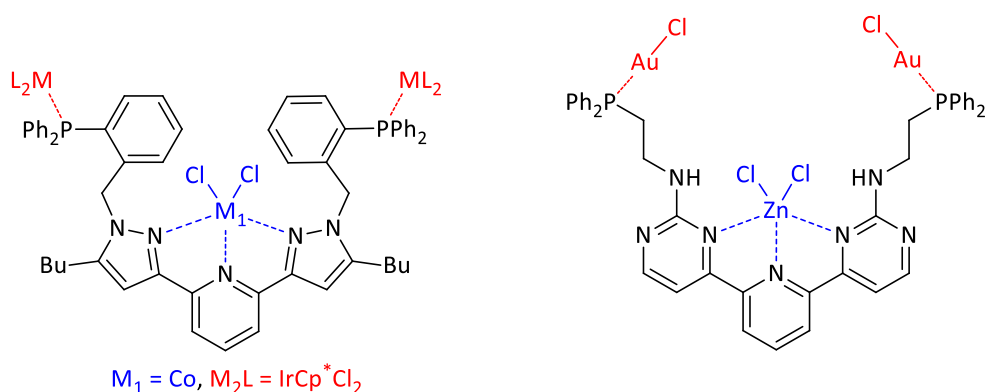


Abbildung 1.5: Komplexe aus dem AK Thiel, die durch kooperative Effekte die Transferhydrierung von Ketonen (links)^[11] und photophysikalische Effekte (rechts)^[12] ermöglichen.

In den vergangenen Jahren hat sich die roll-over Cyclometallierung als effiziente Strategie zur Darstellung aktiver Katalysatoren (z. B. Transferhydrierung) erwiesen.^[13] Florian Schön konnte in Anlehnung an diese Arbeiten einen Liganden synthetisieren, der es ermöglichte, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zueinander zu binden.^[14,15] Basierend auf diesen Liganden bzw. Komplexen wurden weitere Komplexe synthetisiert und diese mit den von Florian Schön^[14,15] entwickelten Systemen in Hinblick auf ihre kooperativen Effekte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In diesem Zusammenhang wurde u.a. der heterobimetallische Iridium/Palladiumkomplex^[14,15] untersucht. Ferner gelang es, von diesem Komplex ein zwitterionisches Konstitutionsisomer zu generieren. Ob diese Isomere unterschiedliche kooperative Effekte zeigen, ist Gegenstand künftiger Arbeiten (s. Abbildung 1.6).

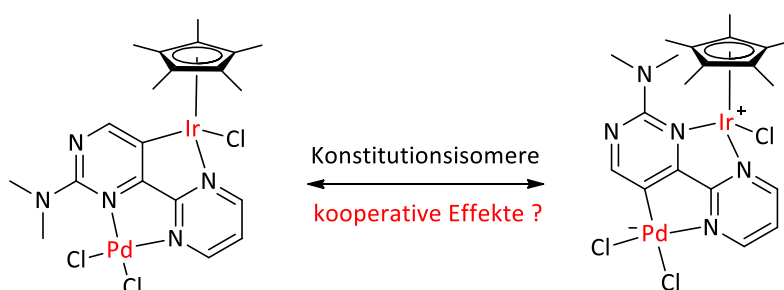


Abbildung 1.6: Roll-over cyclometallierte Komplexe: links ein neutral geladener Iridium/Palladiumkomplex^[14,15] und dessen zwitterionisches Ir⁺/Pd⁻-Isomer.

1.3 *N*-Heterocyclische aromatische Liganden

Zur Realisierung der Ziele des Teilprojektes B2 wurden stickstoffhaltige Liganden eingesetzt, die als Gemeinsamkeit ein Pyrimidinfragment aufweisen. Durch Funktionalisierung dieses Fragments mit verschiedenen anderen *N*-Heterocyclen resultieren Liganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften. Allen Liganden gemein ist die Fähigkeit, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zueinander komplexieren zu können. In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte heterocyclische aromatische *N*-Donorliganden sowie Beispiele ihrer Komplexe näher vorgestellt.

1.3.1 Azine und azinbasierte Komplexe

Sechsgliedrige aromatische stickstoffhaltige Heterocyklen werden als Azine bezeichnet. Sie können auf Grund ihrer energetisch niedrig gelegenen π^* -Orbitale eine Metall-Ligand-Rückbindung ermöglichen.^[16] Der am weitesten verbreitete Ligand dieses Typs, der Ende des 19. Jh. entdeckt wurde und zugleich ein zweizähliger sechsgliedriger *N*-Donorligand ist, ist 2,2'-Bipyridin.^[17] Dieser chelatisierende Ligand zeigt neben der Fähigkeit zur stabilen Komplexbildung mit den meisten Übergangsmetallionen^[16] eine robuste Redoxstabilität, bietet aber wenig Möglichkeiten der einfachen Funktionalisierung.^[17] Ein weiterer aromatischer *N*-Donorligand ist 2,2'-Bipyrimidin. Es kann als Brückenligand zur Synthese homo- und heterobinuklearer Komplexe eingesetzt werden (s. Abbildung 1.7).^[16]

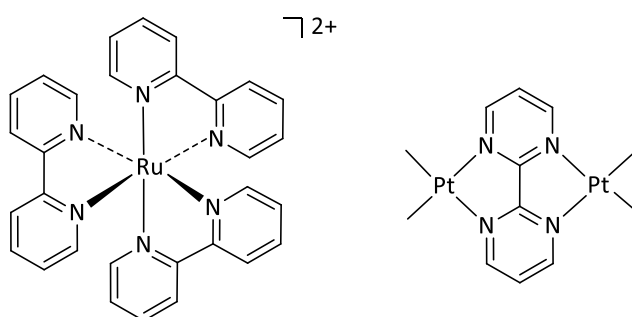


Abbildung 1.7: Beispiele für Komplexe mit 2,2'-Bipyridin (links)^[18] und 2,2'-Bipyrimidin Liganden (rechts).^[19]

Beide Liganden vereint ihre Fähigkeit, über sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome an Metalle zu koordinieren. Die Basizität ($pK_a = 5.2$) von Pyridin ist im Vergleich zu Alkylaminen reduziert, da die Elektronen im sp^2 -Hybridorbital einen höheren s-Charakter besitzen. Die elektronischen Eigenschaften der Pyridine bzw. Pyrimidine werden am Beispiel der elektrophilen aromatischen Substitution diskutiert. Pyridin kann als elektronenarmer Aromat elektrophile aromatische Substitutionen eingehen, die Ausbeuten sind aufgrund des ausgeprägten $-I$ -Effektes des Stickstoffatoms jedoch gering. Um die reduzierte Reaktivität aufgrund des elektronendefizitären Charakters zu überwinden, sind harsche Reaktionsbedingungen erforderlich: Beispielsweise erfolgt die Bromierung von Pyridin bei 300°C . Die Basizität ($pK_a = 1.23$) des Pyrimidins ist im Vergleich zu Pyridin auf Grund des zweiten Stickstoffatoms weiter herabgesenkt. Elektrophilen aromatischen Substitutionen an nichtaktivierten Pyrimidinen wird auf Grund des stark elektronendefizitären Charakters nur geringe Bedeutung zugemessen.^[20,21] Die beschriebenen elektronischen Eigenschaften von Pyridin bzw. Pyrimidin

werden in Hinblick auf die elektrophile aromatische Substitution im Themengebiet der roll-over Cyclometallierung aufgegriffen (s. Abschnitt 1.4, Seite 14 ff.).

1.3.2 Azole und azolbasierte Komplexe

Fünfgliedrige aromatische stickstoffhaltige Heterocyclen werden als Azole bezeichnet. Im Vergleich zu Azinen werden diesen Elektronenüberschussaromaten gute π -Donor und starke σ -Donor-Eigenschaften zugeschrieben.^[16] Ein prominentes Beispiel der Vertreter der Azole ist das Imidazol. Die Carbenform des Imidazols verfügt über ein C-Atom mit sechs Valenzelektronen, welches zwei Stickstoffatome als direkte Nachbarn im Heterocyclen aufweist. Verbindungen dieser Art werden als *N*-Heterocyclische Carbene, kurz NHCs bezeichnet. Ein solches Carben kann über sein freies Elektronenpaar am C-Atom an Metalle koordinieren.^[22] NHCs wird im Vergleich zu Phosphanen eine stärkere σ -Donorfähigkeit zugeschrieben. Ihre Eignung als π -Base/Akzeptor in Komplexen zu wirken, wird in der Literatur diskutiert.^[23] Zudem weisen NHC-Komplexe eine hohe Stabilität und Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen, Sauerstoff und Feuchtigkeit auf.^[24] Der Singulettcharakter in der Substanzklasse der NHCs wird mit dem thermodynamischen „push-pull“-Effekt begründet. Dabei wechselwirken die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome mit dem p_{π} -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom. Diesem Elektronenschub (+M-Effekt) steht ein Elektronenzug (–I-Effekt) der Stickstoffatome gegenüber, der in der Lage ist, das mit zwei Elektronen besetzte σ -Orbital energetisch abzusinken. Der resultierende große HOMO-LUMO-Abstand manifestiert sich in der Stabilisierung des Singulettzustands.^[25] Die Substanzklasse rund um die NHCs, besonders die der Imidazol-2-ylidene, ist untrennbar mit zwei Namen verbunden: Hans-Werner Wanzlick^[26] und Karl Öfele.^[27] Ihnen gelang im Jahr 1968 die Synthese von quecksilber- und chrombasierten Carben-Komplexen.^[22]

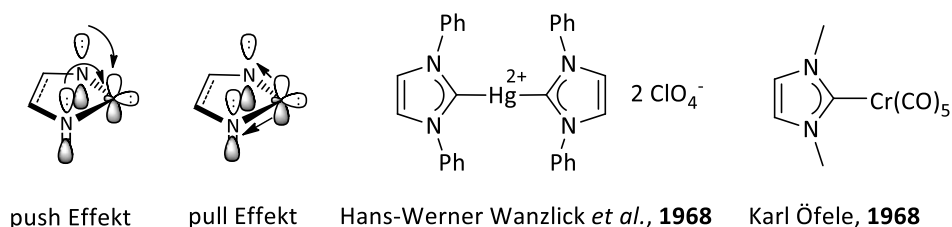
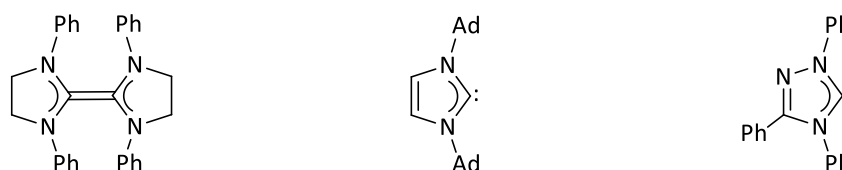


Abbildung 1.8: Push/pull-Effekt zur Stabilisierung des Singulettzustands am Carbenkohlenstoffatom von *N*-Heterocyclischen Carbenen^[25] sowie erste NHC Komplexe aus dem Jahr 1968 von Hans-Werner Wanzlick *et al.* und Karl Öfele.^[26,27]

Auf der Suche nach freien Carbenen wurde im Jahre 1960 von Hans-Werner Wanzlick ursprünglich ein Imidazolidin-2-yliden postuliert. Dieses Postulat konnte nicht bestätigt werden. Es wurde stattdessen das dimere Imidazolidin-2-yliden, also ein Entetraamin erhalten.^[22] Erst 1991, konnte Anthony J. Arduengo durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit Natriumhydrid das erste stabile Carben isolieren.^[28] In den darauffolgenden Jahren hat die Carbenchemie eine Renaissance erlebt. So wurden Yves Chauvin, Robert H. Grubbs und Richard R. Schrock für ihre Arbeiten zur Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinmetathese der Nobelpreis verliehen.^[22] Im Jahr 1995 konnten Dieter Enders und Mitarbeiter^[29] ein weiteres freies Carben basierend auf einem Triazol-Grundkörper isolieren. Dabei liefert die Deprotonierung des Triazoliumsalzes mit Natrimmethanolat 5-Methoxytriazol, welches bei 80°C im Hochvakuum unter Abspaltung von Methanol in Triazolin-5-yliden zerfällt (s. Abbildung 1.9).^[22] Der Zugang zu Imidazolium- bzw. Triazoliumsalzen wird an dieser Stelle nicht weiter erläutert. Für weiterführende Informationen sei auf die vielfältig vorhandene Literatur verwiesen.^[30–33]



Hans-Werner Wanzlick, 1960 Anthony J. Arduengo *et al.*, 1991 Dieter Enders *et al.*, 1995

Abbildung 1.9: Ein „dimeres“ Carben von Hans-Werner Wanzlick^[34] sowie die ersten isolierten Carbene basierend auf einem Imidazol- (Anthony J. Arduengo *et al.*)^[28] sowie Triazolgrundkörper (Dieter Enders *et al.*)^[29]

Carbene können über ihr Kohlenstoffatom an Metalle koordinieren (s. Abbildung 1.8). An dieser Stelle wirft das die Frage auf, ob die Donoreigenschaften der beispielsweise in Abbildung 1.9 gezeigten NHC-Liganden einander ähneln oder unterschiedlich sind. Mit dieser Fragestellung beschäftigten sich Wolfgang A. Herrmann und Mitarbeiter im Jahr 2006.^[35] Eine Möglichkeit, diese Frage zu beantworten, besteht in der Korrelation der σ -Donorstärke mit dem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure, dem Azoliumsalz. Je höher dieser Wert, also je basischer die korrespondierende Verbindung ist, desto höher ist die σ -Donorstärke. Die σ -Donorstärke kann auch indirekt über die Lage der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum ermittelt werden, sofern das Carben Teil eines Komplexes ist, der auch CO-Liganden enthält. Das Ausmaß der Verschiebung der CO-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen kann

Auskunft über die Fähigkeit der Carbenliganden liefern, Elektronendichte auf das Metall und damit auf den CO-Liganden zu übertragen. So zeigt sich, dass das NHC **A** eine etwas stärkere Schwächung der C-O Streckschwingung bewirkt als NHC **B**.^[35] Die Anwesenheit von drei elektronenziehenden N-Atomen begründet eine verminderte σ -Donorfähigkeit in NHC **B** (s. Abbildung 1.10).^[36]

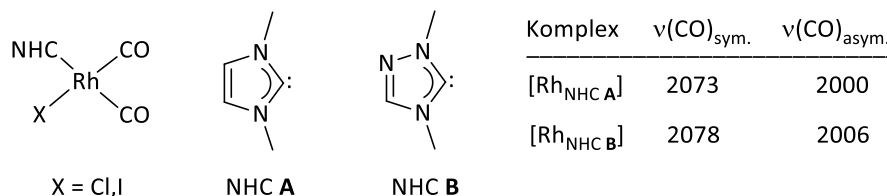


Abbildung 1.10: Rhodiumkomplexe mit zwei verschiedenen NHC-Liganden.^[35,36]

Beide NHC Liganden aus Abbildung 1.10 vereint neben ähnlichen σ -Donoreigenschaften, die Tatsache, ausschließlich über ihr Carben-Kohlenstoffatom im gezeigten Rhodium-Komplex zu koordinieren. Es ist jedoch auch eine Koordination über das Rückgrat eines *N*-Heterocylus an ein Metall möglich. Hierbei muss über eine übergangsmetallvermittelte *CH*-Aktivierung ein aktivierter NHC-Vorläufer in einen anionischen Liganden überführt werden. Dieses Verhalten wird als „abnormale“-Koordination bezeichnet und tritt im Vergleich zum „normalen“-Bindungsmodus deutlich seltener auf.^[37] Robert H. Crabtree *et al.* konnten einen Iridiumkomplex darstellen, der auf Grund der sterischen Wechselwirkung seiner Liganden eine „abnormale“-Koordination vollzieht.^[38] Die Vereinigung beider Bindungsmodi soll an einem Beispiel gezeigt werden (s. Abbildung 1.11).^[39]

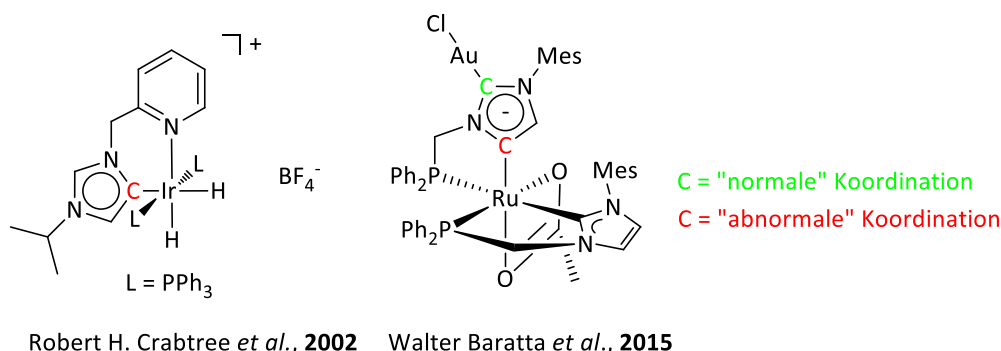


Abbildung 1.11: NHC-Komplexe mit abnormalem (Robert H. Crabtree *et al.*)^[38] sowie normalem/abnormalem (Walter Baratta *et al.*)^[39] Koordinationsmodus.

Ein deutlich einfacherer Zugang zu homo-bzw. heterobimetallischen Dicarbenkomplexen kann mit 1,2,4-Triazol verwirklicht werden. Eduardo Peris *et al.* bauten basierend auf dem gut zugänglichen 1,2,4-Trimethyltriazoliumdikation mit dem Gegenion Tetrafluoroborat zunächst einen mononuklearen Iridiumcarbenkomplex^[40] und schließlich einen heterodinuklearen Iridium/Palladium-Dicarbenkomplex aufbauen. Dieser dinukleare Komplex wurde in Tandemreaktionen eingesetzt. Dabei werden Metalle, die für bestimmte katalytische Anwendungen aktiv sind, miteinander kombiniert. Im vorliegenden Fall katalysiert beispielsweise Iridium die Transferhydrierung von Ketonen und Palladium eine Dehalogenierungsreaktion an einem Aromaten. Hierbei wird eine katalytische Kooperativität zwischen den beteiligten Metallzentren postuliert. (s. Abbildung 1.12).^[41]

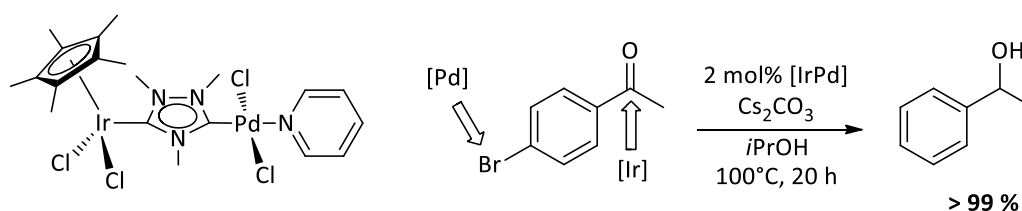


Abbildung 1.12: Ein heterodinuklearer Iridium/Palladium-Triazoldicarbenkatalysator.^[41]

Neben dem einfachen Zugang zu dinuklearen Komplexen, eröffnet dieser 1,2,4-Triazolyl-3,5-diylidenligand die Möglichkeit, kooperative Effekte studieren zu können. Eduardo Peris *et al.* beschreiben beispielsweise, dass zwei Metalle an diesem Dicarben einen Abstand von 6 Å einnehmen.^[42] Gemäß Jongwoo Park und Sukwon Hong liegt der optimale Metall-Metall-Abstand, um Interaktionen und somit kooperative Effekte zu ermöglichen, zwischen 3.5 und 6.0 Å.^[9] Darüber hinaus scheint dieses Dicarben eine weitere wesentliche positive Eigenschaft zu besitzen: Nach intensiver Literaturrecherche konnte kein polymerbasiertes Triazolcarben (ein dimeres Carben ist in Abbildung 1.9 zu sehen), sondern nur ein polymerer Silbertriazolkomplex^[43] gefunden werden. Diesen Befund bestätigte Janina Olejnik im Rahmen ihrer Bachelorarbeit, die sie im Jahr 2016 im AK-Thiel angefertigt hat.^[44] Das von Ying Wang *et al.* bekannte 2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin^[45] wurde am Triazolfragment methyliert und anschließend komplexiert. Bei der Überführung in ein Carben wurden keine Dimere beobachtet. Ebenso wurde keine Zweifachmethylierung dieses Liganden, welche für die Synthese eines dinuklearen Komplexes erforderlich ist, nachgewiesen. Das elektronenarme

Azin Pyrimidin senkt vermutlich die Elektronendichte am benachbarten 1,2,4-Triazol, sodass diese Kombination eine Zweifachmethylierung nicht zulässt (s. Abbildung 1.13).^[44]

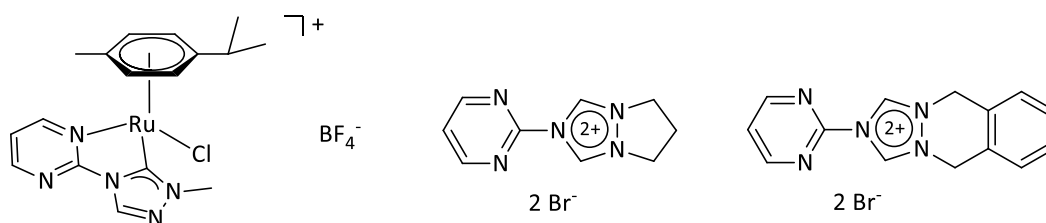


Abbildung 1.13: Ein triazolbasierter Ruthenium(II)-NHC-Komplex sowie zwei **nicht** zugängliche Ligandvorstufen.^[44]

Der in Abbildung 1.13 gezeigte Rutheniumkomplex kann auch zur Substanzklasse der cyclometallierten Verbindungen gezählt werden. Die Eigenschaften dieser Substanzklasse werden im folgendem Abschnitt erläutert.

1.4 Cyclometallierte Verbindungen

Unter dem Begriff „Cyclometallierung“ wird die Bildung eines Metallazyklus verstanden, bei dem durch eine Übergangsmetallvermittelte Aktivierung einer C-R-Bindung eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung entsteht (s. Abbildung 1.14).^[46]

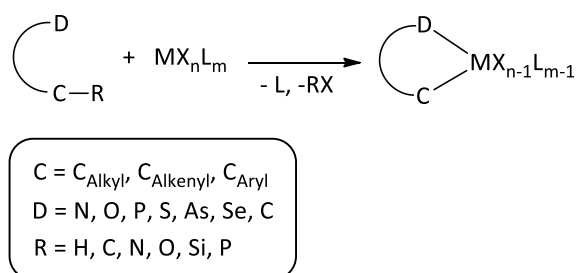


Abbildung 1.14: Darstellung einer cyclometallierten Verbindung.^[46]

Die Darstellung einer cyclometallierten Verbindung kann in zwei Schritte unterteilt werden: Zunächst erfolgt die Koordination eines Liganden über ein Donoratom an ein Metall. Auf diesen Schritt folgend wird eine intramolekulare metallvermittelte C-R-Aktivierung vollzogen, die zu einem Ringschluss führt. Neben der oxidativen Addition, der σ -Bindungsmetathese und der agostischen CH-Aktivierung wird die elektrophile aromatische Substitution als möglicher mechanistischer Vorschlag zur Generierung cyclometallierter Verbindungen vorgeschlagen.

Dabei agiert das koordinierte Metallzentrum als Elektrophil mit einem benachbarten Aromaten unter Ausbildung eines M-C-D-Ringes. ^[46]

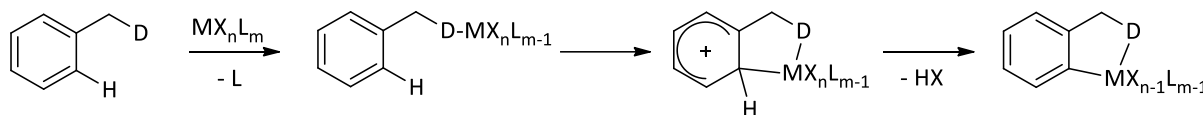


Abbildung 1.15: Mechanistischer Vorschlag zur Darstellung einer cyclometallierten Verbindung über eine elektrophile aromatische Substitution. ^[46]

Die Darstellung von cyclometallierten Verbindungen wird üblicherweise die Metalle der Platingruppe ermöglicht. Der in Abbildung 1.15 gezeigte Mechanismus wird jedoch beschleunigt oder gar erst verwirklicht, wenn der eingesetzte Aromat eine ausreichend hohe Elektronendichte besitzt. Dies steht im Einklang mit dem klassischen Befunden der organischen Chemie, die beispielsweise die Stabilisierung des Areniumintermediates durch elektronenschiebende Gruppen am Aromaten während der elektrophilen aromatischen Substitution beschreibt. Neben kohlenstoffbasierten Aromaten, sind auch heterocyclische aromatische Verbindungen in der Lage, über eine S_EAr -Reaktion cyclometallierte Verbindungen zu ergeben. Als prototypisches Beispiel sei hier 2,2'-Bipyridin genannt, das wie in Abbildung 1.7 (Seite 9) gezeigt, als *N,N*-Donorligand an Metalle koordiniert. Allerdings ist es auch möglich, dass neben der *N,N*- eine *C,N*-Koordinat eintritt. Der bidentate Ligand kann sich also zwischen diesen beiden Koordinationsmodi „entscheiden“, wobei im Fall der *C,N*-Koordinat eine **roll-over Cyclometallierung** durchlaufen wird. ^[47]

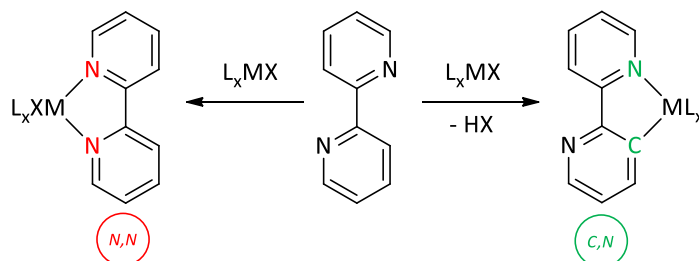


Abbildung 1.16: *N,N*- versus *C,N*- Koordination. ^[47]

Zur Generierung einer roll-over cyclometallierten Verbindung wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Zunächst erfolgt kinetisch bedingt die *N,N*-Koordinat des Liganden. Dieser

Komplex steht im Gleichgewicht mit einer monodentaten Spezies, in der eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung möglich ist. Dadurch wird die π -Wechselwirkung des am 180° gedrehten Ringes mit dem Metall verwirklicht. Im letzten Schritt kann die C-H-Bindung unter den in Abbildung 1.15 dargestellten Bedingungen gespalten und eine roll-over cyclometallierte Verbindung erhalten. In der Regel entsteht dabei das thermodynamisch stabilere Produkt (s. Abbildung 1.17).^[47]

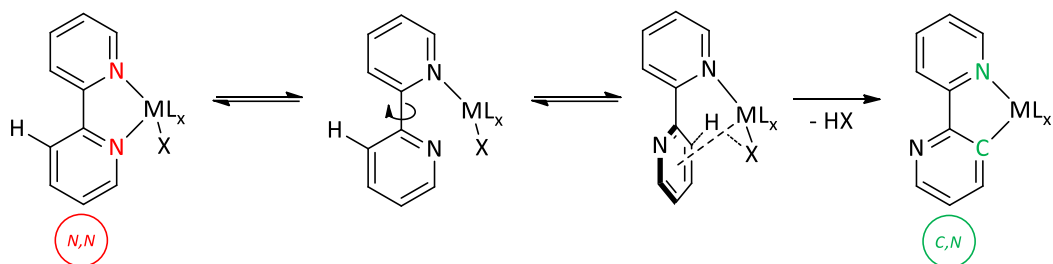


Abbildung 1.17: Mechanismus zur Darstellung einer roll-over cyclometallierten Verbindung.^[47]

Die roll-over Cyclometallierung bedarf eines entsprechenden Liganden, der sowohl den Bruch der koordinativen Metall-N-Bindung als auch die CH-Aktivierung einget. Die Metall-N-Dekomplexierung kann beispielsweise durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Liganden unterstützt werden, die CH-Aktivierung über einen S_EAr -vermittelten Mechanismus wird durch einen elektronenreichen Aromaten unterstützt. Dies erklärt die Probleme der Aktivierung von Heterocyclen im Vergleich zu Benzol.^[47] Es sind somit beim Ligandendesign elektronische und sterische Eigenschaften zu beachten, um den Prozess der roll-over Cyclometallierung effizient zu gestalten. Der Aromat sollte mindestens ein Heteroatom (z.B. Stickstoff) tragen, um durch eine verminderte Elektronendichte den Bruch der koordinativen Metall-N-Bindung zu erwirken. Die Einführung einer sterischen anspruchsvollen Gruppe am Aromaten hat einen vergleichbaren Effekt. Fernerhin darf die Elektronendichte im Aromaten nicht zu gering sein, da dies dem S_EAr -Mechanismus abträglich ist. Diese Eigenschaft wurde bereits im Abschnitt Azine und azinbasierte Komplexe, Seite 9 f. diskutiert. Es gilt somit zwischen elektronischen und sterischen Eigenschaften am Liganden abzuwägen, um sowohl einen Metall-N-Bindungsbruch als auch eine CH-Aktivierung zu verwirklichen.^[47] Diesen Anforderungen wurden Liganden im AK Thiel gerecht. So wurde beispielsweise ein pyridinpyrimidinbasierter Rutheniumkomplex dargestellt, der die basenfreie

Transferhydrierung von Ketonen katalysiert. Das Pyrimidinfragment ist auf Grund zweier Stickstoffatome im Vergleich zu Pyridin der elektronenärmere Aromat. Der so verminderten Elektronendichte steht jedoch der +M-Effekt der sterisch anspruchsvollen Dimethylaminogruppe gegenüber. Diese funktionelle Gruppe wechselwirkt zudem sterisch mit dem ausladenden *p*-Cymol-Fragment am Ruthenium, sodass eine roll-over cyclometallierte Verbindung generiert werden kann. Dies ist die aktive Spezies in der basenfreien Transferhydrierung von Ketonen.^[13] Mit diesem Ligandensystem erhielt Christian Kerner zudem bereits bei Raumtemperatur einen roll-over cyclometallierten Iridiumkomplex.^[48] Den Einbau eines weiteren Stickstoffatoms zur Generierung eines Dipyrimidinliganden realisierte Florian Schön im Rahmen seiner Diplomarbeit.^[14] Im Vergleich zum Iridiumkomplex von Christian Kerner^[48] erforderte die Synthese des analogen Iridiumkomplexes von Florian Schön eine Reaktionstemperatur von 80 °C und die Zugabe von Kaliumacetat. Dieser Komplex bietet die Möglichkeit, an seiner zweiten Koordinationstasche ein weiteres Metall zu binden, um kooperative Effekte zu studieren.^[14,15] Darüber hinaus synthetisierte Agnes Fizia in ihrer Dissertation^[49] einen cyclometallierten PEPPSI-Komplex, mit dem sich aufgrund sehr nucleophilen Palladium(0)intermediate, in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion Chlorarene mit Phenylboronsäuren zu den entsprechenden Diarylen umsetzen ließen (s. Abbildung 1.18).^[50]

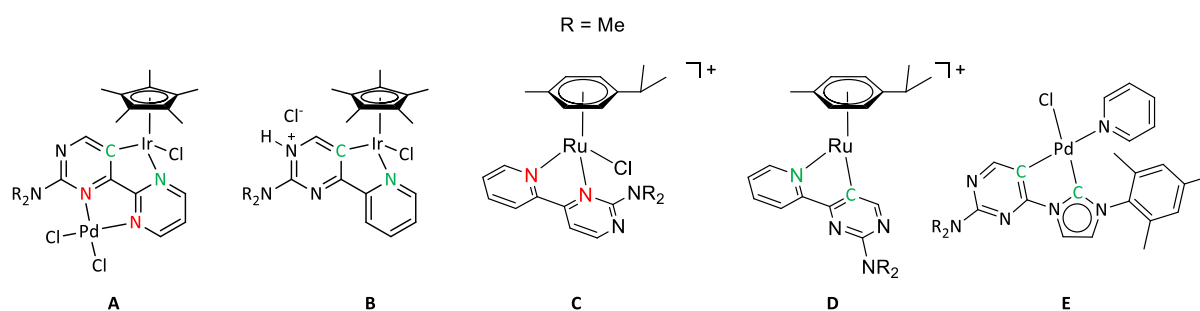


Abbildung 1.18: Roll-over cyclometallierte Komplexe **A,B**,^[14,15,48] ein (Prä-) Katalysator **C**, **D** ermöglicht die basenfreie Transferhydrierung von Ketonen^[13,48]; ein PEPPSI-Komplex **E** für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[50]

Nähere Informationen zum Prozess der roll-over Cyclometallierung und zu weiteren Komplexbeispielen werden im beiliegendem Review erläutert.^[47]

Durch den einfachen Zugang zu Metall-C- σ -Bindungen ist es nicht nur möglich, neue Katalysatoren^[13] (s. Abbildung 1.18), sondern auch Antitumorreagenzien sowie Substanzen für die OLED-Technologie zu entwickeln.^[46] Eine cyclometallierte Verbindung, der große Bedeutung in der OLED-Technologie zugemessen wird, ist der Komplex *fac*-Ir(ppy)₃ (s. Abbildung 1.19). Dieser emittiert grünes Licht der Wellenlänge 515 nm in nahezu 100%iger Lumineszenzausbeute.^[51]

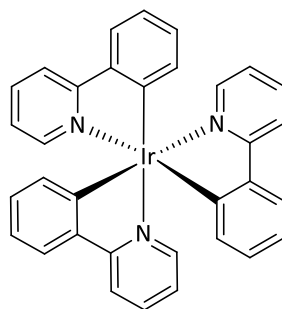


Abbildung 1.19: *fac*-Ir(ppy)₃ emittiert grünes Licht einer Wellenlänge von 515 nm. (Verwendung als OLED-Emitter).^[51]

Das HOMO des Komplexes besteht hauptsächlich aus den π -Orbitalen des carbanionischen Phenylrings sowie den 5d-Orbitalen des Iridiums. Das LUMO (π^*) ist am Pyridinfragment konzentriert. Durch elektronische Anregung wird Elektronendichte vom HOMO in das LUMO übertragen. Die Elektronendichte wird von einem metallzentrierten in ein ligandzentriertes Orbital verschoben, es kommt also zu einem MLCT (Metal-to-ligand-charge-transfer) Übergang. Dabei wird zunächst ein Singulettzustand besetzt, der anschließend durch eine vom Iridium hervorgerufene Spin-Bahn-Kopplung in einen Triplettzustand übergeht. Aus diesem Triplettzustand heraus kann es zu einem strahlenden Übergang in den Grundzustand, der Phosphoreszenz kommen.^[51,52] Der carbanionische Charakter des Liganden Phenylpyridin weist in Hinblick auf das photophysikalische Verhalten folgende Eigenschaften auf: Durch die negative Ladung am Liganden wird eine Anhebung eines MC (Metal-centered), also d-d-Übergangs bewirkt. Ein solcher Übergang würde zu einer Desaktivierung von angeregten Zuständen führen. Fernerhin ist der Ligand durch seinen carbanionischen Charakter in der Lage, Elektronendichte auf das koordinierte Metall zu übertragen. Dies bewirkt eine Verringerung der Energie der durch MLCT erreichten Zustände.^[18] Da *fac*-Ir(ppy)₃ hervorragende lumineszente Eigenschaften besitzt,^[51,52] wurde im AK Thiel die Idee entwickelt, einen dinuklearen Komplex basierend auf dem *fac*-Ir(ppy)₃ Grundgerüst zu

synthetisieren. Dabei sollte rein formal ein Phenylpyridinligand gegen den von Florian Schön^[14] entwickelten Dipyrimidinyliganden substituiert werden. Dieser Ligand könnte dann an seiner freien Koordinationstasche ein zweites Metall komplexieren. Auch dies würde das Studium von kooperativen Effekten erlauben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die eingesetzten Dipyrimidinyliganden einen zu geringen sterischen Druck auf das benachbarte Phenylpyridinsystem ausüben. Sowohl Florian Schön als auch Nelly F. Nunheim konnten in ihrer Forschung keine roll-over cyclometallierten Verbindungen, sondern lediglich *N,N*-koordinierte Komplexe erhalten (s. Abbildung 1.20).^[14,53]

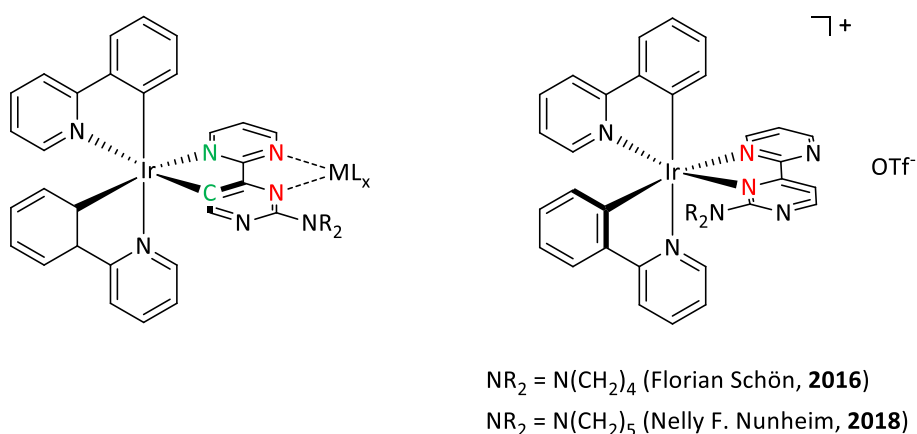
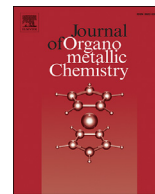


Abbildung 1.20: Derivate des *fac*-Ir(ppy)₃: Links ein gewünschter roll-over cyclometallierter Iridiumkomplex zum Studium von kooperativen Effekten und rechts *N,N*-koordinierte Isomere.^[14,53]



Roll-over cyclometalation: A versatile tool to enhance the catalytic activity of transition metal complexes



Marko Leist^a, Christian Kerner^a, Leila Taghizadeh Ghoochany^a, Saeid Farsadpour^a, Agnes Fizia^a, Jens P. Neu^a, Florian Schön^{a,1}, Yu Sun^a, Benjamin Oelkers^a, Johannes Lang^{a,b}, Fabian Menges^{a,b}, Gereon Niedner-Schatteburg^{a,b}, Kifah S.M. Salih^{c,**}, Werner R. Thiel^{a,*}

^a Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Str. 54, 67663, Kaiserslautern, Germany

^b Landesforschungszentrum OPTIMAS, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse 54, 67663, Kaiserslautern, Germany

^c Department of Chemistry and Earth Sciences, Qatar University, P.O. Box 2713, Doha, Qatar

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2017

Received in revised form

14 March 2018

Accepted 16 March 2018

Available online 19 March 2018

Dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann on the occasion of his 70th birthday.

Keywords:

Cyclometalation
C-H activation
N-donor ligands
Transition metals
Catalysis

ABSTRACT

Roll-over cyclometalation is a special case of cyclometalation. While in classical cyclometalation, C,H-activation (deprotonation or oxidative addition) has to occur at the ligand to result in a metallacycle, in roll-over cyclometalation the ligand in principle has the chance to undergo chelating coordination without cleavage of a C-H bond (e.g. $\kappa^2\text{-N,N}'$ - vs. $\kappa^2\text{-C,N}$ -coordination at 2,2'-bipyridines). Nature thus can decide for which route shall be followed. In this review, the basic parameters for bringing a system into roll-over cyclometalation are discussed, followed by an overview on compounds that have been published in this field during the last years. The major emphasis of this review however is on applications of roll-over cyclometalation in catalysis, a rather new field in coordination and organometallic chemistry.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cyclometalation leads to metal complexes with the metal site being part of a ring system. To distinguish this type of reactions from the simple formation of a metallacycle by reacting a metal precursor with a chelating bidentate donor ligand, the ring system must contain at least one metal-carbon bond, which has to be formed during the cyclometalation reaction. Such reactions have been known since the 1950s [1]. Trofimenko was the one who coined the wording 'cyclometalation' in 1973 [2]. Today the concept

of cyclometalation is well established and a series of review articles has been published on this topic during the last decades [3–5]. Cyclometalated compounds have found a range of applications in catalysis [6], medicine [7] or photochemistry/photophysics [8]. As in other organic ring closure reactions, the thermodynamics of cyclometalations depend on the ring size. The formation of five- to seven-membered ring systems is thermodynamically favored and therefore is in the focus of this review.

The first synthesis of a cyclometalated compound was described by Bähr and Müller in 1955. They found that the reaction of diethylaluminium iodide with γ -chloropropyl-diethylamine yielded a crystalline colorless solid, which can be transformed with magnesium into a cyclometalated compound (Scheme 1) [1].

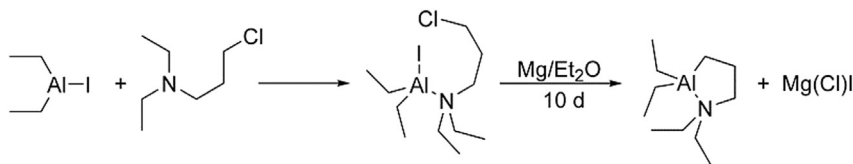
This type of a reductive ring closure seems to be a quite exotic reaction leading to a quite normal cyclometalated system. There are further routes to cyclometalated compounds involving oxidative addition [9] or transmetalation reactions [10]. However, for most

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: ksalih@qu.edu.qa (K.S.M. Salih), thiel@chemie.uni-kl.de (W.R. Thiel).

¹ Present address: Rupprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut, Neuenheimer Feld 234, 69120, Heidelberg, Germany.



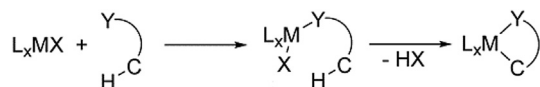
Scheme 1. Generation of a cyclometalated aluminum compound.

cyclometalated structures the chelate ring is formed under heterolytic C-H bond cleavage. Hereby a covalent metal-carbon σ -bond and a coordinative metal-Y bond ($Y = \text{Group V or VI donor site}$) are formed [3,5] and a pre-coordination of the ligand donor atom Y to the metal center is postulated (Scheme 2).

The major emphasis of this review is on a special case of cyclometalation the so-called roll-over cyclometalation. In case of a roll-over cyclometalation, mainly aromatic nitrogen donor ligands such as 2,2'-bipyridine are employed. Scheme 3 illustrates the reaction for 2,2'-bipyridine which is different from a classical cyclometalation, since the system can “decide”, whether it will undergo N,N' -coordination - the typical coordination mode of 2,2'-bipyridines - or do a cyclometalation leading to C,N -coordination.

There are also cases such as e.g. for 6-phenyl-2,2'-bipyridine, where the system can “decide” between a series of different coordination modes [11]:

- N,N' -coordination,
- Classical cyclometalation - here reaction of the phenyl ring leading to N,N,C -coordination,



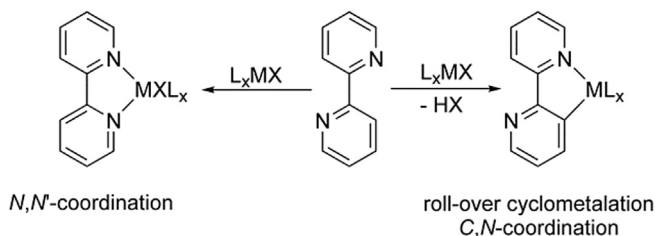
$Y = \text{Group V donor atom like N, P, As or}$

$\text{Group VI donor atom like O, S}$

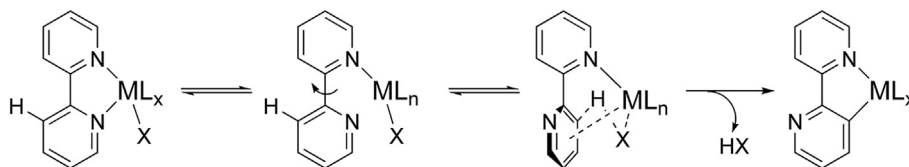
$M = \text{metal}$

$X = \text{leaving group}$

Scheme 2. Cyclometalation by heterolytic C-H bond cleavage.



Scheme 3. N,N' -coordination vs. roll-over cyclometalation (C,N -coordination).



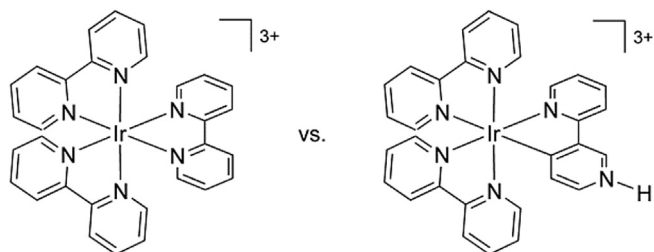
Scheme 4. Mechanism of the roll-over cyclometalation.

- Roll-over cyclometalation occurring at the inner or outer pyridine ring of this ligand, giving C,N -coordination or
- Even a twofold cyclometalation resulting in C',N,C -coordination.

In 2012, Butschke and Schwarz published a review wherein they worked out the historical developments in roll-over cyclometalation and discussed the mechanism of this reaction with a focus on gas-phase chemistry [12]. From a mechanistic point of view, roll-over cyclometalation can be divided in a series of elementary steps: Kinetically the system will undergo N,N' -coordination. The resulting chelate structure has to be in equilibrium with a mono-coordinated species, which means that rotation around the central C-C bond has to be allowed. This enables the metal site to come back to one ring from the rear side and so to interact with the π -system of this ring, finally leading to the heterolytic splitting of the C-H bond (Scheme 4).

From these mechanistic considerations a series of conclusions on the reactivity of different metals and ligands in roll-over cyclometalation can be drawn:

- A weak M-N bond will enhance the rate for roll-over cyclometalation. Weakening the M-N bond can be achieved sterically e.g. by introducing a bulky substituent at the carbon atom next to the nitrogen atom. Reducing the electron density at the nitrogen atom by employing another electronegative heteroatom in the ring has the same effect.
- Trivially, N,N' -donors such as phenanthroline, that cannot undergo rotation around the central C-C bond, are not prone to roll-over cyclometalation.
- The formation of a stable the M-C bond will also enhance the rate of roll-over cyclometalation. Therefore, late and heavy transition metals are most suitable for this reaction.
- The final step of the roll-over cyclometalation occurring at aromatic nitrogen donors is similar to a classical S_EAr reaction with the metal site acting as the electrophile. Therefore, the reactivity of the ring to be cyclometalated should follow the well-established rules of this reaction type. The more electron-rich the ring system is, the more reactive it should be. This explains why heteroaromatic compounds such as pyridine rings are harder to activate than e.g. benzene.
- Since in the final step a proton has to dissociate from the aromatic ring, it can be expected that the presence of a base will be beneficial. Often basic ligands such as acetate are employed. Furthermore, the pK_a value of this proton must play a crucial role.



Scheme 5. N,N' - vs. C,N -coordination - isomeric iridium(III) cations coordinated by 2,2'-bipyridine.

- There are cases where roll-over cyclometalation allows a ligand to occupy more donor sites at a transition metal center than by using solely the given donor atoms, which is a further driving force for selecting this pathway.

Most of the arguments given above are also true for classical heterolytic cyclometalation reactions taking place at aromatic ligands such as 2-phenylpyridine. Further information about mechanisms leading to cyclometalated complexes have been summarized in a review of Ryabov [13].

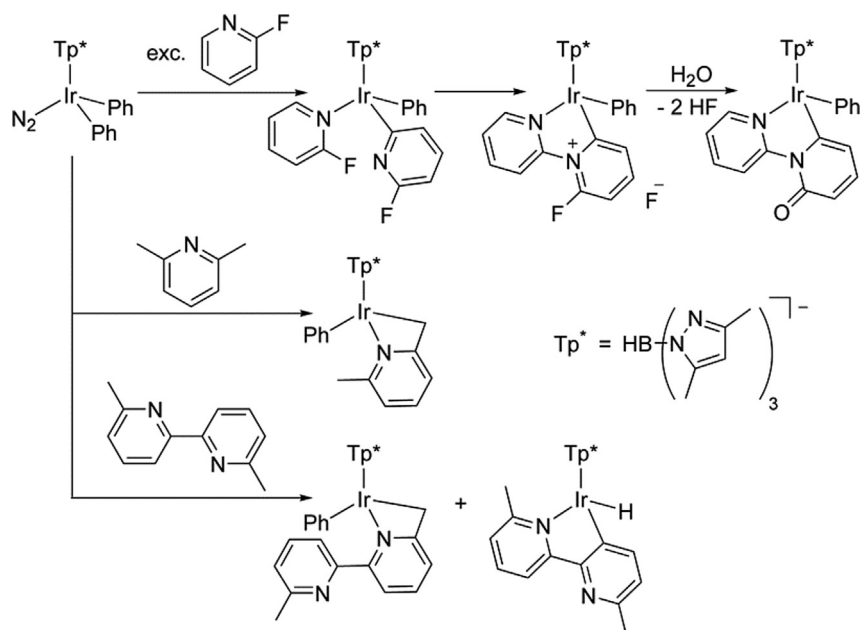
Historically, the field of roll-over cyclometalation started in the 1970s with a debate on the structure of an iridium(III) complex that was structurally closely related to the well-known homoleptic complex $[\text{Ir}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_3$ [14] which bears solely N,N' -coordinated

2,2'-bipyridines. In 1977 Watts and co-workers obtained an iridium(III) complex showing different absorption and emission spectra [15]. It took another four years until Serpone and co-workers could solve the problem by means of x-ray structure analysis which showed two N,N' -coordinated ligands and one C,N -coordinated 2,2'-bipyridine ligand, the latter being protonated (Scheme 5) [16]. Later on, the groups of Hazell [17] and Watts [18] could confirm the structure by means of further X-ray studies and by NMR spectroscopy. Recently, particular attention was paid the photophysical properties of this type of complexes generated from cyclometalation of bipyridine derivatives and iridium(III) precursors [19].

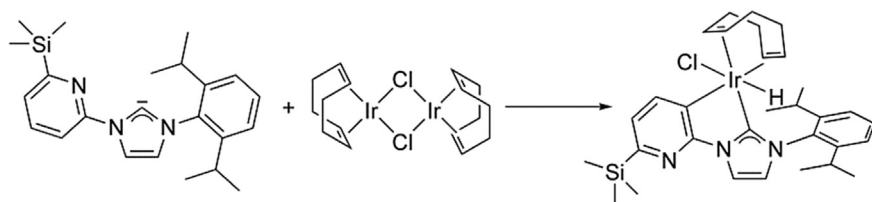
Since the review by Butschke and Schwarz already gives a quite complete overview on the history and especially on investigations of the mechanism that were carried out in the field of roll-over cyclometalation until 2012 [12], the focus of this review shall be laid on some recently found compounds and especially on new aspects of roll-over cyclometalation concerning catalysis. Nevertheless, we first will shortly discuss some typical examples of compounds that can be obtained via roll-over cyclometalation.

2. Iridium complexes

Generally, cyclometalation reactions with iridium(III) proceed well and with a high degree of selectivity. This is due to the strength of the Ir-C bond formed. However, the extraordinary strength of Ir-C bonds not only facilitates the cyclometalation at aromatic moieties



Scheme 6. Metalation of a series of pyridines by $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$.



Scheme 7. Roll-over cyclometalation in combination with oxidative addition of a pyridine-NHC ligand.

but also at aliphatic sites as long as it is sterically feasible. Carmona and co-workers published typical examples in 2012. They investigated the reactivity pattern of a series of 2-substituted pyridines and of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine with the iridium(III) precursor $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$ (Tp^* = hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate, Scheme 6) [20]. According to the pK_a values, a strongly basic phenyl ligand can deprotonate 2-fluoropyridine which primarily leads to a six-coordinate iridium(III) complex bearing one *ortho*-metalated and one *N*-coordinated 2-fluoropyridine. The *ortho*-metalated pyridine then attacks the *N*-coordinated 2-fluoropyridine in a $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ fashion, resulting in an *ortho*-metalated and thus zwitterionic 1-(2-pyridinyl)-2-fluoropyridinium system, which can alternatively be considered as a neutral carbene ligand. Hydrolysis creates an *ortho*-metalated 1-(2-pyridinyl)pyridine-2-on. Moreover, 2,6-lutidine and 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine undergo C-H activation at one of the methyl groups giving thermally stable four-membered metalacycles. As a minor species in the 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine case, the product of a roll-over cyclometalation was found.

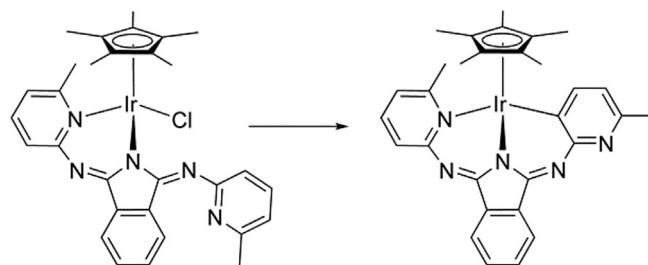
Obviously roll-over cyclometalation is not limited to 2,2'-bipyridine type ligands. The conversion of the iridium(I) precursor $[\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadiene})\text{Cl}]_2$ with a bidentate chelating NHC ligand is a nice example for a C-H activation proceeding under mild conditions via an oxidative addition. It quantitatively gives rise to a cyclometalated iridium(III) (py-NHC) complex (Scheme 7) [21]. The structure was confirmed by single crystal X-ray crystallography and ^1H NMR spectroscopy displaying a hydride resonance at -15.5 ppm. Here the steric impact of the bulky Me_3Si group can be considered to be responsible for a rather weak *N*-Ir(I) coordination and thus for initializing the roll-over process.

Similar steric effects were recently reported for *N*-methyl-*N'*-2-pyridylimidazolylidene ligands undergoing roll-over cyclometalation with $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ as the iridium(III) source [22]. A NHC ligand having a 6-*tert*-butyl-2-pyridyl substituent leads to the roll-over cyclometalated product after 12 h at room temperature in dichloromethane solution. This kind of reactivity can simply be explained by the fact that the bulky *tert*-butyl group hinders *N,C*-coordination of the NHC ligand and forces the system into cyclometalation. By introduction of a second *tert*-butyl group in the 4-position of the pyridine ring, the *ortho*-position where the cyclometalation should take place becomes sterically shielded. In solution, ^{15}N NMR spectroscopy revealed the expected $\kappa^2\text{-N,C}$ -chelate structure, whereas in the solid state structure a chloride-bridged dimer with a de-coordinated pyridine site was found.

The influence of the pK_a value of the proton that is split off during the cyclometalation was studied in detail by using *N*-methylpyridinium-functionalized triazolium salts in reactions with $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ [23]. With these substrates cyclometalation proceeds rapidly. However, there is no alternative for these systems to decide between *N,C*- and *C,C*-coordination since the nitrogen side is blocked by the methyl group and thus *C,C*-coordination (cyclometalation) is obligatory. Therefore, such compounds shall not be referred in large detail in this review.

A series of Cp^* iridium(III) half-sandwich complexes bearing both bi- and tridentate ($\kappa^2\text{-}(N,N')$ and $\kappa^3\text{-}(N',N,C)$) bis(pyridylimino) isoindolato (BPI) ligands were reported by Gade and co-workers (Scheme 8) [24]. They showed that due to steric hindrance it is not possible to obtain a ($\kappa^3\text{-}N',N,N''$)-coordinated $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{BPI})$ complex with a BPI ligand having two 6-methylpyridin-2-yl substituents. Therefore the system dodges into roll-over cyclometalation on one side of the ligand leading to a tridentate ($\kappa^3\text{-}N',N,C$) coordination mode.

Pyrimidine fragments have only rarely been used up to now as building blocks in the cyclometalated ligand parts. This is in agreement with the fact that the higher the number of nitrogen atoms in an aromatic heterocycle, the more it becomes deactivated

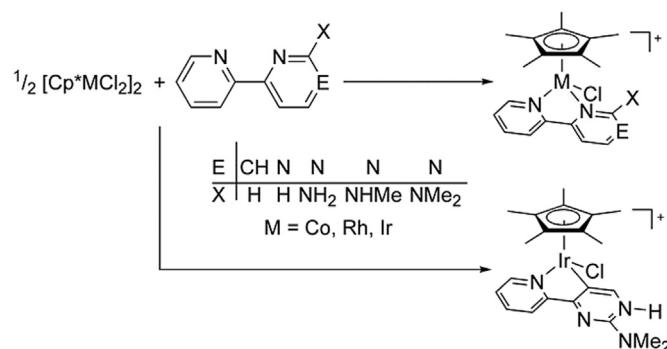


Scheme 8. Synthesis of $[\kappa^3\text{-}N',N,C]$ -coordinated $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{BPI})$ species.

for $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ reactions. However, there is a subtle balance between the electron density in the π -system and the acidity of the proton to be substituted. The latter is increased by the number of heteroatoms in the ring and by strongly electron withdrawing substituents such as CF_3 groups. 5-(2-Pyridinyl)-2-trifluoromethylpyrimidine is a ligand that has successfully been cyclometalated with $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ [25]. However, in this case the system cannot decide between $\kappa^2\text{-}N,N'$ - and $\kappa^2\text{-}N,C$ -coordination, because the pyrimidine nitrogen atoms are not in a position to take part in a chelating coordination.

To get a better insight into some mechanistic details of roll-over cyclometalation, Thiel and co-workers recently investigated the reaction between five different 2-heteroarylpyridines and Group IX metal precursors of the type $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$ (Cp^* = 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienide; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; Scheme 9). This allowed in addition to a quantification of ligand effects to elucidate the influence of the metal site [26]. In order to achieve this, they applied a combination of gas-phase chemistry (ESI-CID mass spectrometry) and theoretical calculations. From NMR spectroscopic data and X-ray structure analyses it became clear that the combination of all five ligands and all three metals gives solely the $\kappa^2\text{-}N,N'$ -coordinated cations $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(\text{N-N})\text{Cl}]^+$ ($\text{N-N} = \text{N},N'$ -chelating ligand) with one exception: The combination of iridium(III) and 2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyridine results in the roll-over cyclometalated $\kappa^2\text{-}N,C$ -coordination. This finding is in agreement with the basic conditions of a $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ mechanism as discussed above.

In the gas-phase study the authors could show that the isostructural $\kappa^2\text{-}N,N'$ -coordinated cations of the type $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(\text{Cl})(\text{N-N})]^+$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) undergo cleavage of HCl under CID-MS conditions [26]. This was not the first gas-phase study on roll-over cyclometalation [12,27] but is to the best of our knowledge the only one wherein a complete series of metal complexes including all three elements of one group of transition metals are compared. Thiel and co-workers furthermore found that there are large differences in the activation energies as well as in the reaction



Scheme 9. Metal and ligand dependent roll-over cyclometalation with Group IX elements.

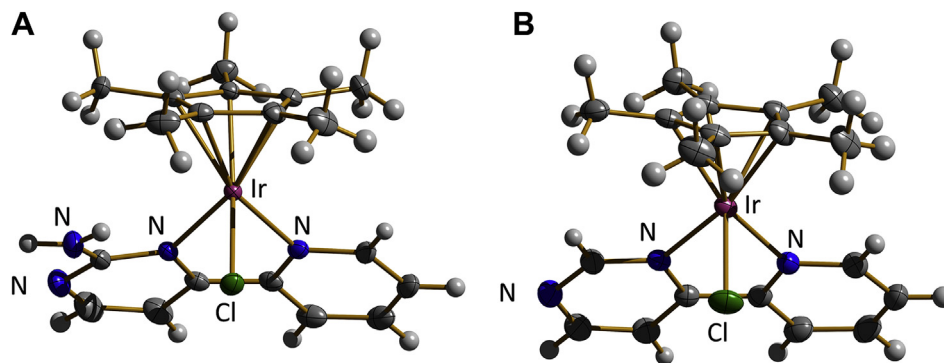


Fig. 1. Molecular structures of two cationic Cp* iridium(III) complexes bearing 2-(pyrimidin-4-yl)pyridine ligands.

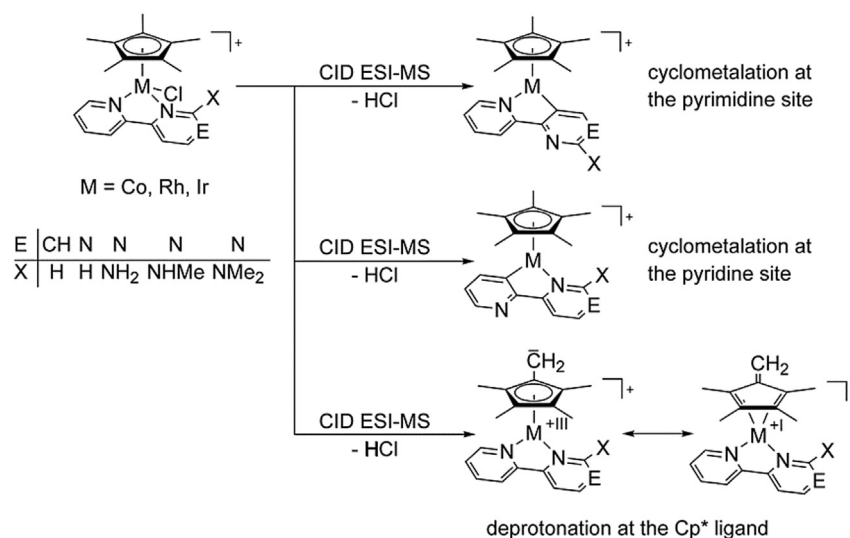
channels, as the energy barriers that direct the reactivity of the complexes are strongly dependent from the nature of the N,N' -coordinating ligands and from the metal center. Since by mass spectrometry it is not possible to identify the site where the proton comes from without isotope labelling, the gas-phase study was accomplished by DFT calculations. The findings can be summed up as follows:

- For the ligand assembled with a pyridine and an unfunctionalized pyrimidine ring (Scheme 9: E = CH, X = H), theoretical calculations showed that the barrier for the *ortho*-metalation of the unfunctionalized pyrimidin-4-yl ring is slightly lower than of the pyridine ring.
- As soon as an amino group is present in the 2-position of the pyrimidin-4-yl ring, the barrier for the metalation of this ring drops drastically. Parallel, the barrier for the metalation of the pyridine rises, which can be explained by steric and electronic aspects: The NR_2 groups sterically interfere with the bulky Cp* ligand, which weakens the pyrimidine-metal bond and the pyridine site has to bind stronger. The larger the NR_2 group the more pronounced is the lowering of the cyclometalation barrier. Fig. 1 shows for comparison the structures of two Cp* iridium(III) cations. The one possessing a NH_2 group attached to the pyrimidine ring (Fig. 1, right) exhibits a pronounced twist in the backbone of the chelating ligand while the one that is free from

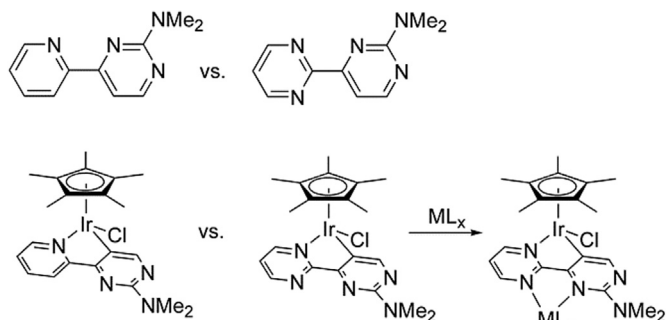
any substituent (Fig. 1, left) bears a nearly planar ligand. It can be expected that the introduction of NR_2 groups with alkyl or aryl substituents will lead to an even stronger distortion in the ligand backbone and thus to a further weakening of the M-pyrimidine bond.

- Amino groups carrying at least one proton undergo a rather weak hydrogen bond to the chlorido ligand, which modulates the barrier for the M-N bond dissociation.
- Additional to the two reaction channels resulting in roll-over cyclometalation (pyridine ring vs. pyrimidine ring), there is a third channel, where the proton is taken from one of the methyl groups of the Cp* ligand (Scheme 10). This route is equivalent to a reductive elimination of HCl, thus the metal center is reduced to the oxidation state +I and the Cp* ligand is transferred into a η^4 -coordinated fulvene ligand.
- Iridium(III) clearly prefers the roll-over cyclometalation of the N,N' -coordinating ligand, while theoretical calculations show that in the case of cobalt(III) the proton for the HCl splitting under CIS-MS conditions should exclusively originate from the Cp* ligand. Rhodium(III) is found somewhere in between these two elements. This sequence correlates with the stability of the metal-carbon bonds and of the oxidation states +I and +III.

The high reactivity of iridium(III) in roll-over cyclometalation



Scheme 10. Three channels of C-H bond cleavage occurring with complexes of the type $[(\eta^5\text{-Cp}^*)M(\text{Cl})(\text{N-N})]^+$ ($\text{N-N} = \text{N,N}'$ -chelating ligand).



Scheme 11. Route to bimetallic complexes following roll-over cyclometalation.

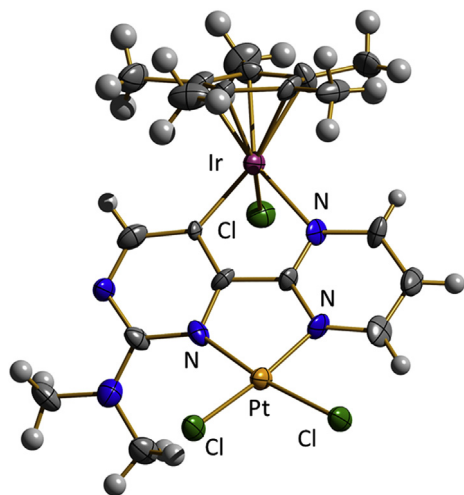


Fig. 2. Molecular structure of a heterobimetallic Ir(III)/Pt(II) complex synthesized by roll-over cyclometalation.

can be used as a new route to generate bimetallic complexes. By changing the pyrimidine ring of the 2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyridine ligand ($E = N$, $X = NMe_2$) shown in Scheme 9 into a pyrimidine ring, roll-over cyclometalation brings two nitrogen atoms in a chelating position (Scheme 11) [28].

Thiel and co-workers proved this concept by coordinating Group X metal halides to the chelating unit formed by roll-over cyclometalation (Fig. 2). This is the first example for this type of reaction, which probably can be generalized to combinations of other transition metal fragments with the elements doing cyclometalations.

3. Platinum complexes

According to its highly stable bonds with carbon donors, platinum has broadly been investigated for roll-over cyclometalation

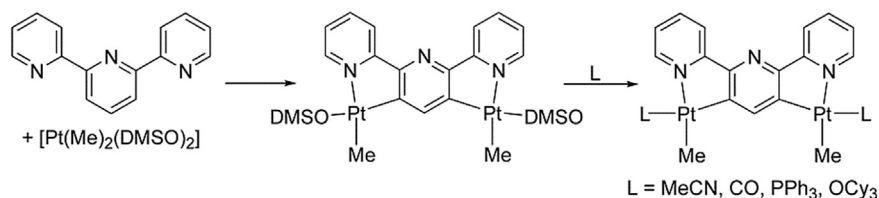
reactions. Ligands such as 2,2':6',2''-terpyridine (terpy), which certainly has occupied a superior position as the neutral aromatic and tridentate N,N,N' -coordinating ligand, have been investigated in terms of their cyclometalation chemistry in detail. Minghetti and co-workers could for example prove that terpy can undergo a twofold roll-over cyclometalation when reacted with electron-rich cis -[PtMe₂(DMSO)₂]. This almost quantitatively results in dinuclear platinum(II) species [29]. Hereby the terpy ligand acts as a bridge between two [PtCH₃L] units. Each platinum(II) site is coordinated to a nitrogen atom of the terminal pyridines and to one of the *meta*-carbon atoms of the inner pyridine ring (Scheme 12). If the platinum(II) precursor and terpy are applied in equimolar ratio, the dinuclear platinum(II) species is again obtained exclusively, implicating that the first roll-over cyclometalation platinum on the inner pyridine ring activates it for the second further substitution. This again is in agreement with a S_EAr mechanism, since the formation of a carbanion increases the electron density in this pyridine ring.

The roll-over cyclometalation of 6-phenyl-2,2'-bipyridine with cis -[PtR₂(DMSO)₂] ($R = \text{methyl, phenyl}$) in a 1:1 M ratio gave the mononuclear κ^2 - N,C -coordinated platinum complexes as depicted in Scheme 13 [30]. In a following step, these complexes could be reacted with an excess of [PtR₂(DMSO)₂] leading to a further twofold deprotonation of the ligand, providing dinuclear (κ^2 - N,C) (κ^3 - C,N,C)-coordinated platinum complexes in good yields. Both platinum(II) sites were found in a slightly distorted square planar coordination. The two additional DMSO ligands can easily be displaced by other neutral ligands such as PPh₃ or CO [31]. Fourfold deprotonation of 6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine promoted by [PtR₂(DMSO)₂] in a 2:1 M ratio (platinum:ligand), afforded the dinuclear complex [Pt₂L(DMSO)₂] (Scheme 13) [32].

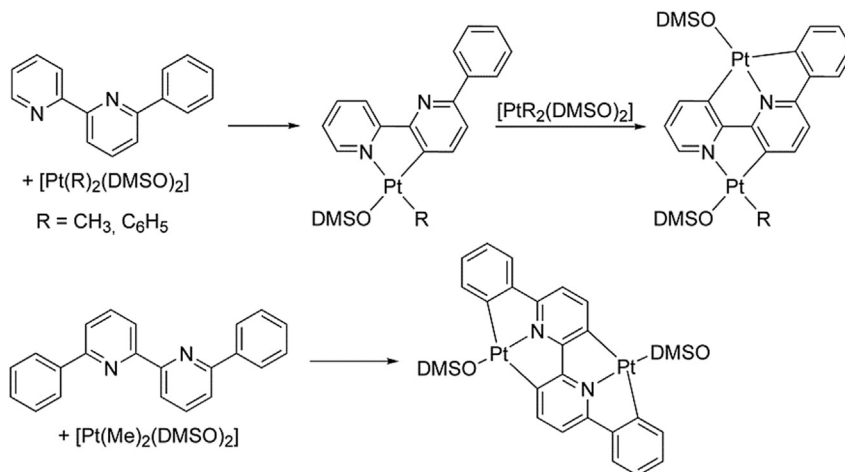
Simple 2,2'-bipyridine reacts with cis -[PtMe₂(DMSO)₂] in a 3:1 M ratio to afford a mononuclear cyclometalated platinum complex [33,34]. Changing the ligand:platinum ratio to 1:2 results in the formation of the dinuclear species [Pt₂(κ^2 - N,C - κ^2 - N,C -bipy)Me₂(DMSO)₂] via roll-over cyclometalation followed by classical cyclometalation. Roll-over cyclometalation of 2-(2'-pyridyl)quinolone [35] and helicene-pyridine [36] with [PtMe₂(DMSO)₂] were recently reported to follow the same pattern of reactivity.

The situation becomes more complicated when 6,6'-dimethoxy-2,2'-bipyridine (dmbipy) [37] is used as the ligand, since on one side the π -system of the pyridine rings become more electron rich, on the other side C,H-cleavage can also occur at the methoxy substituent. Reacting dmbipy with K₂PtCl₄ in refluxing acetic acid, mainly gave the κ^3 - N',N,C -cycloplatinated complex (Scheme 14) [38]. A similar complex was obtained when cis -[Pt(DMSO)₂Cl₂] was reacted with dmbipy in refluxing in toluene, but in dichloromethane roll-over cyclometalation occurred leading to a chloride bridged dimer with a κ^2 - N,C -coordinated ligand. This implies that roll-over cyclometalation gives the kinetic while C,H-cleavage at the methoxy group affords the thermodynamic product.

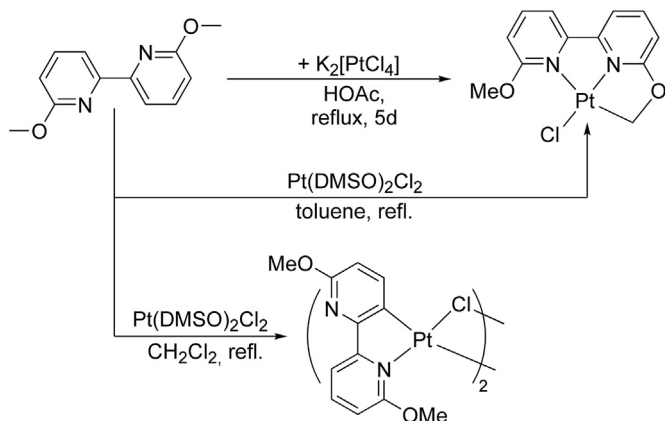
Recently, Wang and co-workers have used an azaboraphenanthrene for the synthesis of cyclometalated platinum β -diketonates by reaction with [PtMe₂(SMe₂)] in THF (Scheme 15) [39]. Such azaborines are known to possess attractive physical and chemical



Scheme 12. Synthesis of twofold cyclometalated dinuclear platinum(II) terpy complexes.



Scheme 13. Roll-over cyclometalation of 6-phenyl-2,2'-bipyridine and 6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine with platinum(II) precursors.



Scheme 14. C-H activation at 6,6'-dimethoxy-2,2'-bipyridine with different platinum(II) precursors.

properties that are divergent from their C–C analogues [40]. Interestingly, this complex undergoes photo-elimination of mesitylene upon irradiation at 350 nm, which has a large impact on its absorption and emission spectra.

4. Palladium complexes

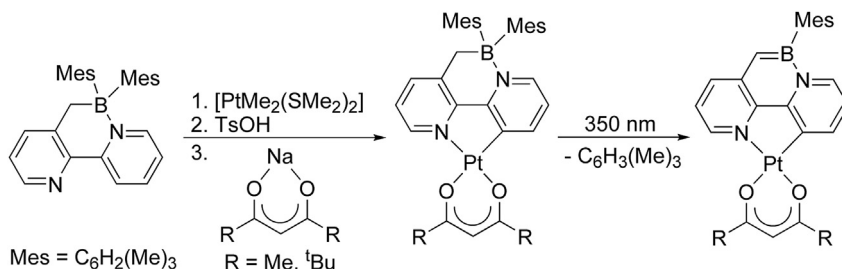
The reactivity of 1,3-bis(6-methylpyridyl-2-imino)isoindoline in terms of roll-over cyclometalation has already been mentioned in the iridium part of this review [24]. While iridium(III) prefers octahedral coordination, palladium(II) is usually found to be

coordinated in a square planar geometry. Nevertheless, the interference between the methyl groups at the pyridine rings of 1,3-bis(6-methylpyridyl-2-imino)isoindoline and the chlorido ligand at the palladium(II) center is sufficiently strong to activate the product of the reaction between this ligand and $[\text{Pd}(1,4\text{-cyclooctadiene})\text{Cl}_2]$ to undergo roll-over cyclometalation in refluxing methanol (Scheme 16). The central pyrrole ring is deprotonated even without addition of a base by simply heating the mixture to reflux in methanol solution [41].

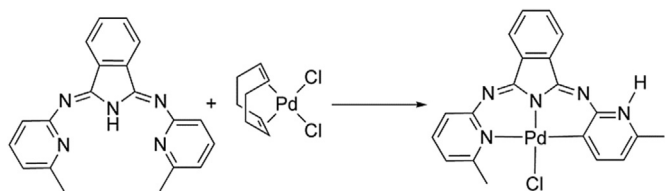
In contrast, by reacting 1,3-bis(4,6-dimethylpyridyl-2-imino)isoindoline with basic palladium(II) acetate in methanol at room temperature, a $\kappa^3\text{-N',N,N''}$ -coordinated palladium(II) complex carrying an additional acetato ligand was obtained in high yield [42]. Here the lower reaction temperature probably prevents roll-over cyclometalation. However, when two equivalents of palladium(II) acetate were applied under the same conditions, roll-over cyclometalation takes place. Then the nitrogen atom of the cyclometalated pyridine ring undergoes coordination to the second palladium center.

In contrast to the findings with platinum [37,38], methoxy-2,2'-bipyridines do not undergo CH-activation at the methyl group with palladium (II). The reaction of 6-methoxy-2,2'-bipyridine (L) [43] with basic palladium(II) acetate in benzene under reflux conditions gives mainly the N,N' -coordinated adduct of the type $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OAc})_2]$. As a minor product, the roll-over cyclometalated palladium(II) complex was obtained, which was found as a mixture of the *cis*- and the *trans*-isomer (Scheme 17) [44].

By reacting the platinum(II) complex $(\kappa^2\text{-C,N-bipy})\text{PtCl}(\text{DMSO})$ obtained from a roll-over cyclometalation reaction between $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$ and 2,2'-bipyridine, tetranuclear heterobimetallic Pd_2Pt_2 -complexes are accessible [45]. Herein the Group X metal



Scheme 15. Synthesis of cyclometalated platinum(II) complexes bearing azaboraphenanthrene ligands.



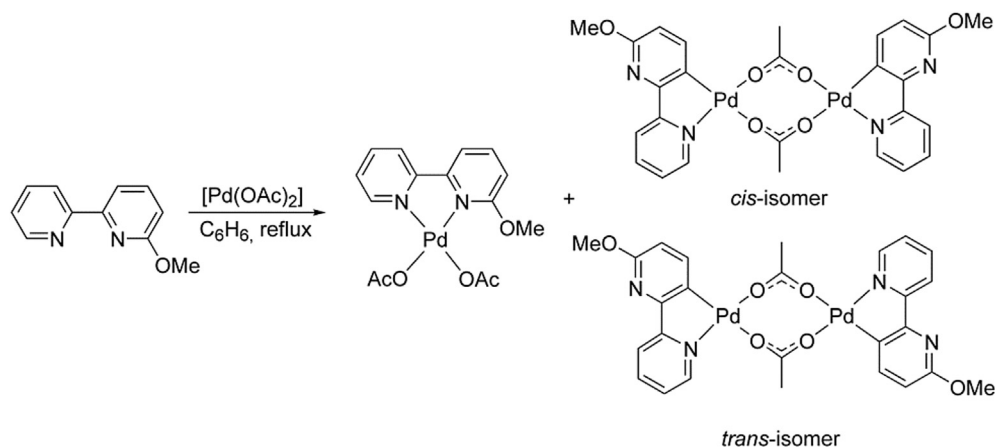
Scheme 16. Synthesis of a κ^3-N',N,C -coordinated palladium(II) 1,3-bis(6-methylpyridyl)-2-imino)isoindoline complex.

ions are connected via double deprotonated 2,2'-bipyridine units (Scheme 18). The product also shows two sets of resonances in the ^1H NMR spectrum, representing the presence of two species in a 4:1 M ratio, which were assigned to the according *cis*- and *trans*-isomers. By treatment with LiCl, the acetato-bridge in these complexes can be replaced by chlorido ligands. Addition of PPh_3 or 3,5-lutidine cleaves the bridge and generates simple bimetallic complexes.

5. Other transition metals

Depending on the reaction conditions, Milstein and co-workers have synthesized different pincer ruthenium complexes bearing a 2,2'-bipyridine functionalized NHC ligand [46]. Reacting the ligand directly with $[\text{RuH}(\text{Cl})\text{CO}(\text{PPh}_3)_3]$ gives a yellow precipitate of unknown structure, which could be transferred to a roll-over cyclometalated compound by treatment with KHMDS (Scheme 19). The presence of a hydrido ligand could be proved by means of ^1H NMR spectroscopy and X-ray structure analysis. In case the free NHC site is preformed, the formation of a ruthenium(II) complex was observed wherein the NHC-ligand is bound in a κ^3-N',N,C manner without undergoing cyclometalation. The latter ruthenium(II) hydrido complex turned out to be highly active in the catalytic hydrogenation of esters. Unfortunately, the authors did not mention the catalytic activity of the roll-over cyclometalated compound.

Recently, Crudden and co-workers described the reactivity of a coordinatively labile dimeric NHC rhodium(I) olefin complex towards 2,2'-bipyridine type ligands. After proving the reactivity of this complex against 2-phenylpyridine, which results in the formation of a rhodium(III) hydrido complex via oxidative addition (Scheme 20), 2,2'-biquinoline was tested for this type of oxidative roll-over cyclometalation. The molecular structure of the product, which formed at room temperature in benzene solution, could unambiguously be proved by single crystal X-ray diffraction [47].



Scheme 17. Synthesis of 6-methoxy-2,2'-bipyridine complexes of palladium(II).

The synthesis of five-coordinate iron(II) κ^3-C',N,C NHC-pincer complexes starting from 2,6-diimidazoliumpyridines has been described in 2004 by Danopoulos and co-workers [48]. Reduction with Na/Hg under Ar or H_2 affords low yields of a penta-coordinate zwitterionic complex bearing two pincer ligands. The iron(0) center is coordinated in the expected tridentate manner by one pincer ligand and in an unusual bidentate manner by one NHC moiety and one metalated pyridine ring. The residual NHC is protonated and ends up as an imidazolium salt (Scheme 21) [49].

According to its high Lewis-acidity, it is not astonishing that gold(III) also undergoes roll-over cyclometalation. Cinellu and co-workers reacted gold(III) acetate with 6,6'-dimethoxy-2,2'-bipyridine in AcOH at elevated temperatures and exclusively isolated a roll-over cyclometalated gold(III) species (Scheme 22). The weakly bound acetato ligands can be exchanged step-by-step against one or two chlorido ligands [50].

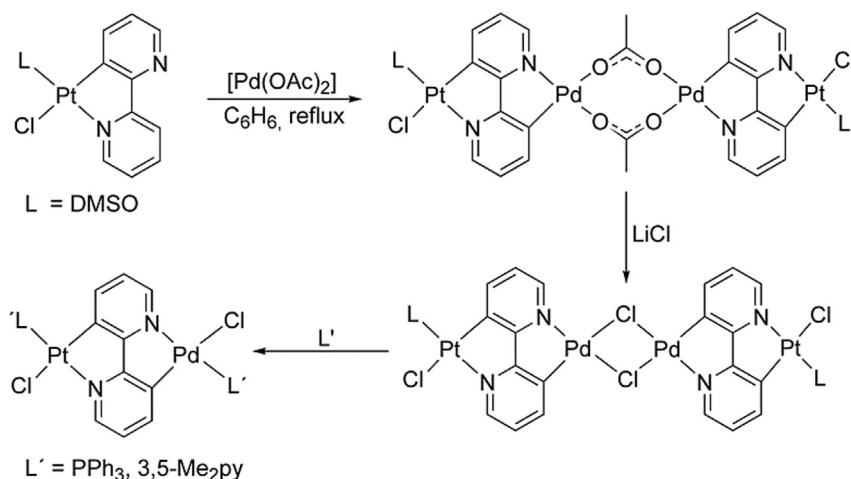
In 2010, Lu and co-workers reported the synthesis of a series of luminescent dinuclear rhenium(I) complexes starting from $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ and (2-(2-pyridyl)benzimidazole). In these examples roll-over cyclometalation is again combined with oxidative addition. Under the harsh reaction conditions (160°C), a second, flexible N,N' -donating ligand is incorporated, which bridges the two rhenium(I) centers (Scheme 23) [51].

6. Applications of roll-over cyclometalated complexes in catalysis

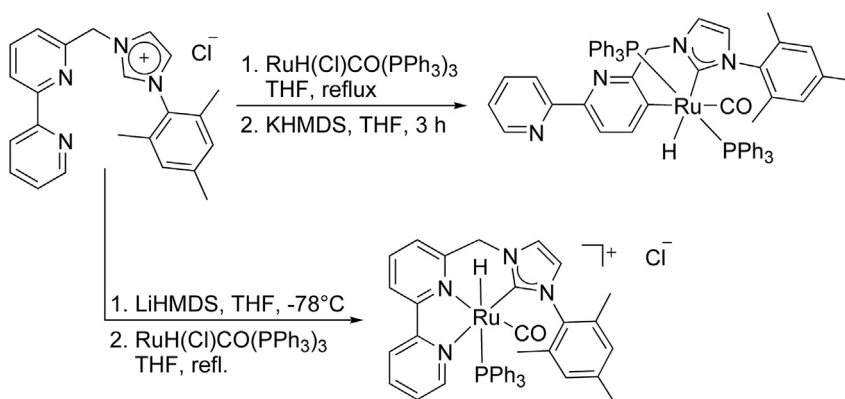
In the past, applications of roll-over cyclometalation have mainly been localized in the fields of photochemistry and photo-physics [8]. This is not surprising at all, since there is a multitude of metal complexes in the literature being obtained by classical cyclometalation and showing interesting spectroscopic features.

In addition to photochemical applications, an increasing number of publications deals with the impact of roll-over cyclometalated compounds on catalysis during the last years. As in classical cyclometalation, roll-over cyclometalation generates a carbanionic ligand, that strongly increases the electron density at the transition metal center. Furthermore, roll-over cyclometalation can be a reversible reaction and there are strong hints, that this kind of reversibility can play a role in catalytic reactions. On the other side, comparing the catalytic activities of N - and C -coordinated isomeric species, directly allows to get an idea on how a certain catalytically active site responds to the electronic situation in its ligand sphere.

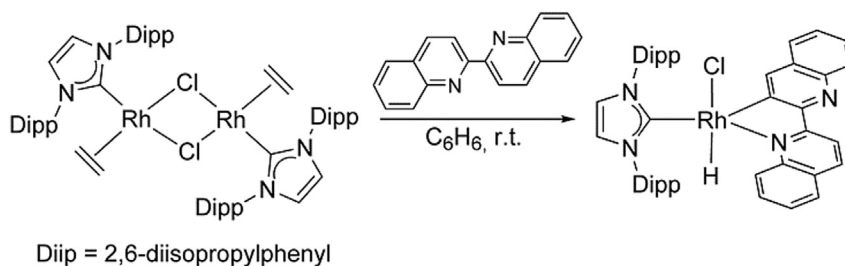
Iridium(I) pincer complexes have been prepared by irradiation of a pyrimidine-based POCOP-type ligand and have been used as hydrogen transfer catalysts. Under quite harsh reaction conditions



Scheme 18. Synthesis of bi- and tetranuclear palladium(II)/platinum(II) complexes (only *trans*-isomers shown).



Scheme 19. Synthesis of cyclometalated NHC ruthenium(II) complexes.

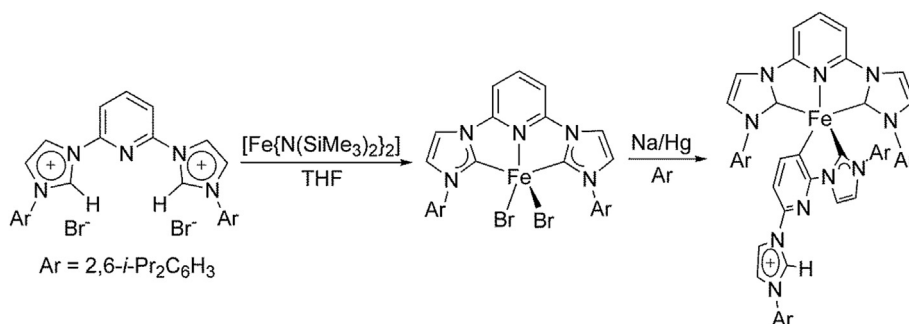


Scheme 20. Synthesis of a rhodium(III) complex via oxidative roll-over cyclometalation.

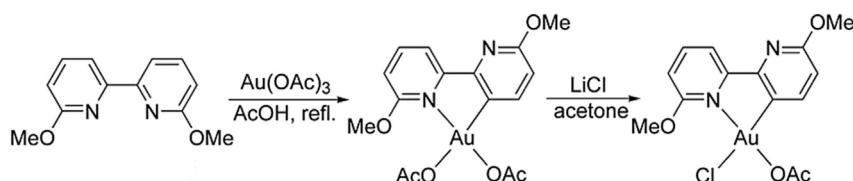
the POCOP ligand reacts with [(1,5-cyclooctadiene)IrCl]₂ giving a hydridochlorido-iridium(III) complex in reasonable yields (Scheme 24). Roll-over cyclometalation is triggered in this case by the generation of the tri-coordinate pincer complex exhibiting a *P,C,P*-coordination. By coordination to one of the pyrimidine nitrogen atoms, only a bidentate *P,N*-coordination would be possible. Single crystal X-ray diffraction analysis displayed a square pyramidal coordination geometry at the iridium(III) center, in which the hydrido ligand occupies the apical position. Reacting the hydridochlorido iridium(III) complex with sodium *tert*-butoxide in the presence of ethylene gives the final iridium(I) pincer complex in 53% yield [52]. This is just one member in a whole series of iridium complexes bearing cyclometalated pyrimidine-based POCOP-type ligands,

which have found applications as alkane dehydrogenation/olefin hydrogenation catalysts [53]. Furthermore, this complex shows high activity in alkane metathesis, when applied in combination with a Re₂O₇/Al₂O₃ support [53d].

A mononuclear cyclometalated iridium complex was synthesized by Periana and co-workers by heating 6-phenyl-2,2'-bipyridine with iridium(III) chloride and pyridine. The dinuclear primary product [Ir(κ²-*N,C*-Phbipy)(Cl)(μ²-Cl)(C₅H₅N)]₂ subsequently was converted over three steps into the mononuclear compound [Ir(κ²-*N,C*-Phbipy)(κ²-*N',N'*-^tBubipy)(Me)(OTf)] (^tBubipy: 4,4'-di-*tert*-butylbipyridine) (Scheme 25). This again is an example, where the ligand has the possibility to “decide” to undergo classical or roll-over cyclometalation. The mononuclear iridium complex



Scheme 21. Roll-over cyclometalation occurring at an iron(0) NHC complex.



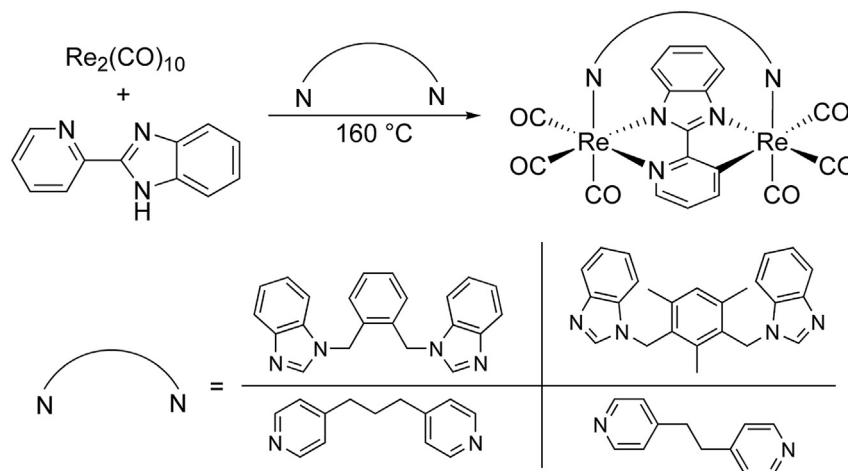
Scheme 22. Synthesis of roll-over cyclometalated gold(III) complexes.

catalyzes oxy functionalization and H/D exchange reactions between benzene and deuterated acids [54].

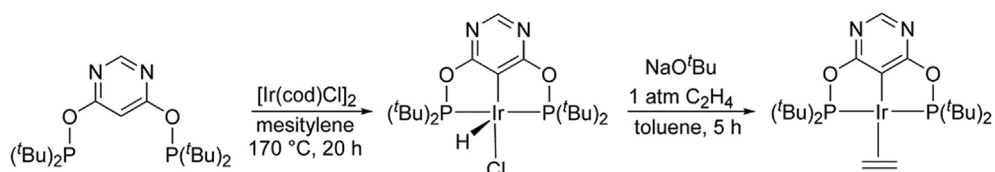
Patroniak and co-workers synthesized a roll-over cyclometalated platinum(IV) complex containing a κ^3 -*N',N,C*-coordinated quarterpyridine ligand and could demonstrate the high activity of this compound in the catalytic hydrosilylation of styrene and terminal alkynes using silanes and siloxanes (Scheme 26) [55].

In 2011, Thiel and co-workers reported the synthesis of novel palladium(II) complexes by reacting 2-aminopyrimidin-4-yl functionalized phosphines with $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ (Scheme 27) [56]. They found that depending on the nature of the amino group attached to

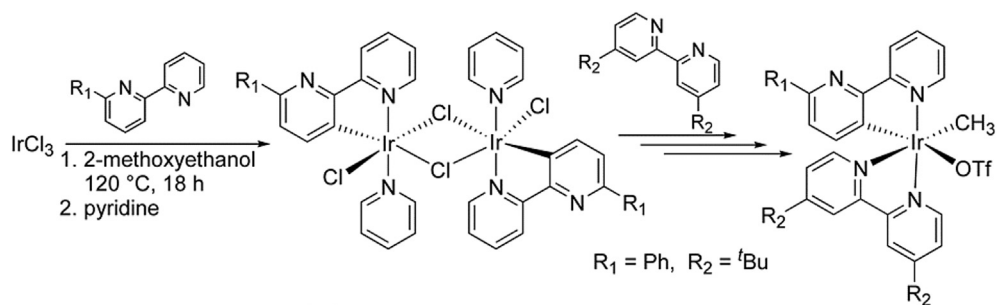
the pyrimidine ring, the ligand undergoes two different modes of coordination: With a primary ($-NH_2$) or a secondary ($-NHR$) amino group, the ligand coordinates with the pyrimidine nitrogen atom and the phosphorous donor (κ^2 -*P,N*-coordination). In contrast, with a tertiary amino group ($-NR_2$) roll-over cyclometalation takes place and the ligand is found in a κ^2 -*P,C*-coordination mode, leading to a zwitter-ionic complex. Both types of coordination were fully characterized by means of NMR spectroscopy and in addition by single crystal X-ray structure analysis (Fig. 3). The different reactivities of the ligands can easily be explained by the steric hindrance of a tertiary amino group in comparison to a primary or a secondary



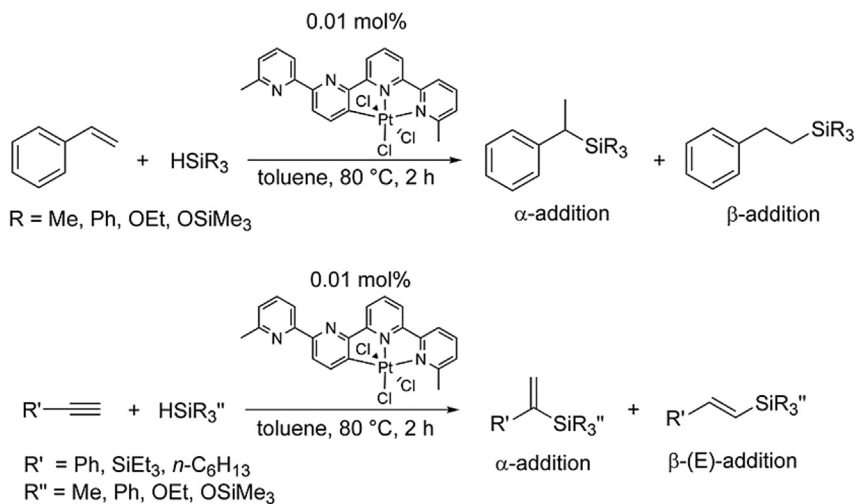
Scheme 23. Synthesis of dinuclear, cyclometalated rhenium(I) complexes.



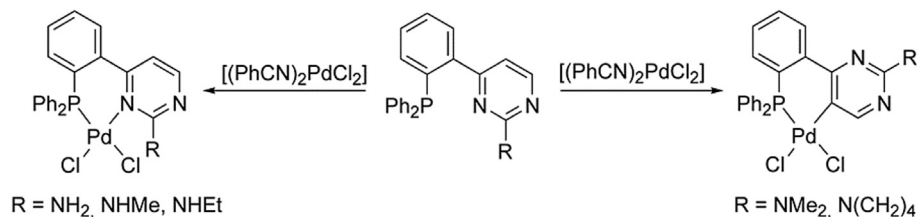
Scheme 24. Synthesis of a roll-over cyclometalated iridium(I) complex that catalyzes hydrogenation reactions.



Scheme 25. Synthesis of an iridium(III) complex that carries a $\kappa^2\text{-N,N}$ - and a $\kappa^2\text{-C,N}$ -coordinated 2,2'-bipyridine type ligand.



Scheme 26. Platinum(IV) catalyzed hydrosilylation of styrene and terminal alkynes.



Scheme 27. ($\kappa^2\text{-P,N}$)- and $\kappa^2\text{-P,C}$ -coordinated palladium(II) complexes obtained from the same type of ligand.

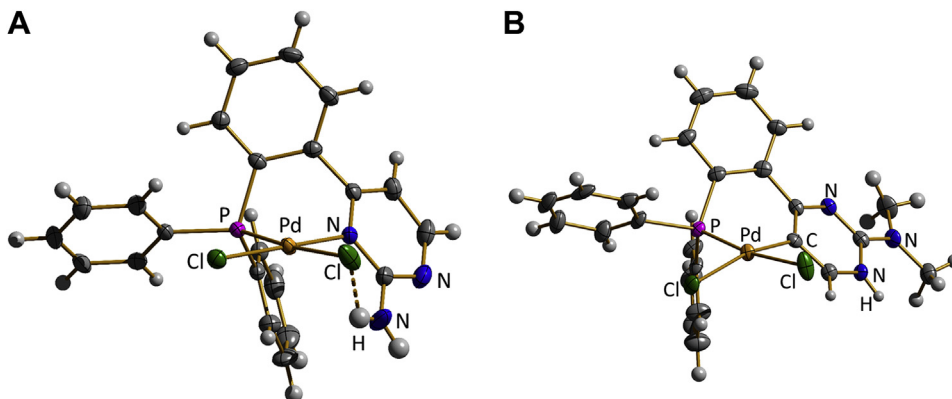


Fig. 3. Molecular structures of ($\kappa^2\text{-P,N}$)- and $\kappa^2\text{-P,C}$ -coordinated palladium(II) complexes bearing 2-aminopyrimidin-4-yl functionalized phosphines with a primary (left) and a tertiary amino group (right).

one. Destabilization of the Pd-N bond by the bulky tertiary amino group forces the system into roll-over cyclometalation.

The palladium(II) complexes were investigated for catalytic activity in the Suzuki-Miyaura coupling of bromoarenes and phenylboronic acid. They show large differences in activity: At a temperature of 40 °C (0.1 mol-% of catalyst, Cs₂CO₃, EtOH, PhBr, PhB(OH)₂), the complex carrying a primary amino group (-NH₂, κ²-P,N-coordination) is not active at all. The catalyst with a secondary amino group (-NHR, κ²-P,N-coordination) gives only 12% of conversion. In contrast, the catalyst with a tertiary amino group (-NR₂, κ²-P,C-coordination) leads to almost quantitative conversion under same conditions. The authors assign the high activity of the roll-over cyclometalated κ²-P,C-coordinated species to the fact, that in this case an anionic palladium(0) intermediate will be formed during the catalysis, which is much more nucleophilic than the neutral palladium(0) intermediate formed by reduction of a κ²-P,N-coordinated palladium(II) species. The roll-over cyclometalated catalyst was immobilized on amorphous silica and MCM-41 and still showed high activity in Suzuki-Miyaura coupling reactions [56b].

By a further increase of electron density at the palladium site, the activation of chloroarenes should be feasible. The same group therefore investigated *N*-heterocyclic carbene ligands equipped with 2-dialkylaminopyrimidin-4-yl moieties and their palladium(II) complexes [57]. Depending on the conditions of the synthesis three different types of palladium(II) NHC-complexes were obtained (Scheme 28): The direct reaction of PdCl₂ with the imidazolium precursors in the presence of K₂CO₃ in THF led to zwitterionic products, which were inactive in the Suzuki-Miyaura coupling. NHC-transfer to (C₆H₅CN)₂PdCl₂ via the NHC-silver complexes gives the corresponding κ²-C,N-coordinated products, while refluxing PdCl₂ and K₂CO₃ with the imidazolium precursor in pyridine led to the κ²-C,C-coordinated derivatives which carry an additional pyridine ligand (Fig. 4). The κ²-C,C-coordinated palladium(II) complexes are much more active in the Suzuki-Miyaura coupling of chloroarenes than the κ²-C,N-coordinated systems, which again is explained by the formation of a negatively charged palladium(0) intermediate.

The positive impact of cyclometalation on the catalytic performance could also be shown for ruthenium(II) complexes in transfer hydrogenation and reductive amination. In these cases, roll-over cyclometalation was proved to be a reversible process.

The reaction of 2-amino-4-(2-pyridinyl)pyrimidine ligands (apypm) bearing primary, secondary and tertiary amino groups with [(η⁶-cymene)Ru(Cl)(μ²-Cl)]₂ leads to cationic ruthenium(II)

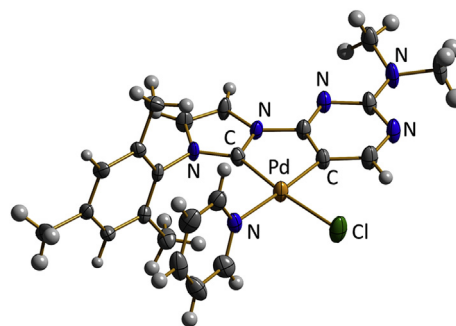
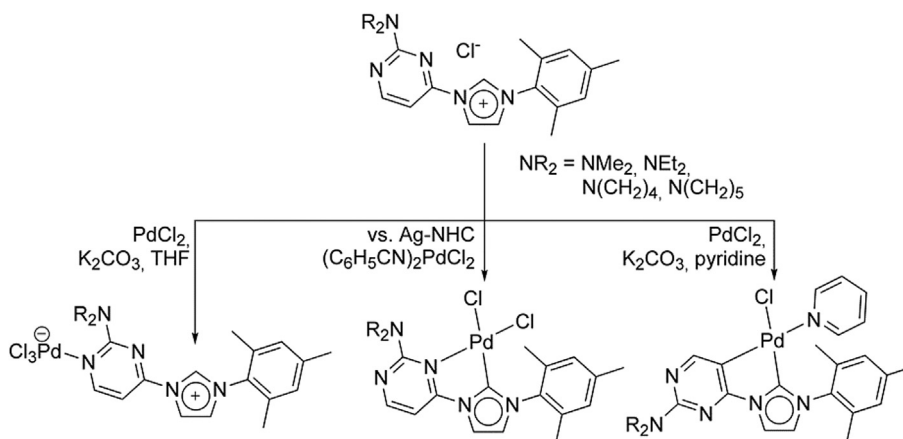


Fig. 4. Molecular structure of a roll-over cyclometalated κ²-C,C-coordinated palladium (II) catalyst.

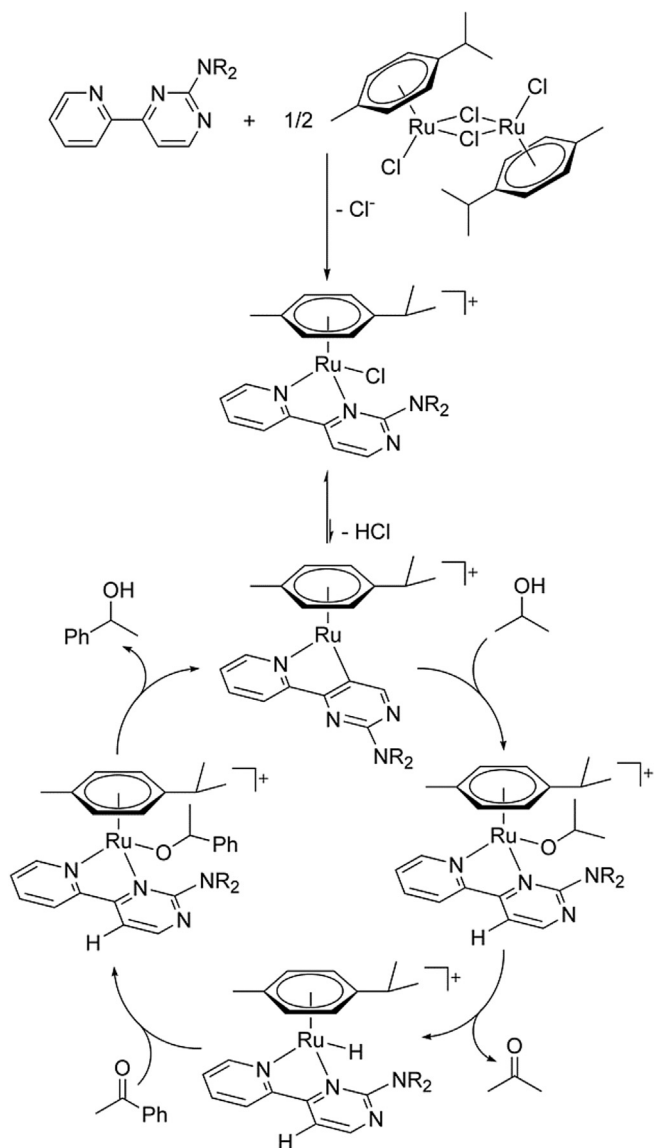
complexes of the type [(η⁶-cymene)Ru(Cl)(apypm)], wherein the apypm ligand coordinates in a κ²-N,N-fashion (Scheme 29) [58]. Comparing catalysts with a primary or secondary amino group on one side and a tertiary amino group on the other side, showed dramatic differences in transfer hydrogenation activity. Only catalysts having a tertiary amino group are active in the absence of a base, while all other systems require a base such as K₂CO₃, etc. to show activity. Extensive mechanistic studies proved that only species equipped with a tertiary amino group undergo reversible roll-over cyclometalation whereby a carbanion is formed which can act as an internal base.

The mechanism shown in Scheme 29 was verified by both, spectroscopic methods and DFT calculations [58b-d]. Amongst others, DFT calculations in combination with CID-ESI mass spectrometry proved that the cleavage of the Ru-N bond, which is requested for the roll-over process, is by about 10–12 kcal mol⁻¹ easier for compounds that bear a tertiary amino group than for systems having a primary or secondary one. This was assigned to the steric interference between the bulky tertiary amino group and the η⁶-coordinated cymene ligand. ESI-MS investigations also gave a hint on the electronic requirements of the Ru-N bond cleavage and thus of the roll-over cyclometalation: Changing the NR₂ group at the ruthenium (II) complexes against other functions revealed that only electron-withdrawing groups (Cl, Br, OH, NR₂) lower the Ru-N bond dissociation energy and therefore promote the roll-over cyclometalation. This electronic effect mixes with the steric effect mentioned above. The authors could also show, that the generation of the intermediate ruthenium(II) hydrido species follows a stepwise process including a classical β-hydride elimination [58c].

Since transfer hydrogenation catalysts are often active in other



Scheme 28. Synthesis of three different types of palladium(II) complexes from the same NHC-precursors.



Scheme 29. Roll-over cyclometalation in equilibrium as a key step in catalyst activation for transfer hydrogenation.

reductive transformations too, Thiel and co-workers also investigated the reductive amination of aryl aldehydes with anilines in the presence of the ruthenium(II) catalysts presented in Scheme 29 [59]. The catalyst with a tertiary amino group again shows high activities even in the absence of an additional base.

7. Conclusion

Aside to roll-over cyclometalation running via oxidative C-H-activation, the main pathway leading to roll-over cyclometalated complexes is deprotonation in the manner of a S_EAr type reaction. Based on this, the basic parameters for the heterolytic roll-over cyclometalation can be determined: weak M-N and C-H bonds, high fluxionality in the ligand backbone, the formation of a stable the M-C bond and an electron-rich aromatic π -system have been identified to enhance the rate for roll-over cyclometalation.

Important for catalysis: as classical cyclometalation, roll-over cyclometalation generates a carbanion coordinated to the metal center, which leads to an increase in transfer of electron density from the ligand to the metal site compared to e.g. N,N' -

coordination. In some cases this boosts the catalytic activity. In addition, roll-over cyclometalation can be considered as a reversible process. This allows the metal site to adapt to the electronic requirements of a certain catalytic reaction. The knowledge about such effects has led to an increased number of reports on applications of roll-over cyclometalated compounds in catalysis.

Acknowledgement

Our studies on roll-over cyclometalation are supported by the German research foundation DFG within the transregional collaborative research center SFB/TRR 88 “Cooperative effects in homo and heterometallic complexes” (3MET) and by the state research center OPTIMAS. We furthermore gratefully acknowledge the research college MAGNENZ and the state research unit NanoKat for financial support. M. L. thanks the Konrad-Adenauer-Stiftung and A.F. thanks the Cusanuswerk for a PhD grant.

References

- [1] G. Bähr, G.E. Müller, *Chem. Ber.* 88 (1955) 251–264.
- [2] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1215–1221.
- [3] M.I. Bruce, *Angew. Chem.* 89 (1977) 75–89. *Angew. Chem. Int. Ed.* 16(1977) 73–86.
- [4] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327–352.
- [5] a) A.D. Ryabov, *Synthesis* (1985) 233–252;
b) G.R. Newkome, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, *Chem. Rev.* 86 (1986) 451–489;
c) J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527–2571;
d) M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2010) 576–623;
e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 97–115.
- [6] M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1759–1792.
- [7] N. Cutillas, G.S. Yellol, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2784–2797.
- [8] a) A. von Zelewsky, P. Belsler, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H. Stoeckli-Evans, *Coord. Chem. Rev.* 132 (1994) 75–85;
b) Y. You, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7061–7084;
c) D.H. Volman, G.S. Hammond, D.C. Neckers, in: M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky (Eds.), *Advances in Photochemistry*, vol. 17, Wiley VCH, Weinheim, 1992, pp. 1–68.
- [9] H.P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem* 17 (1977) 1–9.
- [10] B.E. Giesinger, PhD thesis, in: ETH Zürich, 1991, No. 9549.
- [11] a) M. Zvirzdinaite, S. Garbe, N. Arefyeva, M. Krause, R. von der Stüch, A. Klein, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 2011–2022;
b) D. Choi, T. Kim, S.M. Reddy, J. Kang, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 41–44;
c) D.P. Lazzaro, P.E. Fanwick, D.R. McMillin, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 10474–10476;
d) L.L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10507–10511;
e) F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 6998–7006;
f) A.M. Bünzli, E.C. Constable, C.E. Housecroft, A. Prescimone, J.A. Zampese, G. Longo, L. Gil-Escrig, A. Pertegas, E. Ortí, H.J. Bolink, *Chem. Sci.* 6 (2015) 2843–2852;
g) A. Doppiu, M.A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Sansoni, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 2555–2563.
- [12] B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* 3 (2012) 308–326.
- [13] A.D. Ryabov, *Chem. Rev.* 90 (1990) 403–424.
- [14] C.M. Flynn Jr., J.N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1959–1960.
- [15] R.J. Watts, J.S. Harrington, J. Van Houten, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2179–2187.
- [16] W.A. Wickramasinghe, P.H. Bird, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 1284–1286.
- [17] a) G. Nord, A.C. Hazell, R.G. Hazell, O. Farver, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3429–3434;
b) A.C. Hazell, R.G. Hazell, *Acta Crystallogr.* C40 (1984) 806–811.
- [18] P.J. Spellane, R.J. Watts, C.J. Curtis, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 4060–4062.
- [19] a) P. Alam, G. Kaur, S. Chakraborty, A.R. Choudhury, I.R. Laskar, *Dalton Trans.* 44 (2015) 6581–6592;
b) T. Duan, T.-K. Chang, Y. Chi, J.-Y. Wang, Z.-N. Chen, W.-Y. Hung, C.-H. Chen, G.-H. Lee, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14613–14624;
c) B.J. Coe, M. Helliwell, J. Raftery, S. Sánchez, M.K. Peers, N.S. Scrutton, *Dalton Trans.* 44 (2015) 20392–20405.
- [20] S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M.L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 4644–4664.
- [21] A.A. Danopoulos, S. Winston, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 3090–3091.
- [22] Z.G. Specht, D.B. Grotjahn, C.E. Moore, A.L. Rheingold, *Organometallics* 32

- (2013) 6400–6409.
- [23] a) R. Lalrempuia, N.D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9765–9768;
b) K.F. Donnelly, R. Lalrempuia, H. Müller-Bunz, E. Clot, M. Albrecht, *Organometallics* 34 (2015) 858–869;
c) J.A. Woods, R. Lalrempuia, N.D. McDaniel, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, S. Bernhard, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2316–2328;
[24] A.L. Müller, T. Bleith, T. Roth, H. Wadepohl, L.H. Gade, *Organometallics* 34 (2015) 2326–2342.
- [25] a) Y.-M. Jin, C.-C. Wang, L.-S. Xue, T.-Y. Li, S. Zhang, X. Liu, X. Liang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *J. Organomet. Chem.* 765 (2014) 39–45;
b) X. Liu, S. Zhang, Y.-M. Jin, G.-Z. Lu, L. Jiang, X. Liang, Q.-L. Xu, Y.-X. Zheng, *J. Organomet. Chem.* 785 (2015) 11–18;
c) Q.-L. Xu, X. Liang, S. Zhang, Y.-M. Jin, X. Liu, G.-Z. Lu, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 3694–3701;
d) T.-Y. Li, X. Liang, L. Zhou, C. Wu, S. Zhang, X. Liu, G.-Z. Lu, L.-S. Xue, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 161–173;
e) Y.-M. Jin, Y. Zhao, Y.-X. Zheng, *Dalton Trans.* 46 (2017) 845–853;
f) Q.-L. Xu, X. Liang, L. Jiang, Y. Zhao, Y.-X. Zheng, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7366–7372.
- [26] C. Kerner, J.P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *New J. Chem.* 41 (2017) 6995–7006.
- [27] a) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 14055–14062;
b) B. Butschke, H. Schwarz, *Organometallics* 29 (2010) 6002–6011;
c) B. Butschke, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* 28 (2009) 4340–4349.
- [28] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W.R. Thiel, *Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D)* 53 (2017) 12016–12019.
- [29] a) A. Doppiu, G. Minghetti, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Organometallics* 20 (2001) 1148–1152;
b) S. Stoccoro, A. Zucca, G.L. Petretto, M.A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4135–4146.
- [30] a) A. Zucca, A. Doppiu, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, *Organometallics* 21 (2002) 783–785;
b) G. Minghetti, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics* 22 (2003) 4770–4777.
- [31] A. Zucca, M.A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, M. Manassero, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4484–4490.
- [32] A. Zucca, G.L. Petretto, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, C. Manassero, L. Male, A. Albinati, *Organometallics* 25 (2006) 2253–2265.
- [33] A. Zucca, G.L. Petretto, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti, *Organometallics* 28 (2009) 2150–2159.
- [34] a) L. Maidich, A. Zucca, G.J. Clarkson, J.P. Rourke, *Organometallics* 32 (2013) 3371–3375;
b) A. Zucca, L. Maidich, L. Canu, G.L. Petretto, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, G.J. Clarkson, J.P. Rourke, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 5501–5510.
- [35] A. Zucca, D. Cordeschi, L. Maidich, M.I. Pilo, E. Masolo, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, S. Galli, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 7717–7731.
- [36] N. Saleh, B. Moore, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J.A.G. Williams, C. Roussel, K.K. Deol, G. Muller, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 1673–1681.
- [37] a) L. Maidich, M.A. Cinellu, F. Cocco, S. Stoccoro, M. Sedda, S. Galli, A. Zucca, *J. Organomet. Chem.* 819 (2016) 76–86;
b) A. Abedi, V. Amani, N. Safari, S.N. Ostad, B. Notash, *J. Organomet. Chem.* 799–800 (2015) 30–37.
- [38] F. Cocco, A. Zucca, S. Stoccoro, M. Serratrice, A. Guerri, M.A. Cinellu, *Organometallics* 33 (2014) 3414–3424.
- [39] S.-B. Ko, J.-S. Lu, S. Wang, *Org. Lett.* 16 (2014) 616–619.
- [40] a) P.G. Campbell, A.J.V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 6074–6092;
b) X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 3117–3120.
- [41] B.L. Dietrich, J. Egbert, A.M. Morris, M. Wicholas, O.P. Anderson, S.M. Miller, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6476–6481.
- [42] a) M. Bröring, C. Kleeberg, *Dalton Trans.* (2007) 1101–1103;
b) M. Bröring, C. Kleeberg, E.C. Tejero, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3208–3216.
- [43] A. Zucca, M.A. Cinellu, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* 19 (2000) 4295–4304.
- [44] L. Maidich, M.A. Cinellu, F. Cocco, S. Stoccoro, M. Sedda, S. Galli, A. Zucca, *J. Organomet. Chem.* 819 (2016) 76–86.
- [45] G.L. Petretto, J.P. Rourke, L. Maidich, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, G. Minghetti, G.J. Clarkson, A. Zucca, *Organometallics* 31 (2012) 2971–2977.
- [46] E. Fogler, E. Balaraman, Y. Ben-David, G. Leitus, L.J.W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* 30 (2011) 3826–3833.
- [47] E.C. Keske, B.D. Moore, O.V. Zenkina, R. Wang, G. Schattea, C.M. Crudden, *Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D)* 50 (2014) 9883–9886.
- [48] A.A. Danopoulos, N. Tsoureas, J.A. Wright, M.E. Light, *Organometallics* 23 (2004) 166–168.
- [49] A.A. Danopoulos, D. Pugh, H. Smith, J. Saßmannshausen, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 5491–5502.
- [50] F. Cocco, M.A. Cinellu, G. Minghetti, A. Zucca, S. Stoccoro, L. Maiore, M. Manassero, *Organometallics* 29 (2010) 1064–1066.
- [51] Y.-H. Tseng, D. Bhattacharya, S.-M. Lin, P. Thanasekaran, J.-Y. Wu, L.-W. Lee, M. Sathiyendiran, M.-L. Ho, M.-W. Chung, K.-C. Hsu, P.-T. Chou, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 6805–6807.
- [52] Z. Huang, E. Rolfe, E.C. Carson, M. Brookhart, A.S. Goldman, S.H. El-Khalafy, A.H.R. MacArthur, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 125–135.
- [53] a) M. Gupta, C. Hagen, R.J. Flesher, W.C. Kaska, C.M. Jensen, *Chem. Commun.* (1996) 2083–2084;
b) M. Gupta, C. Hagen, W.C. Kaska, R.E. Cramer, C.M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 840–841;
c) W.-W. Xu, G.P. Rosini, M. Gupta, C.M. Jensen, W.C. Kaska, K. Krogh-Jespersen, A.S. Goldman, *Chem. Commun.* (1997) 2273–2274;
d) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1804–1811.
- [54] a) K.J.H. Young, O.A. Mironov, R.A. Periana, *Organometallics* 26 (2007) 2137–2140;
b) K.J.H. Young, M. Yousuffuddin, D.H. Ess, R.A. Periana, *Organometallics* 28 (2009) 3395–3406.
- [55] A. Adamski, M. Kubicki, P. Pawluć, T. Grabarkiewicz, V. Patroniak, *Catal. Commun.* 42 (2013) 79–83.
- [56] a) S. Farsadpour, L.T. Ghoochany, Y. Sun, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 4603–4609;
b) S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W.R. Thiel, *ChemCatChem* 4 (2012) 395–400;
c) D. Hackenberger, B. Song, M.F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Groß, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, L.J. Gooßen, *ChemCatChem* 7 (2015) 3579–3588.
- [57] A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 14563–14575.
- [58] a) L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, Y. Sun, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4305–4317;
b) D. Imanbaew, Y. Nosenko, C. Kerner, K. Chevalier, F. Rupp, C. Riehn, W.R. Thiel, R. Diller, *Chem. Phys.* 442 (2014) 53–61;
c) C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chempluschem* 82 (2017) 212–224;
d) F. Menges, J. Lang, Y. Nosenko, C. Kerner, M. Gaffga, L. Taghizadeh Ghoochany, W.R. Thiel, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem.* 121 (2017) 4422–4434.
- [59] C. Kerner, S.-D. Straub, Y. Sun, W.R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 3060–3064.



Dr. Kifah S. M. Salih studied chemistry at the Al-Mustansiriyah University (Baghdad, Iraq, B.Sc. 1998) and at the University of Jordan (Amman, Jordan, M.Sc. 2004), where he finished with a master thesis on "Synthesis of Some New Coumarin Derivatives". After two years working as a researcher in the group of Prof. Dr. Mohammad S. Mubarak (Univ. of Jordan), he in 2006 joined the group of Prof. Dr. Lukas J. Gooßen at the Technische Universität Kaiserslautern for a PhD thesis supported by a DAAD scholarship. Kifah S. M. Salih finished his PhD in 2010 with a thesis on "Environmentally Benign Synthesis of Enamides via Waste-Free Catalytic Addition of Amides to Terminal Alkynes". During this time, he received the award of the Karl-Ziegler-Stiftung. He then took the opportunity to work for three years as a postdoc in the group of Prof. Dr. Werner R. Thiel (TU Kaiserslautern), where he mainly focused on the synthesis of magnetic nanoparticles and their application in catalysis. From 2014 Kifah S. M. Salih was visiting lecturer at the Sultan Qaboos University (Muscat, Oman) and in 2015 he became lecturer at the Department of Chemistry and Earth Sciences of Qatar University (Doha, Qatar).



Prof. Dr. Werner R. Thiel studied chemistry at the Technische Universität München (Germany), where he received his diploma in 1987 with a thesis on "Synthesis and Characterization of High Valent (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)chromium Complexes" carried out in the group of Prof. Dr. Wolfgang A. Herrmann. In 1990, he received his PhD with a thesis on "Synthesis, Derivatization and Characterization of Chelate Complexes of 2,2'-Bipyridine: Reactivity and Structural Aspects" (TU München, W. A. Herrmann). Supported by a Feodor Lynen-Grant of the Alexander von Humboldt-Stiftung, Werner R. Thiel worked for one year in the group of Prof. Dr. Didier Astruc at the Université de Bordeaux I (Bordeaux, France). After coming back to TU München in 1991 he started with own projects which were summarized in a habilitation in 1997. In 2000 he became associate professor for inorganic chemistry at the Technische Universität Chemnitz (Germany) and in 2004 full professor at the Technische Universität Kaiserslautern (Germany). Werner R. Thiel is author of about 180 publications with a focus on transition metal catalyzed reactions and their mechanisms and on the use of porous inorganic supports in catalysis.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der in den vergangenen drei Jahren durchgeführten Forschung war es, dinukleare Komplexe zu synthetisieren und diese in Hinblick auf ihre kooperativen Effekte zu untersuchen. Dieses Ziel sollte mit ausgewählten *N*-Heterocyclischen aromatischen Ligandensystemen (s. Abbildung 2.1) realisiert werden.

Dazu sollten die aus den Arbeiten von Janina Olejnik,^[44] Florian Schön^[14] und Nelly F. Nunheim^[53] stammenden Liganden modifiziert werden, wobei der Fokus neben einer verbesserten Löslichkeit in organischen Medien darin lag, elektronische und sterische Eigenschaften so zu verändern, dass dinukleare Komplexe erhalten werden können. Maßgebend für die Auswahl solcher Systeme waren einerseits der einfache Zugang, sowie andererseits die Möglichkeit, zwei Übergangsmetalle in unmittelbarer Nähe zueinander komplexieren zu können (s. Abbildung 2.1).

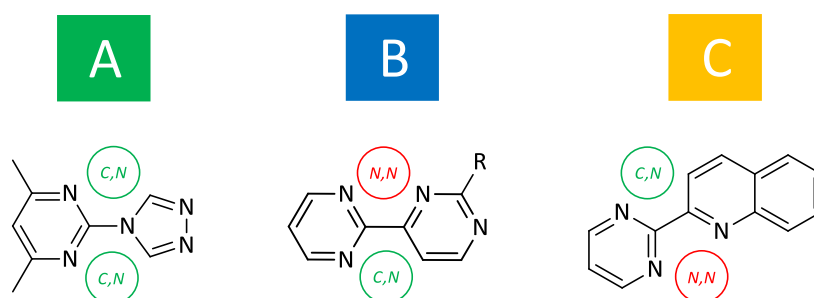


Abbildung 2.1: Verschiedene in dieser Dissertation eingesetzte Liganden.

A Der Grundkörper 2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin ist literaturbekannt.^[45] **B** Ausgewählte Derivate des Dipyrimidinyliganden sind literaturbekannt.^[14,15,54] **C** Dieser Ligand kann käuflich erworben werden.

Die photophysikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Komplexe sollten dann auf ihre kooperativen Effekte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie an ausgewählten Systemen beobachtet und in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Gerhards näher untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des SFB/TRR „3MET“ werden im Teilprojekt B2 Liganden synthetisiert, die es erlauben, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zueinander zu komplexieren. In dieser Dissertation wird dieses Ziel mit drei Ligandensystemen verwirklicht. Zur besseren Übersicht werden diese Liganden und ihre Komplexe in drei gesonderten Themenbereichen A, B und C vorgestellt:



Synthese und Komplexierung derivatisierter 4*H*-1,2,4-Triazole



Synthese und Komplexierung derivatisierter Dipyrimidine



Synthese und Komplexierung eines derivatisierten Chinolins

In den drei Kapiteln werden die Syntheserouten zur Darstellung der Liganden und Komplexe beschrieben und die Charakterisierung der Verbindungen mit gängigen spektroskopischen Techniken diskutiert. Alle Daten können auf der beiliegenden DVD-ROM eingesehen werden. Die katalytische Umsetzung von Ketonen mit Isopropanol als Wasserstoffquelle wird anhand von zwei Katalysatorbeispielen erläutert. Die Ergebnisse zu kooperativen Effekte werden tabellarisch aufgezeigt. Diese Daten wurden unter Zuhilfenahme der UV/Vis-Spektroskopie von Tatjana Wall aus dem AK Gerhards ermittelt.^[55]

3.1 Vorwort zum Themenbereich

Wie im Abschnitt 1.3.2 (Seite 10 ff.) erläutert, eröffnet der Ligand 1,2,4-Triazolyl-3,5-diylyden prinzipiell die Möglichkeit, zwei Metalle über seine Carben-Kohlenstoffatome zu koordinieren.^[42] Im AK Thiel entstand deshalb die Idee, basierend auf diesem Liganden, dinukleare Komplexe darzustellen, um so kooperative Effekte studieren zu können. Der Ligand sollte fernerhin ein Pyrimidinfragment tragen. Dieser Rahmenbedingung lag u.a. das photophysikalische Verhalten von *fac*-Ir(ppy)₃ zugrunde.^[51,52] Hier kann Elektronendichte aus

dem primär metallzentrierten HOMO in das ligandenzentrierte, hauptsächlich am Pyridinfragment lokalisierte LUMO, übertragen werden. Diese Eigenschaft kann ggf. auf 2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin^[45] übertragen werden. Durch den σ -Donorcharakter des Carbens könnte Elektronendichte auf ein Metall und von dort in das am Pyrimidin lokalisierte LUMO verschoben werden. Würden sich zwei Metalle bei diesem Verhalten gegenseitig positiv, gar nicht oder negativ beeinflussen? Zusätzlich lag der Fokus bei der Wahl dieses Triazolpyrimidin-systems im Bereich der Katalyse. Können sich zwei an diesem System komplexierte Metalle während einer katalytischen Umsetzung kooperativ beeinflussen? Dazu müsste in einem Katalysezyklus zunächst eine freie Koordinationsphäre generiert werden, die durch den Bindungsbruch einer Metall-N(Pyrimidin)-Bindung hervorgegangen ist. Das weiterhin komplexierte Carbenfragment kann durch seinen starken σ -Donorcharakter womöglich eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall hervorrufen und so eine effektive Katalyse erst ermöglichen. Ein NHC-basierter, cyclometallierter Palladiumkomplex wäre ein möglicher Katalysator für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion.^[56] Der chelatisierende Ligand erzeugt (analog zur Literatur^[57]) mit den Metallzentren zwei Chiralitätszentren, die für enantioselektive Katalysen interessant sind. Janina Olejnik synthetisierte im Rahmen ihrer Bachelorarbeit einen cyclometallierten Rutheniumkomplex basierend auf dem 2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin^[45] Grundgerüst (s. Abbildung 1.13, Seite 14).^[44] Aus dieser Arbeit war bekannt, dass Komplexe, die diesen Liganden beinhalten, eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.^[44] Meine Aufgabe bestand zunächst darin, die Löslichkeit des Liganden zu erhöhen, um auch eine gute Löslichkeit der davon abgeleiteten Komplexe zu erreichen. Dazu sollen Methylgruppen in Position 4 und 6 Position am Pyrimidinfragment eingeführt werden (s. Abbildung 3.1).

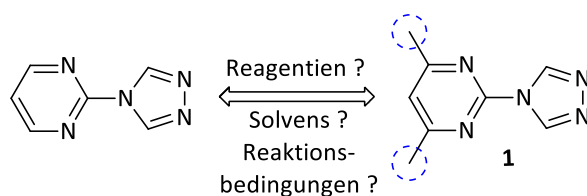


Abbildung 3.1: Wie kann ein methyliertes Derivat des 2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin^[45] synthetisiert werden?

Zur Synthese des Liganden war es notwendig, die literaturbekannten Reagenzien 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin^[58] und *N,N*-Diformylhydrazin^[59] unter den von Ying Wang *et al.*^[45] Bedingungen umzusetzen. Das so erhaltene 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin ist nun ein potenziell gut löslicher Ligand. Dieser sollte dann nach dem in Abbildung 3.2 gezeigten Syntheschema komplexiert werden: (1) Zunächst ist eine Methylierung am 1,2,4-Triazolring mit Iodmethan^[30] erforderlich. Das entstehende Triazoliumsalz kann als Vorläufer für NHCs verwendet werden. (2) Die Umsetzung mit Silber(I)oxid sollte einen Ag-Carben-Komplex zugänglich machen, der eine (3) Transmetallierungsreaktion^[60] beispielsweise zu einem cyclometallierten Palladiumkomplex erlaubt. Die Wiederholung der Reaktionsschritte (1) – (3) sind für den Zugang eines dinuklearen Systems obligatorisch.

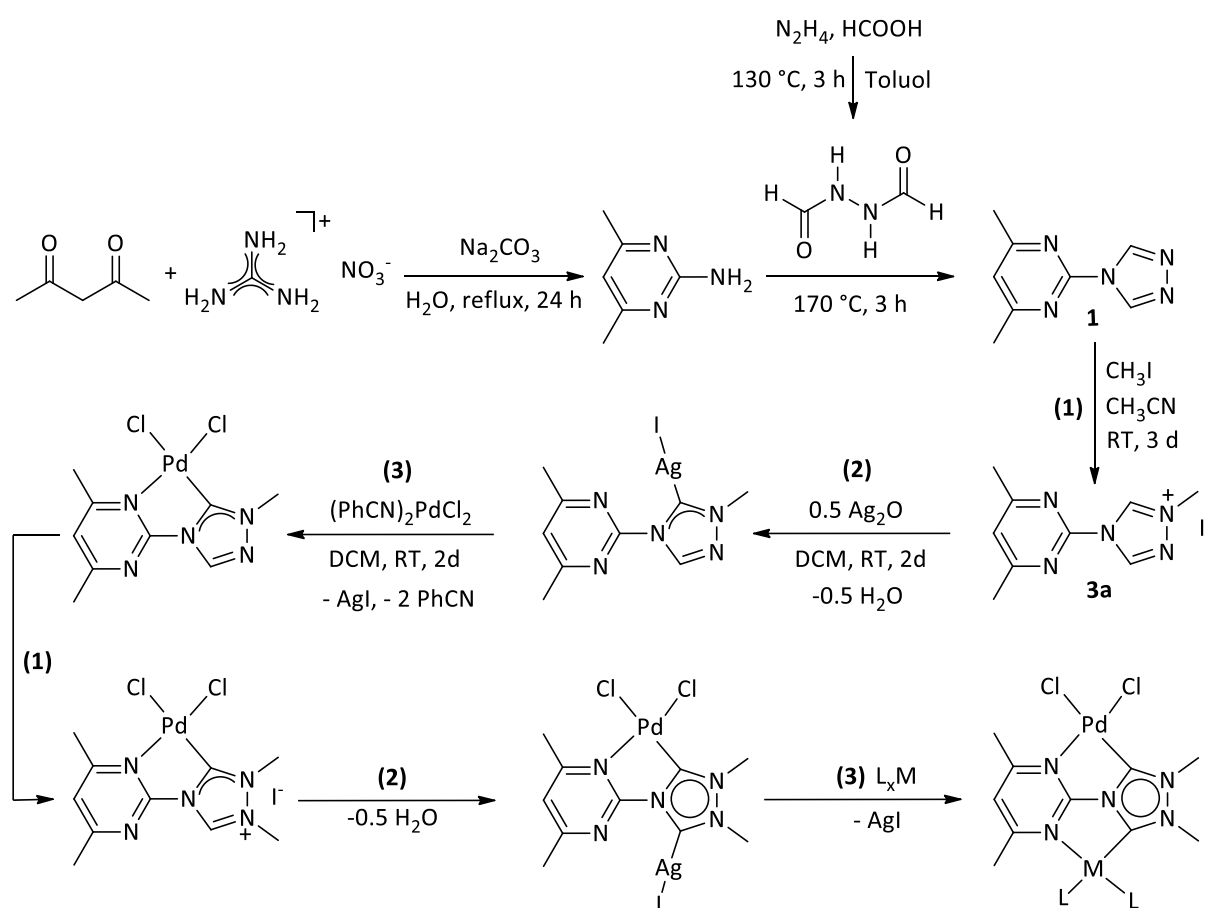


Abbildung 3.2: Angestrebte Synthese von bimetallicen Komplexen basierend auf 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin (**1**).

3.1.1 Darstellung von 1,2,4-triazolbasierten Liganden

In diesem Abschnitt werden die Synthesen von 1,2,4-triazolbasierten Liganden und deren Methylierung am Triazolring erläutert. In der Literatur wurden Synthesen von Aryl-1,2,4-triazolen beispielsweise durch eine lösungsmittelfreie Umsetzung von *N,N*-Dimethylformamidazin-Dihydrochlorid mit dem entsprechenden Anilin bei Temperaturen von 130-160 °C, Reaktionsdauern von 1-7 Tagen und anschließender alkalischer Aufarbeitung beschreiben (s. Abbildung 3.3, Route **B**). Die Ausbeuten variieren dabei je nach eingesetztem Anilin und Temperatur zwischen 1 % (4-Nitroanilin) und 68 % (2,6-Dimethylanilin).^[61] Nachteilig bei dieser Syntheseroute ist die Notwendigkeit der Synthese des *N,N*-Dimethylformamidazin-Dihydrochlorids, das aus Hydrazin, DMF und dem giftigen Thionylchlorid hergestellt werden muss.^[61] Deshalb wurde zunächst auf eine andere Synthesestrategie gesetzt: Ein Gemisch aus *N,N*-Diformylhydrazin (Smp.^[59] 157 °C) und eines Anilinderivates (z.B. 4,6-Dimethylanilin; Smp.-Bereich 152-153 °C^[58]) wird bis zur Schmelze erhitzt. Anschließend wurde eine Temperatur von 170 °C für 3 h gehalten (s. Abbildung 3.3, Route **A**).

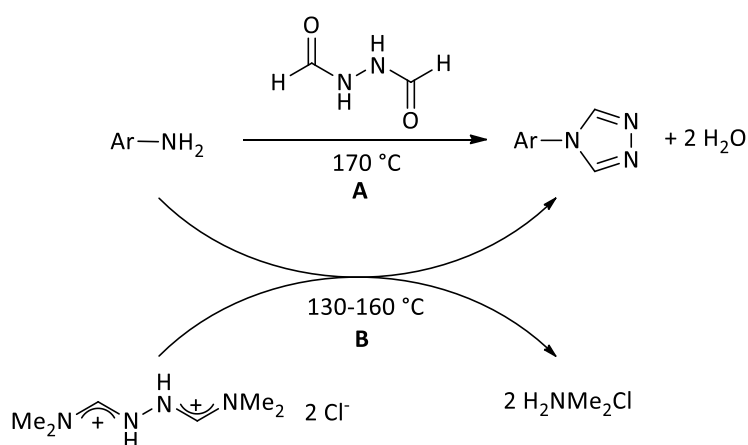


Abbildung 3.3: Synthesestrategien zur Darstellung von Aryl-1,2,4-triazolen gemäß Ying Wang *et al.* (Route **A**)^[45] und Bernd F. Straub *et al.* (Route **B**).^[61]

2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin wurde gemäß Route **A** synthetisiert.^[44] Dabei ist bei dieser Reaktionsführung folgender Aspekt zu beachten: Wird die Synthese in einem offenem Kolben durchgeführt, so neigt 2-Aminopyrimidin dazu, zu sublimieren. Aus diesem Grunde wurde der Reaktionskolben mit einem Gummiseptum verschlossen, um die Sublimation zu unterdrücken. Fernerhin musste das Septum mit einer Kanüle versehen werden, sodass dass das bei der Reaktion entstehende Wasser abdampfen konnte. Dies verhinderte einen

Druckaufbau im Reaktionskolben. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erforderte die Reinigung des entstandenen Feststoffes mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (5:1), was geringe Ausbeuten zur Folge hatte. Die von Janina Olejnik gewonnen Erkenntnisse kamen in der Synthese 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin (**1**) (Route **A**) erneut zur Anwendung. Die erfolgreiche Synthese der Verbindung wurde durch die NMR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (5:1) wurden Einkristalle erhalten werden. **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ in farblosen Prismen. Abbildung 3.4 postuliert einen Mechanismus, bei dem deutlich wird, dass die Synthese von **1** entropisch begünstigt ist. Es entstehen neben dem Liganden zwei Äquivalente Wasser. Dies begünstigt die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes auf die Produktseite.

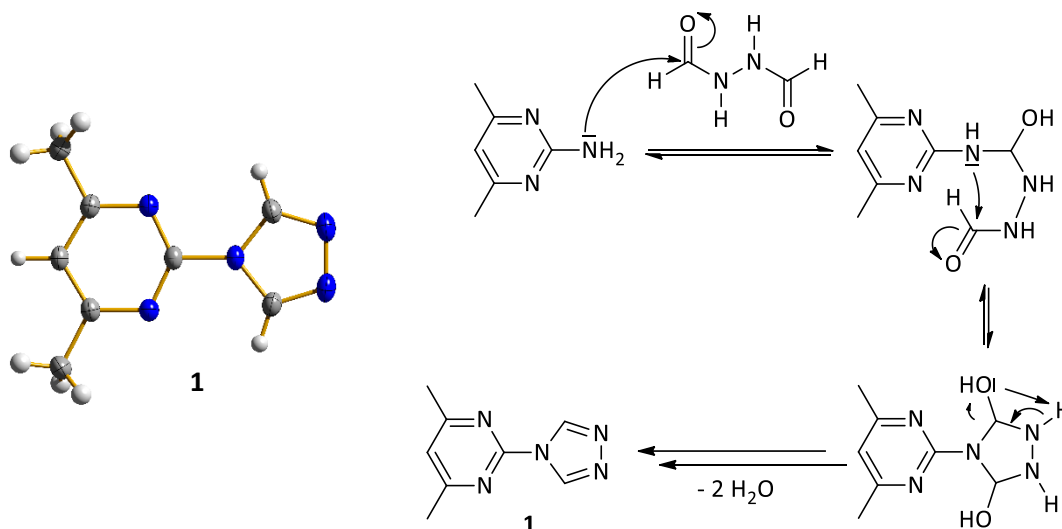


Abbildung 3.4: Postulierter Mechanismus (rechts) zur Darstellung von 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin **1** sowie Kristallstruktur von **1** (links).

Neben der Darstellung von **1** sollte der triazolbasierte Ligand **2** synthetisiert werden, der statt des Pyrimidinfragmentes einen Phenylrest trägt. Es sollte untersucht werden, ob beide Liganden in der Lage sind, eine Zweifachmethylierung an den Stickstoffatomen des Triazolfragmentes zu ermöglichen. Es zeigte sich, dass **2** im Gegensatz zu **1** nicht über die Route **A** aus Abbildung 3.3 zugänglich ist. Nach Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf Raumtemperatur und anschließender Zugabe von Diethylether fiel *N,N*-Diformylhydrazin aus. Möglicherweise wurde die Temperatur (170 °C) zu gering gewählt, um eine Reaktion des 3,5-Dimethylanilins (Sdp. 220 °C^[62]) mit *N,N*-Diformylhydrazin zu ermöglichen. Allerdings konnte

mit der literaturbekannten Route **B**^[61] die Synthese realisiert werden. Die Transaminierungsreaktion von *N,N*-Dimethylformamidazin-Dihydrodichlorid mit 3,5-Dimethylanilin wurde bei 140°C durchgeführt. Nach alkalischer Aufarbeitung und Extraktion mit Toluol konnte **2** in guter Reinheit, jedoch nur in geringer Ausbeute gewonnen werden (s. Abbildung 3.5).

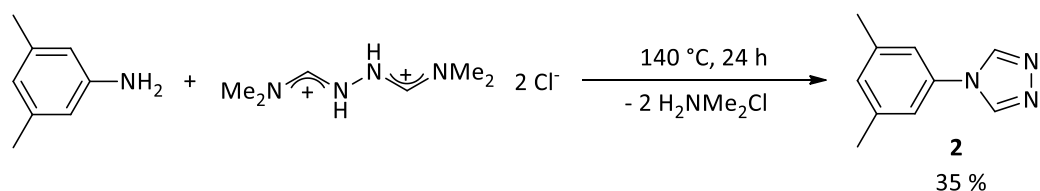


Abbildung 3.5: Synthese von 4-(3,5-Dimethylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazol (**2**) in Anlehnung an Bernd F. Straub *et al.*^[61]

Aus Vorarbeiten war bekannt, dass eine Zweifachmethylierung des 2-(4*H*-1,2,4-Triazol-4-yl)pyrimidin Ligandvorläufers nicht möglich war.^[44] Triazoliumdikationen werden aber als Vorläufer für Di-NHC-Komplexe benötigt.^[41,63] Deshalb sollte eine Methode gefunden werden, um eine Zweifachmethylierung des Triazolfragmentes zu erreichen. Methylierungen sind aus elektronischen und sterischen Gründen nur am Triazolfragment denkbar. In Verbindung **1** ist erkennbar, dass der π -Überschussaromat Triazol in der Lage ist, nucleophil an ein Methylierungsreagenz anzugreifen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass aufgrund des π -Elektronenunterschusses eine Methylierung des Pyrimidins vermutlich aus elektronischen Gründen ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus würde die N-Methylierung des Pyrimidins aus sterischen Gründen keinen Erfolg versprechen. Die Methylgruppen würden mit den benachbarten Wasserstoffatomen des Triazolgerüsts ungünstig sterisch wechselwirken. Eine gleichzeitige Methylierung beider Ligandfragmente wäre auf Grund des elektronendefizitären Charakters sowie sterischer Belange am Pyrimidin vermutlich ebenfalls nicht erfolgreich (s. Abbildung 3.6).

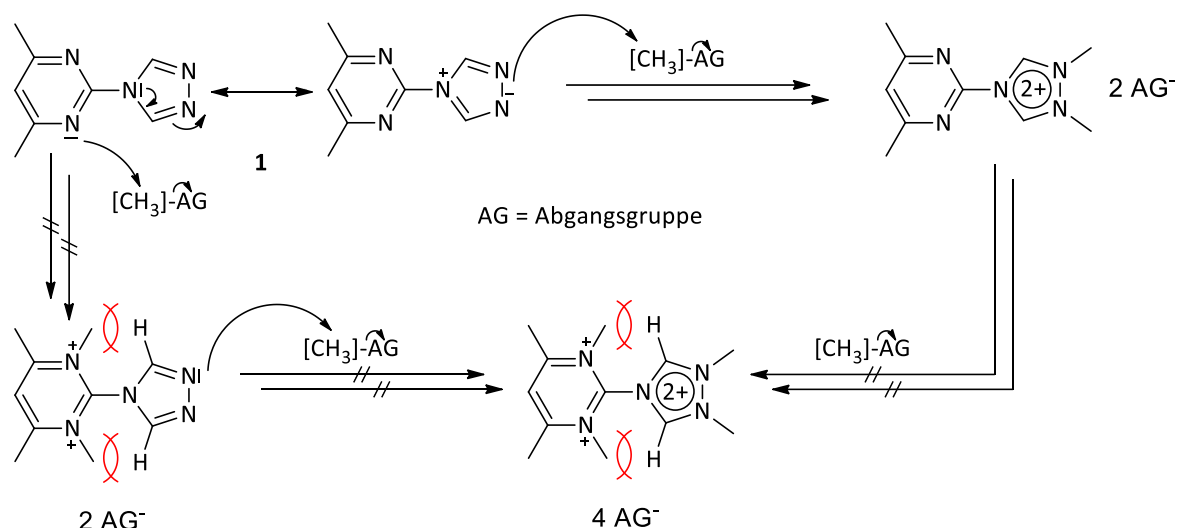


Abbildung 3.6: Methylierung der Ligandvorstufe **1**.

Zunächst wurde versucht, **1** einfach zu methylieren, um die Erkenntnisse aus dieser Reaktion dann auf die Zweifachmethylierung zu übertragen. Dabei wurde das N-Atom des Triazolrings in Anlehnung an Jean'ne M. Shreeve *et al.* mit Iodmethan^[30] bzw. K. S. Prasad *et al.* mit dem Meerweinsalz (Trimethyloxoniumtetrafluorborat)^[64] quaternisiert (s. Abbildung 3.7).

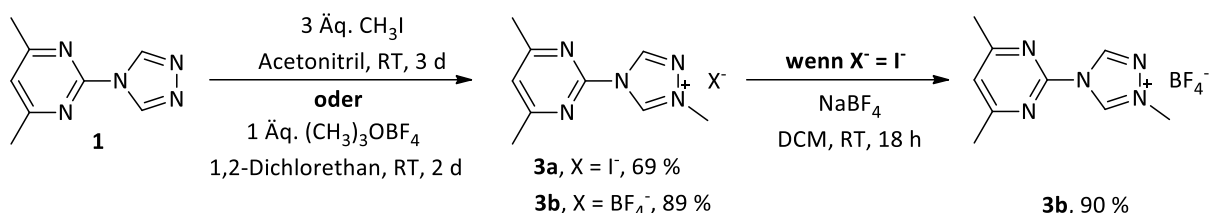


Abbildung 3.7: Synthese der Triazoliumsalze **3a** und **3b** in Anlehnung an verschiedene Literaturprotokolle.^[30,64,65]

Im Produkt **3a** führt das Iodidanion zu einer starken Hygroskopie. Der Reaktionsfortschritt bei der Synthese von **3b** konnte durch die Gasentwicklung des Dimethylethers verfolgt werden. Desweiteren wurde **3b** über eine Salzmetathese, bei der **3a** mit NaBF₄ in DCM umgesetzt wurde,^[65] in sehr guten Ausbeuten erhalten. Durch den Einsatz von BF₄⁻ als Gegenion in **3b** eröffnet sich die Möglichkeit, gute Kristallisationseigenschaften in einem späteren Komplex zu erhalten. Die erfolgreiche Synthese der Triazoliumsalze wird am Beispiel von **1** in folgenden NMR-Spektren verdeutlicht:

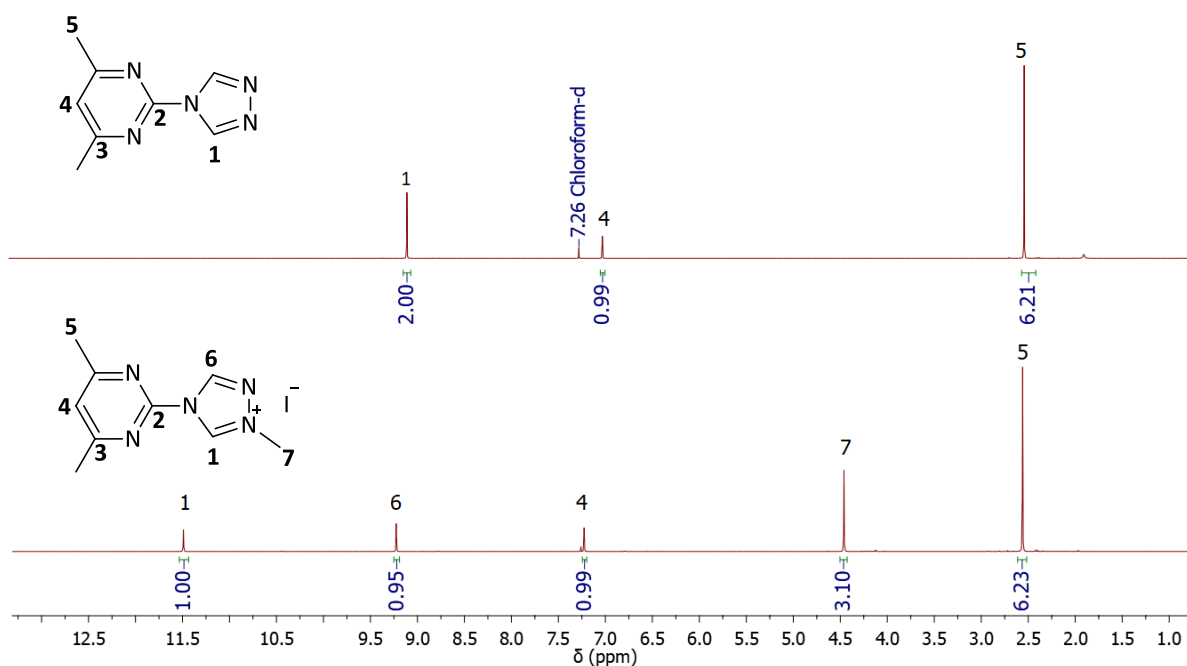


Abbildung 3.8: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **1** (oben) und **3a** (unten).

Aus Abbildung 3.8 wird deutlich, dass trotz des Überschusses an Iodmethan eine Einfachmethylierung von **1** stattgefunden hat. Dies spiegelt sich in einem Set von drei Signalen im aromatischen Bereich wider, welche jeweils für ein Proton stehen. Im Falle einer Doppelmethylierung würde man aus Symmetriegründen nur zwei Signale in diesem Bereich erwarten, wobei ein Signal zu zwei Protonen integriert. Durch die Salzbildung wird fernerhin ein Tieffeldshift aller Protonen verursacht. Besonders wird dies am Proton **1** sichtbar, das im Vergleich zu Proton **1** in **3a** um ca. 2 ppm zu tiefen Feld verschoben wird, also deutlich entschirmt wird. Danach wurde vergebens versucht, eine Methode zu finden, die zu einer weiteren Methylierung des Triazolfragmentes führt (s. Abbildung 3.9).

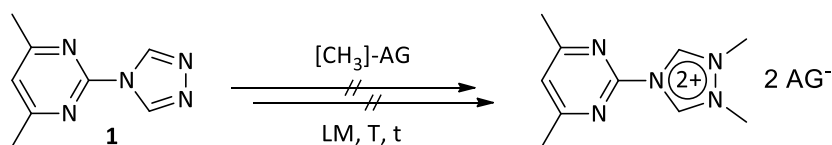


Abbildung 3.9: Angestrebte Diquaternisierung der Ligandvorstufe **1**.

Es wurden verschiedene Methylierungsmittel, Lösungsmittel, Temperaturen getestet. Nach der Reaktion wurden die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und anschließend ein Test-NMR-Spektrum gemessen. Wie Tabelle 1 zeigt, konnten nur einfach methylierte Salze nachgewiesen werden.

Tabelle 1: Verschiedene Reaktionsbedingungen um ein diquaternäres Salz gemäß **Abbildung 3.9** darzustellen.

#	Äquivalente	[CH ₃]-Quelle	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionsdauer	einfach methyliert
1	25	CH ₃ I	MeCN	RT	3 d	ja
2	2	(CH ₃) ₃ OBF ₄	THF	RT	16 h	ja
3	2	(CH ₃) ₃ OBF ₄	DCM	RT	5 d	ja
4	2	(CH ₃) ₃ OBF ₄	DCE	85 °C	2 d	ja
5	2,5	(CH ₃) ₃ OBF ₄	DCE	85 °C	2 d	ja
6	2,5	(CH ₃) ₃ OBF ₄	Nitromethan	101 °C	2 d	ja
7	2	(CH ₃) ₃ OBF ₄	/	180 °C	1 h	ja
8	2	F ₃ CSO ₃ CH ₃	DCE	84 °C (200 W)	1 h	ja

DCE = 1,2-Dichlorethan

Weder ein Überschuss an Methylierungsreagenz (beispielsweise 25 Äq. Iodmethan), noch lange Reaktionszeiten (bis zu 5 Tagen) und hohe Temperaturen (180 °C) konnten eine Doppelmethylierung erzwingen. Auch mit dem Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan, welches in der Literatur bei der Diquaternisierung anderer Moleküle erwähnt wird, konnte kein Erfolg verzeichnet werden.^[64] Der Einsatz eines Labormikrowellengerätes ergab bei 200 W ebenfalls keinen Umsatz zum diquaternären Salz.

Anschließend wurde ausgehend von den gereinigten, monoquaternisierten Salzen **3a** und **3b** getestet, ob eine zweite Methylierung möglich ist. Die Wahl des Methylierungsreagenzes fiel auf Methyltriflat, welches zwar im Vergleich zum Meerweinsalz weniger reaktiv ist, dafür aber das besser lösliche Methylierungsmittel darstellt.^[66] Durch die bessere Löslichkeit könnte möglicherweise das Ziel einer zweiten Methylierung des Triazolfragmentes eher erreicht

werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass auch dieser Ansatz nicht zum Erfolg führte. (s. Abbildung 3.10)

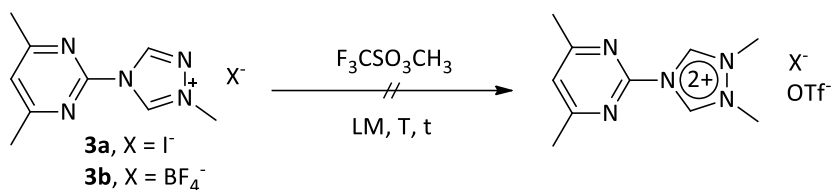


Abbildung 3.10: Angestrebte Quaternisierung ausgehend von **3a** bzw. **3b** mit Methyltriflat.

Tabelle 2 macht deutlich, dass diquaternäre Salze ausgehend von den isolierten und gereinigten Edukten **3a** und **3b** auch mit dem Methylierungsreagenz Methyltriflat nicht zugänglich waren.

Tabelle 2: Verschiedene Reaktionsbedingungen um ein diquaternäres Salz gemäß **Abbildung 3.10** darzustellen.

#	Äquivalente Methyltriflat	Edukt	Lösungs- mittel	Temperatur	Reaktions- dauer	zweifach methyliert
1	3	3a	DCM	40 °C	21 h	nein
2	3	3a	DCE	85 °C	21 h	nein
3	3	3b	DCM	40 °C	21 h	nein
4	3	3b	DCE	85 °C	21 h	nein

DCE = 1,2-Dichlorethan

Bei Betrachtung der vorangestellten Reaktionen lag die Vermutung nahe, dass möglicherweise der elektronenarme Pyrimidinring in **1** die Elektronendichte im benachbarten Triazol und somit dessen Nucleophilie in Methylierungsreaktionen herabsetzt. Zugleich konnten die monokationischen Salze **3a** und **3b** ebenfalls nicht weiter umgesetzt werden, da die positive Ladung im Triazolring die Nucleophilie der N-Atome mindert. Um den Einfluss des Pyrimidinringes auf die Quaternisierung der Triazolstickstoffatome zu untersuchen, wurde die in Abbildung 3.5, Seite 26 gezeigte Verbindung **2**, die ein Phenylfragment anstelle des Pyrimidinringes trägt, quaternisiert. Dabei wurden in einer Testreaktion 25 Äquivalente

Iodmethan in Acetonitril mit **2** zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte keine Di- sondern lediglich eine Monoquaternisierung des Triazols beobachtet werden (s. Abbildung 3.11 und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 3.12).

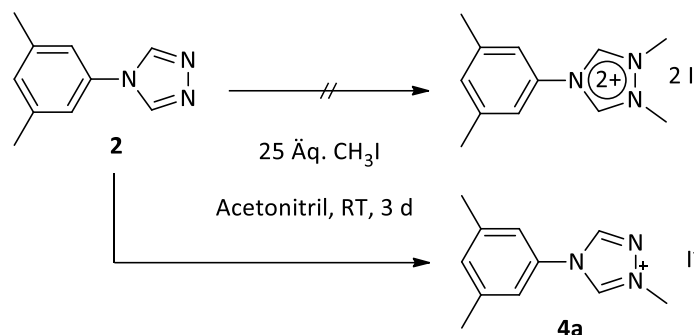


Abbildung 3.11: Angestrebte Diquaternisierung von **2** mit Iodmethan.

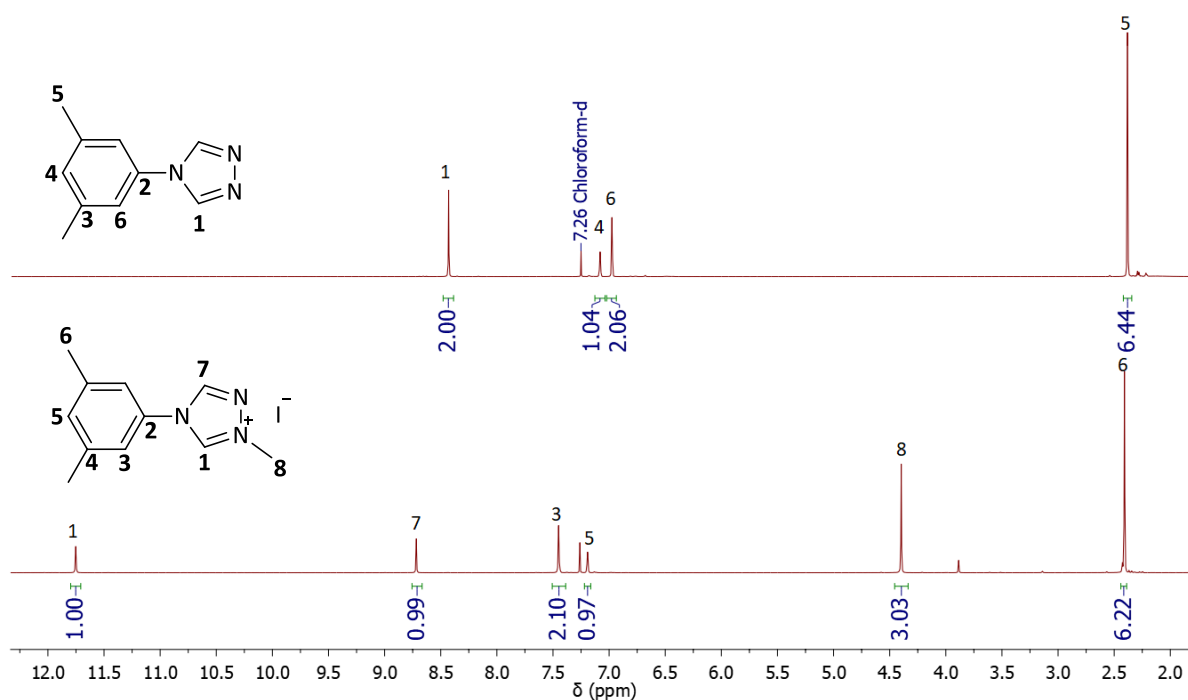


Abbildung 3.12: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** (oben) und **4a** (unten).

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Abbildung 3.8/Abbildung 3.12 wird deutlich, dass sich die Verbindungen **1** und **2** analog in Bezug auf Methylierungsreaktionen verhalten. Die Idee, eine Derivatisierung des Triazolringes mit einem, im Vergleich zum Pyrimidinring elektronenreicheren Aromaten durchzuführen, um eine Diquaternisierung zu erreichen, konnte also nicht realisiert werden. Vermutlich ist diese Reaktion aus elektronischen Gründen nicht möglich. In der Literatur wird jedoch der Zugang zu einem dikationischen Triazoliumsalz

beschrieben. Dabei wird 1*H*-1,2,4-Triazol methyliert, ehe das entstandene Produktgemisch mit dem Meerweinsalz in sein dikationisches Salz überführt wird (s. Abbildung 3.13).^[67] Möglicherweise ist der +I-Effekt der Methylgruppen in 1-Methyl-1*H*-1,2,4-triazol bzw. 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol dafür verantwortlich, dass eine ausreichend hohe Elektronendichte zur Verfügung steht, die eine Diquaternisierung der beiden weiteren Stickstoffatome erlaubt.

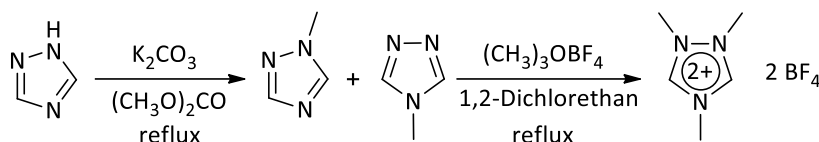


Abbildung 3.13: Synthese von 1,2,4-Trimethyltriazoliumtetrafluoroborat.^[67]

Da der Zugang zu dikationischen Triazoliumsalzen in dieser Dissertation verwehrt blieb, war es nicht möglich, über diesen Weg dinukleare Komplexe zu synthetisieren. Im folgenden Abschnitt werden Komplexe der Gruppen IX-XII vorgestellt, bei denen die Ligandvorstufen **3** und **4** zum Einsatz kamen.

3.1.2 Darstellung von 1,2,4-triazolbasierten Komplexen

Wie im Abschnitt 3.1.1, Seite 24 ff. bereits erörtert wurde, können die Ligandvorstufen **1** und **2** nicht zweifach methyliert werden und eröffneten somit keinen Zugang zu dinuklearen Komplexen. In diesem Kapitel werden einige Beispiele von mononuklearen Komplexen, die ausgehend von den Salzen **3a** und **3b** erhalten wurden, näher vorgestellt. Imidazolium- bzw. Triazoliumsalze müssen, um als Elektronenpaardonor in Komplexen fungieren zu können, deprotoniert werden. Eine Möglichkeit hierzu besteht in der Verwendung basischer Metallvorstufen. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind z.B. Quecksilber- bzw. Palladium(II)acetat. Neben der problemlosen Deprotonierung wird die gleichzeitige Komplexierung des entstehenden Carbens zu linearen Quecksilber- bzw. zu quadratisch-planaren Palladiumkomplex verwirklicht. Abbildung 3.14 zeigt drei literaturbekannte Komplexe, welche aus diesen Metallvorstufen hervorgegangen sind:^[24,68,69]

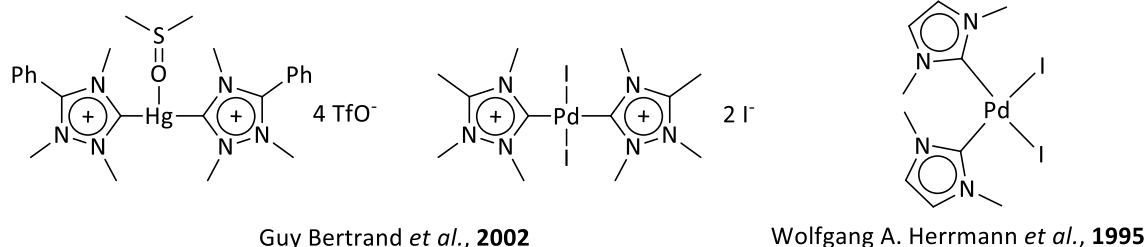


Abbildung 3.14: Quecksilber/Palladiumkomplexe, welche durch Deprotonierung des Triazol- bzw. Imidazoliumsalzes mit einer basischen Metallvorstufe erhalten wurden.^[24,68]

Die in Abbildung 3.14 gezeigten Komplexe dienen in dieser Arbeit als Vorlage um analoge Verbindungen mit dem Triazoliumsalz **3** zu synthetisieren. Vordergründig stand hier die Koordinationseigenschaft des resultierenden Carbenliganden im Fokus der Forschung. In besonderer Weise sollte untersucht werden, ob die Liganden um Quecksilber eine lineare bzw. im Falle des Palladiums eine quadratisch-planare cyclometallierte Koordinationsgeometrie einnehmen (s. Abbildung 3.15).

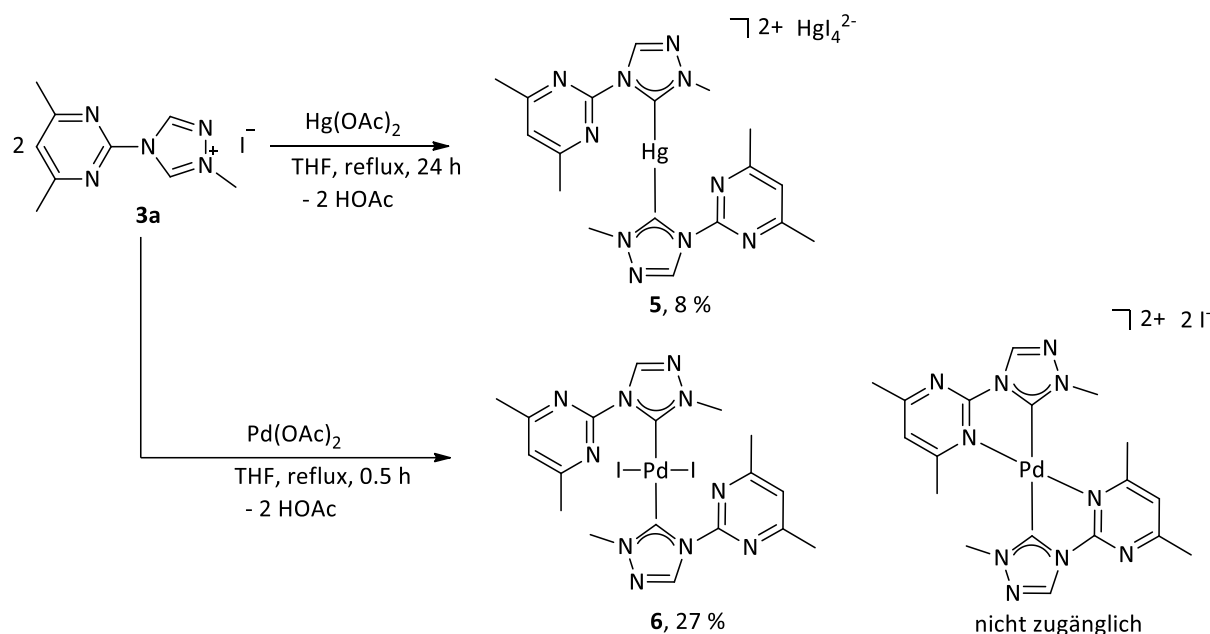


Abbildung 3.15: Umsetzung von **3a** mit Hg- bzw. Pd(OAc)₂.

Die Quecksilber/Palladiumverbindungen wurden unter den Bedingungen von Wolfgang A. Herrmann *et al.*^[68] unter Verwendung von **3a** synthetisiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Lösungen (Quecksilber (**5**) gelb, Palladium (**6**) schwarz) während der

Reaktionszeit orange verfärbten. Zur weiteren Reinigung wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels langsam Diethylether in eine gesättigte Chloroform- (**5**) bzw. DCM-Lösung (**6**) der erhaltenen Komplexe eindiffundiert. Hier wurden jeweils nur wenige Kristalle erhalten, was die geringen Ausbeuten von **5** und **6** erklärt. Die Einkristalle wurden kristallographisch vermessen und bestätigen in Bezug auf den Quecksilberkomplex **5** die lineare Koordination durch die Carbenliganden. Dies steht im Einklang mit den Befunden von Hans-Werner Wanzlick *et al.*,^[26,70] die diese Koordinationsgeometrie in ihrem Komplex beobachten konnten (s. Abbildung 1.8, Seite 10). Vermutlich wäre auch eine Koordination der Iodidanionen an das Quecksilberzentrum aus sterischen Gründen nicht möglich. Interessanterweise wurde bei der Röntgenstrukturanalyse festgestellt, dass als Anion nicht Iodid, sondern Tetraiodomercurat (HgI_4^{2-}) vorlag. Womöglich tragen hier starke Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung von Hg^{2+} und I^- , gemäß dem HSAB-Prinzip,^[71] zur Bildung des stabilen HgI_4^{2-} Dianions bei. Dieses Dianion verhindert vermutlich aus sterischen Gründen, dass sich beide Carbenliganden *anti* zueinander um das Hg-Zentrum anordnen. Stattdessen ordnen sie sich in gewinkelter Koordinationsgeometrie an (s. Abbildung 3.16).

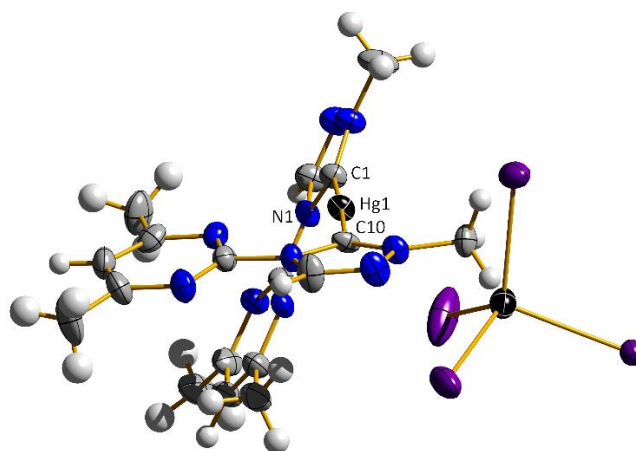


Abbildung 3.16: Festkörperstruktur von **5**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1-Hg1 2.083(8), C10-Hg1 2.056(8), C1-Hg1-C10 177.7(3), N1-C1-Hg1 122.5(6).

In Abbildung 3.15 wird der Quecksilberkomplex aus Übersichtsgründen in *anti*-Konformation und nicht formell korrekt in gewinkelter Konformation gezeichnet. Die Hg-Carben-C-Abstände liegen im Bereich der Literaturwerte. Guy Bertrand *et al.* geben Werte für den Quecksilberkomplex aus Abbildung 3.14 von 2.074(5) bzw. 2.078(5) Å an.^[24] Der Abstand in imidazol-2-ylidenbasierten Quecksilberkomplexen beträgt 2.06(1) Å.^[70] Wie im

Quecksilberkomplex so sind im analogen Palladiumkomplex beide Carbenliganden *trans* um das Palladiumzentrum angeordnet. Da Palladium jedoch eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie bevorzugt, um einen stabilen 16 VE Komplex zu bilden, werden weiterhin zwei weitere Liganden koordiniert. Alle Liganden nehmen einen größtmöglichen Abstand zueinander ein. Im Falle einer cyclometallierten Verbindung müssten lange und somit instabile Pd-N-Bindungen gebildet werden. Dies würde die Bildung stabiler Palladium/Iod-Bindungen verhindern (HSAB-Prinzip).^[71] Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 3.17), als auch die Festkörperstruktur (s. Abbildung 3.18) bestätigen die erfolgreiche Synthese des Palladiumkomplexes. **6** kristallisiert in gelben Prismen in der Raumgruppe P-1 aus. Neben der erfolgreichen Carbenbildung (das Signal für das H1 Proton fehlt), wird lediglich ein scharfes Singulett für die Methylprotonen des Pyrimidinrings beobachtet. Im Falle einer cyclometallierten Verbindung wären diese chemisch nicht äquivalent und es wären zwei Signale zu erkennen.

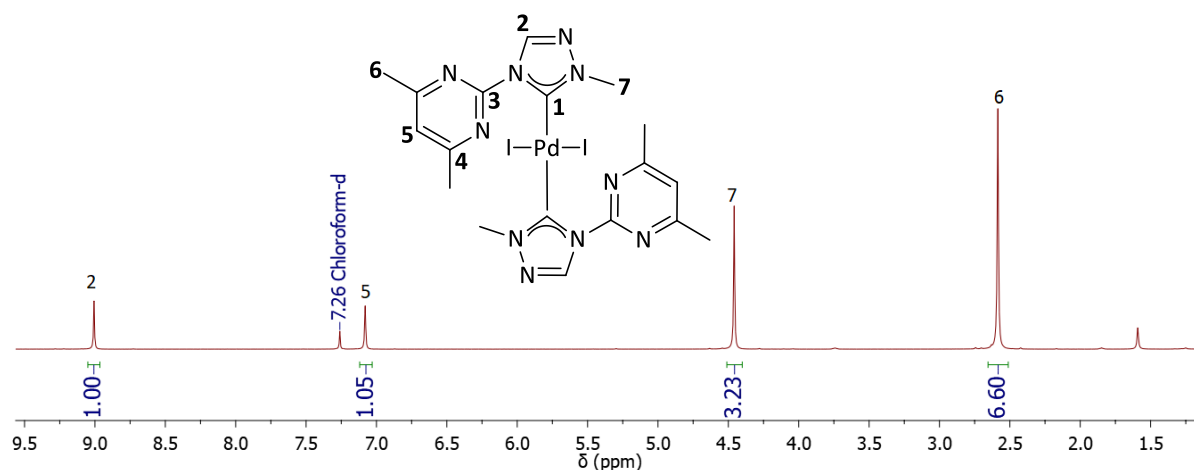


Abbildung 3.17: ¹H-NMR-Spektrum von **6**.

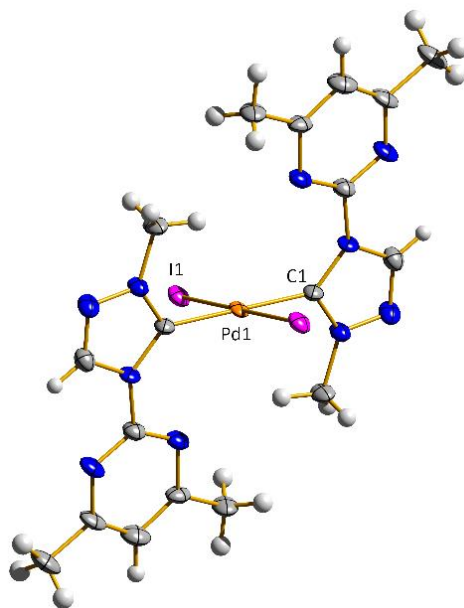


Abbildung 3.18: Festkörperstruktur von **6**.
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] auf: C1-Pd1 2.009(6), Pd1-I1 2.6145(4), C1-Pd1-I1 90.51(17).

Die quadratisch-planare Koordination manifestiert sich in einem nahezu perfekten 90°-Winkel, der von den Atomen C(1)-Pd(1)-I(1) aufgespannt wird. Die ermittelten Pd-C-Abstände sind etwas kürzer als die Hg-C-Abstände im Quecksilberkomplex. Dies wird durch den größeren Ionenradius des Hg^{2+} (83 pm) im Vergleich zu Pd^{2+} (78 pm) erklärt.^[72] Die in Abbildung 3.14 gezeigten Palladiumkomplexe weisen Pd-C-Abstände von 2.017(5) Å bzw. 1.993(8) Å auf.^[24,68] auf. Dies stimmt mit den Werten für die Verbindung **6** gut überein. Mit Verbindung **6** wurde anschließend untersucht, ob sie in der Lage ist, eine erneute Methylierung am Triazolfragment zu ermöglichen. Dies würde doch noch den Zugang zu trinuklearen Komplexen erlauben. Deshalb wurde **6** mit dem Meerweinsalz in 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Bereits nach 1 h entstand ein schwarzer Feststoff, bei dem es sich vermutlich um Palladium(0) handelte. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, im Vakuum eingengt und das dabei erhaltene gelbe Öl NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine Vielzahl an nicht zuordenbaren Signalen detektiert. Auffällig ist jedoch ein Signal bei ca. 10.55 ppm (s. Abbildung 3.19). Dieses Signal könnte ein Hinweis für eine erfolgreiche Zweitmethylierung sein. Die chemische Verschiebung für das Proton 1 in **3a** aus der Einfachmethylierung (s. Abbildung 3.8) wurde bei 11.55 ppm detektiert.

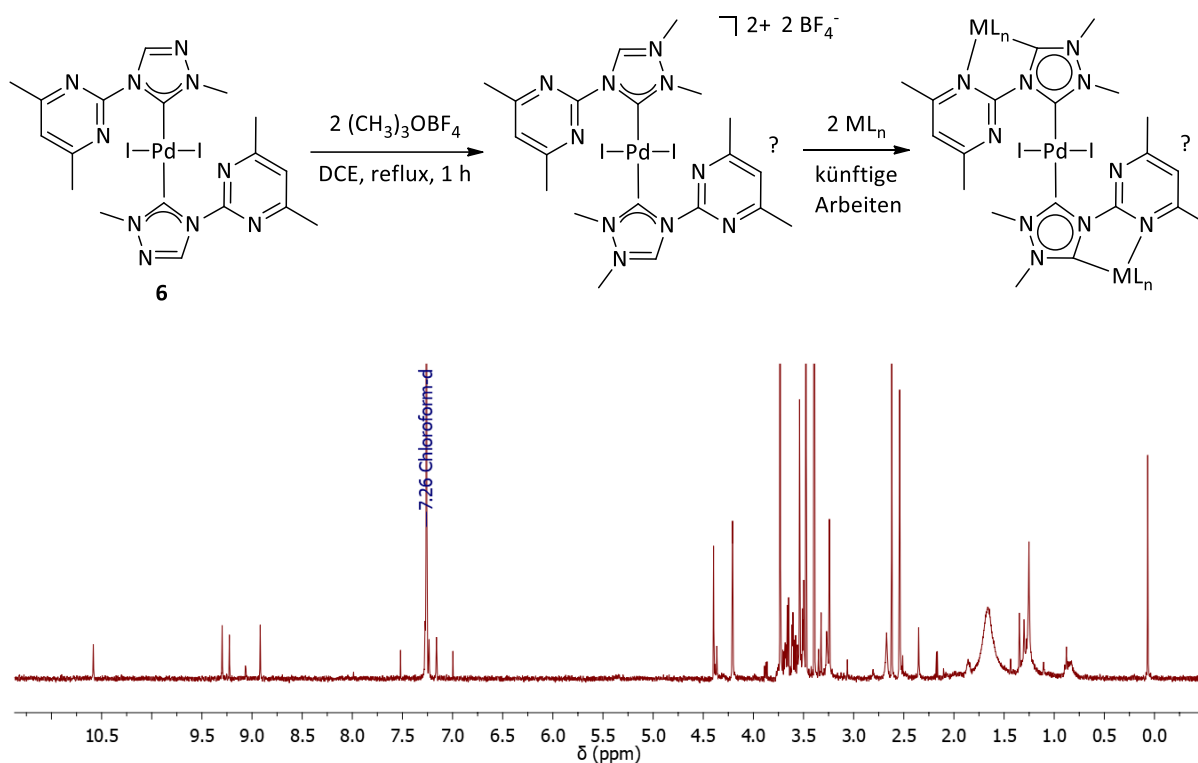


Abbildung 3.19: Umsetzung von **6** mit 2 Äq. Meerweinsalz (oben) sowie das ^1H -NMR-Spektrum (unten).

Eine erfolgreiche Doppelmethylierung von **6** wurde somit realisiert. Die Elektronendichte von **6** ist im Vergleich zu **3a** höher, da hier keine positive Ladung mehr im Triazolring vorzufinden ist. Dies erklärt, weshalb es möglich sein könnte, einen Komplex im Gegensatz zu einem Triazoliumsalz erneut zu methylieren. Die gezeigte Reaktion ergab jedoch viele Verunreinigungen, sodass die Synthese zu trinuklearen Komplexen nicht weiterverfolgt wurde. Dies ist Gegenstand künftiger Arbeiten.

Danach wurde versucht, das angestrebte Ziel einer cyclometallierten Verbindung in die Tat umzusetzen. Eine solche Verbindung wäre für katalytische Anwendungen interessant. In der Literatur werden Katalysatorsysteme beschrieben, die analog zur angestrebten cyclometallierten Palladiumverbindung aus Abbildung 3.15, Liganden tragen, welche gleichzeitig über eine starke (Carben) und schwache Donorkoordination (Stickstoff) an ein Metall gebunden sind. Diese sogenannten „Pincer“-Liganden würden ein Tuning der Metall-Koordinationsphäre erlauben. In einem Katalysezyklus könnte die Metall-C-Koordination bestehen bleiben, und beispielsweise eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum liefern, während ein reversibel gebundener Heteroatomdonor vom Metallzentrum

dissoziieren kann. An diese vakante Koordinationsstelle könnte dann ein Substrat gebunden werden und einen Katalysezyklus vorantreiben.^[73,74] In diesem Zusammenhang konnten Joydev Dinda *et al.* einen Pincer-Komplex darstellen, der die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung katalysiert (s. Abbildung 3.20).^[73]

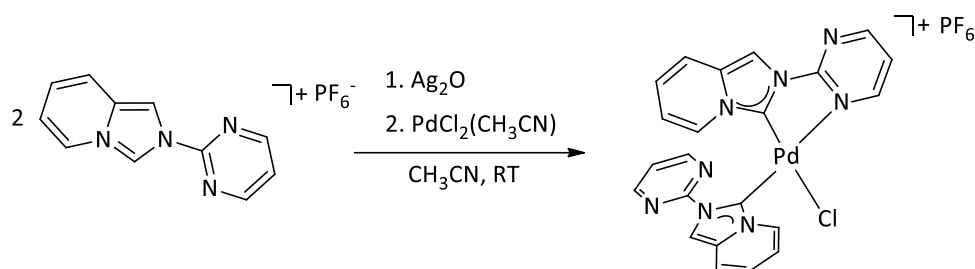


Abbildung 3.20: Darstellung eines Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungskatalysators von Joydev Dinda *et al.*^[73]

Neben der Verwendung basischer Metallvorstufen wie Palladium- oder Quecksilberacetat hat sich in der NHC-Chemie besonders die Ag-Methode, wie sie in Abbildung 3.20 angewandt wurde, zur Generierung von Carbenkomplexen etabliert: Sie beruht auf der Synthese von Ag-NHC-Komplexen und einer anschließenden Transmetallierung. Diese Methode geht auf Arbeiten von Harrison M. J. Wang und Ivan J. B. Lin zurück.^[60] Es reagieren zwei Äquivalente eines Ligandvorläufers mit einem Äquivalent Ag_2O unter Bildung eines (NHC)-Ag-X-Komplexes (bzw. $(\text{NHC})_2\text{Ag}^+$ und Ag_2X^-) und Wasser. Danach kann eine Transmetallierung beispielsweise mit $\text{PdCl}_2(\text{Bzn})_2$ erfolgen, bei der als gut abtrennbares Nebenprodukt ein Silberhalogenid entsteht.^[49,75,75,76] Um eine cyclometallierte Verbindung zu erhalten, wurde versucht, über die Methode nach Harrison M. J. Wang und Ivan J. B. Lin einen Palladiumkomplex zu generieren. Dazu wurde zunächst die Darstellung eines (NHC)-Ag-I-Komplexes angestrebt. Die Synthese wurde analog zu der Vorschrift von Agnes Fizia aus dem AK Thiel durchgeführt.^[49] Dabei wurde der Ligandvorläufer **3a** mit Ag_2O für zwei Tage in wasserfreiem DCM unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (s. Abbildung 3.21). Die Lichtempfindlichkeit von Silbercarbenen wird in der Literatur diskutiert.^[49]

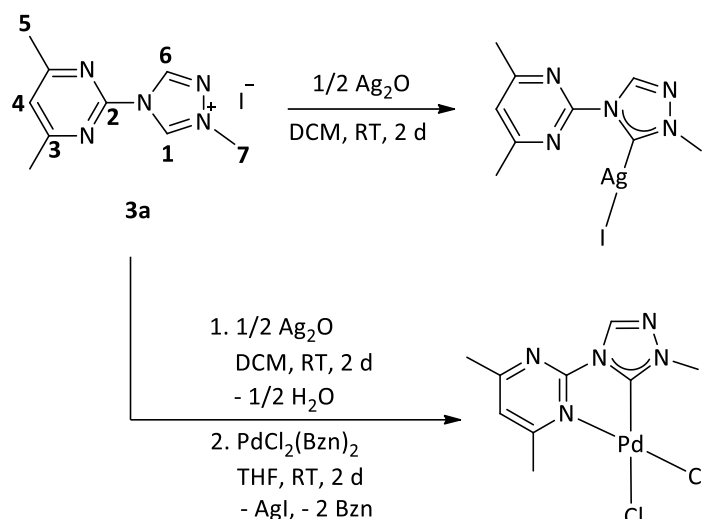


Abbildung 3.21: Geplante Darstellung von NHC-Silber bzw. Palladiumkomplexen in Anlehnung an Harrison M. J. Wang und Ivan J. B. Lin^[60] bzw. Agnes Fizia.^[49]

Dabei konnte festgestellt werden, dass sich bereits nach einem Tag eine braune Suspension entwickelt hatte. Nach einem weiteren Tag wurde dieser Feststoff getrennt und das gelbe Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Fehlen des ehemaligen Triazoliumprotons 1. Zudem sind alle Signale im Produktspektrum im Vergleich zur Vorstufe **3a** hochfeldverschoben. Dies spricht für eine erfolgreiche Synthese eines Ag-Carben-Komplexes, da der Triazolring in einem solchen Komplex keine positive Ladung mehr trägt. Neben diesen Signalen wurde jedoch auch ein Dublett bei 8.52 ppm detektiert, das nicht zugeordnet werden konnte. In der Folge wurde die Synthese eines Pd-NHC-Komplexes getestet. Dabei wurde **3a** erneut mit Ag₂O umgesetzt, der entstandene braune Feststoff entfernt, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und anschließend mit PdCl₂(Bzn)₂ in THF umgesetzt. Die dabei entstandene braun-schwarze Suspension (vermutlich AgI) wurde filtriert und das Filtrat wiederum im Vakuum eingeeengt. Das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum zeigt jedoch eine Vielzahl an nicht zuordenbaren Signalen. Die Synthese eines cyclometallierten Palladiumkomplexes konnte somit nicht verwirklicht werden (s. Abbildung 3.22).

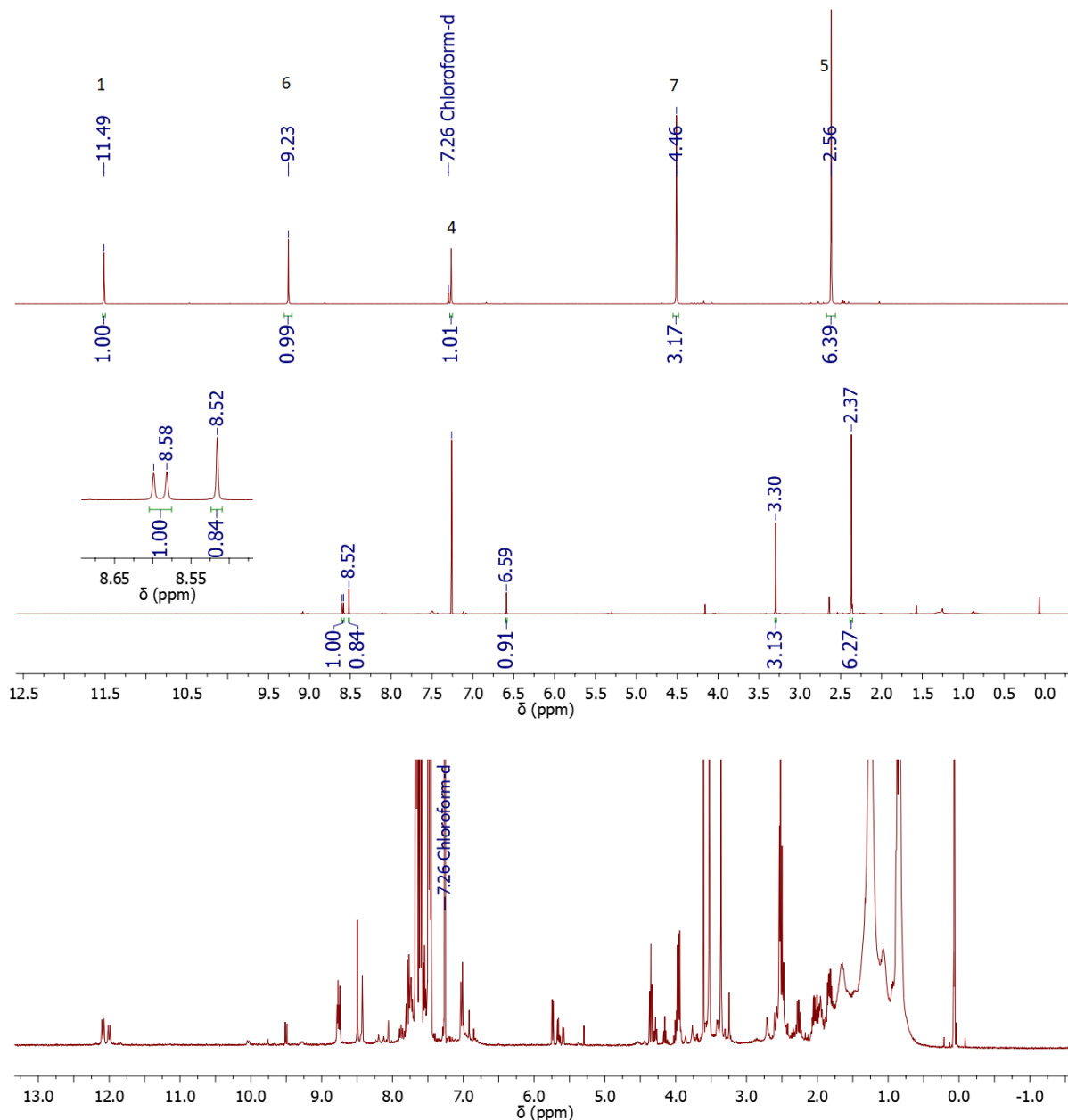


Abbildung 3.22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu den Reaktion aus Abbildung 3.21. Oben: Spektrum des Edukts **3a**, mittig: Umsetzung von **3a** mit Ag_2O , unten: Umsetzung von **3a** mit Ag_2O und anschließender Zugabe von $\text{PdCl}_2(\text{Bzn})_2$.

Da alle Versuche eine C,N -Koordination des Palladiumkomplexes zu erzwingen scheiterten, so auch die Umsetzung von **6** mit AgPF_6 in DCM, wurde die Ag_2O -Methode aufgegeben. Um dennoch einen cyclometallierten Komplex zu synthetisieren, wurde der Fokus auf ein anderes Übergangsmetall gerichtet. Ein Blick in die Literatur zeigte, dass Carbenkomplexe mit den Metallen Gold(I) und Kupfer(I) eine höhere Bindungsenergie und damit Stabilität aufweisen als homologe Silberverbindungen ($\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$).^[77,78] Im Vergleich zu Gold bieten Kupfer-

präkusoren neben ihrer günstigeren Preises meines Erachtens in späteren Carbenkomplexen den Vorteil, leichter Transmetallierungsreaktionen einzugehen. Aus diesem Grunde sollten in Anlehnung an die Literatur Kupferpräkusoren eingesetzt werden, die einen einfach Zugang zu Kupfer-Carben-Komplexen bieten. Jens Trampert konnte in seiner Dissertation Kupfer-Carben-Komplexe aus einem Imidazoliumsalz und Mesitylkupfer synthetisieren. Andere Arbeitsgruppen generierten solche Kupferkomplexe analog nach Harrison M. J. Wang und Ivan J. B. Lin,^[60] mit Cu_2O .^[65,79–81] Nach intensiver Literaturrecherche konnte ich nur ein Beispiel für ein triazolbasiertes Kupfersystem in der Literatur finden (s. Abbildung 3.23).^[82]

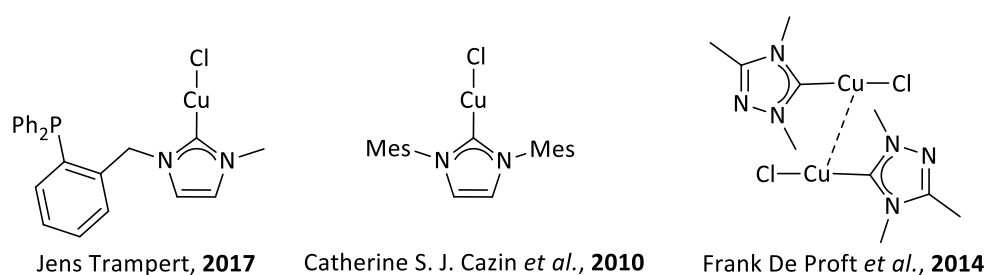


Abbildung 3.23: Literaturbekannte Kupfer-Carben-Komplexe.^[65,79,82]

Das Triazoliumsalz **3a** wurde mit den Kupferpräkusoren Mesitylkupfer und Cu_2O umgesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass diese basischen Präkusoren in der Lage sind, einen dimeren Kupfer-Carben-Komplex zu bilden. Bei der Verwendung von Mesitylkupfer ist strikt darauf zu achten, trockene Lösungsmittel zu verwenden, da ansonsten Zersetzungsprodukte auftreten. Während der Reaktion von **3a** mit Mesitylkupfer in THF bei Raumtemperatur wurde die Entstehung eines gelben Präzipitates **7** beobachtet, welches aus einer gelben Lösung hervorgegangen war. Nach Filtration, Waschen mit Pentan und langsamer Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung aus **7** wurden gelb-rote Einkristalle in einer Ausbeute von lediglich 11 % erhalten. Diese Ausbeute bezieht sich auf die gewonnenen Kristalle. Möglicherweise wurde ein Teil des Mesitylkupfers während der Reaktion durch geringe Spuren an Wasser hydrolysiert, was zu unvollständigem Umsatz und geringer Ausbeute führte. Die Umsetzung mit Cu_2O war deutlich weniger problematisch. Auch hier wurde die Entstehung eines gelben Präzipitates beobachtet, jedoch mit einer Ausbeute von 92 %. Die zunächst aufgrund des Cu_2O violettfarbene Suspension verfärbte sich bei dieser Synthese binnen 30 min hellgrün. Die Reinigung erfolgte analog zur vorangestellten Synthese. Die Daten zur ^1H -NMR-Spektroskopie, Kristallstruktur und Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche

Synthese von **7**. Im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Fehlen des Carben-C-Atoms zu verzeichnen (Verbindung **5**: Signal-C1: 188.8 und Verbindung **6**: Signal-C1: 171.4 ppm). Das Carbenkohlenstoffatom wurde auch mit einer Scanzahl von 1024 nicht detektiert (s. Abbildung 3.24).

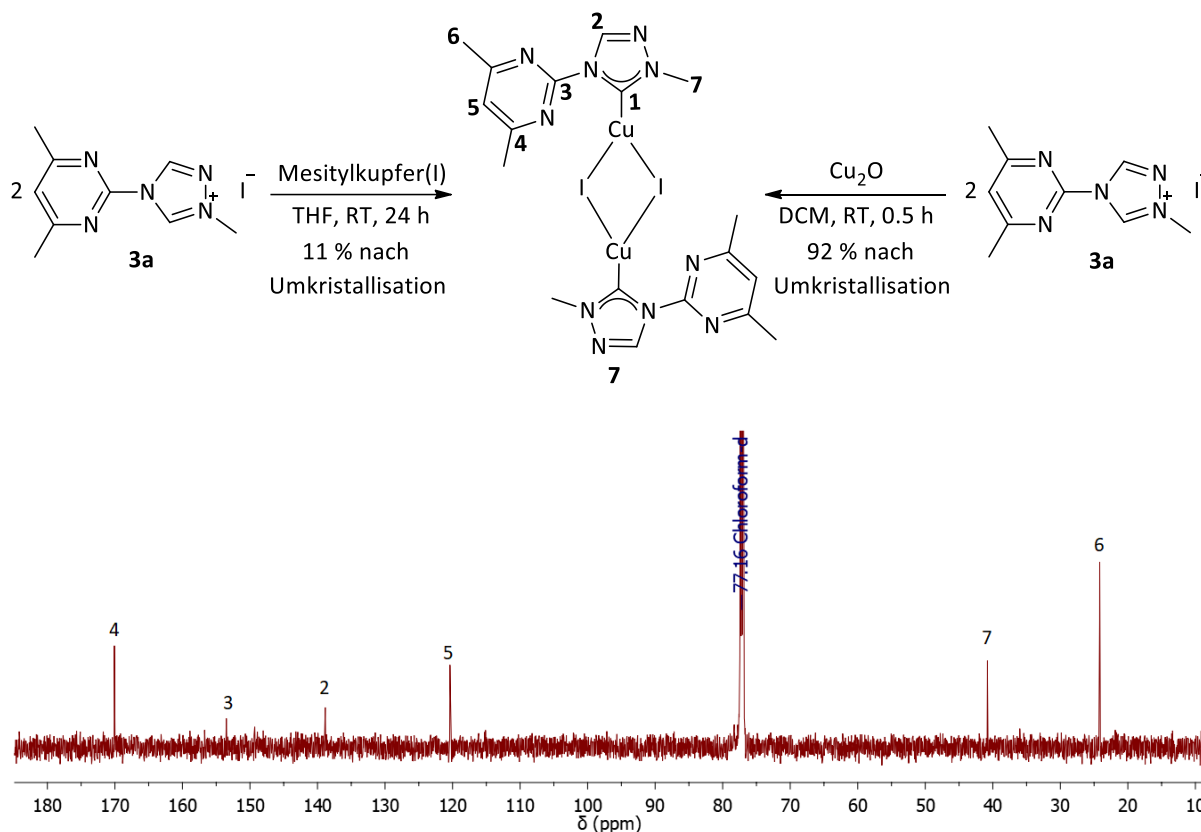


Abbildung 3.24: Synthesestrategien zur Darstellung des dimeren Cu-NHC-Komplexes **7** (oben) sowie dessen $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten).

Interessanterweise wurde in der Festkörperstruktur von **7** eine schwache Pyrimidin(N)-Cu-Koordination beobachtet (s. Abbildung 3.25). Diese Wechselwirkung wurde in Lösung nicht detektiert. Bestände diese Wechselwirkung in Lösung, so wären die Methylgruppen am Pyrimidinring chemisch nicht mehr äquivalent. Dies ergäbe zwei Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Das an dieser Stelle nicht gezeigte Spektrum weist jedoch lediglich ein Signal auf (Vergleich s. Abbildung 3.17, Seite 35). Der Effekt der schwachen Pyrimidin(N)-Cu-Koordination kann vermutlich nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.

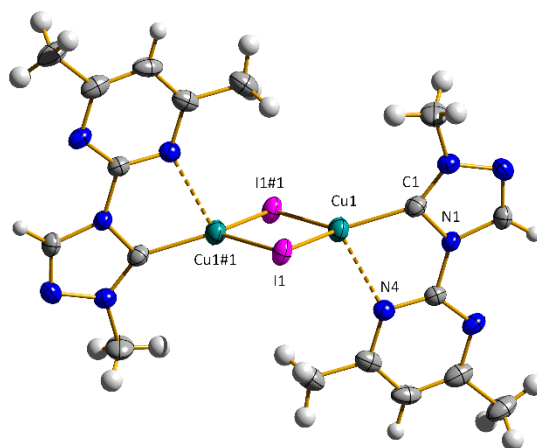


Abbildung 3.25: Festkörperstruktur von **7**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-C1 1.952(4), Cu1-N4 2.410(3) Cu1-I1 2.5706(7), Cu1-I1#1 2.6376(7), Cu1-Cu1#1 2.9661(12), C1-Cu1-N4 76.64(14), C1-Cu1-I1 128.49(12), I1-Cu1-I1#1 110.58 (2).

Der im Fünfring gemessene Bisswinkel (dies schließt die Koordination des N4-Atoms ein), beträgt $76.64(14)^\circ$ und liegt damit laut Arran A. D. Tulloch *et al.* im typischen Bereich von Bipyridinkomplexen ($75.5\text{-}81.1^\circ$).^[80] Bestünde die eingesetzte Ligandvorstufe **3a** ausschließlich aus einem Triazoliumfragment, so würde sich zusammen mit den Iodiden eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie um das Kupferzentrum ausbilden. Da das Triazoliumfragment jedoch einen Pyrimidinsubstituenten trägt, welcher über sein N-Atom eine schwache Koordination zum jeweiligen Kupferzentrum ausbildet, wird diese als Gedankenexperiment formulierte Planarität aufgehoben. Vielmehr würde ich an dieser Stelle von einer verzerrten, trigonal-planaren Koordinationsumgebung sprechen. Da im Festkörper jedoch ein vierfach koordiniertes Kupfer zu erkennen ist, könnte auch das Koordinationspolyeder eines verzerrten Tetraeders diskutiert werden. Der I1-Cu1-I1#1 Winkel beträgt $110.58(2)^\circ$, was einer tetraedrischen Koordination entspricht. Hingegen ist der C1-Cu1-I1 Winkel mit $128.49(12)^\circ$ hierfür eindeutig zu groß. Die beiden großen, verbrückenden Iodidanionen tragen dazu bei, dass der Cu-Cu-Abstand $2.9661(12)$ beträgt. Arran A. D. Tulloch *et al.* weisen darauf hin, dass in ihrem dimeren Imidazolkupferkomplex Abstände von 2.655 \AA schwache Metall-Metall-Interaktionen hervorrufen.^[80] Diese Interaktionen können somit in **7** (Cu-Cu-Abstand: $2.9661(12) \text{ \AA}$) ausgeschlossen werden. Der ermittelte Cu-C-Abstand von $1.952(4) \text{ \AA}$ liegt im Bereich für Cu-C-Einfachbindungen ($1.90\text{-}1.96 \text{ \AA}$).^[80] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese zur Darstellung von **7** ausgehend von Cu_2O problemlos von

statten geht. Es hat sich überdies gezeigt, dass neben den Verbindungen **5** und **6** auch **7** eine außerordentlich gute Stabilität aufweist. Das Lagern dieser Komplexe an Luft ist problemlos möglich. Danach habe ich mich der Frage gewidmet, ob es möglich ist, **7** als Transmetallierungsreagenz einzusetzen, umso den Zugang zu cyclometallierten Verbindungen möglich zu machen. Dabei sollten die Metalle Palladium, Iridium und Rhodium in die *C,N*-Bindungstasche des Triazolpyrimidinliganden eingeführt werden. Es hat sich herausgestellt, dass ein Palladiumkomplex so nicht erhalten werden kann. Der Zugang zu den cyclometallierten Iridium- und Rhodiumkomplexen **8** und **9** war jedoch möglich (s. Abbildung 3.26).

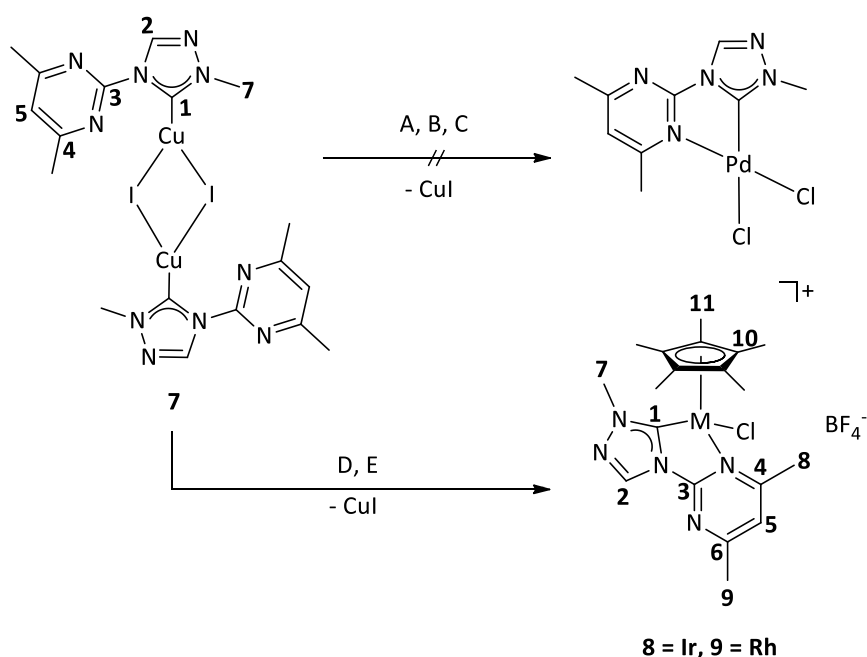


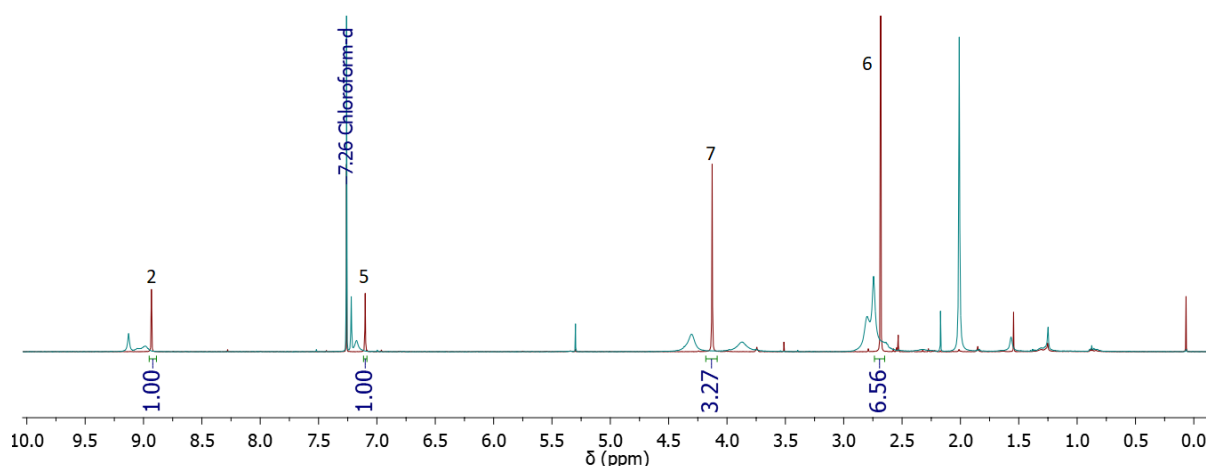
Abbildung 3.26: Transmetallierungsreaktionen ausgehend von **7**. Reaktionsbedingungen s. Tabelle 3.

Tabelle 3: Verschiedene Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.26.

#	Metallpräkursor	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionsdauer	Farbe des Reaktionsgemisches
A	2 Äq. PdCl ₂ (Bzn) ₂	THF	RT	24 h	schwarz
B	2 Äq. PdCl ₂ (Bzn) ₂	DCM	RT	24 h	schwarz
C	2 Äq. PdCl ₂	MeCN	RT	16 h	gelb
D	1 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	orange
E	1 Äq. [RhCp*Cl ₂] ₂	DCE	RT	18 h	dunkelrot

Zusatz zu den Einträgen D, E: 2 Äq. NaBF₄

Das Zusammengeben von **7** mit PdCl₂(Bzn)₂ in THF bzw. DCM resultierte unmittelbar in einer Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches. Vermutlich ist dabei Palladium(0) entstanden. Es ist bekannt, dass sich Kupferverbindungen gut in Acetonitril lösen sollten.^[83] Deshalb wurde eine Testreaktion in diesem Lösungsmittel, jedoch mit PdCl₂ durchgeführt. PdCl₂(Bzn)₂ sollte hierbei nicht verwendet werden, da bei der Aufarbeitung Benzotrifluorid entfernt werden muss. Bei dieser Reaktion wurde ein gelbes Reaktionsgemisch beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein (dunkles) orangefarbenes Öl zurück. Das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Reihe an Signalen. Vermutlich kann das Signal bei ca. 2.00 ppm PdCl₂(MeCN)₂ zugeordnet werden. Alle weiteren Signale können weder dem Edukt **7** noch eindeutig einem möglichen Palladiumkomplex zugeordnet werden.

**Abbildung 3.27:** ¹H-NMR-Spektren: **7** (rot) und dessen Umsetzung gemäß Eintrag C in Tabelle 3 und Abbildung 3.26. (blau).

Da ein Umsatz definitiv zu beobachten war, jedoch nicht herausgefunden werden konnte, welche Produkte hierbei entstanden, wurde das Ziel cyclometallierte Palladiumkomplexe zu synthetisieren, aufgegeben. Zum Schluss wurde getestet, ob Komplex **7** in der Lage ist, analog zu **6** eine erneute Methylierung zu erlauben. Da die Umsetzung von **6** mit dem Meerweinsalz unter erhöhten Temperaturen in DCE eine Vielzahl an Verunreinigungen mit sich brachte, wurde die Reaktion in DCM bei Raumtemperatur durchgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Signal in tiefen Feld bei ca. 10.93 ppm. Dies entspricht einem Proton am Triazolring des freien Liganden. Zusätzlich wurden Signale für den eingesetzten Komplex **7** detektiert. Dies spricht dafür, dass unter den gewählten Bedingungen eine teilweise Dekomplexierung stattgefunden hat (s. Abbildung 3.28).

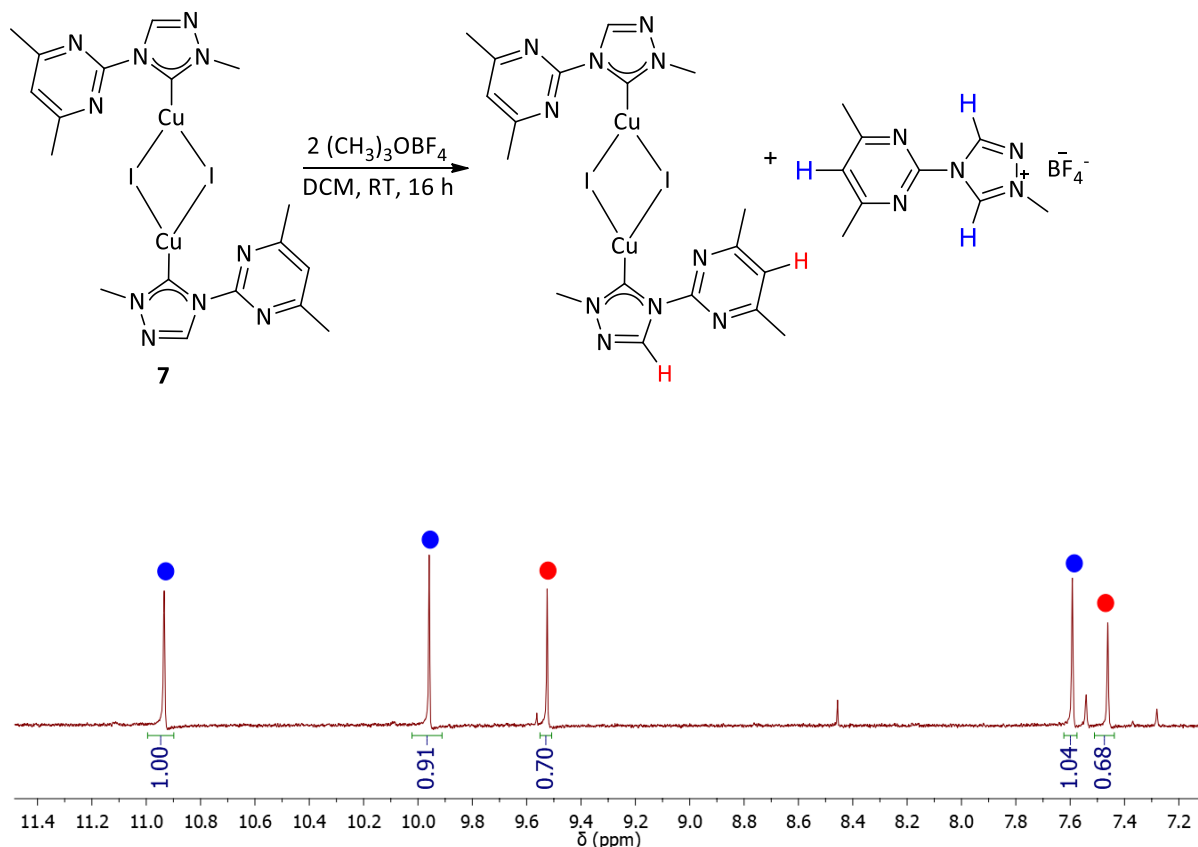


Abbildung 3.28: Umsetzung von **7** mit zwei Äquivalenten Meerweinsalz (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃) (unten).

Da das Ziel einer erneuten Methylierung von **7** und somit dessen Umsetzung zu einem möglichen trinuklearen Komplexe nicht weiterverfolgt wurde, widmete ich mich an dieser Stelle dem Versuch der Synthese cyclometallierter Verbindungen mit anderen Übergangsmetallen. Iridiumkomplexe sind in der Lage, die Transferhydrierung von Ketonen zu

katalysieren (s. Abbildung 1.12).^[41] Deshalb sollten die Gruppe IX Metalle Iridium und Rhodium eingesetzt werden, um so potentielle Katalysatoren für die Transferhydrierung zu erhalten. Die Umsetzung mit den käuflich zu erwerbenden Präkusoren $[\text{MCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) mit **7** verlief erfolgreich. Die Reaktionsmischungen färbten sich orange bzw. dunkelrot. Im ersten Fall (Iridium) konnte sogar das Entstehen eines gräulichen Niederschlages beobachtet werden. Dies ist vermutlich Kupferiodid. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erfolgreiche Synthese von **8**, jedoch sind in diesem Produkt laut der Elementaranalyse sehr große anorganische Verunreinigungen enthalten (s. Tabelle 4).

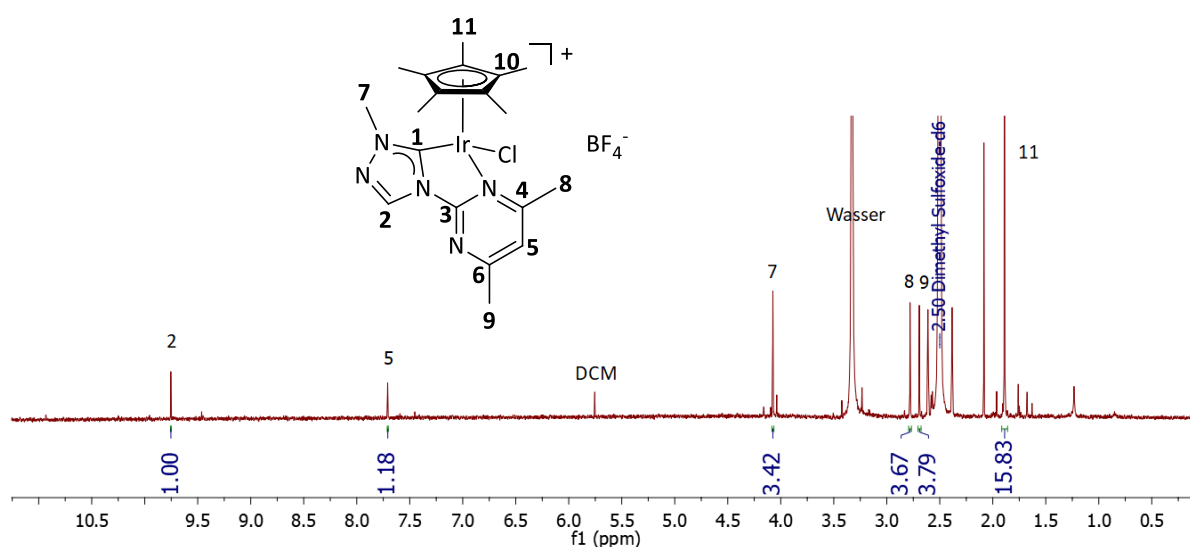


Abbildung 3.29: ^1H -NMR-Spektrum von **8** aus der Umsetzung mit **7** in DCM bei RT.

Tabelle 4: Elementaranalyse zur Umsetzung des Eintrags D aus Tabelle 3.

#	C / %	H / %	N / %	S / %
Theoriewerte	35.72	4.10	10.96	0.00
Messwerte	7.20	1.10	1.96	0.00

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** zeigt bereits, dass diese Verbindung eine außerordentlich gute Stabilität aufweist. Das koordinierende Lösungsmittel DMSO hat keine Dekomplexierung des Komplexes verursacht. Ein sehr großer Nachteil der Transmetallierungsmethode mit Kupferverbindungen ist die bessere Löslichkeit von Kupfersalzen im Vergleich zu den homologen Silberhalogeniden. Aus diesem Grunde ist eine wesentliche Triebkraft der Transmetallierung, die Bildung eines schwerlöslichen Salzes, nur bedingt vorhanden.^[83] Dieter Enders *et al.* konnten jedoch, ausgehend von einem Triazoliumpräkursor in einer Eintopfreaktion *pseudo*-tetraedrische, cyclometallierte Ruthenium/Rhodiumkomplexe erhalten. Dabei wird das Triazoliumsalz mit Triethylamin deprotoniert. Zugleich wurde über eine $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktion ein Metallazyklus aufgebaut. Die Komplexe besitzen als Besonderheit ein stereogenes Zentrum, welches auf dem jeweiligen Metall liegt. Als Beispiel sei die Synthese des Rhodiumkomplexes in Abbildung 3.30 gezeigt.^[57]

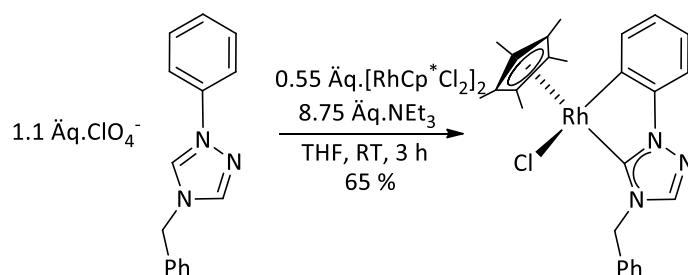


Abbildung 3.30: Darstellung eines cyclometallierten triazolbasierten Rhodiumkomplexes nach Dieter Enders *et al.*^[57]

Diese Synthese war Ansporn, unter analogen Bedingungen sowohl cyclometallierte Iridium- als auch Rhodiumkomplexe ausgehend von **3b** zu synthetisieren. Diese Komplexe eröffnen im Vergleich zu den Beispielen von Dieter Enders *et al.* die Möglichkeit, über eine labile Metall-Pyrimidin(N)-Koordinat ion als Katalysator wirken zu können. An das Metallzentrum können so Substrate koordiniert werden, die in einem Katalysezyklus umgesetzt werden. Die Synthese dieser Komplexe erwies sich als außerordentlich simpel. Sie konnten in einer Eintopfreaktion aus **3b**, $[\text{MCP}^*\text{Cl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ jedoch nicht Co) und Triethylamin erhalten werden (s. Abbildung 3.31). Nach der Synthese ist darauf zu achten, das jeweilige Rohprodukt in wenig DCM zu lösen und anschließend mit Wasser zu waschen. Wasser entfernte das bei dieser Reaktion entstehende Salz Triethylammoniumchlorid.

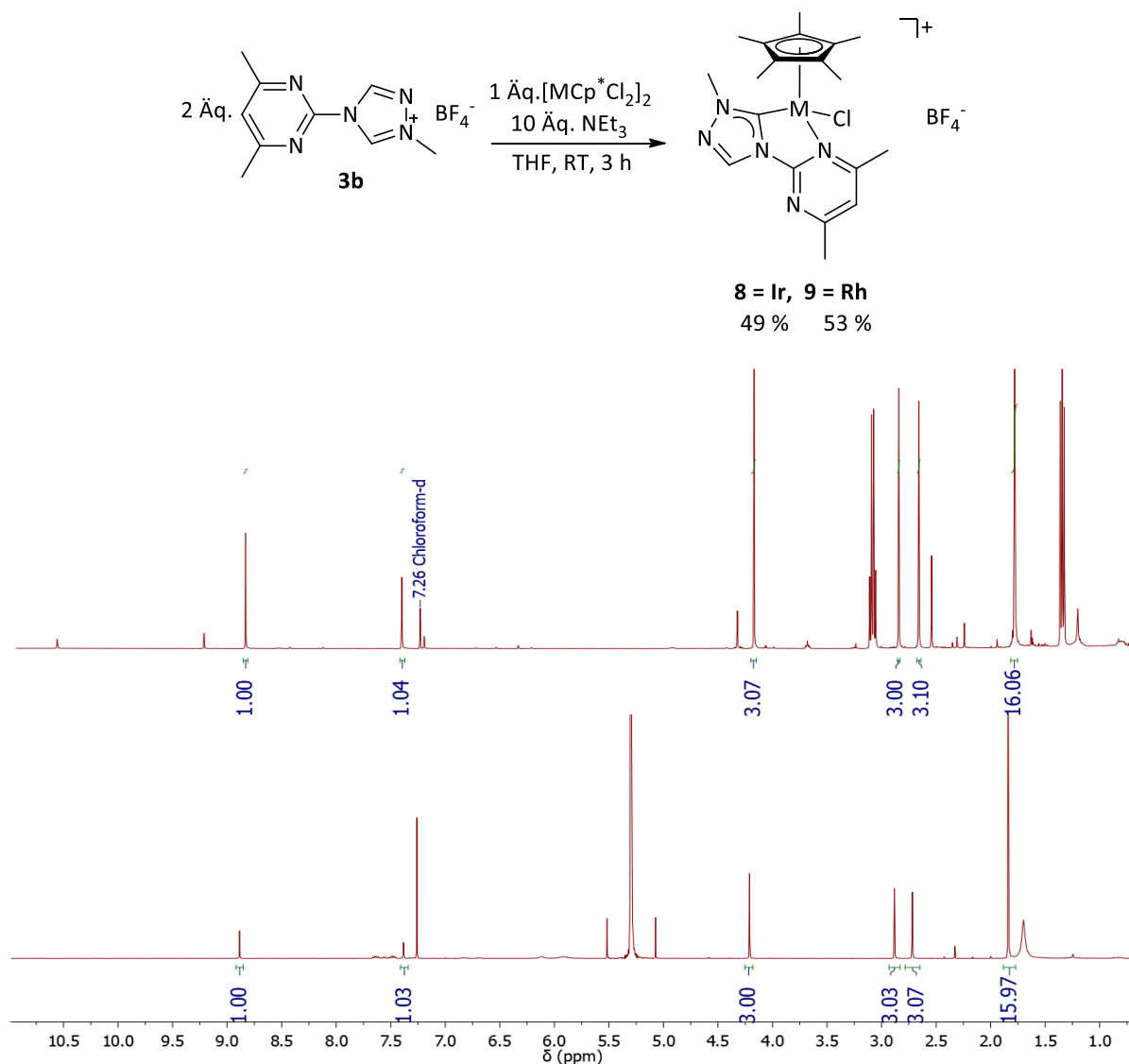


Abbildung 3.31: Synthese von **8** bzw. **9** in Anlehnung an Dieter Enders *et al.*^[57] ¹H-NMR-Spektren zu **8**: oben: Roh-NMR-Spektrum vor dem Waschen mit Wasser. Unten: Nach Zugabe von DCM und anschließendem Waschen mit Wasser.

Tabelle 5: Elementaranalyse von **8** nach der Synthese aus Abbildung 3.31 und anschließendem Waschen mit Wasser und Kristallisation (DCM/Et₂O).

#	C / %	H / %	N / %	S / %
Theoriewerte	35.72	4.10	10.96	0.00
Messwerte	35.72	4.08	10.98	0.00

Nach dem Waschen mit Wasser wurde in gesättigte DCM-Lösungen von **8** und **9** langsam Diethylether diffundiert. Dabei werden gelbe Plättchen bzw. Prismen der Verbindungen **8** und **9** erhalten. Die Festkörperstrukturen von **8** und **9** sind Abbildung 3.32 gezeigt.

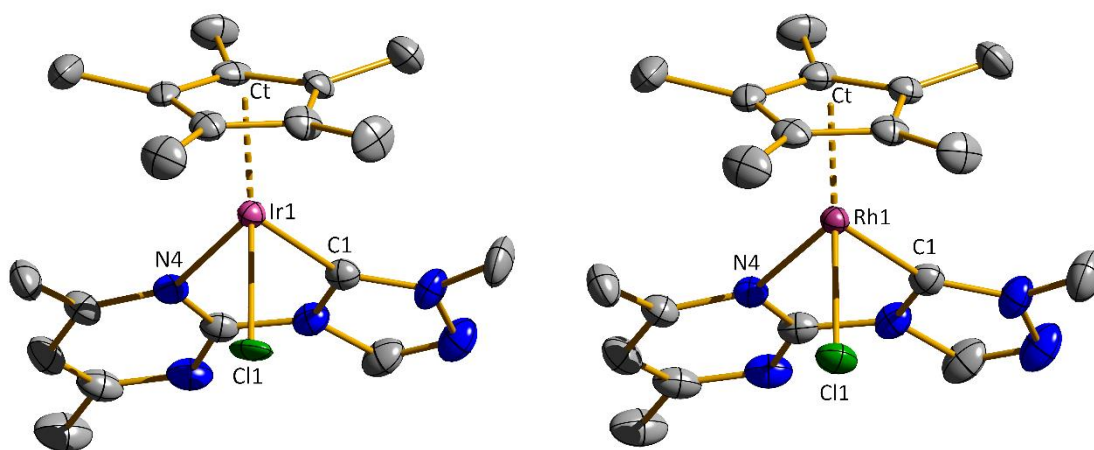


Abbildung 3.32: Festkörperstruktur von **8** (links) und **9** (rechts). Die H-Atome und BF_4^- -Anionen wurden aus Übersichtsgründen entfernt. Die Strukturparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Aus den Kristallstrukturen ist eindeutig zu erkennen, dass cyclometallierte Verbindungen vorliegen. Dies wird auch durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt. Es finden sich zwei Signalsätze für die Methylprotonen des Pyrimidinfragmentes. Die Stabilität dieser 18 VE-Komplexe ist außerordentlich hoch. Sie neigen nicht zu dazu, sich an Luft oder in Gegenwart von Wasser zu zersetzen.

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter von **8** und **9**.

#	8	9
M1-C1 [Å]	1.994(6)	2.000(3)
M1-N4 [Å]	2.169(4)	2.178(2)
M1-Cl1 [Å]	2.4474(13)	2.3959(6)
M1-Ct [Å]	1.831	1.823
C1-M1-N4 [°]	76.4(2)	76.53(9)
Ct-Ir1-C1 [°]	131.80	130.90
Ct-Ir1-Cl1 [°]	123.96	124.16
Ct-Ir1-N4 [°]	133.84	133.55

Die Ir1-C1-bzw. Ir-Cl1-Abstände betragen 1.994(6) bzw. 2.4474(13) Å und liegen im Rahmen anderer Iridiumtriazolkomplexe (s. Abbildung 1.12, Seite 13).^[41] Interessanterweise ist die Rh1-Cl1-Bindung etwas kürzer. Dies kann mit einem etwas kleineren Ionenradius des Rh³⁺ (80.5 pm) im Vergleich zu Ir³⁺ (82 pm)^[72] erklärt werden. Darüber hinaus ist vor allem die Metall-N4-Bindung von Bedeutung. Diese ist im Iridium kürzer als im Rhodiumkomplex. Da es sich bei Iridium um ein 5d-Element handelt, müssen die d-Orbitale im Vergleich zum Rhodium exponierter sein. Die d-Orbitale überlappen somit besser mit den Ligandorbitalen. Folglich wird die Bindung stärker, was mit einer Bindungsverkürzung einhergehen muss. Diese Eigenschaft wird in der Transferhydrierung nochmals aufgegriffen. Das Koordinationspolyeder könnte man als *pseudo*-tetraedrisch bezeichnen. Ich würde jedoch den Begriff oktaedrisch wählen, da hier formal sechs Elektronenpaare an das Metallzentrum koordiniert werden. Der N-M-C Bisswinkel beträgt in beiden Komplexen ca. 76.5° und liegt damit auch im Bereich typischer Bisswinkel der zur Bipyridin gehörenden Ligandenfamilie.^[80] An dieser Stelle soll noch auf eine Besonderheit in der ESI-MS-Spektrometrie eingegangen werden: Das ESI-MS-Spektrum von **9** zeigt das Signal des kationischen Komplexes bei 462.13 m/z. Nach Fragmentation hat sich gezeigt, dass HCl abgespalten wurde. Die Abspaltung von HCl ausgehend von einem kationischen Gruppe IX-Metallkomplex während des ESI-MS-Experiments wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits von Christian Kerner beobachtet. Dabei

zeigten sich je nach Substituent X am Pyrimidinfragment und Metall unterschiedliche Fragmentationskanäle. Ist X = NHMe und das Metall Rhodium wird die Abspaltung eines Protons vom Cp^{*}-Ring beobachtet werden. Der dabei entstandene Ligand wird als Fulven bezeichnet (s. Abbildung 3.33).^[84]

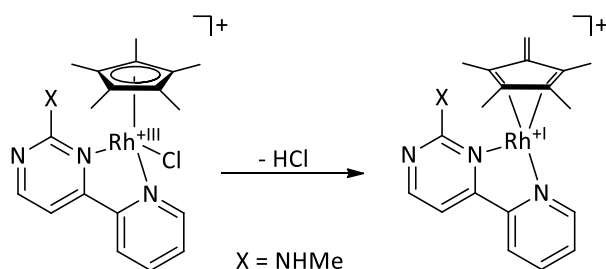


Abbildung 3.33: Fragmentation eines kationischen Rhodiumkomplexes unter ESI-MS Bedingungen.^[84]

Dieses Fragmentationsverhalten kann vermutlich auf **9** übertragen werden, da eine sehr hohe Barriere zu überwinden wäre, wenn das Proton vom Triazolfragment käme. (s. Abbildung 3.34, Verbindung). Bei der Fulvenbildung wird Rhodium(III) zu Rhodium(I) reduziert. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Verbindung **8** beobachtet. Hier wird ebenfalls ein Fragment gebildet, welches um 36 m/z leichter ist als das Mutterfragment. Die Simulation des Fulvenkations stimmt jedoch nicht mit dem gemessenen Spektrum überein. Das Spektrum ist an dieser Stelle nicht gezeigt. Es kann auf dem beiliegenden Datenträger eingesehen werden (s. ESI-Spektren auf der DVD-ROM).

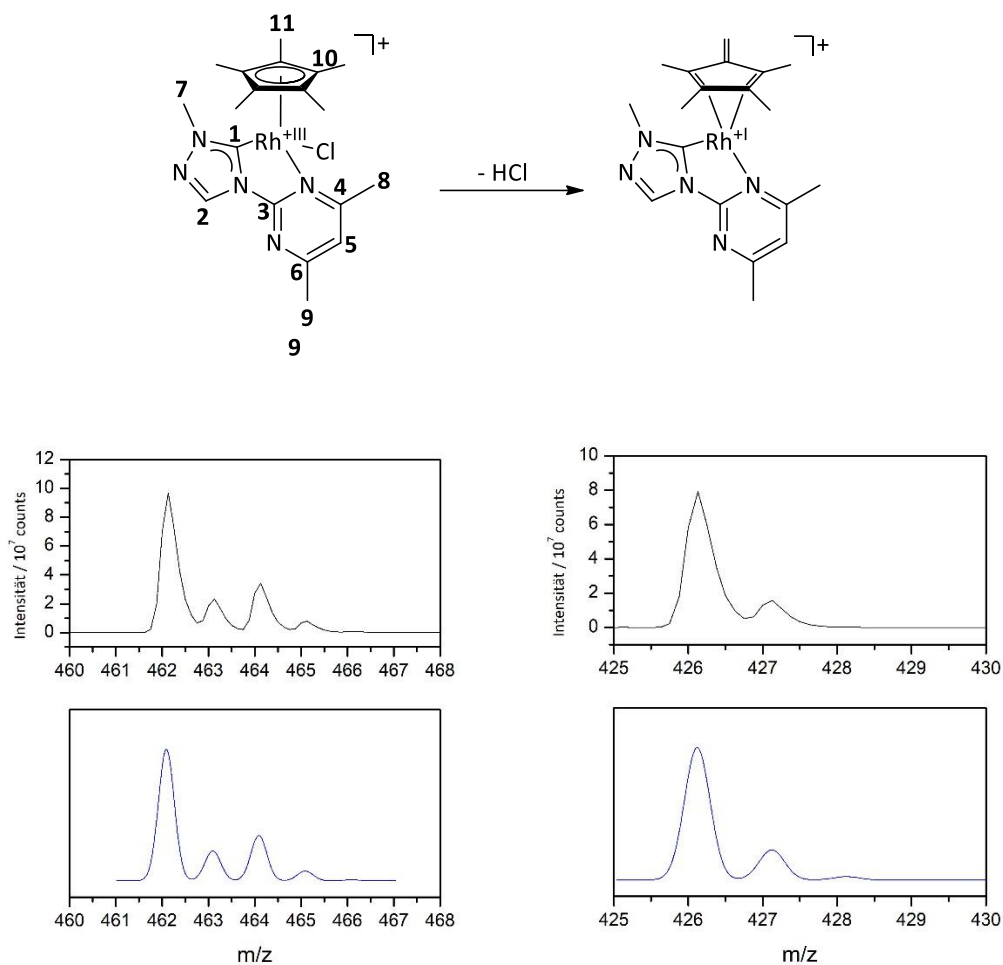


Abbildung 3.34: ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von $(C_{19}H_{26}N_5)RhCl$ (**9**, links) vor und nach Abspaltung von HCl (rechts).

Die erfolgreiche Synthese von **9** wird auch durch das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Neben kleinen Verunreinigungen wird ein Dublett detektiert, welches durch die Kopplung von ^{103}Rh ($I = \frac{1}{2}$) mit dem jeweiligen C-Atomen hervorgerufen wird (C-Atome 1 bzw. 10). Dieter Enders *et al.* konnten eine Kopplungskonstante von 56.2 Hz in ihrem Rhodiumkomplex detektieren.^[57] In Komplex **9** beträgt diese 52.2 Hz und liegt somit im erwarteten Bereich. Die Rh-C(10)-Kopplung beträgt 7.2 Hz. Das Signal bei ca. 170 ppm ist hingegen kein Dublett, sondern besteht aus zwei nebeneinanderliegenden Peaks. Diese Signale können eindeutig den C-Atomen 4 und 6 zugeordnet werden.

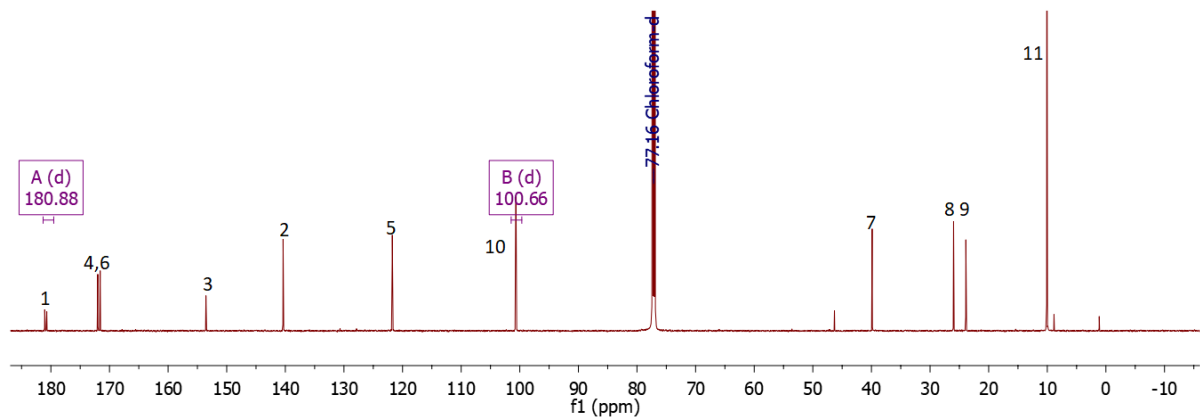


Abbildung 3.35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9**.

Verbindung **8** zeigt ein Signal für das Carben-C-Atom bei 166.5 ppm, das damit deutlich stärker abgeschirmt ist als in **9**. Möglicherweise lässt sich diese Abschirmung mit der etwas geringeren Elektronegativität von Iridium ($E_{\text{N}} = 2.2$)^[85] im Vergleich zu Rhodium ($E_{\text{N}} = 2.3$)^[85] erklären.

3.1.3 Katalytische Untersuchungen: Transferhydrierung

Die Reduktion ungesättigter C,X-Mehrfachbindungen, so schreiben es mein Kollege Pascal Weingart und mein Doktorvater Prof. Thiel in ihrer Publikation,^[86] ist eine fundamentale Reaktion der organischen Chemie und in industriellen Prozessen. Im industriellen Maßstab werden Hydrierprozesse in der Regel heterogenkatalytisch mit molekularem Wasserstoff durchgeführt. In der homogenen Katalyse kann die Reduktion von Aldehyden bzw. Ketonen beispielsweise mit Aluminiumalkoxiden durchgeführt werden. Nachteilig ist hierbei jedoch das Anfallen großer Mengen an Abfall.^[86] Da im Labormaßstab das Handling mit molekularem Wasserstoff in Autoklaven ein gewisses Gefahrenpotential birgt und man in katalytischen Prozessen die Bildung von Abfällen vermeiden möchte, hat sich die Transferhydrierung zur Reduktion ungesättigter Verbindungen etabliert.^[13,48,49,86] Dafür verwendete z.B. Pascal Weingart einen Rutheniumkomplex als Katalysator und Isopropanol als Wasserstoffquelle. Damit konnte er binnen weniger Minuten nahezu vollständigen Umsatz von Arylketonen erzielen. Der Katalysator sowie die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

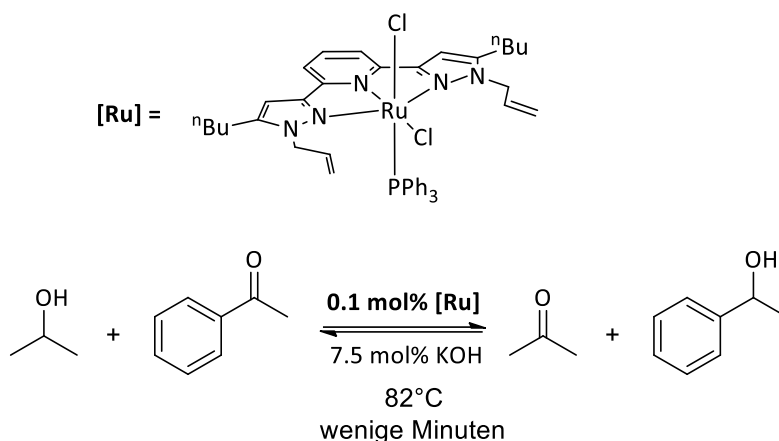


Abbildung 3.36: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol als Wasserstoffquelle.^[86]

Die genannten Ergebnisse waren Ansporn, diese Reaktion ebenfalls mit den Komplexen **8** und **9** zu testen. Dazu wurden die optimierten Reaktionsbedingungen von Pascal Weingart (82°C, 7.5 mol% KOH) gewählt, allerdings wurden 0.5 mol% des Katalysators verwendet. Dies hat das Einwiegen der Katalysatoren (wenige Milligramm) erleichtert. In Testreaktionen zeigte sich, dass weder bei Raumtemperatur, noch ohne Base Umsätze bei der Katalyse zu erzielen waren. Die Umsetzung wurde somit bei 82 °C, mit 0.5 mol% Katalysator und 7.5 mol% KOH in 4 mL Isopropanol durchgeführt.

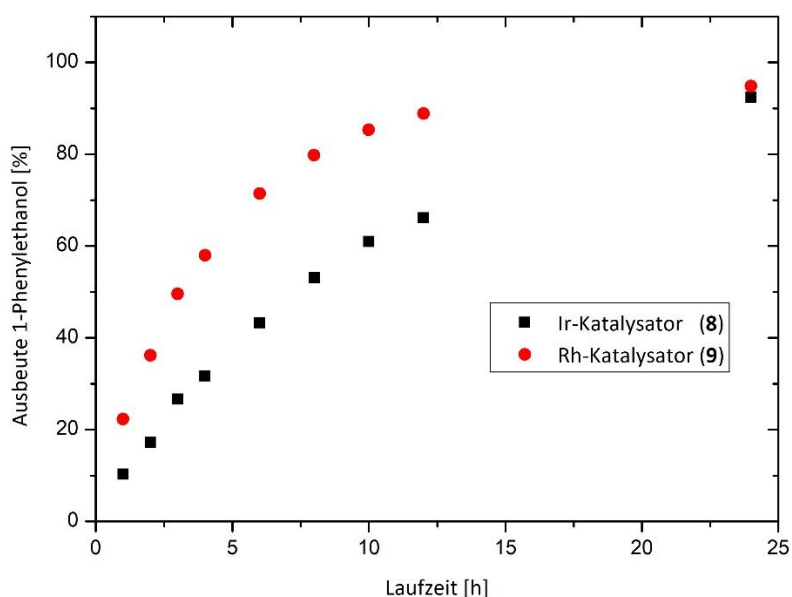


Abbildung 3.37: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol mit den Katalysatoren **8** und **9**. Reaktionsbedingungen: 1 μ mol Acetophenon, 4 mL Isopropanol, 7.5 mol% KOH, 0.5 mol% Kat, 100 μ L Tetradecan; Ausbeuten ermittelt via GC.

Die in Abbildung 3.36 gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass in **8** und **9** möglicherweise die unterschiedlichen Bindungslängen der (Metall-Pyrimidin(N)) dazu beitragen, dass der Rhodium- im Vergleich zum Iridiumkatalysator eine schnellere Umsetzung ergibt. Im Falle des Rhodiumkomplexes sollte sich die fragliche Bindung leichter spalten lassen und somit eine schnellere Koordination des Substratsmoleküls ermöglichen. Im ersten Schritt des Katalysezyklus sollte in Anlehnung an Walter Baratta *et al.* nach Deprotonierung des Alkohols durch KOH die Koordination des Alkoholates an das Metallzentrum erfolgen. Da hier vermutlich aus sterischen Gründen zu wenig Platz für die Koordination des Isopropanols und gleichzeitiger β -Hydrid-Eliminierung vorhanden ist, müsste die Metall-Pyrimidin(N)-Bindung brechen. Danach könnte unter Freisetzung von Aceton eine Metallhydridspezies generiert werden, die im vorletzten Schritt mit dem eintretenden Substrat ein Alkoholat bildet. Dieses kann dann durch ein weiteres Molekül Isopropanol protoniert werden. Der Katalysezyklus beginnt von neuem. Dieser Katalysezyklus entspricht einem *inner-sphere*-Mechanismus. (s. Abbildung 3.38).^[87]

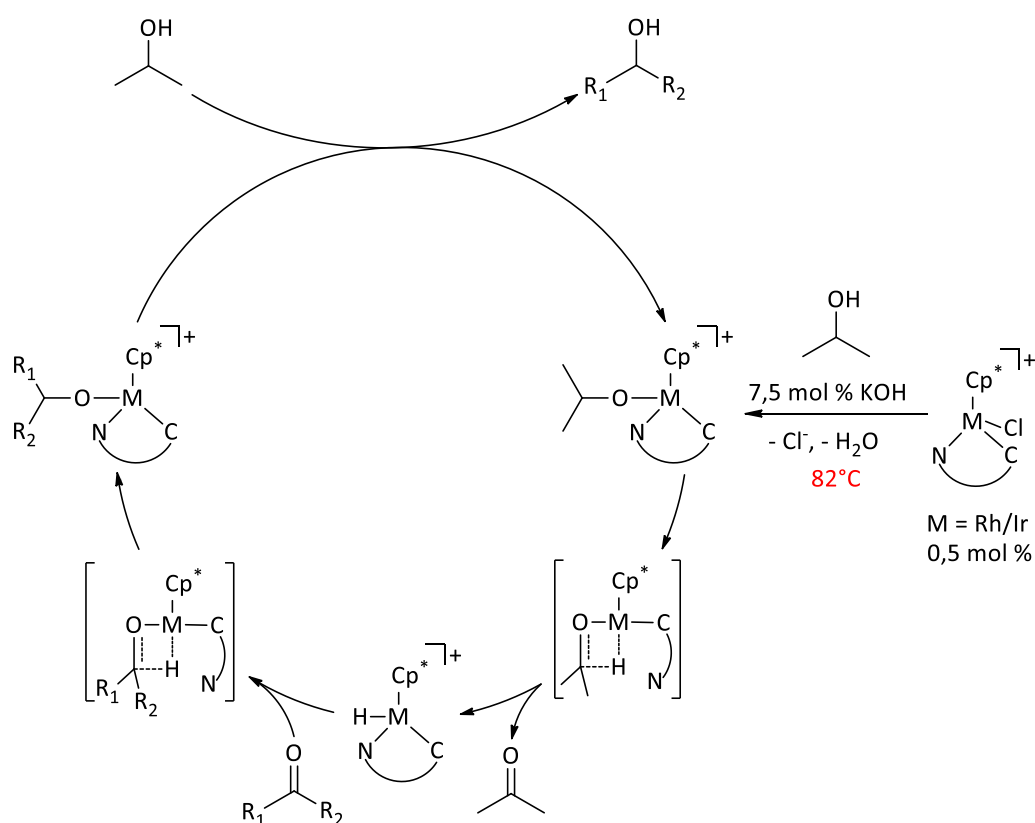


Abbildung 3.38: Postulierter Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol in Anlehnung an Walter Baratta *et al.*^[87]

An diesem Beispiel wird der Vorteil des chelatisierenden Liganden deutlich. Das Carbenfragment bleibt während der Katalyse am Metallzentrum haften, während die Metall-Pyrimidin(N)-Bindung gespalten werden kann, sodass das Eintreten eines Substratmoleküls ermöglicht wird. Im Vergleich zum Beispiel von Weingart aus Abbildung 3.36 ist die Umsetzung jedoch wesentlich langsamer, erst nach 12 h konnten Umsätze von ca. 90 % erzielt werden.

3.2 Resümee zum Themenbereich

A

Primäre Aufgabe im Themenbereich A war es, 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin **1** zu synthetisieren. Aus diesem Ligandvorläufer konnten dann erfolgreich die einfachmethylierten Triazoliumsalze **3a** (I⁻) und **3b** (BF₄⁻) erhalten werden. Diese reagierten mit basischen Metallvorstufen wie Quecksilber- oder Palladiumacetat, sowie mit Kupfer(I)oxid oder durch Eintopfreaktionen mit Präkusoren wie [MCp*Cl₂]₂ (M = Ir, Rh) zu dem entsprechenden Carbenkomplex. Es konnte jedoch weder die Zweifachmethylierung von **1** noch von 4-(3,5-Dimethylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazol **2** erzielt werden, sodass ein Zugang zu dinuklearen Komplexen verwehrt blieb. Die Tatsache, dass eine Zweifachmethylierung nicht erreicht werden konnte, liegt vermutlich in elektronischen Effekten begründet. Erste Hinweise für eine erfolgreiche Zweitmethylierung des Palladiumkomplexes **6** konnte hingegen aufgezeigt werden. Die Triazolfragmente dieses Komplexes sind womöglich im Vergleich zu den entsprechenden Triazoliumsalzen **3a** und **3b** elektronenreicher, da keine positive Ladung im Ring mehr vorzufinden ist. Dies steigert die Nucleophilie der Stickstoffatome und lässt die Reaktion mit Methylierungsreagentien wie dem Meerweinsalz zu. Aufgrund weiterer Verunreinigungen wurden Umsetzungen zu trinuklearen Systemen nicht mehr durchgeführt. In künftigen Arbeiten müssten Synthesewege erschlossen werden, die den Zugang zur Zweifachmethylierung mit möglichst wenigen Nebenprodukten gewährleisten. Die erneute Methylierung vom Kupferkomplex **7** ging vermutlich mit einer Dekomplexierung einher. Das Studium von kooperativen Effekten war somit nicht möglich.

Mit den Verbindungen **8** und **9** (Iridium- bzw. Rhodium) wurden Komplexe erhalten, die die Transferhydrierung von Ketonen mit Isopropanol als Wasserstoffquelle katalysieren. Dabei wurde festgestellt, dass der Rhodiumkomplex diese Katalyse schneller vorantreibt als das Iridiumanalogon. Hierfür könnten verschieden starke Metall-Pyrimidin(N)-Bindungen verantwortlich sein.

Die Ergebnisse des Themenbereichs A werden nochmals in der Abbildung 3.39 zusammengefasst.

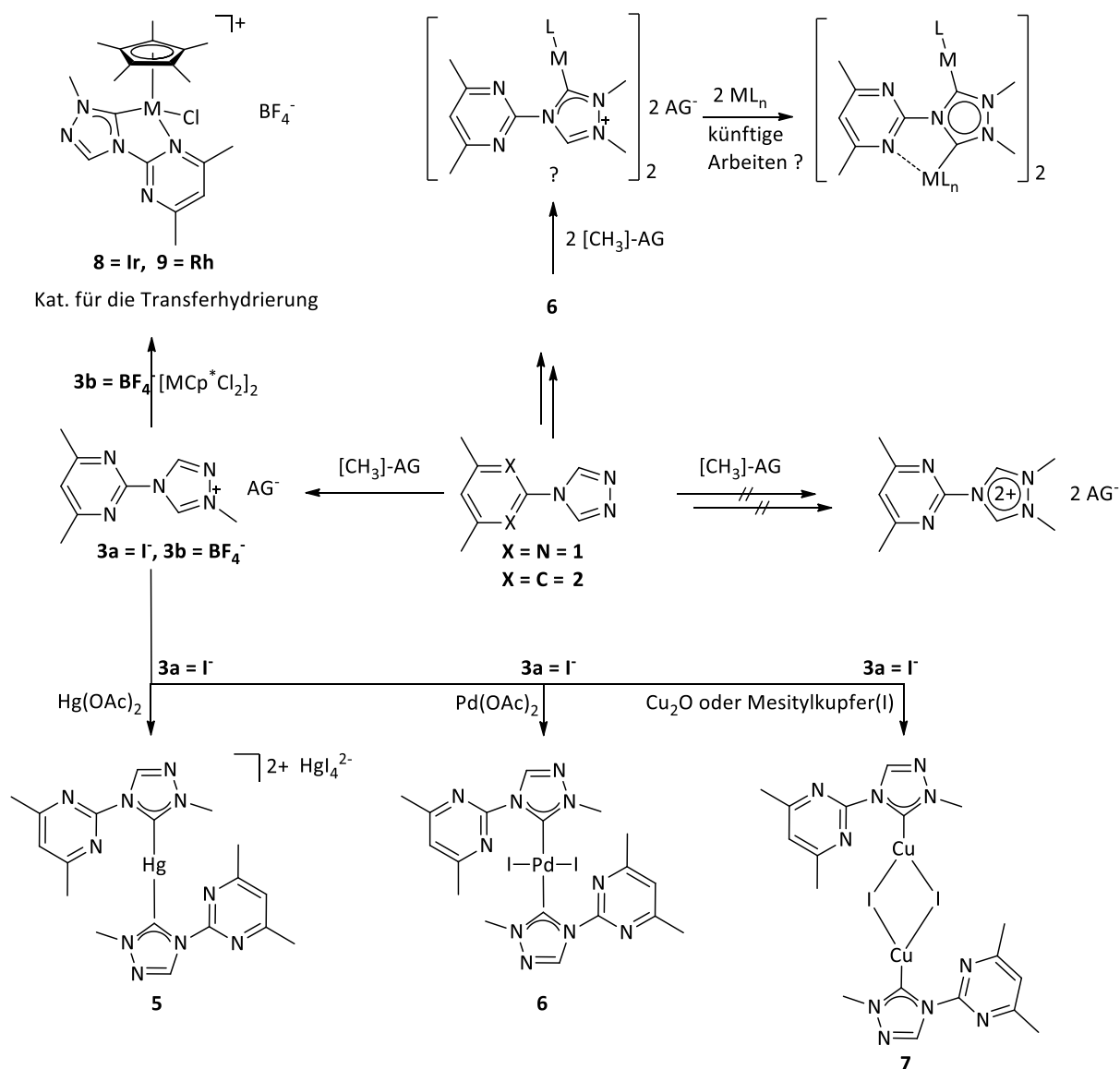


Abbildung 3.39: Reaktionsübersicht aus dem Themenbereich A.

In zukünftigen Arbeiten sollten elektronenschiebende Gruppen wie beispielsweise *tert*-Butyl, OMe o.ä. an der 5-Position des Pyrimidinfragmentes eingefügt werden. Dies sollte die elektronische Situation im benachbarten Triazolring verbessern und ggf. eine Zweifachmethylierung der Liganden bzw. Komplexe zu erlauben. Elektronenschiebende Gruppen in 5-Position könnten zudem die sterische Hinderung am Metall vermindern und so den Komplexierungsvorgang erleichtern.

3.3 Vorwort zum Themenbereich

B

Bereits in Abschnitt 1.4 Seite 14ff., der das Themengebiet der cyclometallierten Verbindungen behandelt, wurde eine Forschungsarbeit zu dinuklearen Komplexen (s. Abbildung 1.18 und Abbildung 3.40) aus dem AK Thiel vorgestellt. Der im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisierte Ligand, ein derivatisiertes Dipyrimidin ermöglicht es, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zueinander zu komplexieren. Dies ebnet den Weg zum Studium kooperativer Effekte, welche im Themenbereich B behandelt werden sollen. Dieser thematische Schwerpunkt wurde in Zusammenarbeit mit Tajana Wall, aus dem Arbeitskreis Gerhards mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie erarbeitet.^[55] Die Diskussion sämtlicher UV/Vis-Spektren und deren Untermauerung mit theoretischen Berechnungen werden in ihrer Dissertationsschrift (bzw. in einer gemeinsamen Publikation) näher erläutert. Die aus diesen Studien gewonnen Erkenntnisse zu kooperativen Effekten werden deshalb nur in dieser Dissertation tabellarisch aufgeführt. Da im Rahmen von Themenbereich A kein Zugang zu dinuklearen Komplexen erhalten wurde, wurden auch keine Untersuchungen zu kooperativen Effekten durchgeführt.

Um die Chemie im Themenbereich B leichter zu verstehen, wird auf die im AK Thiel gewonnene Expertise in Bezug auf die Darstellung von roll-over cyclometallierten Verbindungen zurückgegriffen. In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl roll-over cyclometallierter Verbindungen synthetisiert, die als Gemeinsamkeit eine sterisch anspruchsvolle Gruppe an einem chelatisierenden Liganden besitzen.^[13–15,48–50,88,89] Christian Kerner fand heraus, dass der sterische Druck eines NHMe Fragmentes an einem Pyridinpyrimidinliganden gerade nicht groß genug ist, um ausreichend mit einem benachbarten Cp*-Ring zu wechselwirken und so einen roll-over-Prozess zu erzwingen (s. Abbildung 3.40, a). Hierfür ist mindestens die Einführung einer Dimethylaminogruppe notwendig. So wurde ein roll-over cyclometallierter Iridiumkomplex (s. Abbildung 3.40, b) erhalten, welcher von dem als Nebenprodukt entstehenden HCl am Pyrimidinfragment protoniert wird.^[48,84] Um einen roll-over Prozess mit einem Dipyrimidinyliganden zu ermöglichen, ist neben der Dimethylaminogruppe der Zusatz von Basen und eine Reaktionsführung unter erhöhter Temperatur notwendig,^[14,15] da sonst der immer noch elektronendefizitäre Charakter dieses Liganden einen roll-over Prozess verhindert (s. Abbildung 3.40, c).

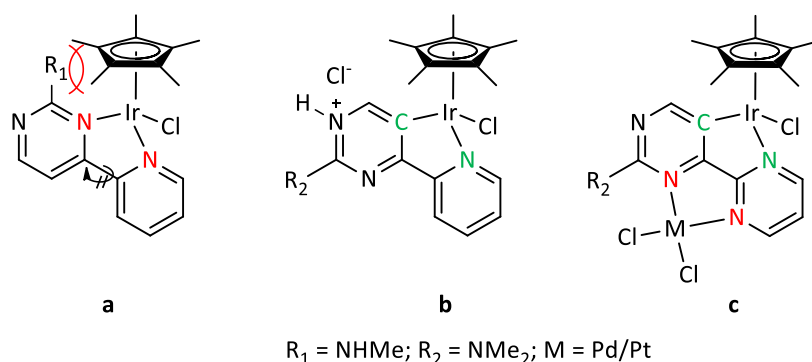


Abbildung 3.40: Komplexe aus dem AK Thiel.^[14,15,48]

Komplex **c** (s. Abbildung 3.40) weist im Gegensatz zu **a** und **b** eine freie *N,N*-Koordinationstasche auf und ermöglicht so die Bindung eines zweiten Metalls. Der von Florian Schön synthetisierte Komplex **c** stellte den Anknüpfungspunkt zur weiteren Erforschung des roll-over Prozesses sowie kooperativer Effekte dar. Dabei kamen verschiedene Gruppen R am Dipyrimidinyl-Liganden sowie Metalle der Gruppen IX-XI zum Einsatz. Die Synthese der Liganden und Komplexe erfolgt in Anlehnung an die Vorarbeiten von Florian Schön.^[14,15]

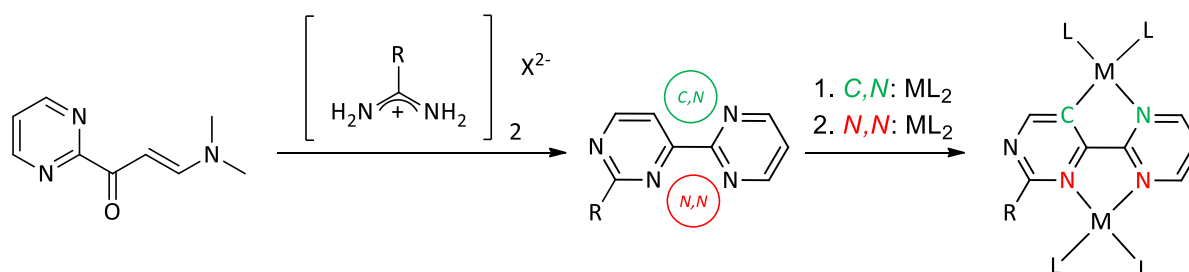


Abbildung 3.41: Strategie zur Synthese derivatisierter Dipyrimidinyl-Liganden und deren Komplexierung.^[14,15]

3.3.1 Darstellung derivatisierter Dipyrimidinyl-Liganden

Zur Synthese der Dipyrimidinyl-Liganden sind 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon und ein entsprechendes Amidiniumsalz als Edukte notwendig. 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon wird über eine Claisenartige^[90] Kondensationsreaktion ausgehend von 2-Acetylpyrimidin und DMF-DMA aufgebaut. Das Amidiniumsalz war durch Umsetzung des kommerziell erhältlichen S-Methylisothioharnstoffhemisulfats mit dem entsprechenden Amin zugänglich. Zur genauen Synthese dieser Edukte sei auf die Literatur verwiesen.^[14,15,91,92] Die

Zyklisierungsreaktionen erfolgten in Anlehnung an die beschriebenen Literaturprotokolle.^[12–15,48,93–96] Florian Schön führte in seiner Diplomarbeit die Kondensationsreaktion mit Natriummethanolat in trockenem Ethanol durch. Die Reaktion erforderte einen Zeitraum von 48 h.^[14,15] Um diesen Zeitraum zu verkürzen, wurde in dieser Arbeit nicht Natriummethanolat sondern mit Kaliumhydroxid als Base gearbeitet. Im Vergleich zu Natriummethanolat, welches das Arbeiten mit trockenen Lösungsmitteln erfordert, war diese Notwendigkeit bei Kaliumhydroxid nicht gegeben. Überdies konnten so bereits nach 24 h die jeweiligen Liganden erhalten werden. Diese fallen teilweise aus dem zunächst rötlich-dunkelbraunen Gemisch in Form gelb-beiger Feststoffe aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Toluol können die Liganden in guter Reinheit und in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden (s. Abbildung 3.42).

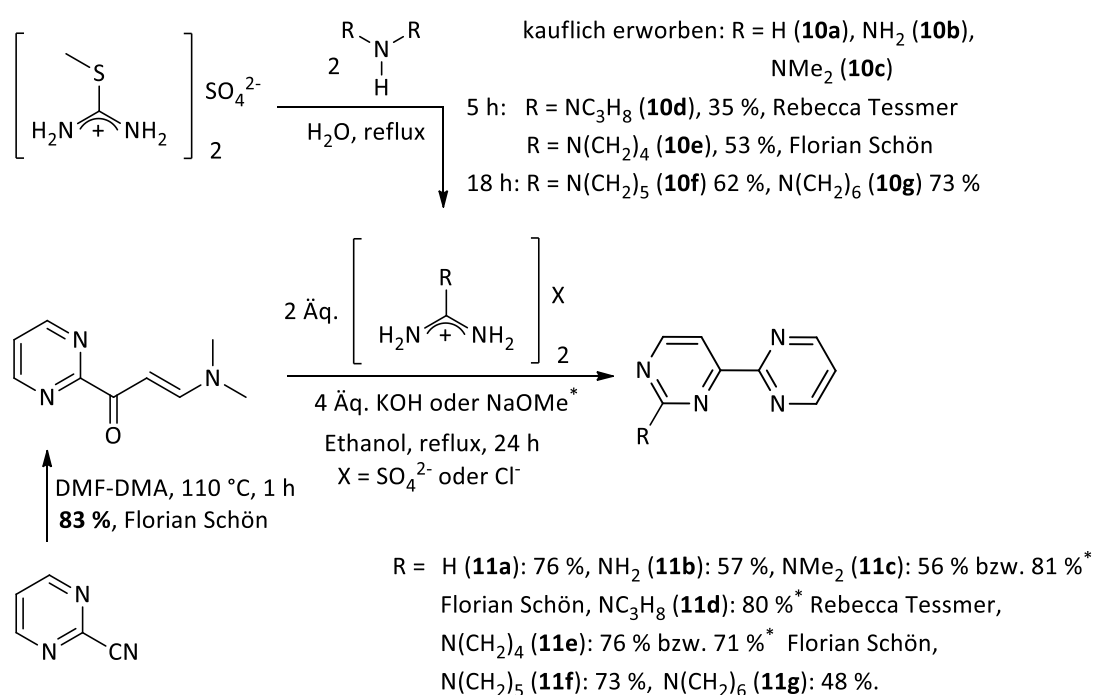


Abbildung 3.42: Synthese von Amidiniumsalzen,^[14,48,54,91–93] 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon^[14,15] und derivatisierten Dipyrimidinyl-liganden^[12–15,48,54,93–96].

Die Notwendigkeit des Zusatzes von Basen bei der Zyklisierungsreaktion wird in Abbildung 3.43 deutlich: Durch Deprotonierung des Amidiniumsalzes wird ein Amidin generiert, welches eine höhere Nucleophilie als das Amidiniumsalz^[48] besitzt und somit über das freie Elektronenpaar am N-Atom das Enaminon in 3-Position angreifen kann. Unter Abspaltung von Dimethylamin und einem nucleophilen Angriff des Imins wird ein Zyklus aufgebaut, der im letzten Schritt Wasser als gute Abgangsgruppe freisetzt.

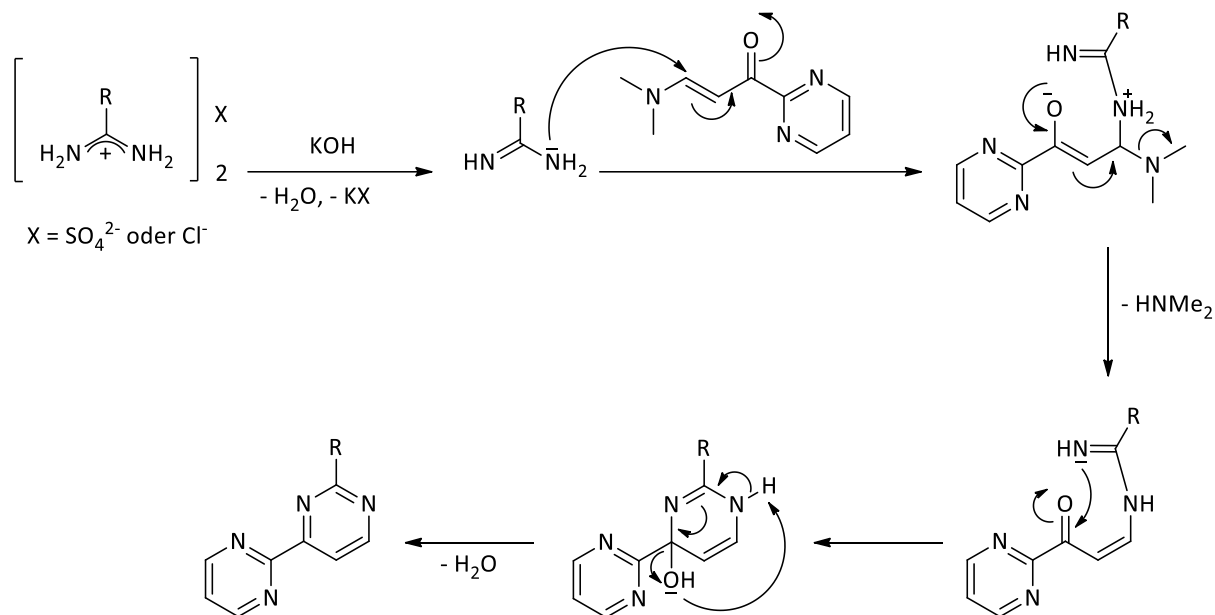


Abbildung 3.43: Postulierter Mechanismus (in Anlehnung an Saeid Farsadpour^[94]) für die Darstellung von derivatisierten Dipyrimidinen ausgehend von 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon^[14,15] und den entsprechenden Amidiniumsalzen unter basischen Bedingungen.

Die erfolgreiche Synthese der derivatisierten Dipyrimidynliganden wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. In Abbildung 3.44 wird stellvertretend für alle in dieser Arbeit aufgeführten Liganden das Spektrum des 2-Amino-2,4-bipyrimidins (**11b**) gezeigt. Charakteristisch für die erfolgreiche Synthese des Pyrimidinfragmentes sind die Protonen Nr. 5 und 6, die jeweils ein Dublett bilden. Die Aminogruppe in **11b** wird als breites Singulett bei 5.50 ppm detektiert. **11b** wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung kristallisiert. Die in der Raumgruppe C2/c vorliegende Struktur zeigt im Festkörper schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminoprotonen und der

Iminogruppe eines Pyrimidinringes. Die Abstände betragen 2.188 bzw. 2.314 Å und können somit als "schwache" Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet werden.^[97]

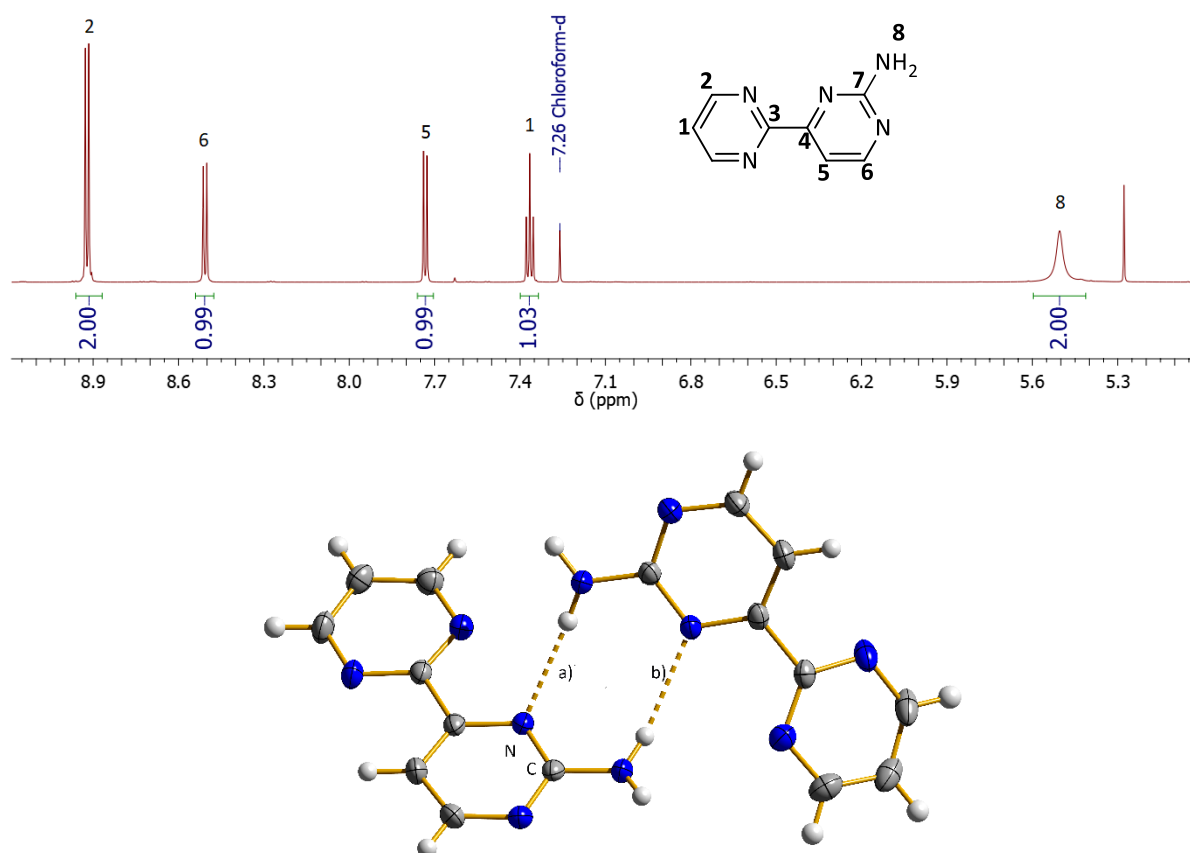


Abbildung 3.44: ¹H-NMR-Spektrum (oben) und Festkörperstruktur (unten) von **11b**. a) 2.188 Å, b) 2.314 Å.

Basierend auf Abbildung 3.42 hat Nelly F. Nunheim in ihrer Bachelorarbeit versucht, eine Diisopropylaminogruppe am Zentralligandfragment einzuführen. Dieser Ligand sollte auf Grund der sterisch sehr anspruchsvollen Gruppe besonders leicht einen roll-over Prozess ermöglichen. Die erfolgreiche Zyklisierung konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden, jedoch fehlen die Signale für die Diisopropylgruppe. Es scheint, dass hier bevorzugt Diisopropylamin und nicht Ammoniak abgespalten wird (s. Abbildung 3.45).^[53]

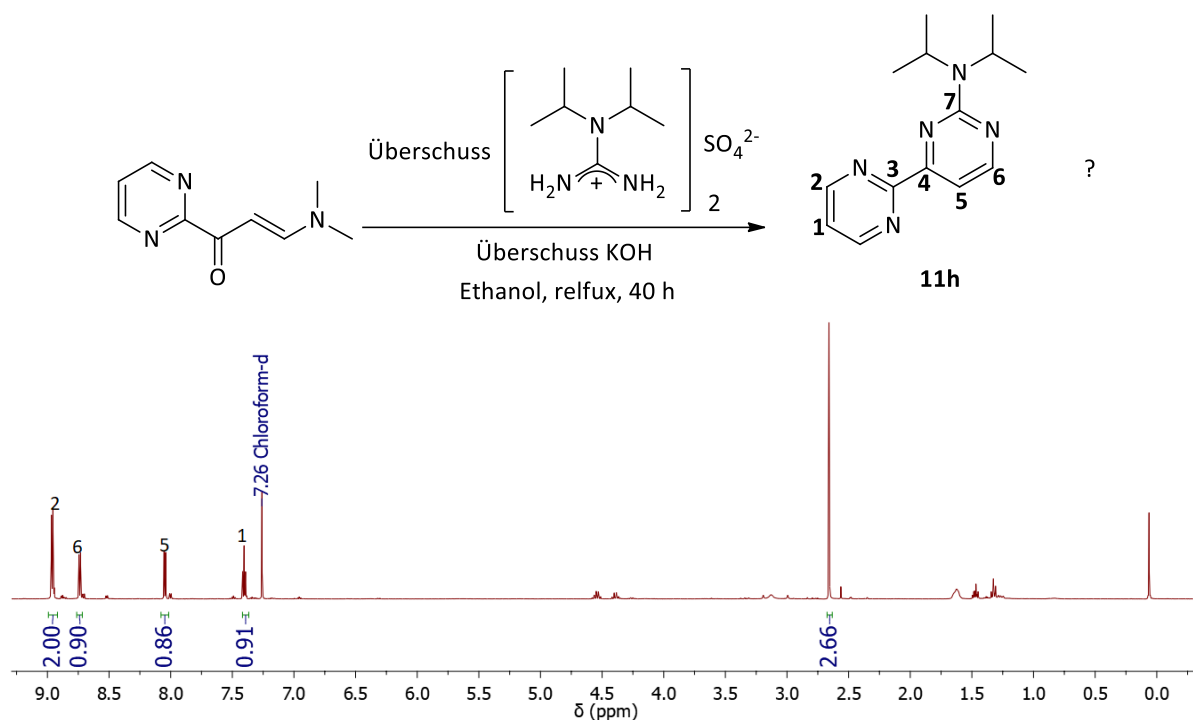


Abbildung 3.45: ^1H -NMR-Spektrum aus der Umsetzung von 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon mit Amidinodisopropylaminhemisulfat aus der Bachelorarbeit von Nelly F. Nunheim.^[53]

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit untersucht, ob die Einführung einer langkettigen Dibutylaminogruppe möglich ist, um die Löslichkeit später zu synthetisierender Komplexe zu erhöhen. Dabei konnte die in Abbildung 3.42 vorgestellte Syntheseroute nicht angewandt werden, da das entsprechende Amidiniumsalz nicht zugänglich war. Bei der Synthese entstand ein kleisterartiges Produkt, welches nicht in ein sauberes Produkt überführt werden konnte. Da deshalb die notwendige stöchiometrische Zugabe der Reaktanden nicht möglich war, blieb der Zugang zum entsprechenden Liganden verwehrt. Aus diesem Grunde wurde eine andere Versuchsvorschrift von Christian Kerner aufgegriffen.^[48] Er konnte schrittweise, ausgehend von einem hydroxysubstituierten Pyridinpyrimidinliganden ein entsprechendes Chlorid-analogon synthetisieren. Das Pyridinenaminon wurde zur Darstellung des OH-Vertreters zunächst mit Harnstoff und Salzsäure in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (3:18) für 48 h bei 95°C umgesetzt. Danach wurde Natriumcarbonat in das bräunlich-schwarze Gemisch gegeben, bis ein Feststoff ausfiel. Der Harnstoff, so beschreibt es Christian Kerner, besitzt eine schwächere Nucleophilie als die Amidiniumderivate. Durch Zugabe von Salzsäure werden die *N,N*-Dimethylaminogruppen protoniert und in gute Abgangsgruppen umgewandelt, um die schwächere Nucleophilie des Harnstoffs zu kompensieren.^[48] Diese Reaktion wurde im

Rahmen dieser Arbeit ausgehend von 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon mit Harnstoff durchgeführt. Unter analogen Bedingungen, wie sie Christian Kerner beschrieb, konnte jedoch das Ausfallen eines Präzipitats bei der Zugabe von Natriumcarbonat nicht beobachtet werden. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methanol gelöst, filtriert und erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wurde ohne weitere Aufarbeitung Phosphorylchlorid hinzugeben und das Gemisch für 2 h bei 80 °C erhitzt. Das entstandene OH-Derivat **11i** sollte dadurch in eine Chlorogruppe **11j** umgewandelt werden. Danach wurde das im Überschuss vorhandene Phosphorylchlorid im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der so erhaltene braune Rückstand wurde dann 18 h in einem großen Überschuss Dibutylamin bei 100 °C erhitzt (s. Abbildung 3.46).

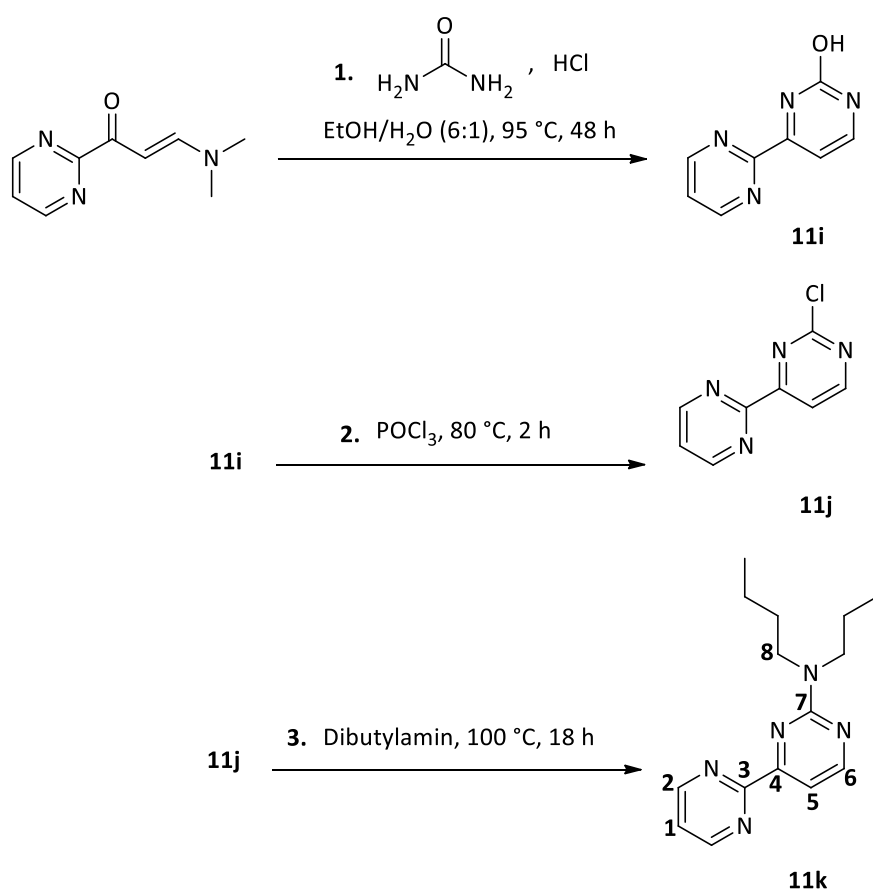


Abbildung 3.46: Synthese von **11k** in Anlehnung an Christian Kerner.^[48]

Nach anschließendem Entfernen des Dibutylamins im Vakuum blieb ein gelb-brauner öliger Rückstand zurück, von dem ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Dieses zeigt neben Verunreinigungen typische Signale für den Dipyrimidingrundkörper im aromatischen Bereich (s. Abbildung 3.47).

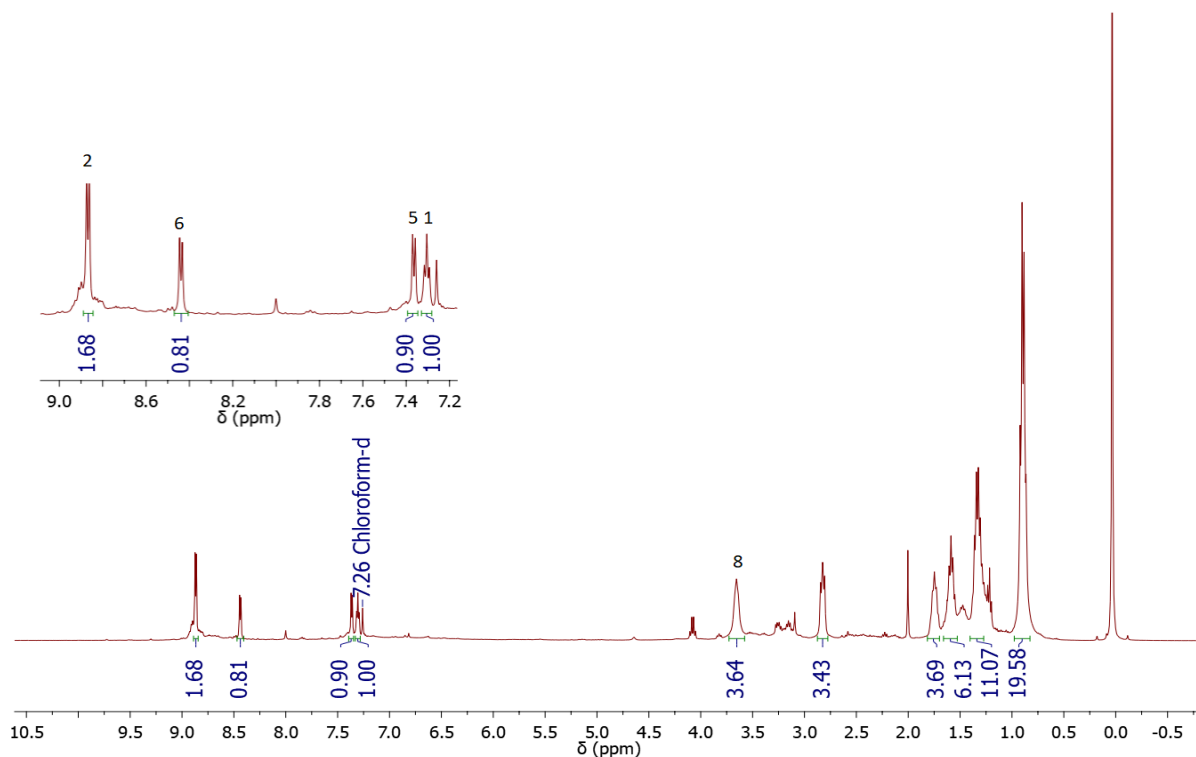


Abbildung 3.47: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 3-Dimethylamino-1-pyrimidinyl-propenons zu **11k** in Anlehnung an Christian Kerner (s. Abbildung 3.46).^[48]

Das ^1H -NMR-Spektrum aus Abbildung 3.47 zeigt neben den für diese Liganden typischen Signalen im aromatischen Bereich ein breites Singulett bei 3.66 ppm. Dies könnte den Protonen Nummer 8 der Butylkette (s. Abbildung 3.46) zugeordnet werden. Die anderen Signale im aliphatischen Bereich sind dem Dibutylamin zuzuordnen. Da sich das Handling der Synthese von **11k** als äußerst schwierig darstellte (große Verunreinigungen, Arbeiten mit giftigen Substanzen, Entfernen von Wasser im Vakuum über einen langen Zeitraum) wurde diese Syntheseroute fallen gelassen. In der Zukunft müssen hier Optimierungsschritte getätigt werden.

3.3.2 Voraussetzungen zur Darstellung roll-over cyclometallierter Komplexe

Im Abschnitt 1.4, Seite 14 ff. wurde erläutert, dass der Zugang zu roll-over cyclometallierten Verbindungen ein Ligandensystem erfordert, welches in der Lage ist, ausgehend von einer *N,N*-koordinierten Spezies einen Metall-N-Bindungsbruch durchzuführen. Dieser Bindungsbruch führt im nächsten Schritt des roll-over Prozesses dazu, dass ein Ligandfragment um 180° gedreht wird. An diesem kann dann, über eine S_EAr -Reaktion, eine Metall-C-Bindung aufgebaut werden. Die von Florian Schön und Christian Kerner entwickelten Ligandensysteme aus Abbildung 3.40, Seite 60 sind hierfür Paradebeispiele. Um die Aussage zu verifizieren, dass eine sterisch anspruchsvolle Gruppe am Dipyrimidingrundgerüst den roll-over Prozesses erleichtert, wurden verschiedene Derivate dieses Liganden synthetisiert. Anschließend erfolgte in Anlehnung an die Literatur eine Umsetzung mit $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ und NaBF_4 in DCM zu kationischen Iridiumkomplexen (s. Abbildung 3.48).^[14,15,48]

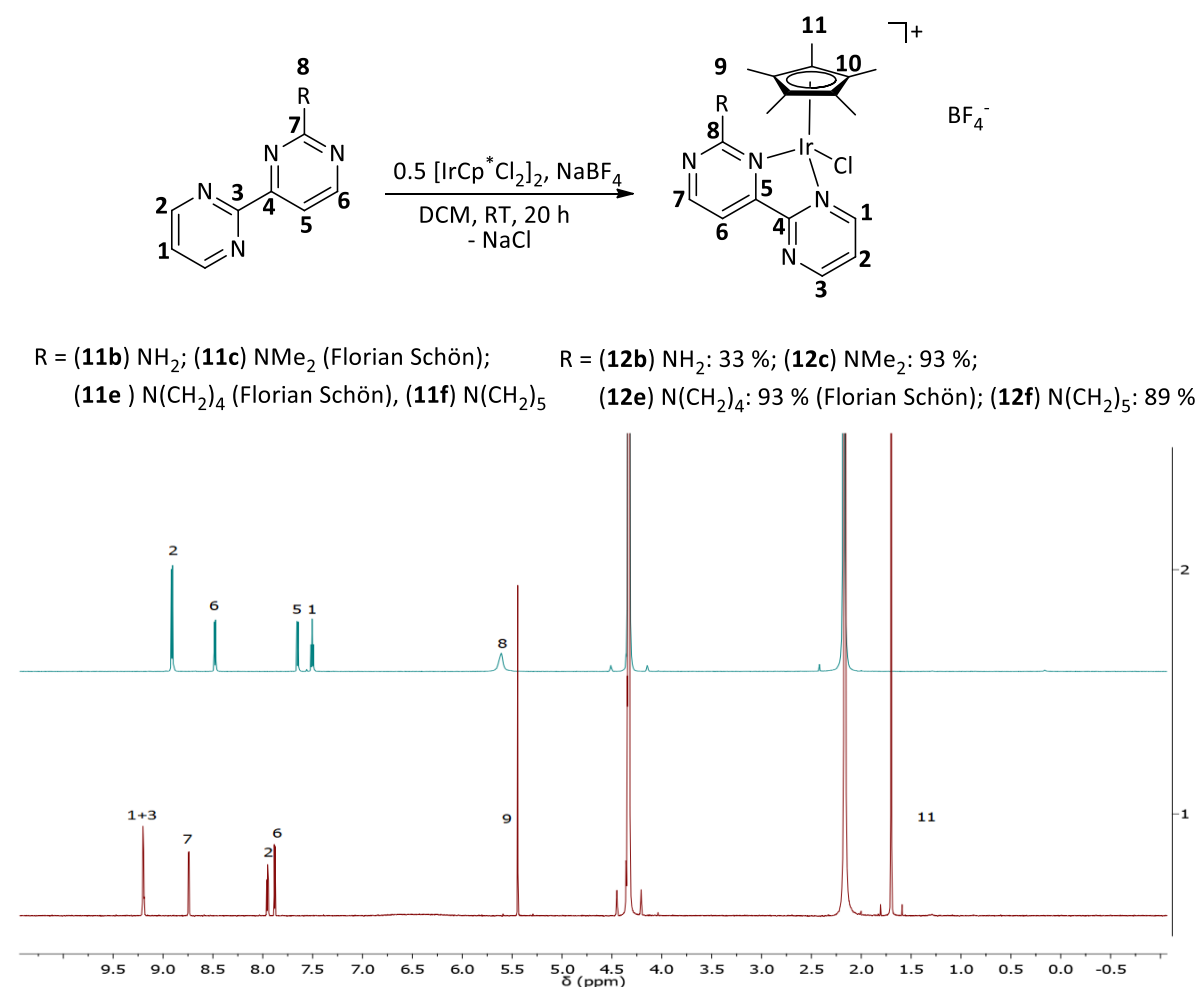


Abbildung 3.48: Darstellung kationischer Iridiumkomplexe (oben) und ^1H -NMR-Spektren (unten) von **11b** (Bereich 2) bzw. **12b** (Bereich 1) in Nitromethan- d_3 .

Die erfolgreiche Synthese dieser Komplexe wurde mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt. Durch die *N,N*-Koordination ist eine Rotation um die C4-C5-Bindung nicht mehr möglich. Dies manifestiert sich in einem Set von fünf Signalen im aromatischen Bereich. Im Falle von **12c** (dieser Komplex wurde von uns bereits publiziert^[15]) liegen die Signale 1 und 3 sehr dicht beieinander.

12b unterscheidet sich von den anderen kationischen Iridiumkomplexen durch eine geringe Löslichkeit. Da **12b** in chlorierten Lösungsmittel nur schlecht löslich war, wurde das ^1H -NMR-Spektrum in deuterierten Nitromethan aufgenommen. Ein erster Hinweis für die Annahme, dass eine sterisch anspruchsvolle Gruppe hilfreich für den roll-over Prozess ist, konnte anhand von **12c**^[15] erhalten werden. Die Dimethylaminogruppe wechselwirkt mit dem Cp^* -Fragment. Dies manifestiert sich in zwei Signalen der Dimethylaminogruppe, welche bei Raumtemperatur detektiert wird.

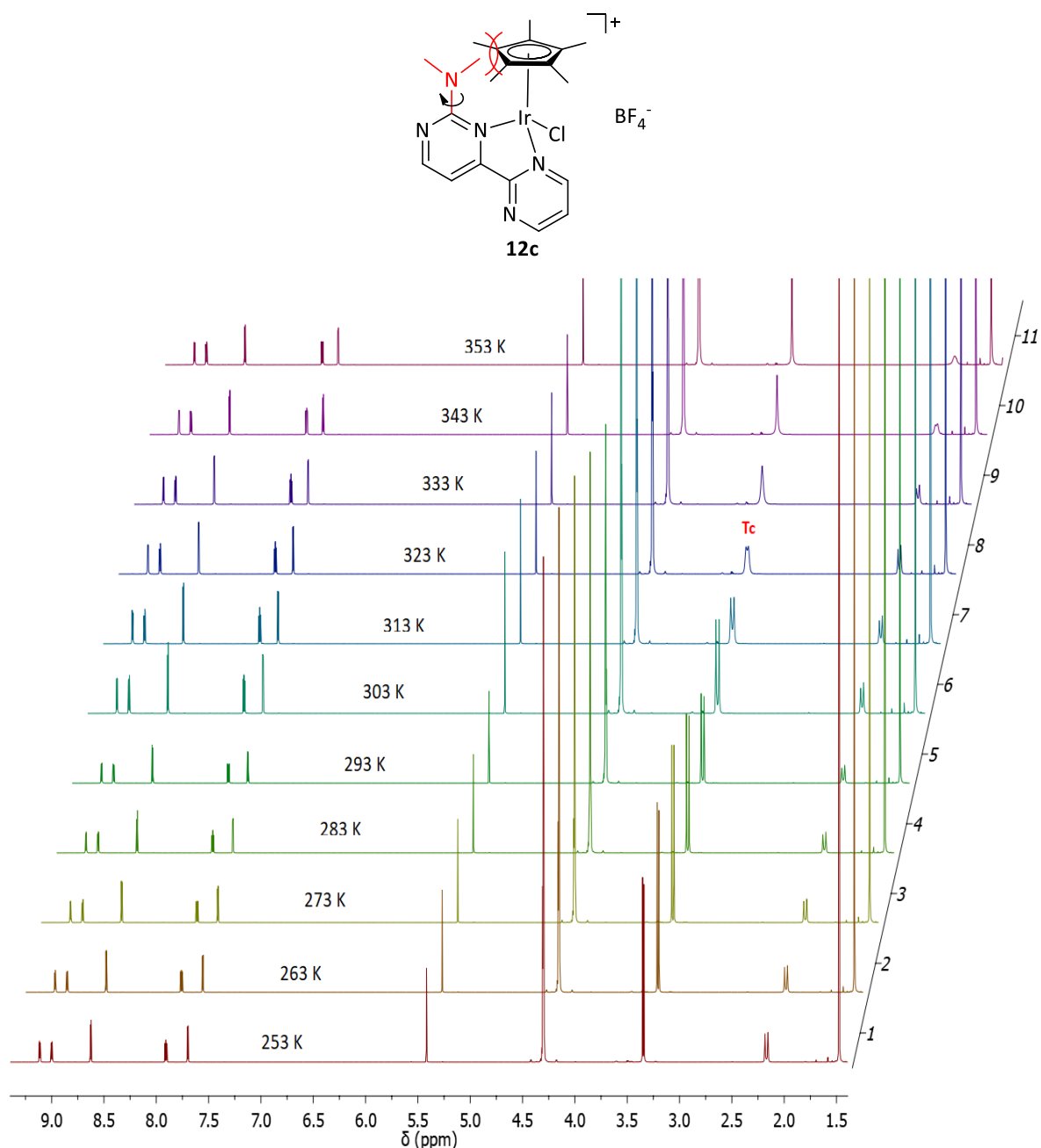


Abbildung 3.49: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **12c**^[15] (gemessen in Nitromethan-d₃, 600.1 MHz Messfrequenz).

Die Rotation der NMe₂-Gruppe (ca. 3.30 ppm) ist bei tiefen Temperaturen gehindert. Bei der Temperatur T_c = 323 K findet die Koaleszenz statt. Die Höhe der Rotationsbarriere, die aus der sterischen Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit dem Cp*^{*}-Fragment resultiert, kann mit einer genäherten Formel (3) berechnet werden:^[98]

$$\Delta G_C^\ddagger = RT_C \cdot [22.96 + \ln\left(\frac{T_C}{\Delta\nu}\right)] \quad (3)$$

ΔG_C^\ddagger = Energiebarriere in $\frac{J}{mol}$; R = universelle Gaskonstante in $\frac{J}{mol \cdot K}$; T_C = Koaleszentemperatur in K ; $\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebung in Hz .^[98]

$$\Delta G_C^\ddagger = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 323 K \cdot \left[22.96 + \ln \left(\frac{323 K}{6.001 Hz} \right) \right] \approx 72.36 \frac{kJ}{mol}$$

Zur weiteren Bestätigung der Synthese von **12c**^[15] (und weiteren Iridiumkomplexen aus Abbildung 3.48) wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt. Die gelben Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Komplexe erhalten. Die sterische Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe in **12c** mit dem Cp*-Fragment wird in der Festkörperstruktur ebenfalls sichtbar. Der chelatisierende Ligand wird entlang der C4-C5-Bindungsachse verdrillt. Zusätzlich erfährt die Ir1-N3-Bindung im Vergleich zur Ir1-N1-Bindung eine Verlängerung um 0.116 Å (s. Tabelle 7, Seite 72).

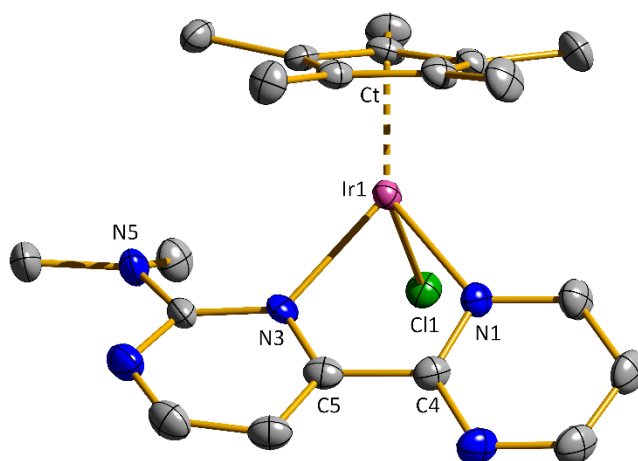


Abbildung 3.50: Festkörperstruktur von **12c**.^[15] Strukturparameter s. Tabelle 7.

Um den Einfluss der Substituten R am Stickstoffatom N5 (Abbildung 3.48) des Dipyrimidinyl-liganden auf die sterische Wechselwirkung mit dem Cp*-Fragment genauer zu untersuchen, wurden von allen erhaltenen kationischen Iridiumkomplexen Röntgenstrukturen gemessen (s. Abbildung 3.51; Röntgenstrukturparameter s. Tabelle 7).

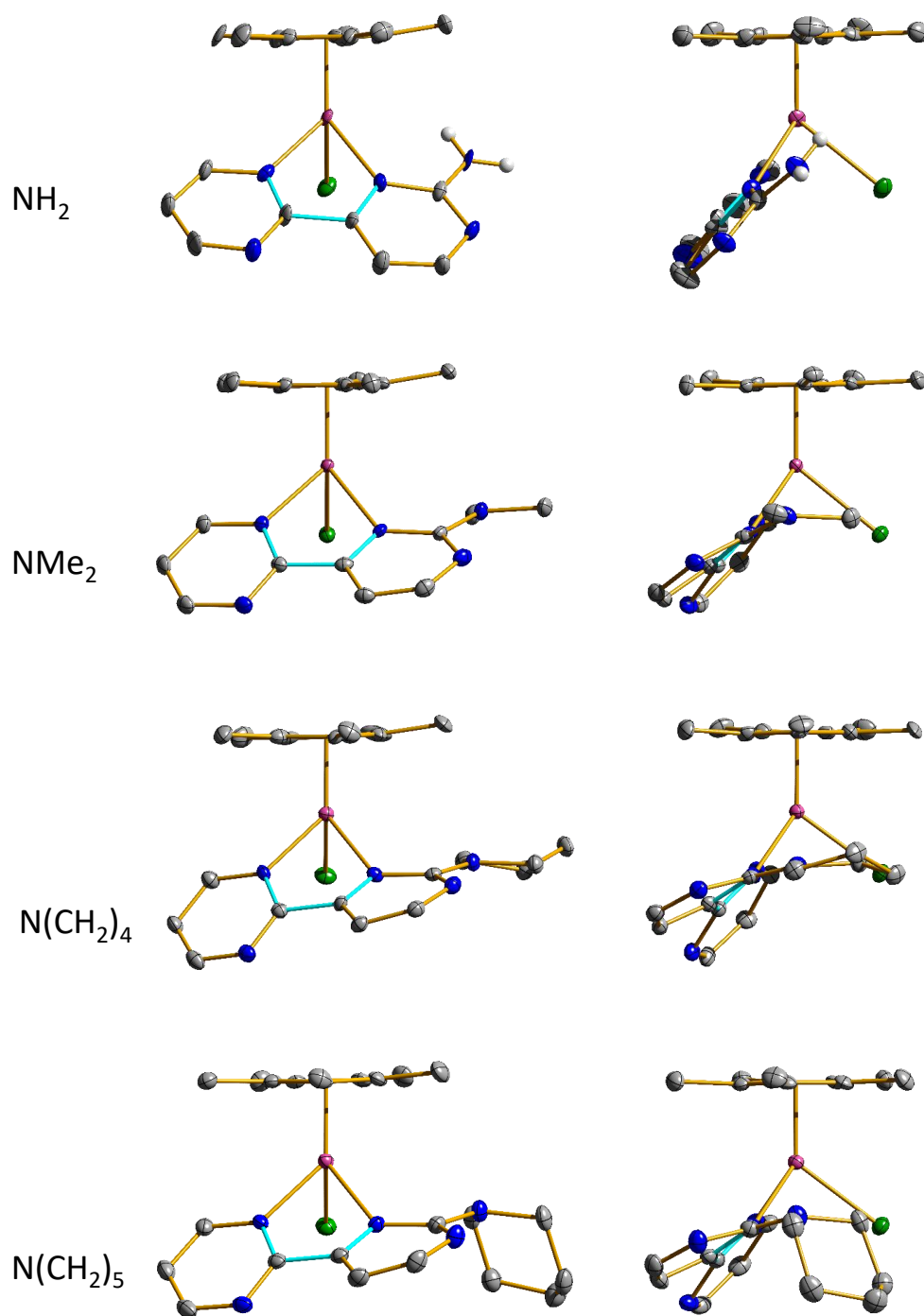


Abbildung 3.51: Festkörperstrukturen kationischer Iridiumkomplexe: Von oben: **12b**, **12c**,^[15] **12e**,^[14,15] sowie **12f**. Strukturparameter s. Tabelle 7.

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter von **12b**, **12c**,^[15] **12e**,^[14,15] sowie **12f**.

#	12b	12c	12e	12f
Ir1-Cl1 [Å]	2.4009(15)	2.4063(8)	2.3949(18)	2.4063(7)
Ir1-N1 [Å]	2.065(6)	2.081(3)	2.092(6)	2.081(2)
Ir1-N3 [Å]	2.133(6)	2.197(3)	2.169(7)	2.165(2)
Ir1-Ct [Å]	1.795	1.795	1.796	1.785
N3-Ir1-N1 [°]	75.20(2)	76.82(11)	75.90(3)	76.55(9)
N1-Ir1-Cl1 [°]	86.49(16)	82.37(8)	82.10(18)	81.59(7)
N3-Ir1-Cl1 [°]	83.94(15)	89.45(8)	94.03(19)	93.11(7)
C9-N5-C10 [°]	-	113.4(3)	110.0(7)*	110.7(2)**
N1-C4-C5-N3 [°]	2.11	10.44	21.11	18.02

* = C9-N5-C12, ** = C9-N5-C13

Bei Betrachtung der oktaedrischen 18 VE Iridiumkomplexe wird ersichtlich, dass die Anwesenheit einer organischen Gruppe R eine Verlängerung der Ir1-N3-Bindungen im Vergleich zu Ir1-N1 auf Grund der sterischen Wechselwirkung mit dem Cp^{*}-Ring verursacht. Dieser Effekt ist bei einer sterisch anspruchsvollen Dimethylaminogruppe deutlich größer als beispielsweise im Aminoderivat. Fernerhin ruft ein 6-Ring (Piperidin-1-yl) eine geringere Wechselwirkung als ein 5-Ring (Pyrrolin-1-yl) hervor, da der 6-Ring aufgrund seiner Sesselstruktur der Wechselwirkung mit Cp^{*}-Fragment ausweichen kann. Darüber hinaus ist der Winkel, der von den Atomen C9-N5-C10 des Dimethylaminosubstituenten in **12c**^[15] aufgespannt wird, größer als bei den cyclischen Substituten. Dies bewirkt, dass die NMe₂-Gruppe eine größere Raumfüllung vorzuweisen hat. Dieser Umstand zeigt sich in einem größeren Ir1-N3-Abstand. Besonders auffällig sind die Torsionswinkel der Atome N1-C4-C5-N3. Erwartungsgemäß ist dieser Winkel bei einer sterisch weniger anspruchsvollen Gruppe wie NH₂ in **12b** am geringsten. Interessanterweise verursachen die cyclischen Substituenten eine größere Verdrillung als die NMe₂-Gruppe in **12c**. Dies steht im Widerspruch mit der obigen Aussage, dass die Dimethylaminogruppe der sterisch anspruchsvollste Substituent ist. Der Argumentationskette folgend, müsste diese Gruppe den größten Torsionswinkel

aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Iridiumkomplexe mit cyclischen Substituten müssten somit den einfachsten Zugang zu roll-over cyclometallierten Komplexen aufweisen. Dies spiegelt sich auch in den N3-Ir1-Cl1 Winkeln wider. Die größten Winkel werden von den cyclischen Substituten aufgespannt, gefolgt von den acylischen. Für den roll-over Prozesses könnte jedoch abgeleitet werden, dass der aminosubstituierte Dipyrimidinyligand **11b** im entsprechenden kationischen Iridiumkomplex **12b** den roll-over Prozess am schlechtesten vorantreiben müsste. Die Vorhersage zu den drei anderen Substituten kann mit diesen Daten noch nicht getroffen werden. Hierzu haben wir uns einer anderen Analysemethode gewidmet. Von allen Iridiumkomplexe wurden ESI-MS Massenspektren aufgenommen und diese Ionen zusätzlich unter CID-Bedingungen fragmentiert. Es hat sich gezeigt, dass die Mutterkomplexe mit einem Massenverlust von 36 m/z in einfach positiv geladene Kationen fragmentieren. Dies entspräche einer Abspaltung von „HCl.“

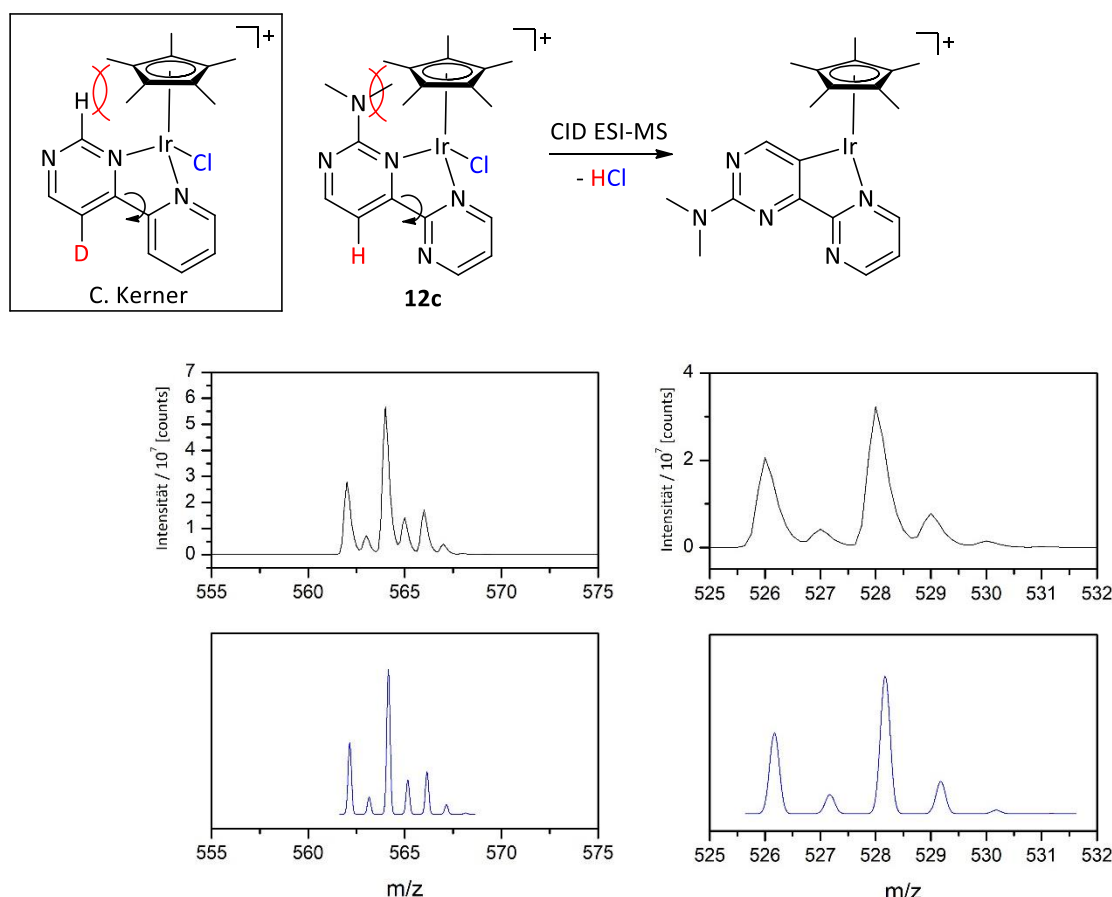


Abbildung 3.52: CID-ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von (C₂₀H₂₆N₅)IrCl (**12c**, links) vor und nach Abspaltung von HCl (Strukturvorschlag rechts).

Christian Kerner beobachtete dieses Verhalten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Niedner-Schatteburg mit seinem 2-(Pyrimidin-4-yl)pyridin-basierten kationischen Iridiumkomplex ebenfalls beobachten.^[48,84] Durch Deuterierungsexperimente wurde nachgewiesen, dass das abgespaltene Proton vom Pyrimidinring stammt.^[48,84] Diese Erkenntnisse lassen sich auf die hier vorgestellten Iridiumkomplexe übertragen, weshalb diese Komplexe ebenfalls unter CID ESI-MS Bedingungen von Björn Kwasigroch aus dem AK Niedner-Schatteburg untersucht wurden (s. Abbildung 3.53). Bei dieser Methode werden die geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld beschleunigt und kollidieren mit einem Gas, bspw. Helium. Dabei wird die kinetische Energie der Kollision von den zu fragmentierenden Teilchen als innere Energie aufgenommen. Dies führt ab gewissen Energien zur Fragmentation der Ionen. Die Messergebnisse werden in einem CID (collision-induced dissociation) Graphen dargestellt. Dieser zeigt die Zunahme der Zersetzungsprodukte (also vermutlich roll-over cyclometallierte Iridiumkomplexe) als Funktion einer gerätespezifischen, relativen Kollisionsenergie in Form eines E_{COM} Wert (center of mass) an. Zur Vergleichbarkeit der Energiewerte wird der $E_{\text{COM}}^{50\%}$ angegeben. Bei diesem Wert ist die Hälfte der Mutterionen fragmentiert.^[49,99–101]

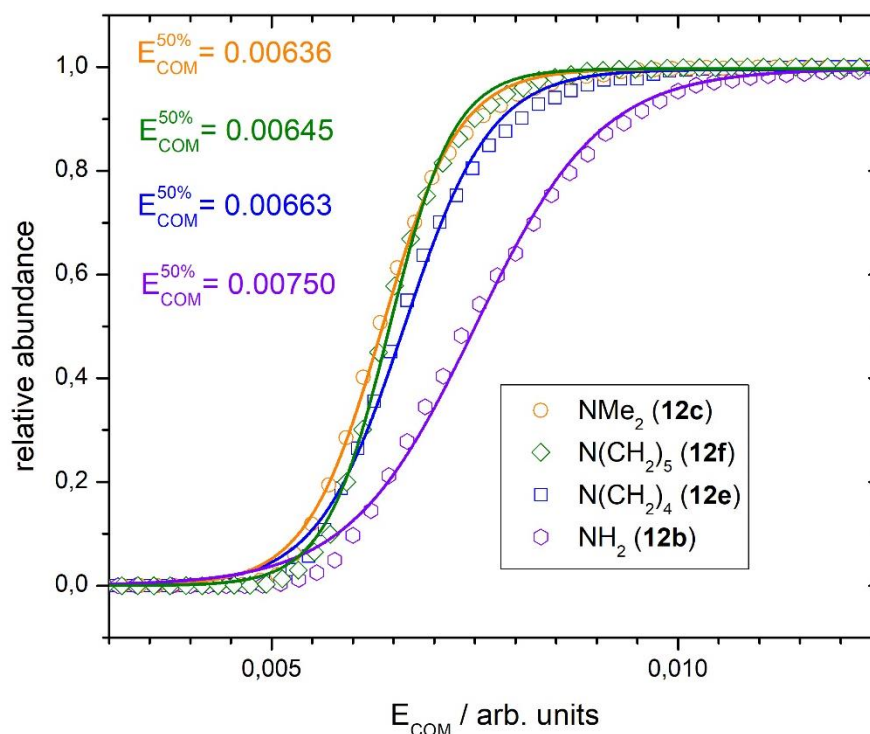


Abbildung 3.53: CID Kurven der Komplexe **12b**, **12c**,^[15] **12e**^[14,15] sowie **12f**.

Aus Abbildung 3.53 ist eindeutig erkennbar, dass der NMe₂-Substituent in **12c** die geringste Energiebarriere zu überwinden hat, um den roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexe darzustellen. Dies widerspricht der Aussage, dass ein großer Torsionswinkel den einfachsten Zugang liefern sollte. In diesem Fall müsste der Iridiumkomplex mit dem Pyrrolidin-1-yl-Derivat **12e** die geringste Aktivierungsbarriere zu überwinden haben. Die Aktivierungsbarriere über den Torsionswinkel herzuleiten, ist somit nur bedingt möglich. Einen Trend aus den Winkeln, die von den Atomen N3-Ir1-Cl1 aufgespannt werden, herzuleiten ist ebenfalls nicht möglich. Mit dieser Methode sollte der Pyrrolidin-1-yl-substituierte Iridiumkomplex **12e** leichter aktivierbar sein als **12f**. Die CID Kurven belegten das Gegenteil. Die Notwendigkeit eines sterisch anspruchsvollen Liganden zur Darstellung einer roll-over cyclometallierten Verbindung **13c** konnte bereits Florian Schön zeigen (s. Abbildung 3.54). Ausgehend von diesem Komplex konnten dinukleare Systeme erhalten werden. Das von Christian Kerner etablierte Syntheseprotokoll musste hierfür abgeändert werden: Die Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes erfolgte mit den Dipyrimidinyliganden nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 80°C in 1,2-Dichlorbenzol statt in DCM. Fernerhin musste die Base Kaliumacetat hinzugegeben werden (s. Abbildung 3.54).^[14,15]

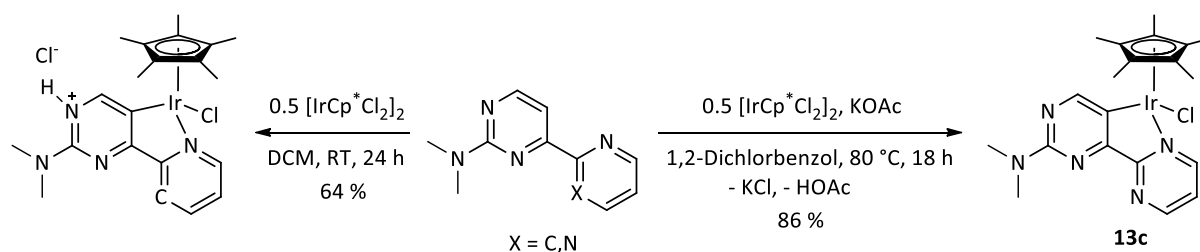


Abbildung 3.54: Roll-over cyclometallierte Iridiumkomplexe nach Christian Kerner^[48,84] (links) und Florian Schön^[14,15] (rechts).

Womöglich wirkt sich die verringerte Elektronendichte in einem Dipyrimidin- im Vergleich zu einem Pyridinpyrimidinliganden negativ auf die roll-over Cyclometallierung aus, sodass erhöhte Temperaturen und der Zusatz von Basen notwendig werden. Eine abschließende Erklärung konnte jedoch nicht gefunden werden. An dieser Stelle müssten theoretische Berechnungen angefertigt werden. Der Zusatz von Basen zur Darstellung cyclometallierter Verbindungen ist literaturbekannt.^[102,103] In diesem Zusammenhang wird häufig die Base Acetat diskutiert. Sie soll neben der Spaltung des [Cp*IrCl₂]₂-Dimers eine intramolekulare C-H-Deprotonierung durchführen. Acetat wechselt den Koordinationsmodus leicht von κ² zu κ¹.

Dies erlaubt das Eintreten eines Substrates. Die Carbonylfunktion unterstützt im nächsten Schritt eine Deprotonierung. (s. Abbildung 3.55).

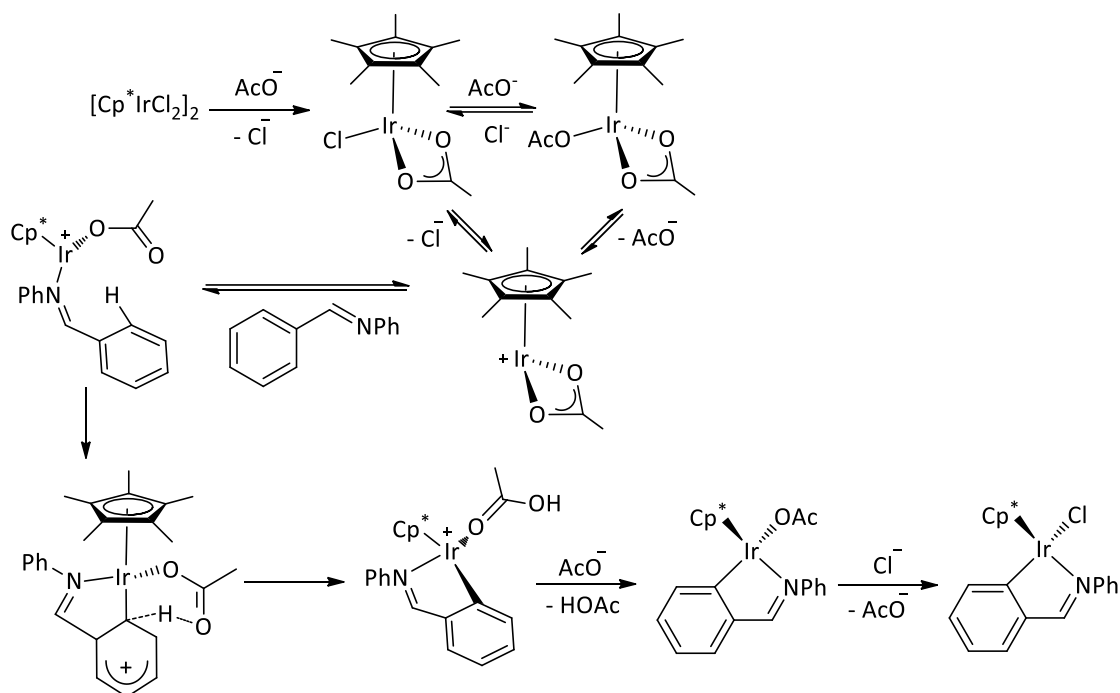


Abbildung 3.55: Vorgeschlagener Mechanismus einer Cyclometallierungsreaktion unter Zuhilfenahme der Base Acetat nach Lutz Ackermann.^[102]

In Abbildung 3.55 ist ein Areniumintermediat zu erkennen. Angenommen der Cyclometallierungsvorgang, der zur Darstellung der Iridiumkomplexe aus Abbildung 3.54 durchgeführt wird, entspräche dem gezeigten Mechanismus, dann verwundert es nicht, dass diese Reaktion in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt wurde. Die Wahl fiel auf 1,2-Dichlorbenzol,^[14,15] welches auf Grund seines Dipolmoments von 2.27 D^[104] und seines polaren Charakters ein Areniumintermediat stabilisieren kann. Zusätzlich musste die Cyclometallierungsreaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Greift man hier das Hammond-Postulat auf, so müsste der Übergangszustand einer endothermen Reaktion dem Energiezustand des Produktes ähneln. Falls der langsamste Schritt die S_EAr -Reaktion darstellt, so müsste das Carbeniumion durch das polare Lösungsmittel stabilisiert werden.^[105]

3.3.3 Darstellung von mononuklearen, roll-over cyclometallierten Komplexen

- **Rutheniumkomplexe**

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, müssen zur Darstellung von roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexen polare Lösungsmittel (1,2-Dichlorbenzol) und Basen (Kaliumacetat) eingesetzt werden. Des Weiteren muss die Reaktionsführung bei erhöhten Temperaturen (80°C) erfolgen. Diese Reaktionsbedingungen sollten nun auf das bekannte Dichlorido(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer angewandt werden, um einen roll-over cyclometallierten Rutheniumkomplex zu synthetisieren. Solche Komplexe sollten dann mit cyclometallierten Iridium-, Palladium und Goldkomplexen in Hinblick auf ihr photophysikalisches Verhalten untersucht und verglichen werden. In der Literatur konnten cyclometallierte Rutheniumkomplexe durch Umsetzung des o.g. Metallpräkursors in Gegenwart von Kaliumacetat und KPF_6 in Acetonitril erhalten werden.^[106] Desweiteren konnte Christian Kerner Cyclometallierungsreaktionen ausgehend von $[\textit{p}\text{-Cymol}\text{Ru}(\text{OAc})_2]$ und NaBF_4 durchführen.^[48] Diese Methoden wurden, wie in Abbildung 3.56 gezeigt, zur Synthese eines roll-over cyclometallierten Rutheniumkomplexes getestet.

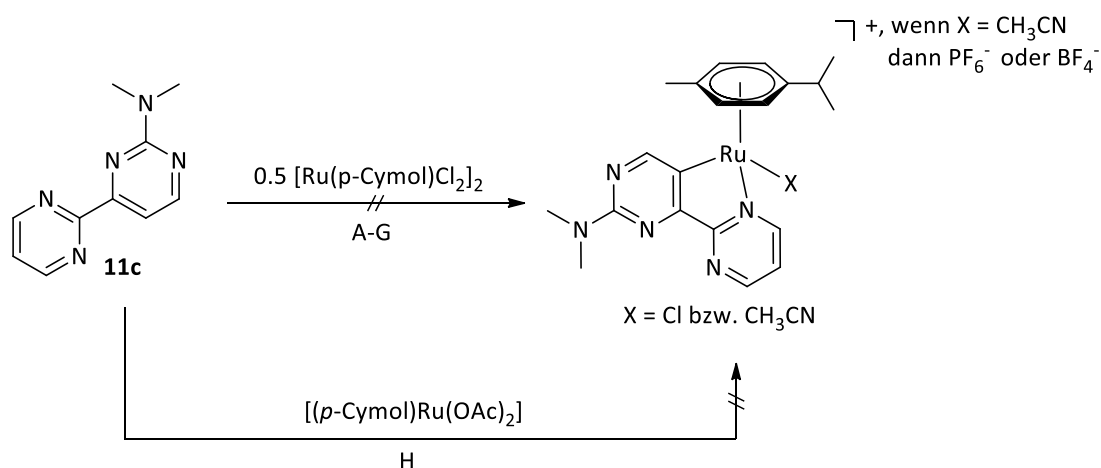


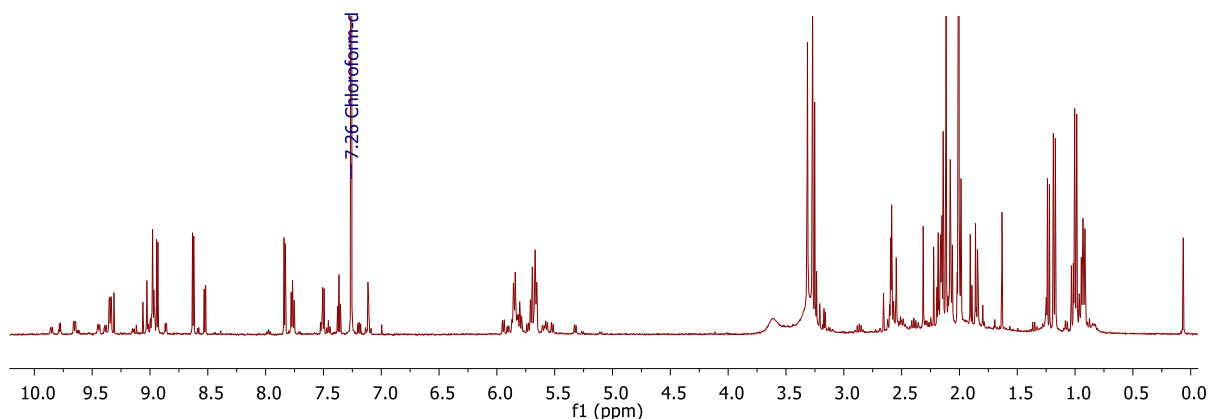
Abbildung 3.56: Angestrebte Synthese zur Darstellung eines roll-over cyclometallierten Rutheniumkomplexes in Anlehnung an die Literatur.^[48,106]

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen zur Synthese aus Abbildung 3.56.

#	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Zugabe von KOAc/KOH/KPF ₆ /NaBF ₄
A	MeCN	RT	3 d	KOAc, KPF ₆
B	MeCN	80 °C	18 h	KOAc, KPF ₆
C	MeCN	RT	18 h	KOAc
D	Benzonitril	190 °C	8 h	KOAc, KPF ₆
E	DCB	80 °C	18 h	-
F	DCB	80 °C	18 h	KOAc
G	DCB	80 °C	18 h	KOH
H	MeCN	RT	18 h	NaBF ₄

DCB = 1,2-Dichlorbenzol

Mit keiner der in Tabelle 8 gezeigten Reaktionsbedingungen wurde der gewünschte Rutheniumkomplex erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zum Eintrag A aus Tabelle 8 wird stellvertretend für eine Reihe von Reaktionen gezeigt. Am Ende der Synthese (drei Tage) färbte sich das Gemisch schwarz, was auf die Entstehung von Ruthenium(0)-Partikeln hindeutet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das in Abbildung 3.57 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

**Abbildung 3.57:** ¹H-NMR-Spektrum zum Eintrag A aus Tabelle 8.

Das Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen, darunter solche, die vermutlich einem *N,N*-koordinierten Liganden **11c**^[14,15] zugeordnet werden können. So sollte das breite Signal bei ca. 3.0-3.5 ppm einer rotationsgehinderten NMe₂-Gruppe am Liganden entsprechen. Um die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ruthenium(0)-Partikeln zu senken, wurde die Reaktionszeit in B von 3 Tagen auf 18 h verkürzt. Fernerhin wurde eine Temperatur von 80 °C gewählt, um die nötige Energie für den Bruch der C-H-Bindung bereitzustellen. Auch dies führte nicht zum Erfolg. Die orangefarbene Lösung wurde nach der Reaktionszeit vom Lösungsmittel befreit. Der zurückgebliebene schwarze Feststoff wurde säulenchromatographisch (DCM/Et₂O) aufgetrennt. Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (s. DVD-ROM) zeigten eine Vielzahl nicht zuordenbarer Neben- und Zersetzungsprodukte. Ebenfalls wurde versucht, einen neutralen Rutheniumkomplex zu generieren (Eintrag C). Auch dabei färbte sich das rote Reaktionsgemisch schwarz. Nach Filtration über eine kurze Aluminiumoxidsäule, konnte nur der eingesetzte Ligand detektiert werden. Überdies wurde untersucht, ob eine sehr hohe Temperatur (190 °C) einen Zugang zu einem roll-over cyclometallierten Komplex zulässt (Eintrag D). Dies ist nicht der Fall, die Lösung färbte sich wiederum schwarz. In weiteren Experimenten kamen die im AK Thiel etablierten Reaktionsbedingungen zur Anwendung.^[14,15] Die Reaktionen der Einträge E und F zeigen das gleiche Verhalten wie A-D. Die zunächst rote Reaktionslösung färbte sich stetig dunkler und ließ nach Entfernen des Lösungsmittels einen schwarzen Feststoff zurück. Auch bei der Verwendung der Base KOH konnte nach der Reaktion nur ein schwarzer Feststoff erhalten werden (Eintrag G). Christian Kerner konnte ausgehend von [*p*-(Cymol)Ru(OAc)₂], NaBF₄ und dem Liganden *N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin einen cyclometallierten Rutheniumkomplex erhalten.^[48] Dieser Metallpräkursor wurde in der Literatur auch mit Phenylpyridin zu einem cyclometallierten Rutheniumkomplex umgesetzt.^[107] In Eintrag H wurden zur Synthese eines möglichen Rutheniumkomplexes analoge Reaktionsbedingungen angewandt (Eintrag H). Bei dieser Reaktion entsteht eine dunkelorangefarbene Lösung. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass die eingesetzten Edukte nebeneinander vorlagen. Es konnte somit in dieser Arbeit kein Weg gefunden werden, um mit Dipyrimidinyliganden cyclometallierte Rutheniumkomplexe zu erhalten. Möglicherweise ist der eingesetzte Ligand zu elektronenarm, um mit dem im Vergleich zum Iridium früheren Übergangsmetall Ruthenium eine elektrophile aromatische Substitution einzugehen.

- Palladiumkomplexe

In Abschnitt 3.3.2, Seite 67 ff. wurde gezeigt, dass *N,N*-koordinierte Iridiumkomplexe **12b**, **12c**,^[15] **12e**,^[14,15] **12f** durch Umsetzung eines derivatisierten Dipyrimidinyliganden **11b**, **11c**,^[14,15] **11e**,^[14,15] **11f** und $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ bei Raumtemperatur zugänglich sind. Es lag also nahe, typische Vertreter *N,N*-koordinierter Komplexe mit diesen Liganden zu synthetisieren und den sterischen Einfluss einer funktionellen Gruppe bei der Komplexierung zu studieren. Die Wahl des Metallzentrums fiel auf Palladium, welches als Paradebeispiel mit 2,2'-Bipyridin quadratisch planare 16 VE Komplexe zugänglich macht. Haoran Sun *et al.* konnten (2,2'-Bipyridin)dichloropalladium(II) durch Umsetzung von PdCl_2 in Acetonitril erhalten.^[108] Analog zu dieser Methode wurde *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] mit PdCl_2 zur Reaktion gebracht. Die zunächst gelbe Suspension verfärbte sich binnen 1 h orange. Nach 18 h wurde das Präzipitat durch Filtration gewonnen und anschließend mit Diethylether gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in DCM gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether konnte der *N,N*-koordinierte Palladiumkomplex **14c** in sehr guter Reinheit und einer Ausbeute von 70 % gewonnen (s. Abbildung 3.58 und Abbildung 3.59).

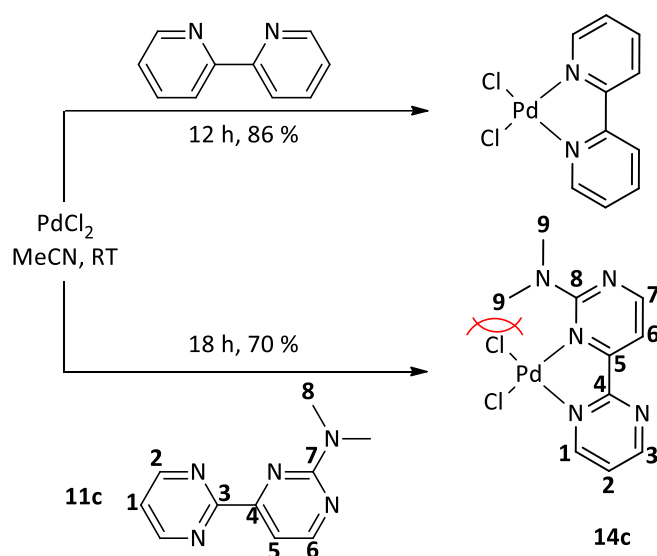


Abbildung 3.58: Synthese eines *N,N*-koordinierten Palladiumkomplexes von Haoran Sun *et al.*^[108] (oben). Analoge Synthese von **14c** (unten).

Die erfolgreiche Synthese von **14c** konnte auch NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Analog zu Abbildung 3.49 ist die Rotation der Dimethylaminogruppe gehindert (3.50 ppm).

Dies bestätigt eine *N,N*-Koordination, weil die NMe_2 -Gruppe durch einen benachbarten Chloridoliganden in ihrer freien Drehbarkeit gehindert wird. Die Elektronendichte des Liganden wird durch die Koordination an Palladium vermindert. Dies äußert sich in einem Tieffeldshift aller Signale im Vergleich zum freien Liganden. Das Signal für die Dimethylaminogruppe konnte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund von Koaleszenz nicht detektiert werden (s. Abbildung 3.59).

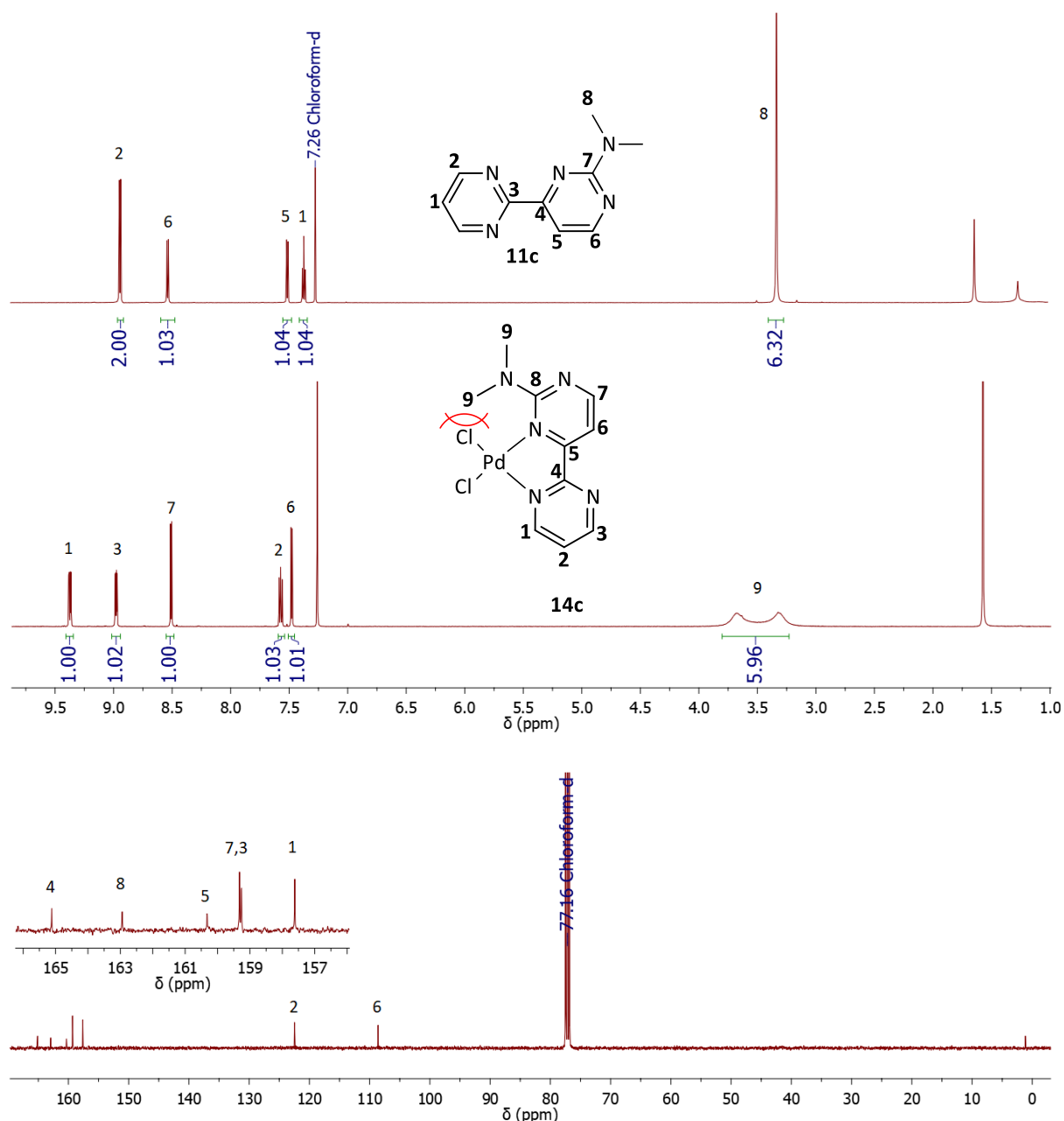


Abbildung 3.59: ^1H -NMR-Spektren von *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin^[14,15] (**11c**) (oben), **14c** (mittig) sowie ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14c** (unten).

Von **14c** wurden ebenfalls temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren gemessen. Im Vergleich zu **12c**^[15] (s. Abbildung 3.49, Seite 69) fällt sofort auf, dass die Koaleszenztemperatur nicht bei 323 K sondern bei 293 K liegt. Die berechnete Rotationsbarriere beträgt demnach

$$\Delta G_c^\ddagger = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K} \cdot \left[22.96 + \ln \left(\frac{293 \text{ K}}{210.36 \text{ Hz}} \right) \right] \approx 56.74 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

und ist um ca. $15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ niedriger als bei **12c**. Dies lässt sich mit dem größeren sterischen Anspruch des Cp*-Fragmentes in **12c** im Vergleich zu einem Chloridoliganden in **14c** begründen. Es zeigte sich also, dass der Einsatz von Metallpräkursoren, welche ein Cp*-Fragment tragen, vorteilhaft für die Synthese roll-over cyclometallierter Komplexe ist, da das Cp*-Fragment in starke sterische Wechselwirkung mit dem Liganden tritt. Im aromatischen Bereich der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren wurde beobachtet, dass die Protonen 1, 3, 7 und 2 (Zuordnung s. Abbildung 3.59) bei tiefen Temperaturen aufeinander zurücken und eine Abschirmung erfahren. Bei sukzessiver Temperaturerhöhung driften diese Signale auseinander. Dies lässt sich möglicherweise mit dem +M-Effekt der Dimethylaminogruppe begründen. Bei tiefen Temperaturen ist die Rotation dieser Gruppe (ca. 3.40 ppm) eingeschränkt bzw. unterbunden. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom kann besser Elektronendichte in das aromatische Fragment des Liganden übertragen. Dies hat zur Folge, dass die am Pyrimidin lokalisierten Protonen abgeschirmt werden. Wird die Temperatur erhöht, so wird weniger Elektronendichte, bedingt durch eine schnellere Rotation der NMe₂-Gruppe übertragen, die Protonen werden also entschirmt (s. Abbildung 3.60)

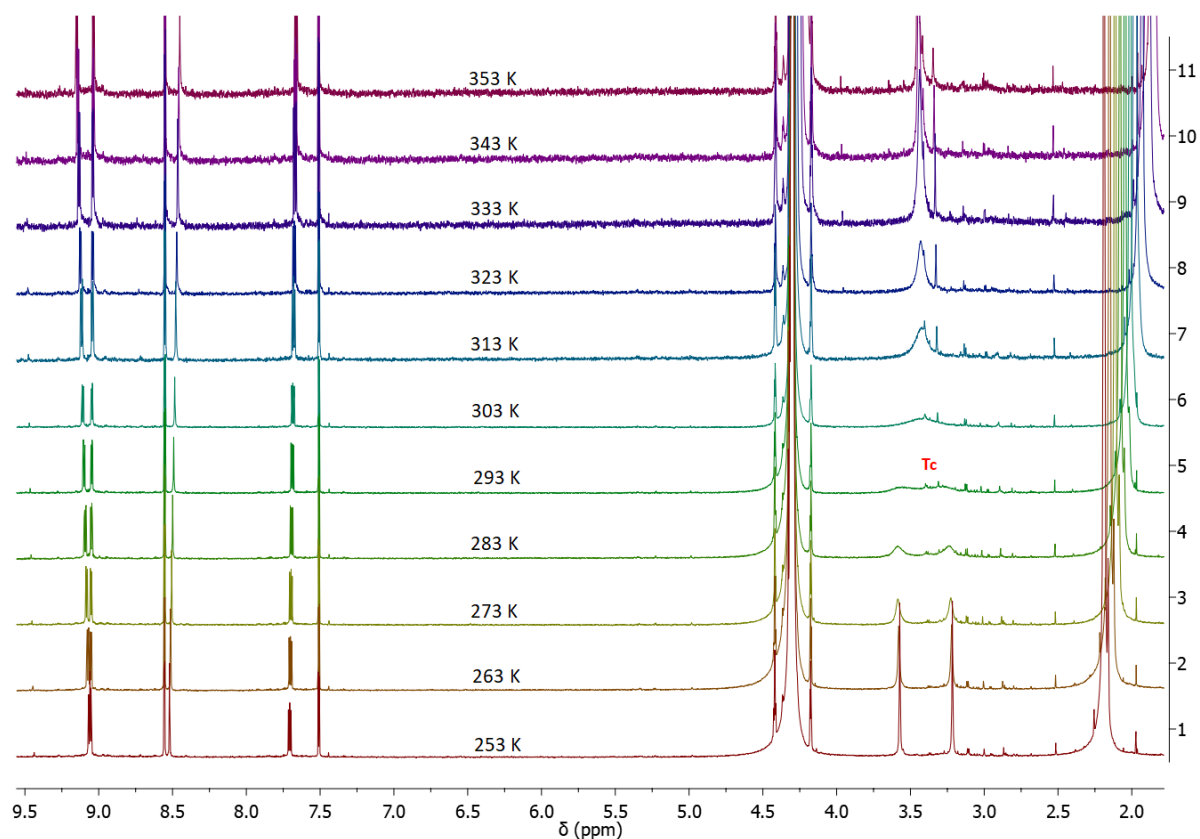


Abbildung 3.60: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **14c** (gemessen in Nitromethan- d_3 , 600.1 MHz Messfrequenz).

Von **14c** wurden außerdem ESI-MS-Spektren aufgenommen. Neben einer Vielzahl an Signalen, die vermutlich verschiedenen Fragmentationsprodukten von **14c** zugeordnet werden können, konnte im negativen Modus ein Signal detektiert werden, das sich womöglich einem roll-over cyclometallierten Palladiumkomplex zuordnen lässt. In diesem Komplex trägt der Ligand an der C,N-Seite Palladiumchlorid. Ein möglicher Strukturvorschlag ist in Abbildung 3.61 gezeigt:

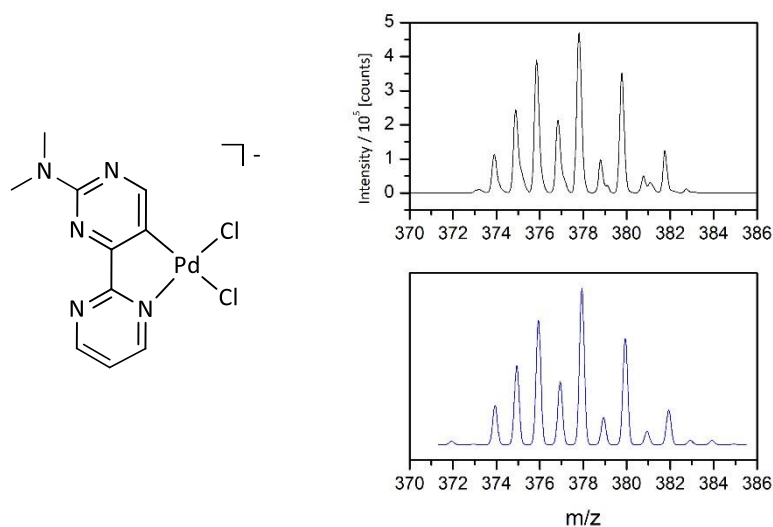


Abbildung 3.61: ESI-MS-Spektrum (oben) und Simulation (unten) von $[(C_{10}H_{10}N_5)PdCl_2]^-$ sowie ein möglicher Strukturvorschlag.

Mit dem Liganden *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**) konnten ebenfalls roll-over cyclometallierte Palladiumkomplexe (s. Abbildung 3.62) generiert werden.^[14] In Anlehnung an diese Arbeiten^[14] wurden die Liganden mit Palladiumacetat in DCM in einem Reaktionsvial für 2 h bei 65 °C erhitzt. Nach Filtration und langsamen Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung der Substanz wurde der in Abbildung 3.62 gezeigte dinukleare, roll-over cyclometallierte Palladiumkomplex **15c** erhalten^[14] (weitere Beispiele s. Literatur^[47]). Rebecca Tessmer und ich beschäftigten uns im Rahmen ihrer Bachelorarbeit bzw. meiner Promotion mit dem Thema, ob der Zugang zu einem analogen Komplex, jedoch mit verschiedenen Gruppen R am Ligandgrundgerüst möglich ist. Es zeigte sich, dass Liganden mit R = H bzw. Diisopropylamin unter den bekannten Reaktionsbedingungen^[14] keine roll-over cyclometallierten Palladiumkomplexe ergeben. Stattdessen wurden die *N,N*-koordinierten, einkernigen Palladiumkomplexe **16a** und **16d** erhalten (s. Abbildung 3.62). Die ¹H-NMR-Spektren werden an dieser Stelle nicht gezeigt, sie sind auf der beiliegenden DVD-ROM abgespeichert.

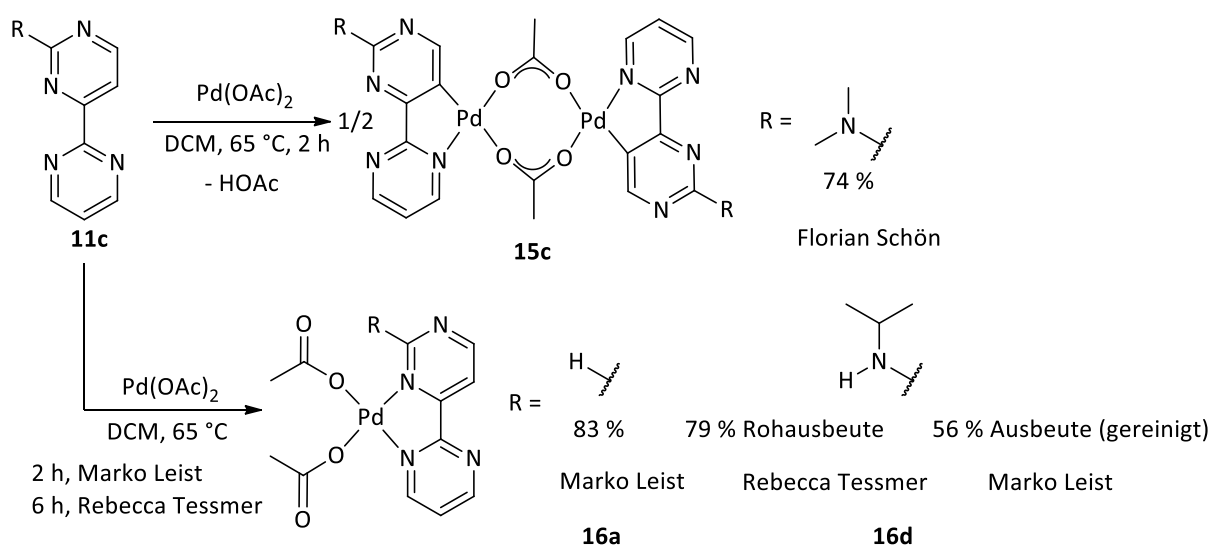


Abbildung 3.62: Ein roll-over cyclometallierter dinuklearer Palladiumkomplex **15c**^[14] und zwei *N,N*-koordinierte Palladiumkomplexe **16a** und **16d**.^[54]

Nach einer Reaktionszeit von 6 h (**16d**) bzw. 2 h (**16a**) wurden die Reaktionsgemische filtriert, um mögliche Reste an Palladium(0)-Nanopartikeln zu entfernen. Danach wurden mittels langsamer Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung der erhaltenen Feststoffe röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von **16a** ($P2_1/n$) und **16d** ($C2/c$) erhalten. Da die Elementaranalyse von **16d** in der Bachelorarbeit von Rebecca Tessmer noch Abweichungen aufzeigte,^[54] wurde dieser Komplex von mir nochmals dargestellt und gereinigt. So konnte eine passende Elementaranalyse erhalten werden. Die Elementaranalyse von **16a** ist jedoch nicht passend, möglicherweise wegen anorganischer Verunreinigungen (s. Tabelle 9).

Tabelle 9: Elementaranalyse von **16a** und **16d**.

#	C / %	H / %	N / %	S / %
Theoriewerte (16a)	37.66	3.16	14.64	0.00
Messwerte (16a)	35.08	3.58	13.03	0.00
Theoriewerte (16d)	40.97	4.35	15.93	0.00
Messwerte (16d)	40.67	4.49	15.87	0.00

Die Tatsache, dass der wasserstoffsubstituierte Dipyrimidinyligand in **16a** zur *N,N*-Koordination führt, verwundert nicht. Im Ligandrückgrat befindet sich lediglich ein H-Atom. Dieses kann nicht wie eine Dimethylaminogruppe sterisch mit dem Palladiumacetat wechselwirken. Da deshalb kein sterischer Druck ausgeübt wird, wird folglich die M-N-Bindung nicht gespalten und eine roll-over cyclometallierte Spezies ist nicht zugänglich. Weshalb **16d** in *N,N*-Koordination vorliegt, war nur durch die Erkenntnisse der Kristallstrukturanalyse erklärbar. Hier wird der Pd-N-Bindungsbruch und damit die roll-over Cyclometallierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung des N5H-Protons mit dem O2-Sauerstoffatom verhindert (s. Abbildung 3.63).

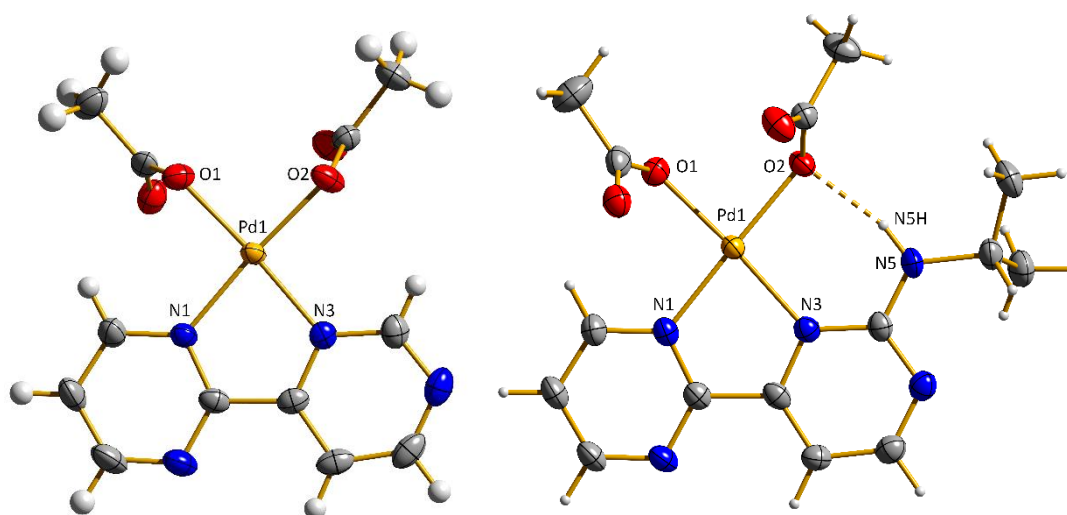


Abbildung 3.63: Festkörperstruktur von **16a** (links) und **16d**^[54] (rechts). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 10 gelistet.

Die Bindungslänge der Wasserstoffbrückenbindung zwischen N5H und O2 beträgt 1.888 Å, sie kann somit als mäßig starke H-Brücke deklariert werden.^[97] Die Pd-O/N-Bindungslängen (ca. 2 Å) sowie die Bisswinkel von ca. 80° liegen im Bereich anderer bipyridinbasierter Komplexe.^[80,109,110] Besonders auffällig ist, dass die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie nicht erreicht wurde. Der N3-Pd1-O2 Winkel ist in **16d** nicht kleiner oder gleich 90°, sondern liegt bei 98.14(10)°. Dies ist verwunderlich, denn durch die H-Brückenbindung müsste die Acetatgruppe an die Aminogruppe herangezogen werden. Dies würde mit einem kleiner werdenden Winkel einhergehen. Möglicherweise stoßen sich in diesem Falle die Methylgruppen der Acetat- bzw. Isopropylgruppe gegenseitig ab. Dies

manifestierte sich auch in einem, von 90° abweichenden, O1-Pd1-O2 Winkel von 85.33(9)° in **16d**. Die Abweichung von ca. 4-5° von den zu erwarteten 90° der N1-Pd1-O1 Winkel in **16a** und **16d** ist zwar nicht groß aber unerwartet. Ein nahezu perfekter 90° Winkel wurde lediglich in **16a** von den Atomen O1-Pd1-O2 aufgespannten Winkel detektiert (s. Tabelle 10).

Tabelle 10: Ausgewählte Strukturparameter von **16a** und **16d**.^[54]

#	16a	16d
Pd1-N1 [Å]	2.007(3)	2.003(3)
Pd1-N3 [Å]	2.009(3)	2.060(3)
Pd1-O1 [Å]	2.003(3)	2.010(2)
Pd1-O2 [Å]	2.005(3)	2.018(2)
N5H-O2 [Å]	-	1.888
N1-Pd1-N3 [°]	81.11(14)	80.42(11)
O1-Pd1-O2 [°]	89.20(13)	85.33(9)
N1-Pd1-O1 [°]	95.29(13)	95.82(11)
N3-Pd1-O2 [°]	94.08(13)	98.14(10)

Ausgehend von dem mit NMe₂-Gruppen substituierten, dinuklearen Palladiumkomplex **15c** (s. Abbildung 3.62)^[14] wurden weitere mononukleare Palladiumkomplexe erhalten. Florian Schön setzte seinen dinuklearen Komplex **15c** mit Acetylaceton um. Dabei wird Acetylaceton auf Grund seiner Azidität deprotoniert. Der so erhaltene chelatisierende Ligand bildet einen quadratisch-planaren Komplex mit je einem der Palladiumzentren.^[14] Dieser Komplex **17c.1** bietet die Möglichkeit, an der freien *N,N*-Koordinationsstasche ein zweites Metall zu binden, umso kooperative Effekte zu untersuchen. Um eine gute Löslichkeit eines späteren dinuklearen Komplexes in organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten, bestand meine Aufgabe darin, Derivate des Acetylacetons mit gut löslichen funktionellen Gruppen einzusetzen. Zur Verbesserung der Löslichkeit der cyclometallierten Komplexe wurden

Acetylaceton-derivate mit *tert*-Butyl bzw. CF₃-Gruppen verwendet und diese mit **15c** umgesetzt (s. Abbildung 3.64).

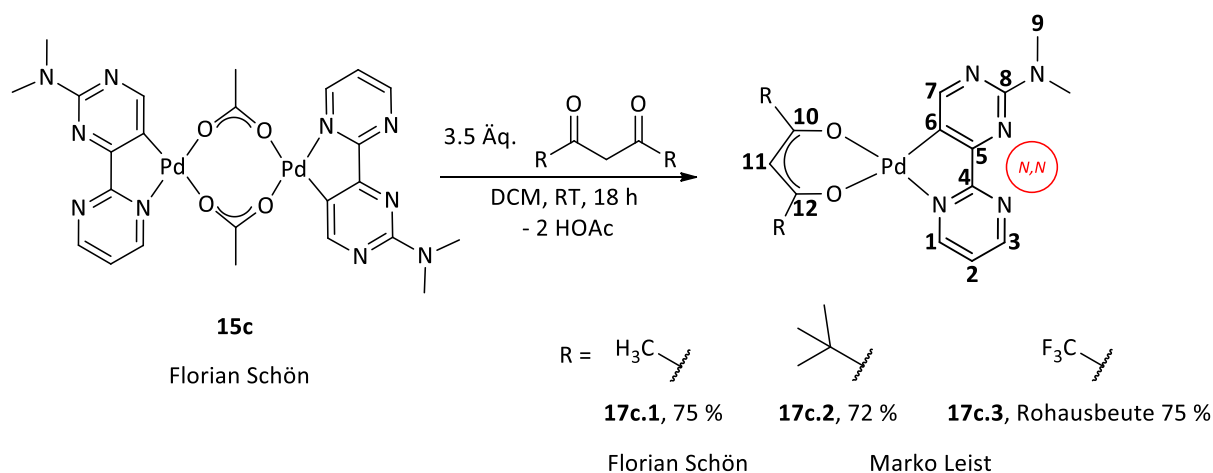


Abbildung 3.64: Darstellung mononuklearer derivatisierter Acetylaceton-Palladiumkomplexe nach Florian Schön.^[14]

Die Synthese der in Abbildung 3.64 gezeigten mononuklearen Palladiumkomplexe erwies sich als einfach. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 18 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Für **17c.2** wurde eine gute Ausbeute von 72 % verzeichnet werden. Im Falle von **17c.3** wurde keine passende Elementaranalyse erhalten (s. Tabelle 11). Erste Daten zur erfolgreichen Synthese von **17c.3** wurden mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie erhalten (s. Abbildung 3.65). Auffällig ist, dass der elektronische Einfluss der Substituten am Acetylaceton sich in der chemischen Verschiebung der H-Atome am Dipyrimidinliganden äußert. Die *tert*-Butylverbindung **17c.2** ist erwartungsgemäß elektronenreicher als das Trifluormethylderivat **17c.3**, verschiebt also mehr Elektronendichte auf das Palladium somit auf den chelatisierenden Liganden. Im Fall von **17c.2** fallen die Signale der H-Atome 1 und 3 zusammen.

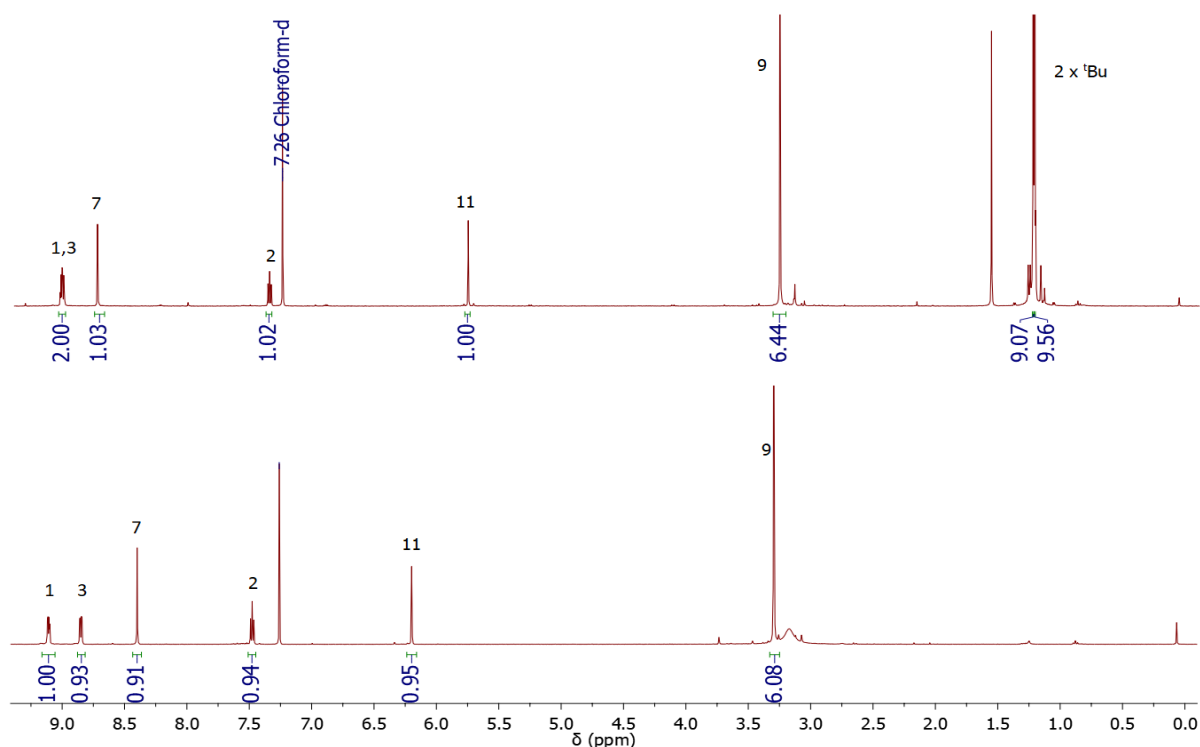


Abbildung 3.65: ^1H -NMR-Spektren zu **17c.2** (oben) und **17c.3** (unten).

Tabelle 11: Elementaranalyse von **17c.3**.

#	C / %	H / %	N / %	S / %
Theoriewerte	35.07	2.16	13.63	0.00
Messwerte	36.45	2.85	11.50	0.00

- **Iridiumkomplexe**

Die synthetisierten, mononuklearen roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexe wurden bereits im Abschnitt 3.3.2, Seite 67 ff. vorgestellt.

- **Platinkomplexe**

Analog zu *N,N*-koordinierten Palladiumkomplexen wurde mit dem vorgestellten Ligandensystem versucht, eine *N,N*-Koordination mit Platinpräkusoren zu erreichen. Einen einfachen Zugang zu solchen Systemen bietet beispielsweise das Zeise-Salz. Unter Freisetzung von Kaliumchlorid und Ethen, welches die Triebkraft der Reaktion darstellt, wird an der freien

N,N-Koordinationstasche des Liganden Platinchlorid eingeführt. Bei der Reaktion wurde über einen Zeitraum von 96 h das langsame Entstehen eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in DCM gelöst und langsam über eine Diethyletherdiffusion umkristallisiert. Es wurden hiervon leider keine röntgenstrukturtauglichen Einkristalle erhalten. Der Komplex **18c** wurde bereits von unserer Arbeitsgruppe publiziert (s. Abbildung 3.66).^[15]

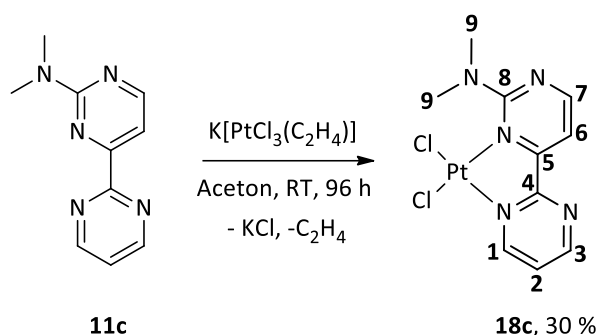


Abbildung 3.66: Synthese von **18c**.

Eine Besonderheit von **18c** kann mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezeigt werden: Platin entschirmt, vermutlich aufgrund seiner etwas größeren Elektronegativität ($E_{\text{N}} = 2.28^{[72]}$) die Protonen 1 und 3 mehr als Palladium in **14c** ($E_{\text{N}} = 2.20^{[72]}$). Zugleich ist die Rotation der NMe_2 -Gruppe bei 295.8 K, also Raumtemperatur in **18c** weniger gehindert als in **14c**. Es wird ein breites Singulett beobachtet. Dies kann möglicherweise mit dem etwas kleineren Ionenradius des Platins im Vergleich zum Palladium ($\text{Pt}^{2+} = 74 \text{ pm}$, $\text{Pd}^{2+} = 78 \text{ pm}^{[72]}$) begründet werden (s. Abbildung 3.67).

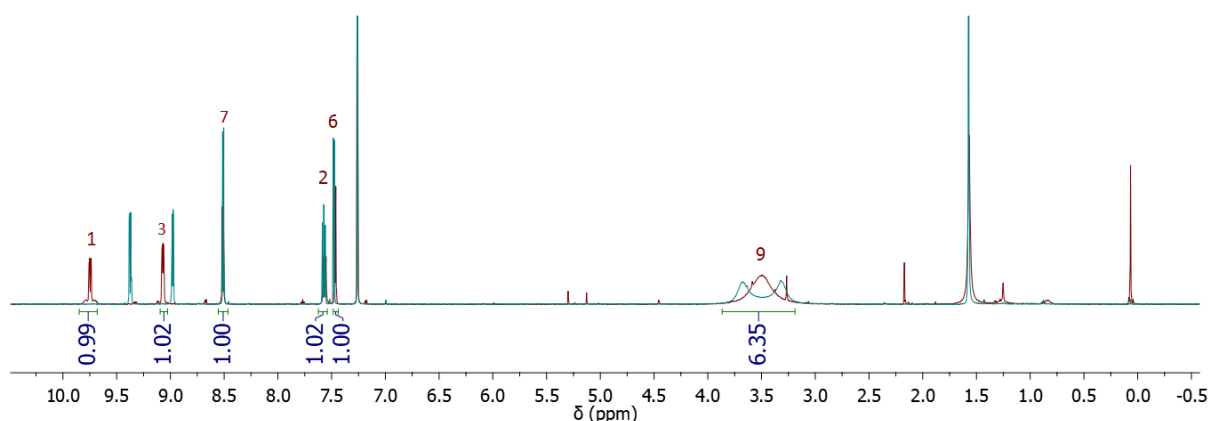


Abbildung 3.67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18c** in Rot.^[15] In Blau ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des analogen Palladiumkomplexes **14c** abgebildet ($T = 295.8 \text{ K}$).

Die eingeschränkte Rotation der NMe₂-Gruppe wurde auch wie bei **14c** so auch mit **18c** mit Hilfe temperaturabhängiger ¹H-NMR-Spektren untersucht. Diese Spektren werden an dieser Stelle nicht gezeigt, sind jedoch auf der DVD-ROM abgespeichert. Die Koaleszenztemperatur liegt ca. bei 283 K und damit etwas tiefer als in **14c** (T_c = 293 K), die Rotationsbarriere ΔG_C[‡] beträgt demnach:

$$\Delta G_C^\ddagger = 8.314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \cdot 283 K \cdot \left[22.96 + \ln \left(\frac{283 K}{174.029 \text{ Hz}} \right) \right] \approx 55.17 \frac{kJ}{\text{mol}}$$

und ist somit auf Grund des etwas kleineren Ionenradius geringfügig kleiner als bei **14c**. Aufgrund der besseren Löslichkeit von **18c** im Vergleich zu **14c**, wurden höherkonzentrierte Lösungen hergestellt und vermessen. Mit einer Scanzahl von n = 20480 war es möglich, das Signal der rotierenden NMe₂-Gruppe bei 31.1 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu detektieren (s. Abbildung 3.68).

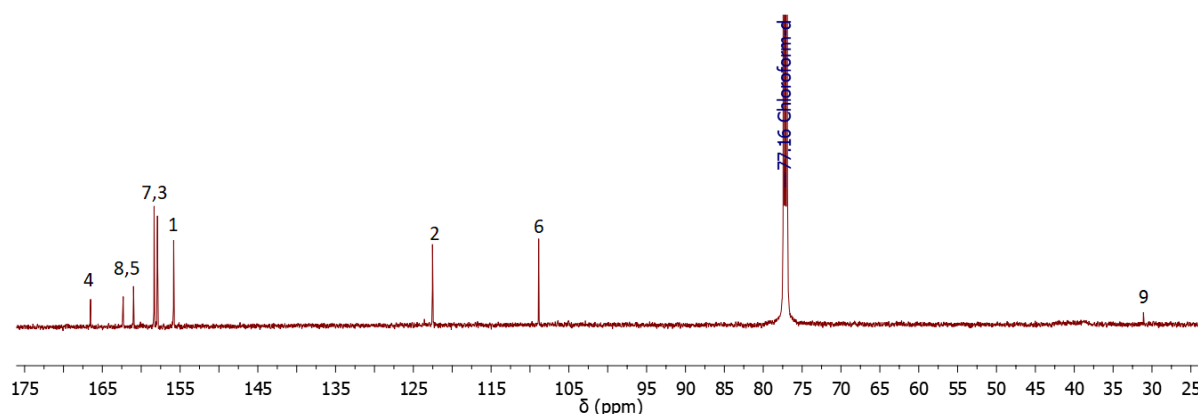


Abbildung 3.68: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **18c**.

Aufgrund der erfolgreichen Synthese des *N,N*-koordinierten Platinkomplexes **18c**, wurde versucht, einen analogen Platinkomplex, jedoch mit einer *N,N*-koordinierten PtMe₂-Einheit darzustellen. Die Notwendigkeit für die Synthese eines solchen Komplexes wird im Themenbereich der kooperativen Effekte nochmals aufgegriffen. In der Literatur werden *N,N*-koordinierte PtMe₂-Komplexe ausgehend von dem PtMe₂(DMSO)₂ (für die Synthese dieses Präkursors siehe Literatur^[111]) in Gegenwart eines chelatisierenden Liganden wie 2,2'-Bipyrimidin in DCM bei Raumtemperatur synthetisiert.^[112] Es wurde versucht, unter analogen Bedingungen einen solchen Komplex mit den Liganden *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] und 2-(Piperidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11f**) zu erhalten. Dabei wurden keine *N,N*-, sondern vermutlich *C,N*-koordinierte Platin(II)komplexe erhalten. Die basische

Metallvorstufe deprotoniert das Ligandgrundgerüst unter Freisetzung von Methan (siehe hierzu Literatur^[113]). Vermutlich sind die Protonen an den Pyrimidinringen durch die Anwesenheit der N-Atome azide genug für diese Reaktion (s. Abbildung 3.69 und Tabelle 12).

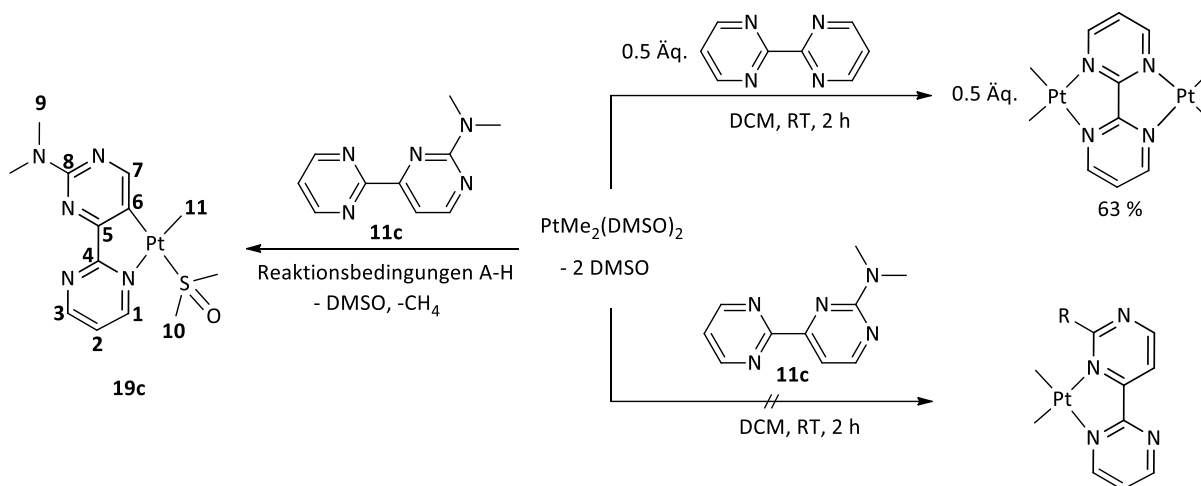


Abbildung 3.69: Darstellung von Dimethyl(2,2'-bipyrimdin)platin(II)^[112] und **19c**.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.69 A-H.

#	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Reinigung
A	DCM	RT	2 h	Umkristallisation aus CHCl ₃ /Pentan
B	DCM	RT	2 h	Umkristallisation aus DCM/Pentan
C	DCM	RT	2 h	Säulenchromatographie EtOAc/Hexan
D	Aceton	RT	48 h	-
E	1,4-Dioxan	RT	18 h	Umkristallisation aus Aceton/Diethylether
F	1,4-Dioxan	RT	3 d	-
G	1,4-Dioxan	80 °C	18 h	-
H*	1,4-Dioxan	RT	3 d	-

* = funktionelle Gruppe = Piperidin-1-yl (**11f**)

Die *N,N*-Koordination ist möglicherweise aus sterischen Gründen nicht möglich, da die NMe_2 -Gruppe mit der PtMe_2 -Einheit wechselwirken müsste. Um diesen sterischen Stress zu umgehen, vollführte das System einen roll-over-Prozess und bildet einen *C,N*-koordinierten Komplex **19c**. Auch unter den Bedingungen von Vivienne F. Sutcliffe und G. Brent Young^[112] (DCM, RT, 2 h) wurde kein *N,N*-koordinierter Komplex nachgewiesen. Bei Zugabe der Liganden (**11c**,^[14,15] **11f**) zum Metallpräkursor wurde in jeder Reaktion schlagartig ein Farbwechsel von gelb (die Liganden sind gelb) zu kirschrot beobachtet. Es wurde versucht durch verschiedene Umkristallisationsmethoden das Reaktionsgemisch zu reinigen. Auch eine säulenchromatographische Reinigung schlug fehl. Hier wurde nur der Ligand aus Eintrag C zurückgewonnen. In der Literatur wird das Entstehen einer cyclometallierten Verbindung mit 2,2'-Bipyridinliganden durch Rühren in Aceton erreicht.^[114] Diese Reaktion wurde nun 48 h statt 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein orangefarbener Feststoff aus, aus dessen ^1H -NMR-Spektrum die erfolgreiche Synthese eines *C,N*-koordinierten Komplexes **19c** nahe legt. Dieses Spektrum kann auf der DVD-ROM eingesehen werden. Da das Spektrum Verunreinigungen aufwies, wurde das Lösungsmittel zu 1,4-Dioxan gewechselt (Eintrag E). Dabei wurde nach Umkristallisation aus Aceton/Diethylether ein sehr sauberes ^1H -NMR-Spektrum des *C,N*-koordinierten Komplexes erhalten. Dieser Reaktion wurde mehrfach wiederholt, allerdings konnte das Ergebnis aus Abbildung 3.70 nicht wiederholt werden. Alle Kristallisationsversuche zur Reinigung schlugen fehl.

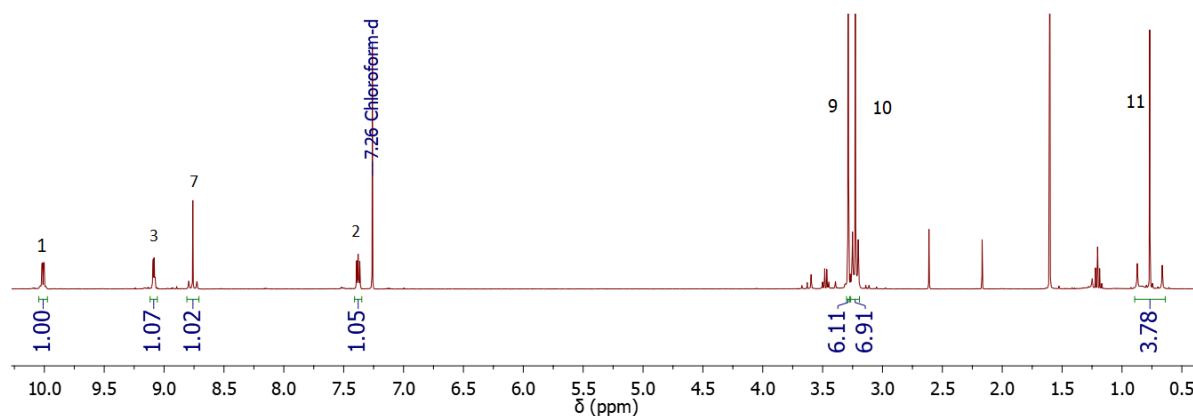


Abbildung 3.70: ^1H -NMR-Spektrum von **19c** der Reaktion D aus Tabelle 12.

Es wurde in diesem Zusammenhang vergebens versucht, durch eine längere Reaktionszeit (Eintrag F) oder eine erhöhte Temperatur (Eintrag G) die gezielte Synthese des *C,N*-Komplexes

19c durchzuführen. In allen Fällen bildete sich eine große Zahl an nicht zuordenbaren Nebenprodukten. Da diese Verunreinigungen dominant waren, wurden diese Reaktionsansätze nicht weiter gereinigt, sondern verworfen. Auch mit dem Ligand 2-(Piperidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11f**) ist der Zugang zu einem *C,N*-Komplex möglich, diese Reaktion war jedoch auch mit der starken Bildung von Nebenprodukten verbunden. In der Zukunft muss eine Methode gefunden werden, die den Zugang zu dem gewünschten cyclometallierten Platinkomplex ohne Bildung von Nebenprodukten liefert.

Cyclometallierte Verbindungen der Platingruppen haben, so schreiben es Vimal K. Jain *et al.*, einen großen Anwendungsbereich u.a. in der organischen Synthese oder in optoelektronischen Geräten.^[115] Insbesondere die optischen Eigenschaften solcher Verbindungen können für die Forschung im Rahmen des „3MET“-Sonderforschungsbereich von Belang sein. Es ist bekannt, dass Platin(II)komplexe aus einem ³MLCT-Zustand Energie in Form von Licht emittieren können. Dafür muss der energetische Abstand zwischen dem emittierenden angeregten Zustand und den darüberliegenden, metallzentrierten (metal-centered) Zuständen groß genug sein, um ein strahlungsloses Quenchen der angeregten Zustände durch Übergang in den MC-Zustand mit anschließender strahlungsloser Energieabgabe zu verhindern. Es ist bekannt, dass gerade Platin(II)ionen stark mit starren aromatischen Ligandsystemen wechselwirken. Laut Per-Inge Kvam und Jon Songstad ist deshalb Platin(II) im Vergleich zu Palladium(II) das geeignetere Übergangsmetall für photophysikalische Fragestellungen.^[116] Ein typisches Beispiel für einen cyclometallierten Platinkomplex ist $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppy})_2]$, das über zwei verschiedene Routen synthetisiert werden kann. Um möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen, setzten Per-Inge Kvam und Jon Songstad in einer heterogenen Reaktion PtCl_2 in Gegenwart von 10 % Bu_4NCl in DCM um. Sie beschreiben in ihrer Publikation, dass das Lösungsmittel DCM gut geeignet ist, um das während der Cyclometallierungsreaktion entstehende HCl aufzunehmen und durch Verdampfung des Lösungsmittels zu entfernen. Ferner beschreiben sie, dass die Zugabe des Ammoniumsalzes die Bildung von $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{PtCl}_4$ ermöglicht soll. Es ist bekannt, dass mit dieser Platinvorstufe in aprotischen Lösungsmitteln Cyclometallierungsreaktionen durchgeführt werden können, jedoch mit geringen Ausbeuten. Ausgehend von PtCl_2 und 10 % Bu_4NCl konnten Per-Inge Kvam und Jon Songstad eine Ausbeute von 30 % erzielen (s. Abbildung 3.71, **A**).^[116] Vimal K. Jain *et al.* haben hingegen ausgehend von K_2PtCl_4 in einem 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch (1:1) Ausbeuten von 66 % erhalten (s. Abbildung 3.71, **B**).^[115]

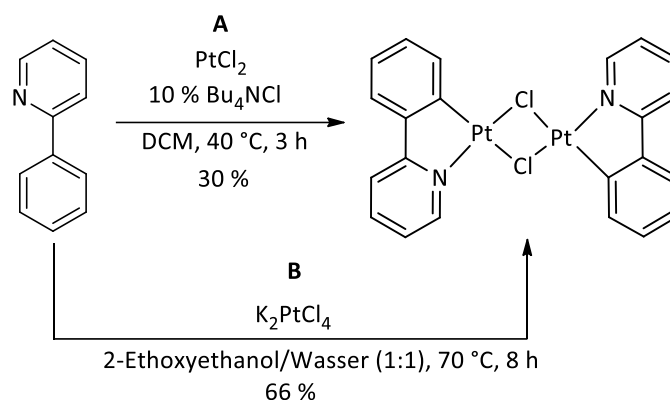


Abbildung 3.71: Synthese von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppy})_2]$ nach Per-Inge Kvam und Jon Songstad^[116] (Route A) und Vimal K. Jain *et al.*^[115] (Route B).

Die Syntheserouten A und B wurden auf den Liganden *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] angewandt. Dabei konnte in keiner der in Abbildung 3.72 gezeigten Reaktionen die erfolgreiche Synthese eines dinuklearen Platinkomplexes verwirklicht werden. Dieser dinukleare Platinielkomplex, böte die Möglichkeit, an den beiden freien Koordinationsstellen Metalle binden zu können. Dies würde das Studium von kooperativen Effekten erlauben.

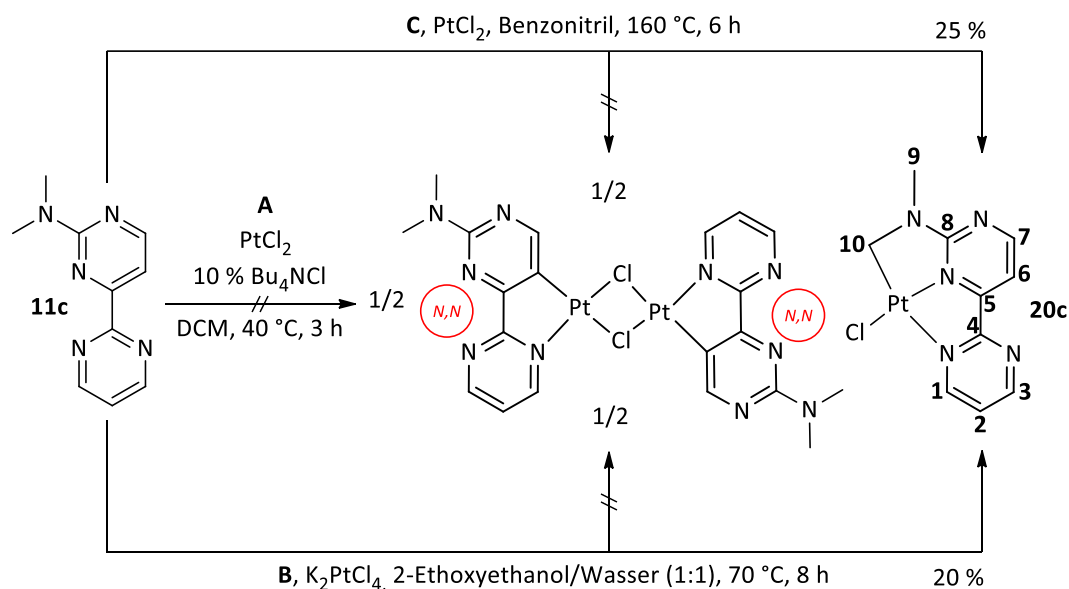


Abbildung 3.72: Angestrebte Synthese zur Darstellung eines dinuklearen Platinkomplexes.

Im Falle von Syntheseroute **A** wurde während der Reaktionszeit ein immer dunkler werdendes Reaktionsgemisch beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Roh- ^1H -NMR-Spektrum des dunkelbraunen Feststoffes aufgenommen. Es zeigt eine Vielzahl an Signalen, wobei zwei Signale eindeutig eine Pt-H-Kopplung aufweisen. Dabei deutet das Signal bei ca. 5.10 ppm auf die Synthese eines mononuklearen Komplexes **20c** hin (s. Abbildung 3.73 + Abbildung 3.74).

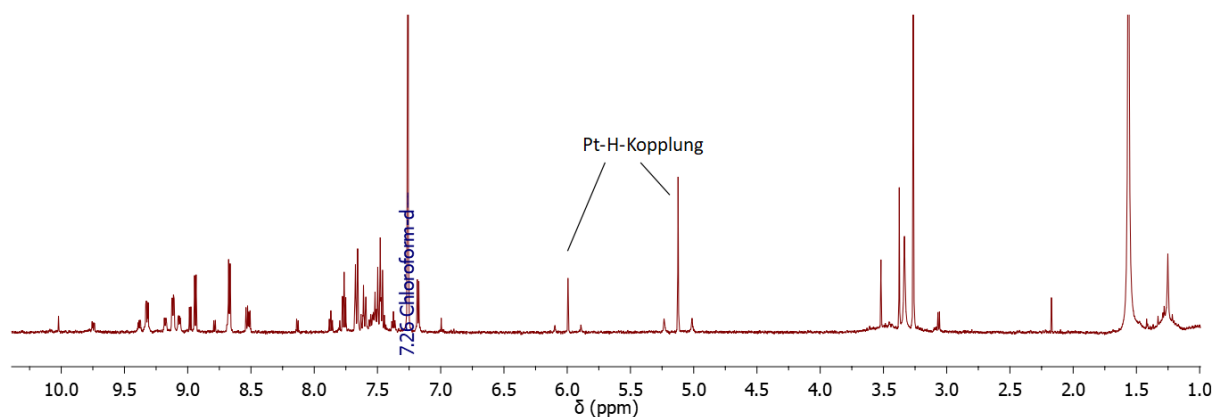


Abbildung 3.73: ^1H -NMR-Spektrum aus der Umsetzung der Route **A** der Abbildung 3.72.

Auch mit Syntheseroute **B** war ein Zugang zum dinuklearen Komplex nicht möglich. Es wurde vielmehr ein mononuklearer Komplex erhalten, wobei zweifelsfrei eine Cyclometallierungsreaktion an einer Methylgruppe des NMe_2 -Fragmentes stattgefunden hat (s. Abbildung 3.74, oben). **20c** konnte auch unter harschen Bedingungen synthetisiert werden (Syntheseroute C). Dabei wurde PtCl_2 in Benzotrifluorid bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Vial zur Reaktion gebracht. Die Verwendung von Benzotrifluorid als Lösungsmittel hat meines Erachtens den Vorteil, dass *in situ* $\text{PtCl}_2(\text{Benzotrifluorid})_2$ entsteht, welches aufgrund seiner guten Löslichkeit besser mit dem Liganden reagieren kann, als das schwerlösliche PtCl_2 . Zudem erhöht die Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ die Wahrscheinlichkeit für einen C-H-Bindungsbruch am Liganden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zu dem dunkelrotem Feststoff DCM hinzugegeben, dabei fiel ein schwarzer Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich nicht umgesetztes PtCl_2 handelte. Nach Filtration wurde langsam Diethylether eindiffundiert, wobei ein weinroter/dunkelroter Feststoff ausfiel, welcher im Vakuum getrocknet wurde. **20c** konnte auf diesem Weg in einer Ausbeute von 25 % erhalten werden.

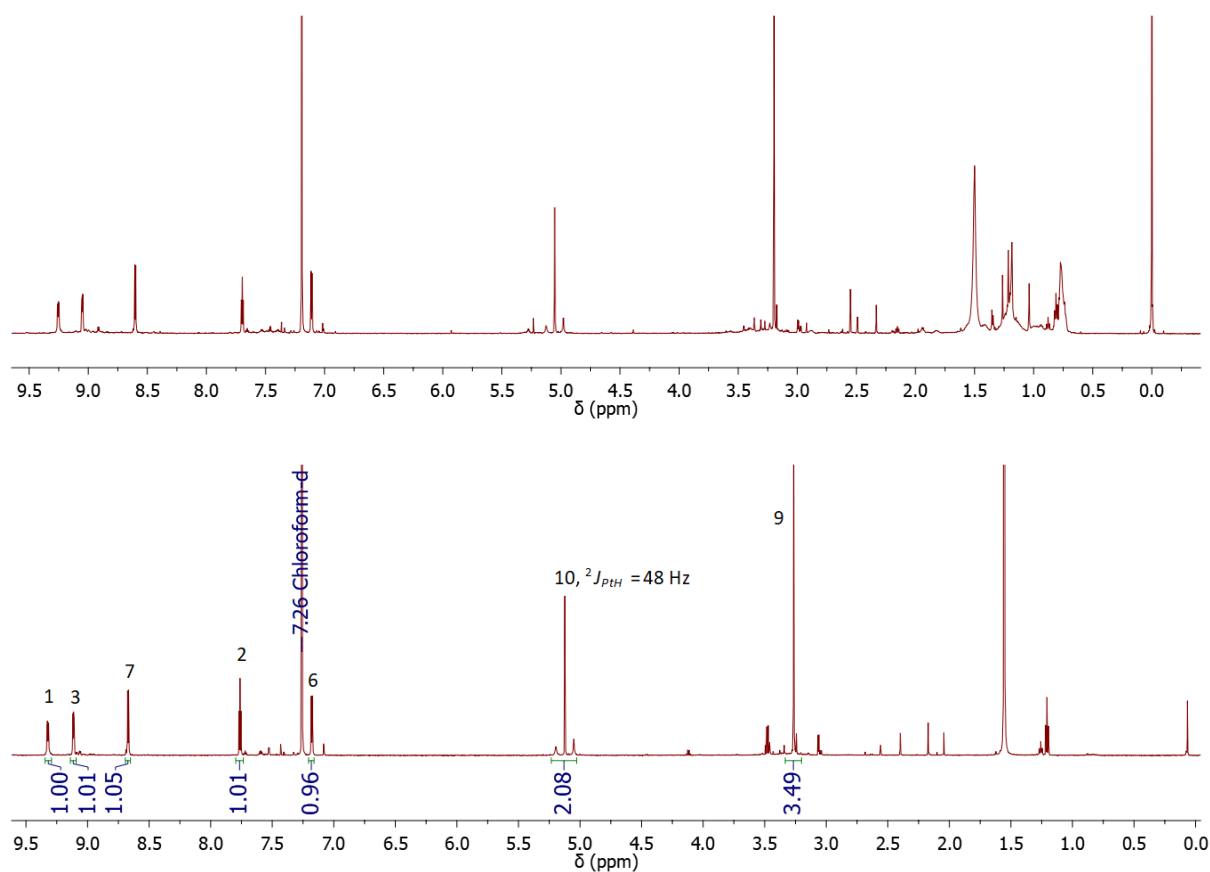


Abbildung 3.74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (aufgenommen in CDCl_3) aus der Umsetzung der Route **B** (oben) bzw. **C** (unten) der Abbildung 3.72.

Syntheseroute **C** wurde mit mehreren Modifikationen, wie beispielsweise unter Zugabe einer Base oder mit einem anderen Lösungsmittel wiederholt. Bei Zugabe von KOAc in Benzonitril bildeten sich neben **20c** Verunreinigungen. Wird anstelle von Benzonitril Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, wurden nur geringe Umsätze zu **20c** detektiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte dieser Abwandlungen der Syntheseroute **C** sind in Abbildung 3.75 zu sehen:

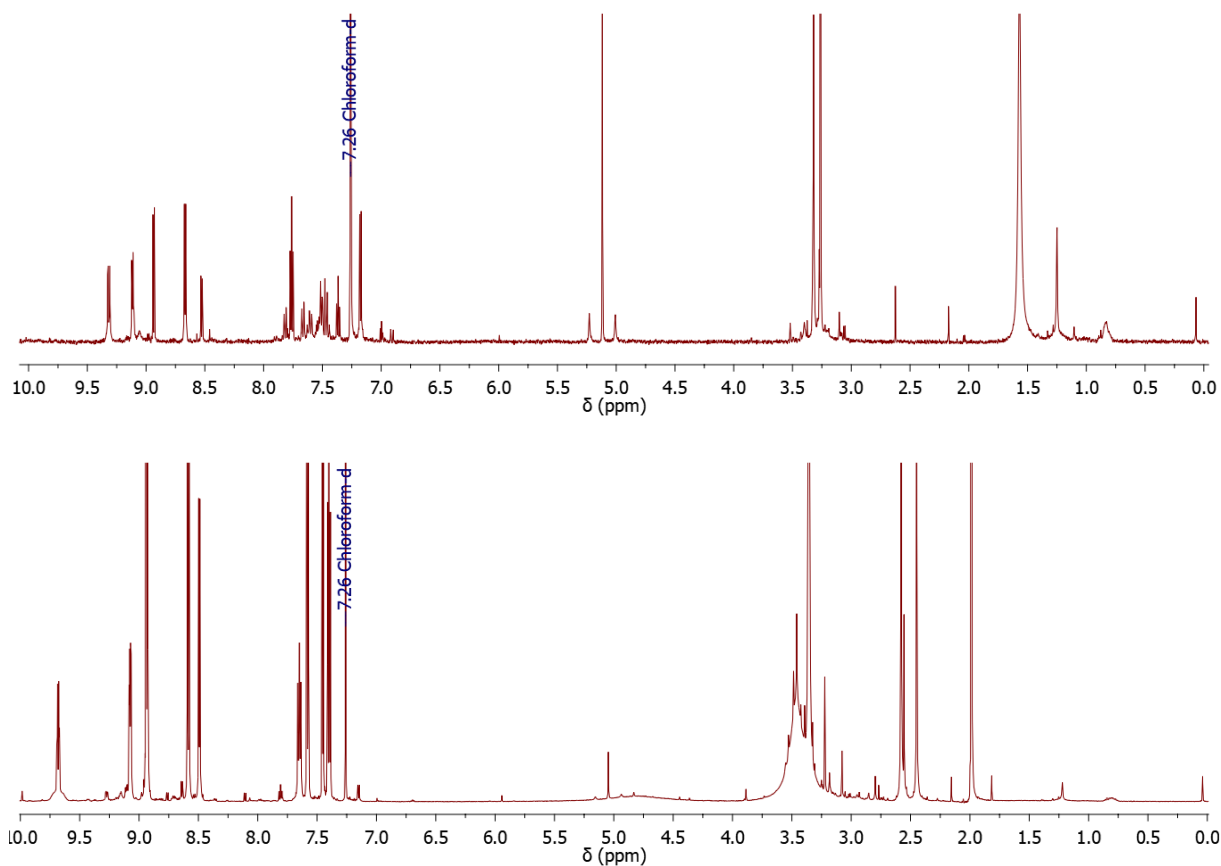


Abbildung 3.75: ^1H -NMR-Spektren aus der abgewandelten Umsetzung der Route **C** aus Abbildung 3.72. Oben: Zusatz von Kaliumacetat, unten Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass eine externe Base wie Kaliumacetat nicht notwendig ist, um **20c** zu erhalten. Fernerhin ist das Lösungsmittel Acetonitril aufgrund des geringeren Siedepunktes im Vergleich zu Benzotrifluorid nicht so gut geeignet, um mit PtCl_2 die Darstellung von **20c** in hohem Maße voranzutreiben. Die $^2J_{\text{Pt-H}}$ -Kopplung in **20c** beträgt 48 Hz und liegt damit im Bereich anderer Platinkomplexe.^[117] Die Protonen in **20c** sind im Vergleich zu **18c** abgeschirmt. Dies lässt sich mit dem carbanionischen Charakter der CH_2^- -Gruppe erklären. Die erhöhte Elektronendichte am Platin überträgt sich teilweise auf den chelatisierenden Liganden und schirmt dessen Protonen im Vergleich zu **18c** stärker ab (s. Abbildung 3.76).

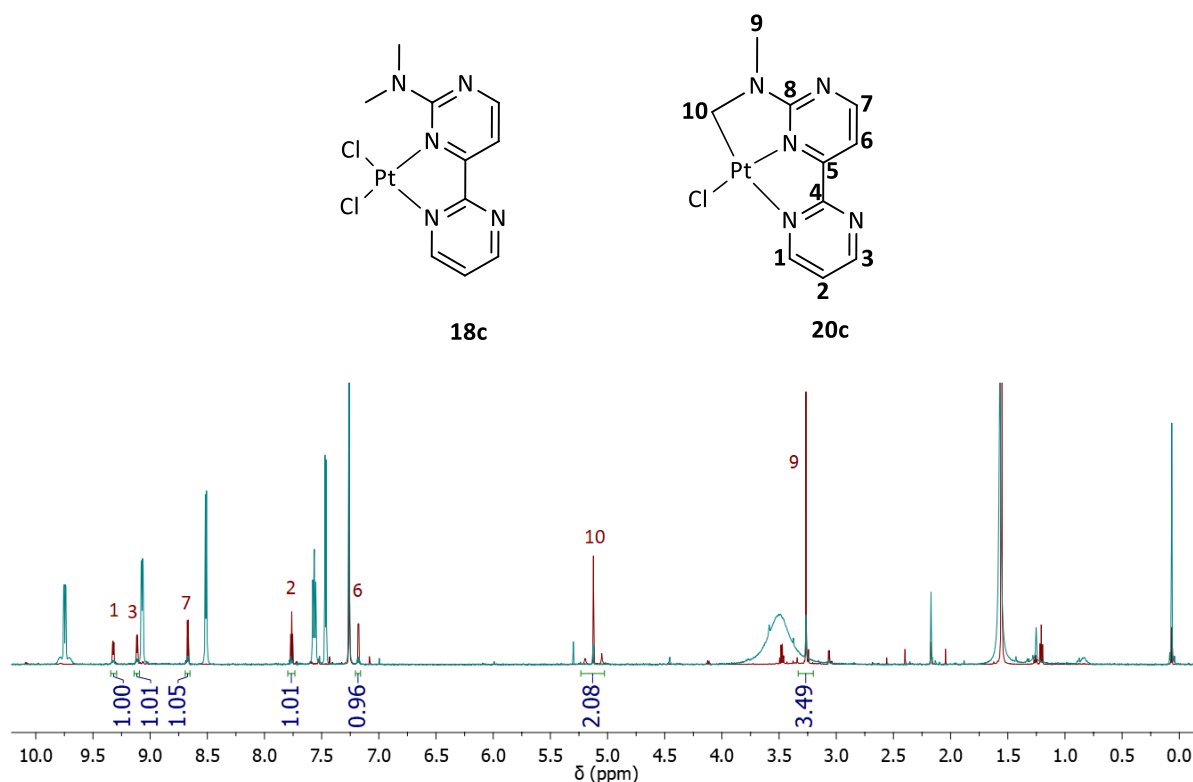


Abbildung 3.76: Vergleich ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) von **20c** in Rot und **18c** in Blau.^[15]

Die Bildung von Verbindung **20c** überraschte. Aus der Literatur war bekannt, dass gerade Platin(II)-verbindungen mit Phenylpyridinliganden in der Lage sind, eine sp^3 C-H-Bindung in Acetonitril zu aktivieren. Eine sp^2 -Aktivierung ist in Essigsäure als Lösungsmittel mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Phenylpyridin und mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit derivatisierten Bipyridinliganden bekannt.^[117,118] Da jedoch auch die Umsetzung von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ im polaren Lösungsmittelgemisch 2-Ethoxyethanol/Wasser, welches vermutlich ähnliche polare Eigenschaften wie Essigsäure hat, eine Cyclometallierungsreaktion an einem sp^3 -Kohlenstoffatom zu **20c** ergab, wurde diese Reaktion nicht in Essigsäure durchgeführt. In künftigen Arbeiten kann dies jedoch nochmals getestet werden. Florian Schön konnte vermutlich einen analogen, chloridoverbrückten Palladiumkomplex darstellen. Dieser löste sich nur in Acetonitril, wobei vermutlich die Chloridbrücke aufgebrochen wird.^[14] Die schlechte Löslichkeit aufgrund der Planarität dinuklearer, chloridoverbrückter Komplexe der Platingruppe ist ein generelles Problem, das die Analytik dieser Verbindungen erschwert. Eine abschließende Erklärung warum mit Platin(II)-präkursoren keine sp^2 -Aktivierung, sondern hingegen eine sp^3 -Aktivierung vollzogen wurde, konnte nicht gefunden werden.

Da am Dipyrimidinylgrundgerüst ein roll-over cyclometallierter Platinkomplex nur mit dem Präkursor $\text{PtMe}_2(\text{DMSO})_2$ erhalten werden konnte, wurde eine weitere Syntheseroute getestet. Ken Sakai *et al.* konnten einen wasserlöslichen, cyclometallierten Platin(II)komplex mit Phenylpyridin als Ligand synthetisieren. Dieser Komplex weist als Besonderheit auf, dass das Platin(II)zentrum von drei negativ geladenen Liganden komplexiert wird und somit anionisch vorliegt. Als großes Kation diente der Kaliumkomplex von 18-Krone-6. Die Umsetzung erfolgte in einem druckbeständigem Vial, in welchem Methanol und die Reaktanden für 5 h bei 120 °C gerührt wurden.^[119] Unter analogen Bedingungen, jedoch in einem Druckschlenkrohr, wurde diese Reaktion mit dem Liganden *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] angewandt. Es wurde kein Umsatz zum gewünschten Komplex erzielt (s. Abbildung 3.77).

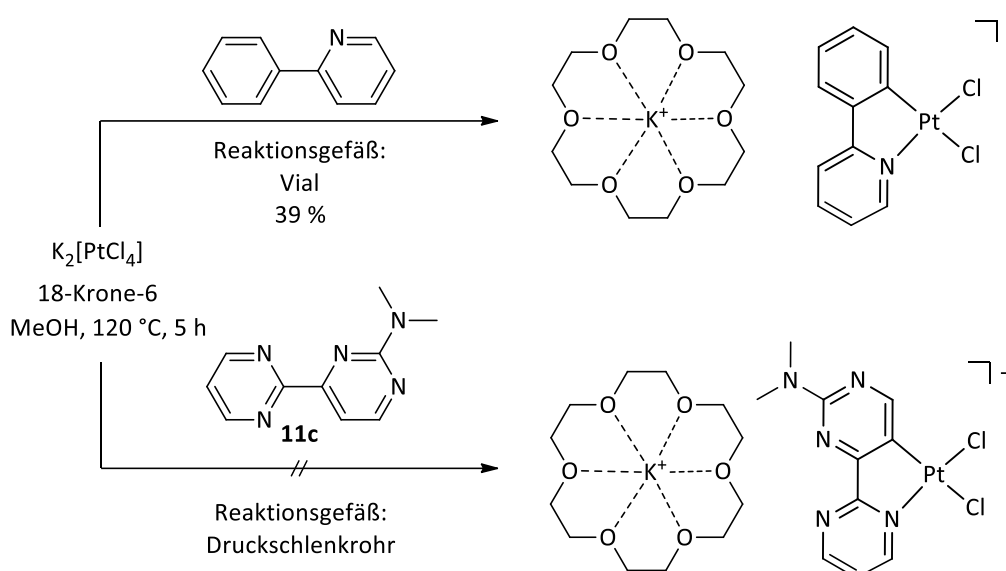


Abbildung 3.77: Synthese eines cyclometallierten Platinatkomplexes nach Ken Sakai *et al.*^[119](oben) und Versuch der Darstellung eines analogen Komplexes mit dem Liganden **11c**^[14,15] (unten).

Es wurde beobachtet, dass sich die hellgelbe Lösung bereits bei einer Ölbadtemperatur von ca. 105 °C dunkelrot verfärbte. Nach Ende der Reaktionszeit von 5 h setzte sich ein weinroter Feststoff ab. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, im Vakuum eingeeengt und mit DCM versetzt, um mittels Diffusion von Diethylether Kristalle der in der Lösung enthaltenen Substanzen zu erhalten. Da dieser Versuch fehlschlug, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (s. Abbildung 3.78, unten), welches eine

Vielzahl von Signalen bei außerordentlich geringer Intensität zeigt. Die dem Liganden zugehörigen Signale können nicht oder möglicherweise nur verschoben detektiert werden, die Integration der Signale war aufgrund der geringen Intensität nicht möglich. Ob jedoch der gewünschte Platinkomplex entstanden ist, kann nicht eindeutig bewiesen werden. Vermutlich handelte es sich hierbei um Zersetzungsprodukte. Das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abbildung 3.78, oben) des weinroten Feststoffs zeigt lediglich Signale, die dem freien Liganden zuzuordnen sind sowie eine große Zahl an Verunreinigungen:

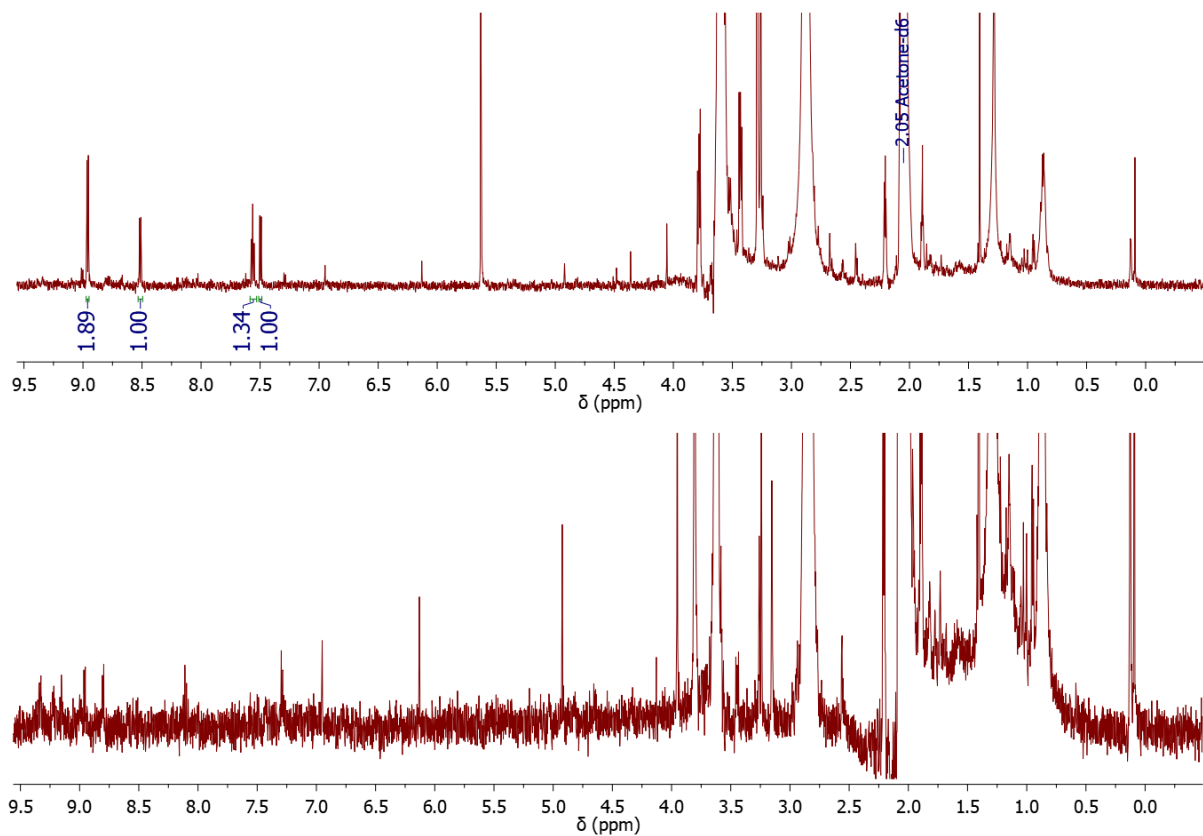


Abbildung 3.78: ^1H -NMR-Spektren aus der Umsetzung aus Abbildung 3.77.

- **Goldkomplexe**

Die Bedeutung von cyclometallierten Goldverbindungen als Emitter in photophysikalischen Prozessen, so schreiben es Roopender Kumar und Cristina Nevado, ist weitaus geringer als die der Metalle Platin(II), Iridium(III) oder Ruthenium(II).^[120] Der Grund dafür, so schreiben sie weiter, liegt u. a. an niedrig liegenden, strahlungslos desaktivierenden d-d-Zuständen begründet, die den MLCT bzw. IL (Intraligand)-Zuständen energetisch sehr nahe liegen können. Dennoch sollte die Bedeutung der Gold(III)verbindungen nicht außer Acht gelassen werden, da solche Verbindungen eine geringe Toxizität und gute Umweltverträglichkeit aufweisen.^[120] Lumineszente Beispiele für cyclometallierte Goldverbindungen wurden bereits erfolgreich synthetisiert.^[121] Den Zugang zu diesen Verbindungen liefern verschiedene Synthesestrategien (s. Abbildung 3.79):^[120]

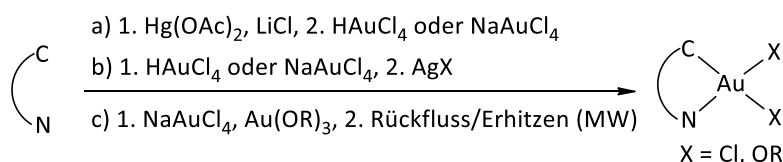


Abbildung 3.79: Verschiedene Synthesestrategien zur Generierung cyclometallierter Gold(III)komplexe nach Roopender Kumar und Cristina Nevado.^[120]

Das vermutlich bekannteste Beispiel eines cyclometallierten Goldkomplexes trägt einen Phenylpyridinliganden. Phenylpyridin wird dabei mit Tetrachlorogoldsäure zunächst in einen N-koordinierten AuCl₃-Komplex überführt, und kann dann beispielsweise durch Erhitzen (dies entspricht der Methode c) 2. aus Abbildung 3.79 in einem MeCN/H₂O-Gemisch in eine roll-over cyclometallierte Spezies überführt werden (s. Abbildung 3.80).^[122]

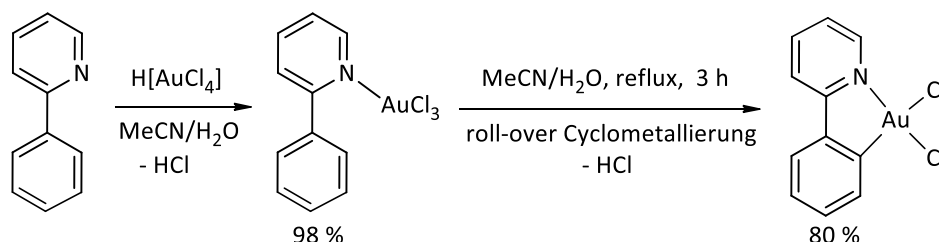


Abbildung 3.80: Synthese eines quadratisch-planaren Gold(III)komplexes nach Edwin C. Constable und Troy A. Leese.^[122]

Die in Abbildung 3.80 gezeigte Synthese war Ansporn, unter diesen Bedingungen roll-over cyclometallierte Goldkomplexe mit dem Dipyrimidinliganden durchzuführen. Dabei wurde zunächst untersucht, ob eine hohe Temperatur, also 85 °C, notwendig ist, um einen roll-over cyclometallierten Komplex zu erhalten. Der Ligand *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] wurde in Anlehnung an Edwin C. Constable und Troy A. Leese^[122] in einem MeCN/H₂O-Gemisch mit K[AuCl₄] zunächst bei Raumtemperatur gerührt (s. Abbildung 3.81).

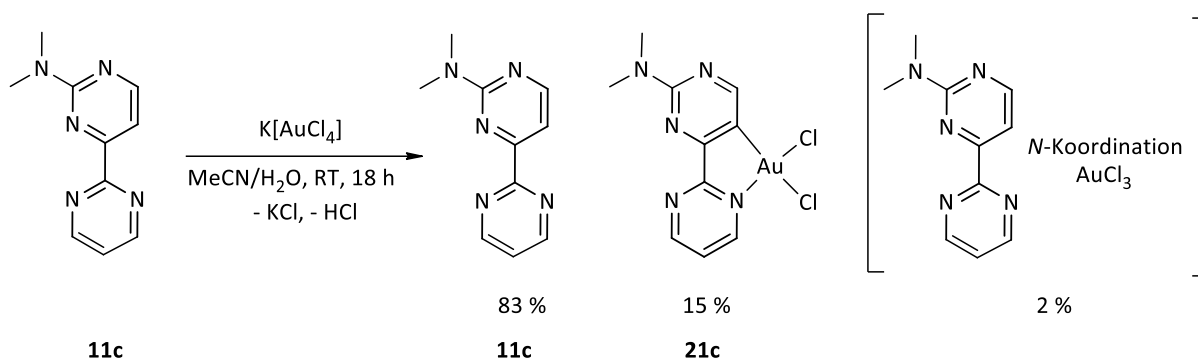


Abbildung 3.81: Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] mit $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ bei Raumtemperatur (Ausbeuten bestimmt über das in Abbildung 3.82 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum).

Dabei entstand aus einer gelben Lösung über einen Zeitraum von 18 h ein orangefarbener Feststoff. Dieser wurde abgetrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Im Vergleich zu Edwin C. Constable und Troy A. Leese^[122] entsteht dabei nicht nur eine *N*-koordinierte Spezies, sondern auch ein roll-over cyclometallierter quadratisch-planarer Gold(III)komplex. Dies spricht dafür, dass der eingesetzte Ligand vermutlich aufgrund seines elektrondefizitären Charakters leichter als 2-Phenylpyridin deprotoniert werden kann. Möglicherweise handelt es sich hierbei nicht um eine $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ - sondern um eine Säure-Base-Reaktion. Der überwiegende Teil des Feststoffes wurde jedoch dem Liganden zugeordnet (s. Abbildung 3.82).

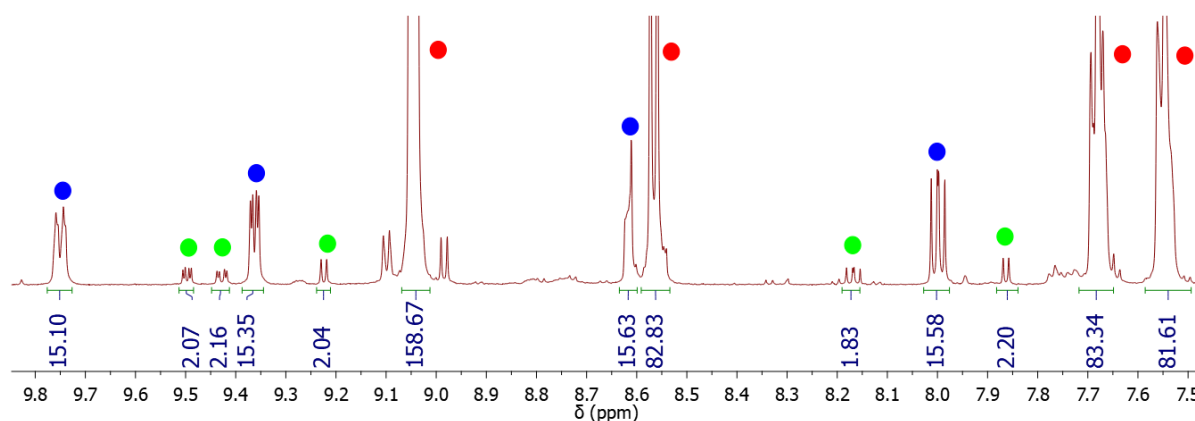


Abbildung 3.82: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (in DMSO-d_6) der Reaktion aus Abbildung 3.81. Rotmarkierte Signale stammen vom freien Liganden (**11c**),^[14,15] blaumarkierte von einem cyclometallierten (**21c**) und grünmarkierte Signale von einem *N*-koordinierten Komplex.

Da bereits nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur ein cyclometallierter Komplex entstanden war, lag die Vermutung nahe, dass analog zu Edwin C. Constable und Troy A. Leese^[122] das Erhitzen der Reaktionslösung einen quantitativen Umsatz zu einem cyclometallierten Goldkomplex liefert. Es sollten Goldkomplexe mit verschiedenen substituierten Dipyrimidinyliganden erhalten werden. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering. Zur Reinigung der Komplexe reichte es nicht, den entstehenden gelben Feststoff zu filtrieren, sondern dieser musste umkristallisiert werden ($\text{DCM}/\text{Et}_2\text{O}$). Die sehr geringen Ausbeuten sind auf den Umstand zurückzuführen, dass nur ein kleiner Teil in Form gelber Kristalle bzw. Feststoffe ausfiel. Auffällig war, dass bei Einsatz des pyrrolidin-1-yl-substituierten Dipyrimidinyliganden **11e** kein cyclometallierter Gold(III)komplex **21e** zugänglich war, während dies mit anderen cyclischen Substituenten wie Piperidin-1-yl und Azepan-1-yl unter den erwähnten Reaktionsbedingungen möglich war. Der Grund ist noch unklar (s. Abbildung 3.83).

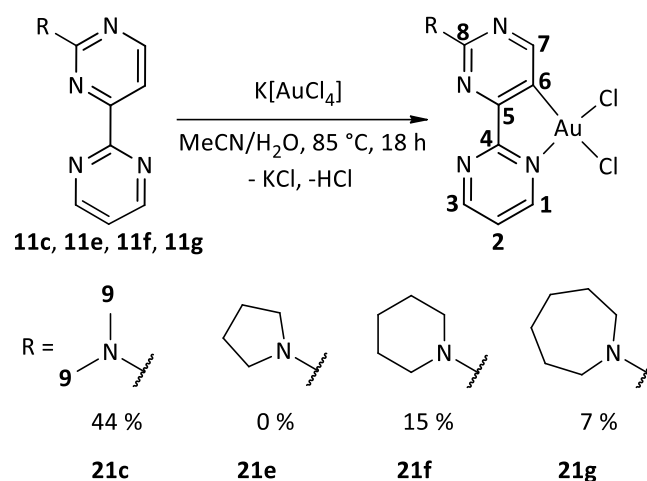


Abbildung 3.83: Synthese cyclometallierter Goldkomplexe in Anlehnung an Edwin C. Constable und Troy A. Leese.^[122] Das Pyrrolidin-1-yl-Derivat **21e** ist nicht zugänglich.

Die erfolgreiche Synthese eines nebenproduktfreien, cyclometallierten Goldkomplexes wurde u.a. mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Durch die Koordination von Gold(III) werden die Protonen am Liganden sehr stark entschirmt. Dieser Effekt tritt besonders am H-1 Atom ein, welches dem Goldzentrum am nächsten ist. Auffällig ist zudem, dass dieser Komplex eine außerordentlich schlechte Löslichkeit aufweist. Die Verstärkung in diesem Spektrum wurde, um überhaupt Signale sichtbar zu machen, stark erhöht (s. Abbildung 3.84).

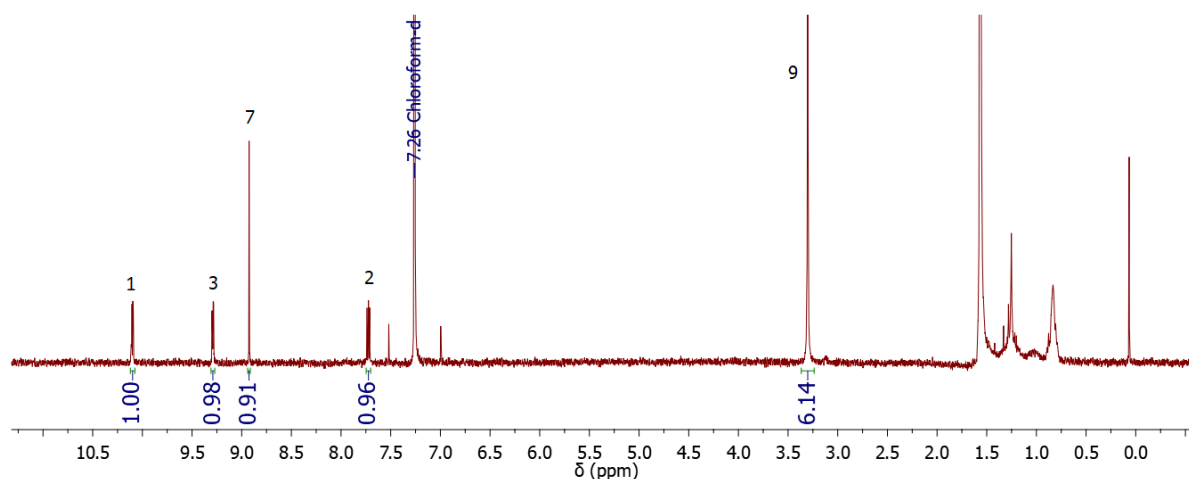


Abbildung 3.84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21c** gemäß Abbildung 3.83.

Da es mit der aus Abbildung 3.83 gezeigten Synthesestrategie nicht möglich war, den Komplex **21e** mit dem Ligand **11e**^[14,15] zu erhalten, wurden, um dieses Ziel zu erreichen, weitere

Syntheserouten getestet. Diese sind in Abbildung 3.85 und Tabelle 13 aufgeführt. Die Synthesestrategie B lieferte erste Hinweise für die erfolgreiche Synthese des gewünschten Komplexes.

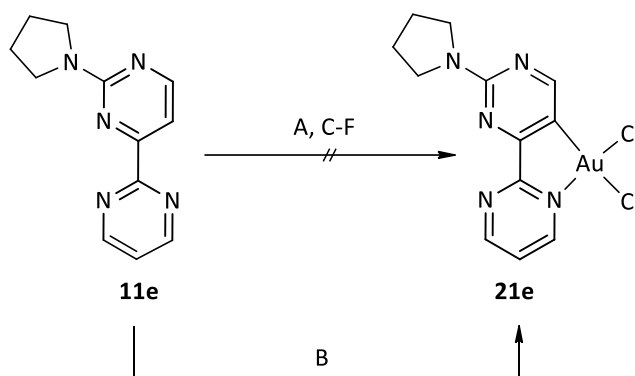


Abbildung 3.85: Angestrebte Synthese eines cyclometallierten Goldkomplexes mit dem Liganden 2-(Pyrrolidinyl)-2-4-bipyrimidin (**11e**).^[14,15]

Tabelle 13: Verschiedene Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.85.

#	Metallvorstufe	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	weitere Reagenzien
A	K[AuCl ₄]	MeCN/H ₂ O	85 °C	18 h	-
B	K[AuCl ₄]	DCB	85 °C	18 h	5 Äq. KOAc
C	K[AuCl ₄]	HOAc	RT	18 h	-
D	K[AuCl ₄]	HOAc	120 °C	18 h	-
E	K[AuCl ₄]	HOAc	80 °C	18 h	5 Äq. KOAc
F	K[AuCl ₄] Hg(OAc) ₂	MeCN	RT	2 d	-

DCB = 1,2-Dichlorbenzol

Wie bereits erwähnt, schlug die Synthesemethode aus Abbildung 3.83 fehl, es wurde lediglich der Ligand bei der Synthese zurückgewonnen (Eintrag A, Tabelle 13). Da in der Literatur sp²-Aktivierungen in Essigsäure bekannt sind,^[117] wurde auch diese Methode angewandt (Einträge C-E). Es wurde aber damit weder bei Raumtemperatur noch bei 120 °C der gewünschte

Komplex erhalten. Auch die Zugabe von Kaliumacetat, die Florian Schön zur Darstellung cyclometallierter Verbindungen einführte,^[14] ergab keinen Erfolg. Neben Verunreinigungen wurden Signale für den eingesetzten Liganden detektiert. In Anlehnung an die Literatur^[123] wurde auch versucht, mit Hilfe eines Quecksilberpräkursors zunächst eine Quecksilber-C-N-Koordination zu erzielen, die dann *in situ* mit K[AuCl₄] zum cyclometallierten Gold(III)komplex weiterreagieren sollte (Eintrag F). Nach 1 h entstand aus einer gelben Lösung eine gelbe Suspension. Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurde der entstandene gelbe Feststoff von der gelbfarbenen Flüssigkeit getrennt. Sowohl der Feststoff als auch die Lösung enthielten neben Verunreinigungen lediglich den Liganden. Einen ersten Hinweis für eine erfolgreiche Synthese ergab sich mit von Florian Schön etablierten Methode.^[14] Dabei wurde die Metallvorstufe mit dem Liganden unter Zusatz von Kaliumacetat in 1,2-Dichlorbenzol für 18 h auf 80 °C erhitzt (Eintrag B). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden (s. Abbildung 3.86), welches gerade bei ca. 10 ppm Signale aufweist, die auch Verbindung **21c** der Abbildung 3.84 zeigt. Allerdings zeigt das Spektrum noch eine Reihe von Signalen, die dem freien Liganden zugeordnet werden können. Womöglich war die Reaktionszeit von 18 h zu kurz gewählt, um einen quantitativen Umsatz zu erzielen.

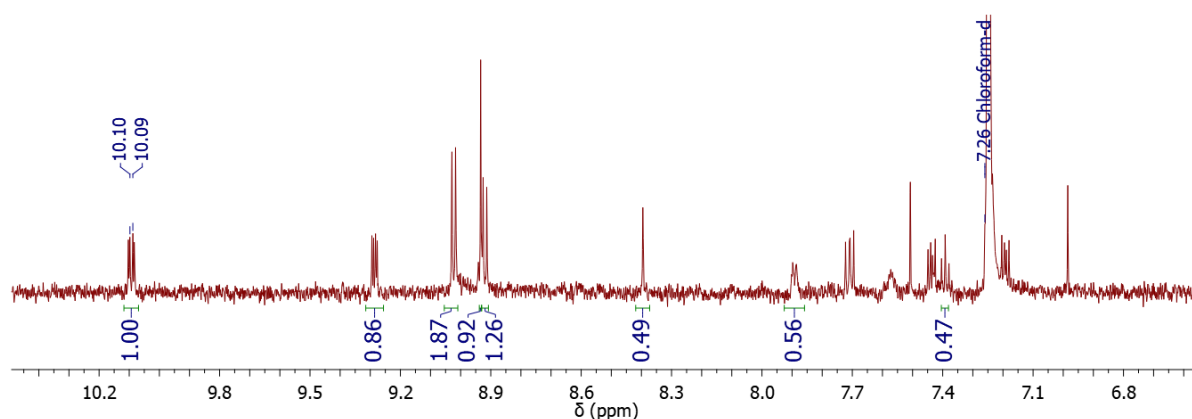


Abbildung 3.86: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Eintrags B der Tabelle 13.

Die erfolgreiche Synthese der Komplexe **21c** und **21f** wurden zusätzlich mit Kristallstrukturanalysen bestätigt. Besonders auffällig war, dass alle Goldkomplexe eine sehr schlechte Löslichkeit aufwiesen, weshalb Aufnahmen von ¹³C{¹H}-NMR-Spektren nicht möglich waren. Selbst große cyclische Ringe wie Piperidin-1-yl und Azepan-1-yl konnten diese Löslichkeit nicht verbessern. Der Grund für die schlechte Löslichkeit liegt vermutlich im π - π -Stacking sowie in

der Wechselwirkung der H-Atome an den NMe₂-Gruppen in **21c** mit benachbarten Chloridoliganden. Die Moleküle führen das literaturbekannte Stacking in der zig-zag-Form aus^[124] (s. Abbildung 3.87).

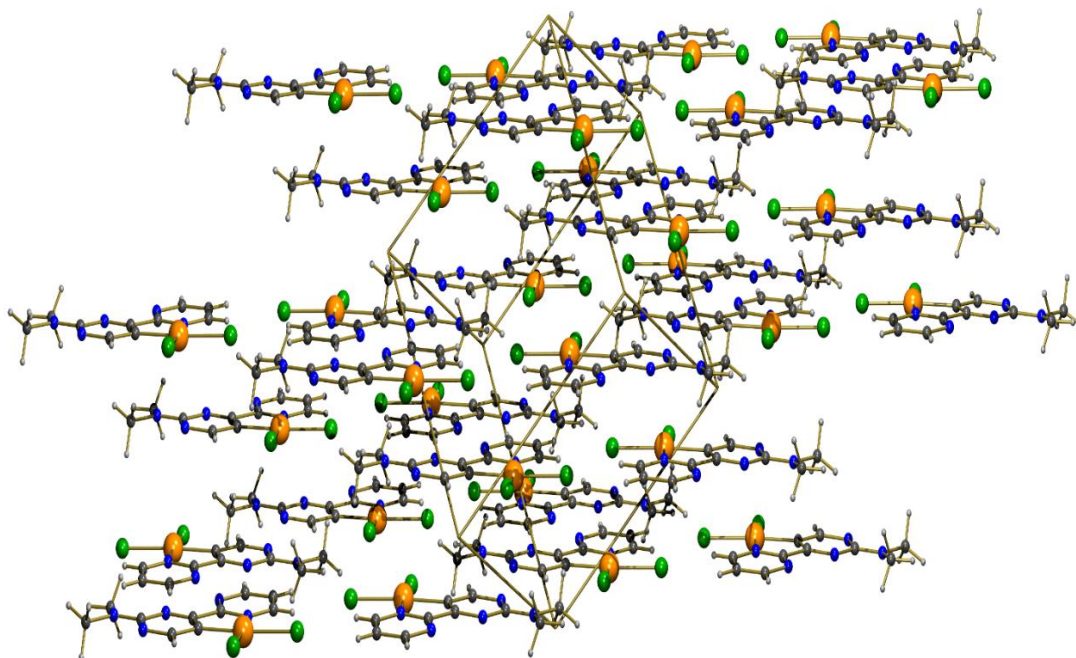


Abbildung 3.87: Packung von **21c** im Festkörper (Orange = Gold, Grün = Chlor, Blau = Stickstoff, Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff).

Kristalline Feststoffe wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in sehr verdünnte DCM-Lösungen von **21c** bzw. **21f** erhalten. Die Komplexe kristallisieren in der Raumgruppe P-1 (s. Abbildung 3.88).

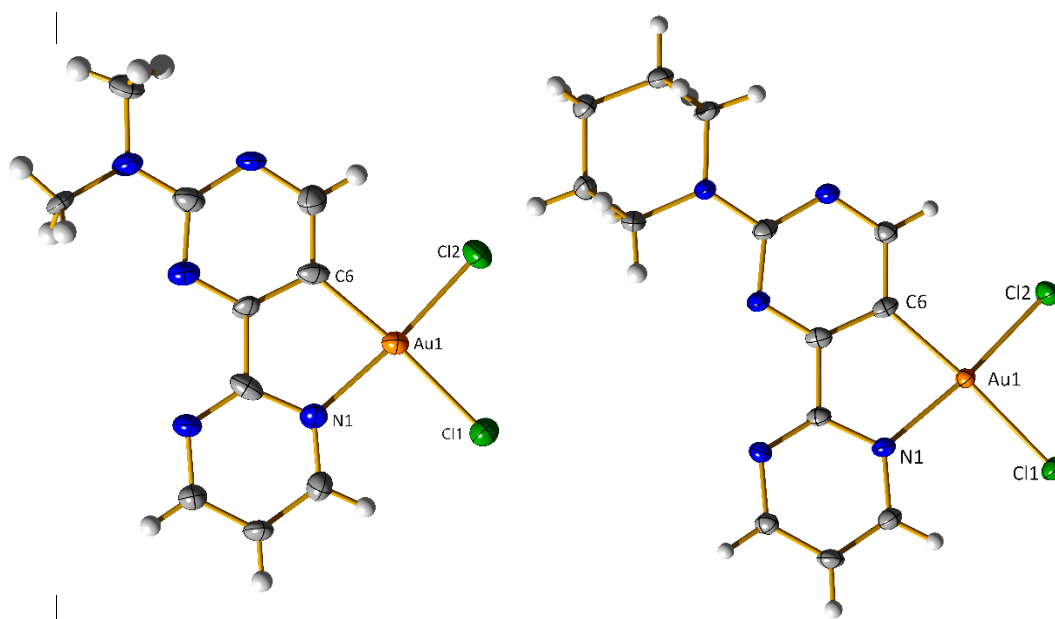


Abbildung 3.88: Festkörperstrukturen von **21c** (links) und **21f** (rechts).

Tabelle 14: Ausgewählte Strukturparameter von **21c** und **21f**.

#	21c	21f
Au1-N1 [Å]	2.042(7)	2.044(4)
Au1-C6 [Å]	2.010(9)	2.008(4)
Au1-Cl1 [Å]	2.361(2)	2.3543(11)
Au1-Cl2 [Å]	2.256(2)	2.2592(11)
N1-Au1-C6 [°]	81.5(3)	80.83(17)
Cl1-Au1-N1 [°]	93.7(2)	94.26(11)
Cl2-Au1-C6 [°]	93.2(3)	93.41(13)
Cl1-Au1-Cl2 [°]	91.50(8)	91.55(4)

Bei Betrachtung der Strukturparameter aus Tabelle 14 fällt auf, dass die Au-C-Abstände kürzer sind als die Au-N-Bindungen. Hier macht sich der carbanionische Charakter des Liganden bemerkbar, durch den wird das Goldzentrum stärker angebunden. Die Au-C/N-Bindungen des Komplexes aus Abbildung 3.80 betragen 1.950(2) bzw. 2.034(1) Å^[124] und sind

damit kürzer als in **21c** bzw. **21f**. Dies lässt sich mit dem im Vergleich zu Phenylpyridin elektronenärmeren Charakter der derivatisierten Dipyrimidine in **21c** bzw. **21f** erklären. Die durch die Anwesenheit der N-Atome hervorgerufene geringere Elektronendichte führt dazu, dass vermutlich weniger Elektronendichte zur Verfügung steht um mit den Orbitalen des Goldes zu wechselwirken. Folglich müssen die Au1-C6(N1)-Bindungen im Vergleich zum 2-Phenylpyridin länger werden. Auffällig ist auch, dass die Au1-Cl1-Bindungen länger sind als die Au1-Cl2-Bindungen. Dies wird auch in der Festkörperstruktur des Komplexes aus Abbildung 3.80, Seite 102^[124] beobachtet und mit dem *trans*-Einfluss des Carbanions erklärt. Elektronendichte wird über das Goldzentrum zum *trans*-ständigen Chloridoliganden übertragen, dies muss mit einer Verlängerung der Bindung einhergehen. Ferner wird deutlich, dass das Gold nahezu perfekt quadratisch-planar koordiniert ist. Die Winkel z.B. Cl2-Au-C6 betragen 93.2 (3) bzw. 93.41(13) Grad. Ähnliche Winkel wurden bei dem cyclometallierten Goldkomplex, der einen Phenylpyridinliganden trägt, beobachtet.^[124] An dieser Stelle wird noch kurz auf zwei ESI-MS-Spektren von Verbindung **21g** eingegangen. Die Spektren von **21c** bzw. **21f** können auf der beiliegenden DVD-ROM eingesehen werden. Zuordenbare Signale von **21g** wurden erst durch Lösen in Methanol und Zugabe von Natriumchlorid erhalten, da unter diesen Bedingungen **21g** mit den Ionen koordinative Bindungen eingeht. Neben einer Reihe an Signalen im positiven sowie negativen Messmodus, konnten zwei Signale einer Summenformel mit Natrium bzw. Chloridionen zugeordnet werden. Die genauen Strukturen konnten jedoch aus diesen Erkenntnissen nicht abgeleitet werden (s. Abbildung 3.89). Neben der ESI-Analytik bestätigt auch die NMR-Spektroskopie die erfolgreiche Synthese von **21g**. Die Daten können auch auf der beiliegenden DVD-ROM eingesehen werden.

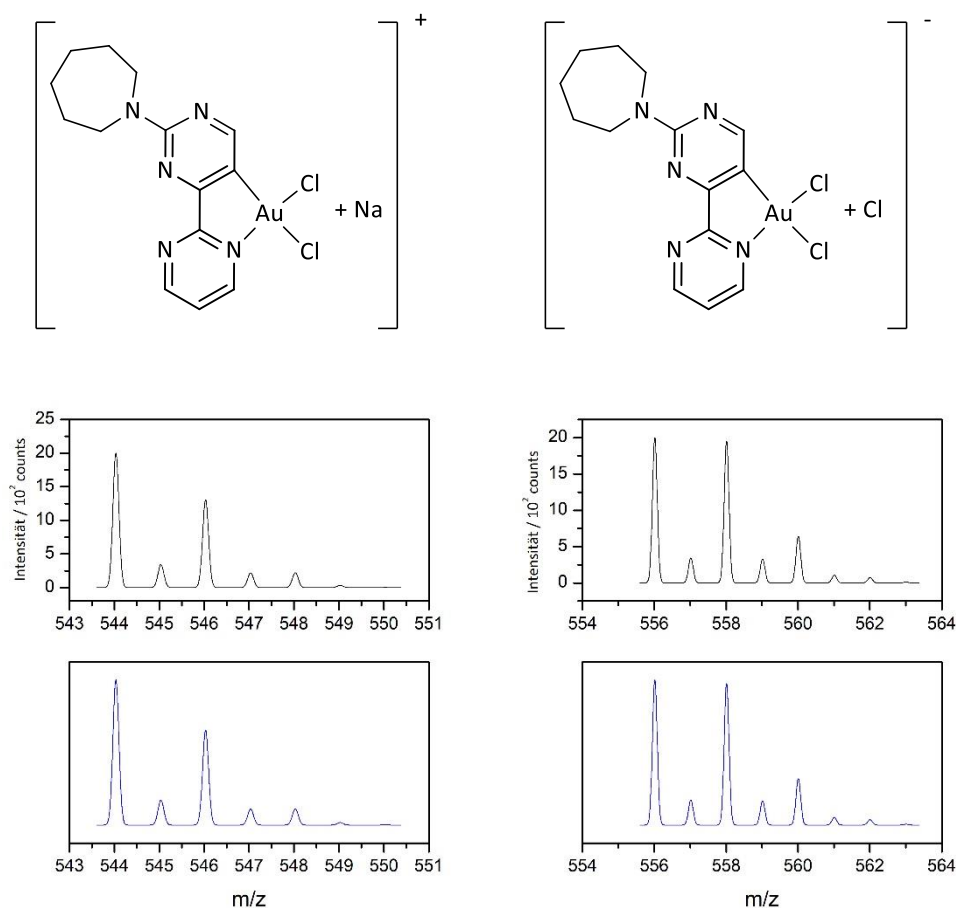


Abbildung 3.89: ESI-MS-Spektren (oben) und Simulationen (unten) von $(C_{14}H_{16}N_5)AuCl_2Na^+$ (links) und $(C_{14}H_{16}N_5)AuCl_3^-$ (rechts) sowie.

3.3.4 Darstellung von dinuklearen, roll-over cyclometallierten Komplexen

In folgendem Abschnitt werden Synthesen von dinuklearen Komplexen beschrieben, bei denen literaturbekannte mononukleare Komplexe aus 3.3.3, Seite 77 ff. zum Einsatz kamen.^[14,15] Es wurde bereits festgestellt, dass Dipyrimdinylliganden mit späten Übergangsmetallen wie Iridium in Gegenwart von Basen wie Kaliumacetat und in dem polaren Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol roll-over cyclometallierte Verbindungen bilden. Ausgehend von einem mononuklearen Iridiumkomplex konnten beispielsweise durch Umsetzung mit Palladium- oder Platinpräkursoren heterobimetallische Komplexe synthetisiert werden (s. Abbildung 3.90).^[14,15]

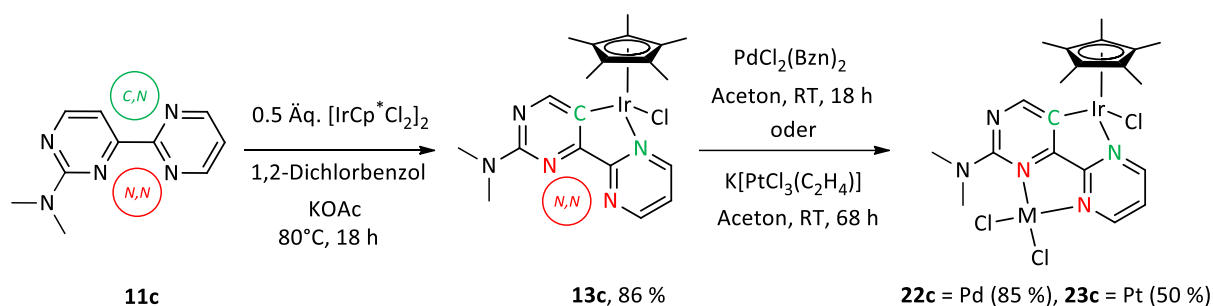


Abbildung 3.90: Synthese von heterobimetallichen Komplexen.^[14,15]

In diesem Zusammenhang bestand noch eine Erkenntnislücke, die es zu schließen galt. Es sollte festgestellt werden, ob die Reihenfolge bei der Einführung der Metalle dafür entscheidend ist, welcher dinukleare Komplex entsteht. Konkret bedeutet dies: Kann ausgehend von **14c** der Iridium/Palladiumkomplex **22c**, welcher ursprünglich aus einem Iridiumkomplex **13c** hervorgegangen war,^[14,15] synthetisiert werden (s. Abbildung 3.91) ?

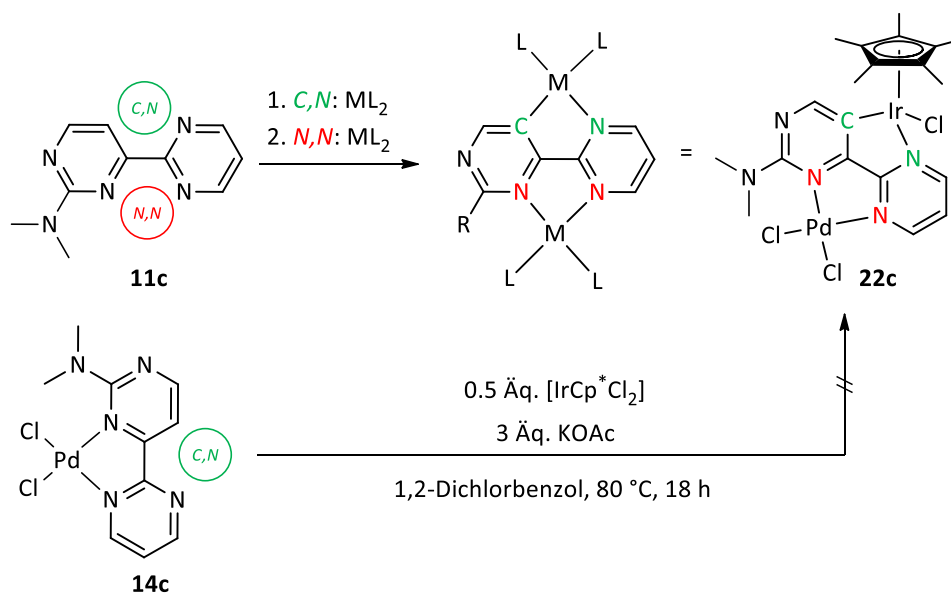


Abbildung 3.91: Alternative Synthesewege für den bekannten Iridium/Palladiumkomplex **22c** ^[14,15] ausgehend von **14c**.

Um diese Frage zu beantworten, wurde **14c** unter den in Abbildung 3.91 gezeigten Bedingungen mit $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ umgesetzt. Nach Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelrot-schwarze Feststoff NMR-spektroskopisch vermessen. Neben Resten von 1,2-Dichlorobenzol wurden nur große Mengen Verunreinigungen detektiert. Unter diesen Reaktionsbedingungen zersetzt sich **14c** also (s. Abbildung 3.92).

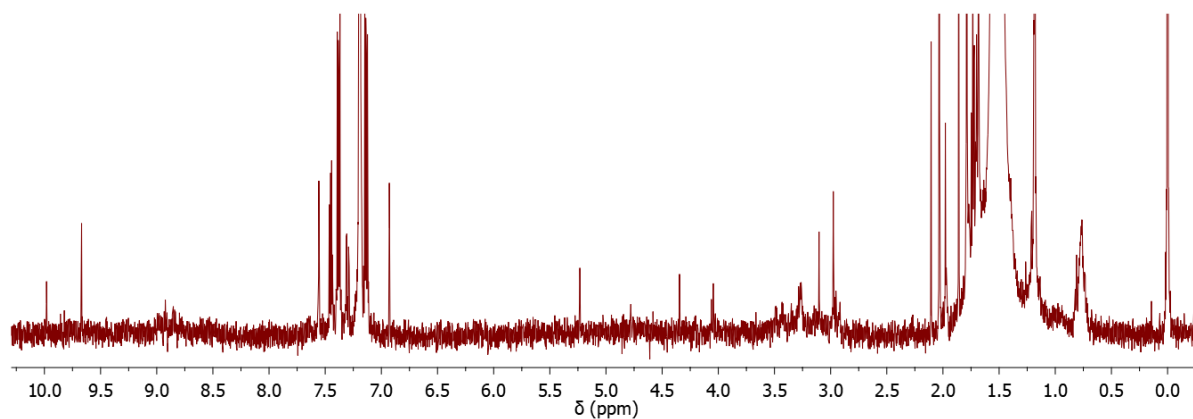


Abbildung 3.92: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) aus der Umsetzung von **14c** gemäß Abbildung 3.91.

Das in Abbildung 3.92 gezeigte ^1H -NMR-Spektrum legt den Schluss nahe, dass der *N,N*-koordinierte Komplex **14c** bei Temperaturen von 80 °C wesentlich instabiler ist als der *C,N*-koordinierte Komplex **13c**. Der Zugang zu heterobimetallischen Komplexen erfolgt demnach erst durch Umsetzung eines bereits cyclometallierten Iridiumkomplexes **13c** unter den in Abbildung 3.90 gezeigten Reaktionsbedingungen.^[14,15] Da zur erfolgreichen Cyclometallierung, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, erhöhte Temperaturen von Nöten sind, wurden alle dinuklearen Komplexe in dieser Arbeit ausgehend von mononuklearen, *C,N*-koordinierten Komplexen synthetisiert.

- **Dinukleare Komplexe ausgehend von Palladiumpräkusoren**

Wie in Abbildung 3.62, Seite 85 gezeigt, war bekannt, dass der dinukleare Palladiumkomplex **15c** ausgehend von *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zugänglich ist^[14] (ähnliche Beispiele s. Literatur^[47]). In diesem Zusammenhang sollte zunächst festgestellt werden, ob die analoge Reaktion mit dem Liganden 2-(Pyrrolidiny)-2,4-bipyrimidin (**11e**)^[14,15] zum gleichen Ergebnis führt. Ein solcher Komplex besäße vermutlich aufgrund seiner Pyrrolidiningruppe eine bessere Löslichkeit. Diese Synthese gelang durch den Umsatz des Liganden mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in DCM bei 65 °C gemäß den bekannten Bedingungen.^[14]

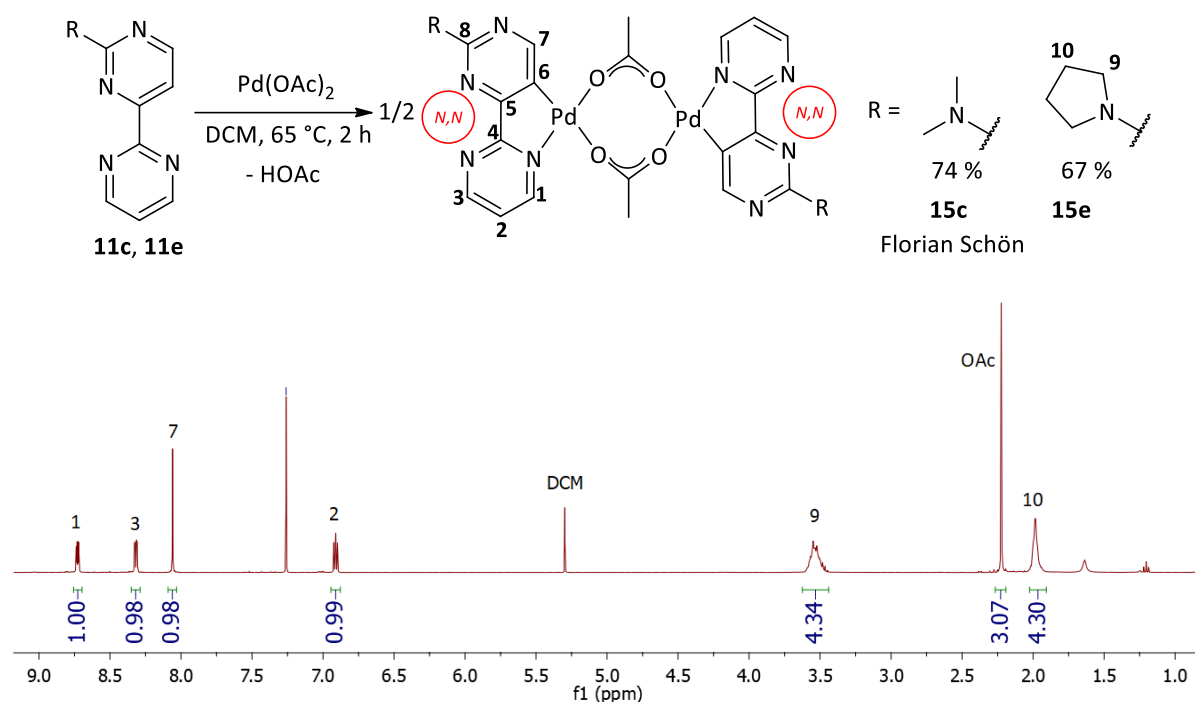


Abbildung 3.93: Synthese von acetatverbrückten dinuklearen Palladiumkomplexen nach Florian Schön (**15c**) und in Anlehnung daran mit dem Liganden **11e** zum Komplex **15e** (oben) sowie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **15e** (unten).^[14]

Die Synthese von **15e** war einfach: Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde das rote Reaktionsgemisch filtriert, um Spuren an Palladium(0)nanopartikeln zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung etwas eingeeengt und in diese langsam Diethylether eindiffundiert. So konnten Kristalle in Form von roten Plättchen erhalten werden. Von diesen Plättchen wurde u.a. ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen und eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abbildung 3.93) ist zu erkennen, dass die Cyclometallierungsreaktion erfolgreich war. Hier ist vor allem das Singulett 7 bedeutsam. Neben diesem finden sich drei weitere Signale im aromatischen Bereich. Die Acetatgruppe wird bei ca. 2.25 ppm detektiert. Die Signale für die Pyrrolidineinheit sind aufgrund mehrerer möglicher Konformere in Lösung verbreitert (Signale 9+10). Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abbildung 3.94 abgebildet.

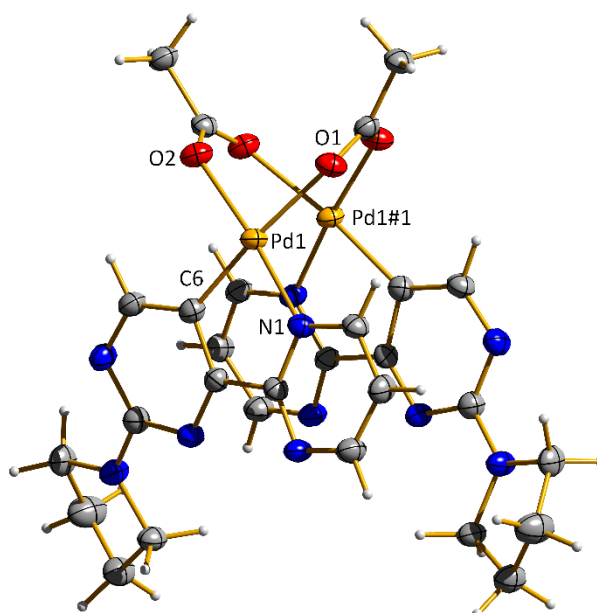


Abbildung 3.94: Festkörperstruktur von **15e**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pd1-C6 1.953(4), Pd1-N1 2.009(3), Pd1-O1 2.142(2), Pd1-O2 2.045 (3), Pd1-Pd1#1 2.8332(5) C6-Pd1-N1 80.75 (13), C6-Pd1-O2 95.52(13), N1-Pd1-O1 96.64(11).

Eine entsprechende Struktur wurde bereits mit dem NMe₂-Derivat **15c** erhalten.^[14] Auch in dieser Struktur ordnen sich zwei Dipyrimidinyliganden parallel an. Diese Koordinationsgeometrie wird als „boat“ bezeichnet.^[14,125] Analog zu den Komplexen **21c** und **21f** sind die Pd-C-Bindungen kürzer als die Pd-N-Bindungen. Zur Argumentation hierzu s. ab Abbildung 3.88, Seite 109 ff. Es ist erkennbar, dass Palladium von den Liganden in nahezu perfekt quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie umgeben wird. Der Pd1-Pd1#1 Abstand entspricht nahezu dem Ergebnis von Schön (2.8464(4) Å).^[14]

Diese dinuklearen acetatverbrückten Palladiumkomplexe wurden auf ihre Eignung als Präkursoren zur Darstellung tetranuklearer Komplexe weiter untersucht. Dabei wurden verschiedene Metallpräkursoren eingesetzt (s. Abbildung 3.95 + Tabelle 15).

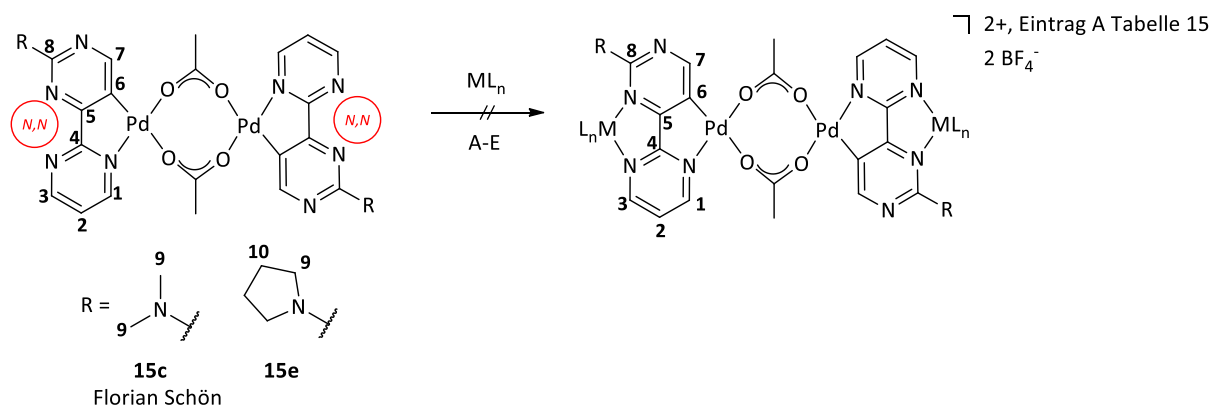


Abbildung 3.95: Angestrebte Synthese von tetranuklearen Komplexen.

Tabelle 15: Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.95.

#	Komplex	Metallvorstufe	Lösungs- mittel	Temperatur	Zeit	weitere Reagenzien
A	15c	1.5 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	2 Äq. NaBF ₄
B	15c	1.5 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	-
C	15c	1.5 Äq. [Ru(p-Cymol)Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	-
D	15c	1.5 Äq. K[AuCl ₄]	DCM	RT	18 h	-
E	15e	1.5 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	-

Um einen möglichst gut löslichen, tetranuklearen Komplex zu synthetisieren, wurde [IrCp*Cl₂]₂ mit zwei Äquivalenten NaBF₄ eingesetzt (Eintrag A). Dabei wurde beim Rühren in DCM das Entstehen eines orangefarbenen Feststoffes beobachtet. Dieser wurde abgetrennt und NMR-spektroskopisch vermessen. Neben Verunreinigungen wurden Signale detektiert, die dem gewünschten Komplex aus Abbildung 3.95. entsprechen. Das Signal für die Acetatbrücke ist durch andere Signale überlagert. Besonders markant bei dieser Synthese sind die Signale der Dimethylaminogruppe. Sie zeigen, dass die Rotation dieser Gruppe aufgrund der sterischen Wechselwirkung mit dem Cp*-Fragment eingeschränkt sein muss. Ein zweiter Ansatz wurde ohne Zugabe von NaBF₄ durchgeführt. Ohne das Tetrafluoroborat als nicht koordinierendes Gegenion sollte kein tetranuklearer Komplex entstehen. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung. Dieses Spektrum ist jedoch nahezu identisch zu dem aus dem

Reaktionsweg A erhaltenem Spektrum (s. Abbildung 3.96). Auch Rebecca Tessmer, die die analoge Reaktion bei 45 °C durchführte, erhielt ein ähnliches Spektrum.^[54]

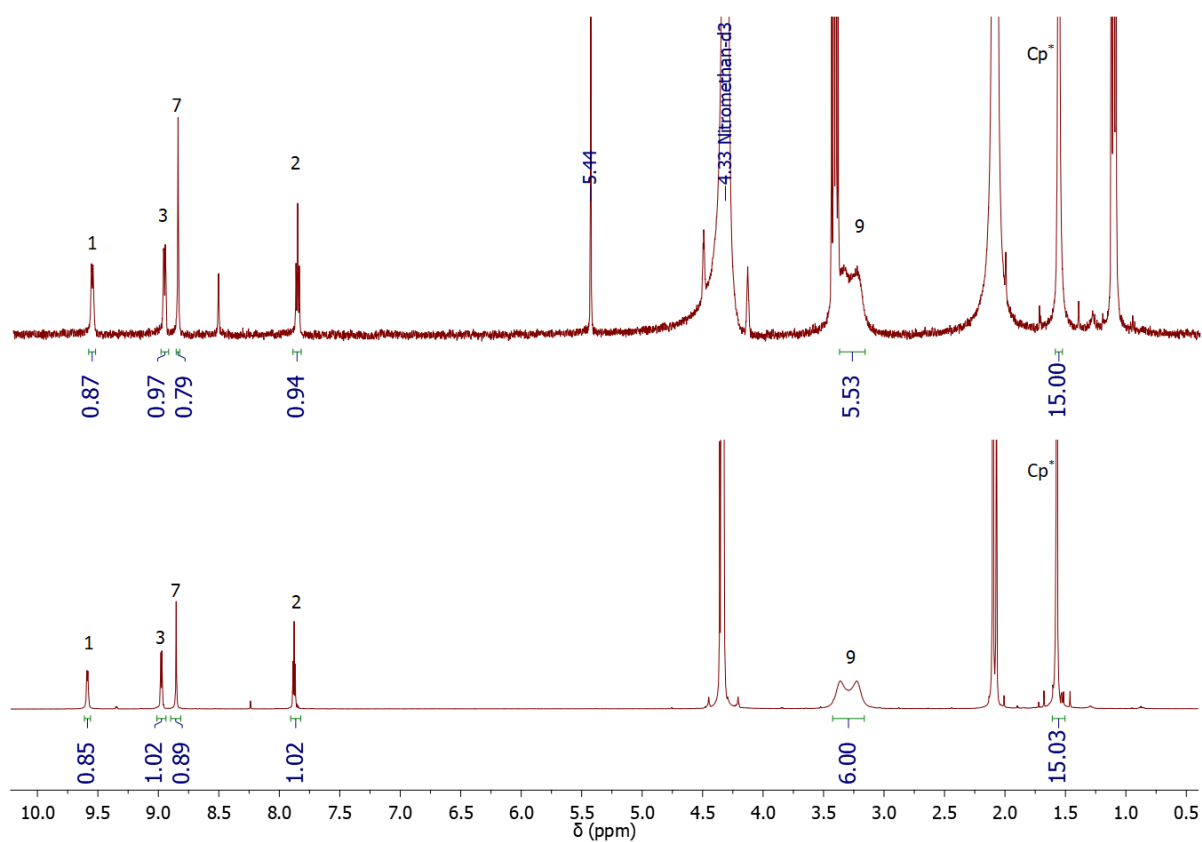


Abbildung 3.96: ¹H-NMR-Spektren der Einträge A (oben) und B (unten) aus Tabelle 15. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.98 (**24c**, links) dargestellt.

Die Aufnahme von ESI-Spektren, welche Rebecca Tessmer von einem Feststoff aus der Reaktion B (bei 45 °C durchgeführt) erhielt, ergaben erste Hinweise für eine mögliche Molekülstruktur.^[54] Es wurden u.a. vier Signale, je zwei im positiven bzw. negativen Modus detektiert, die folgenden Ionen zugeordnet werden können:^[54]

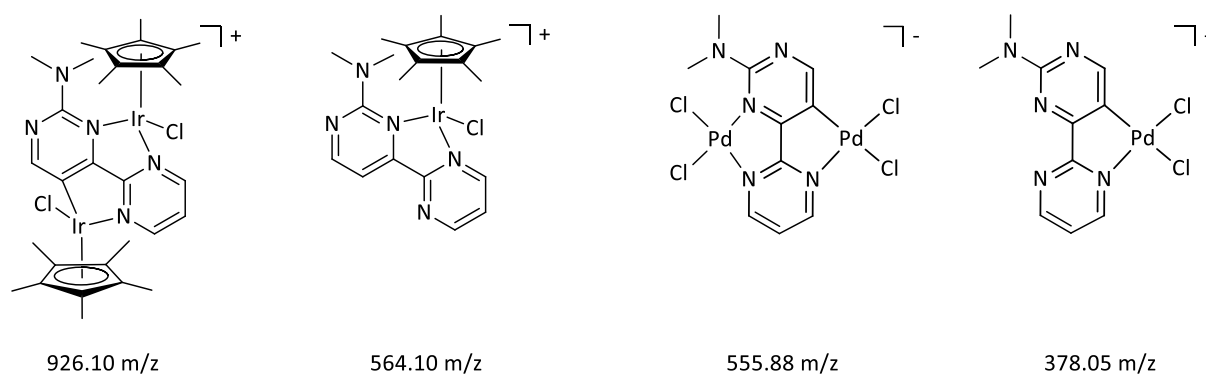


Abbildung 3.97: ESI-MS-Daten (und Strukturvorschläge) aus der Reaktion Tabelle 15, Eintrag B.^[54]

Aus den Daten kann abgelesen werden, dass die vier Komplexe aus Abbildung 3.97 aus einem gemeinsamen Vorläufer stammen könnten. Da auf diesem Wege kein eindeutiger Aufschluss auf die Molekülstruktur getroffen werden konnte, wurde der bei dieser Reaktion (Eintrag B, Tabelle 15) entstandene luftstabile, orangefarbene Feststoff aus einer stark verdünnten DCM-Lösung im Kühlschrank kristallisiert. Auch der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2$ (Eintrag C) wurde mit dem acetatverbrückten Palladiumkomplex umgesetzt. Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung des Feststoffes aus Reaktion C konnten Einkristalle auch von dieser Verbindung erhalten werden.

Die Kristallstrukturanalysen zeigen, dass an den *N,N*-Seiten positiv geladene Metallzentren sitzen, während an den *C,N*-Seiten keine Acetatverbrücken sondern zwei Chloridoliganden am Palladium vorzufinden sind. Bei diesen Molekülen handelt es sich somit nicht um tetranukleare sondern um dinukleare zwitterionische Komplexe (s. Abbildung 3.98). Möglicherweise liegt die Triebkraft für die Bildung zwitterionischer Komplexe in der Wechselwirkung von Palladium und Chlorid, die gemäß dem HSAB-Prinzip^[71] starke Bindungen ausbilden können.

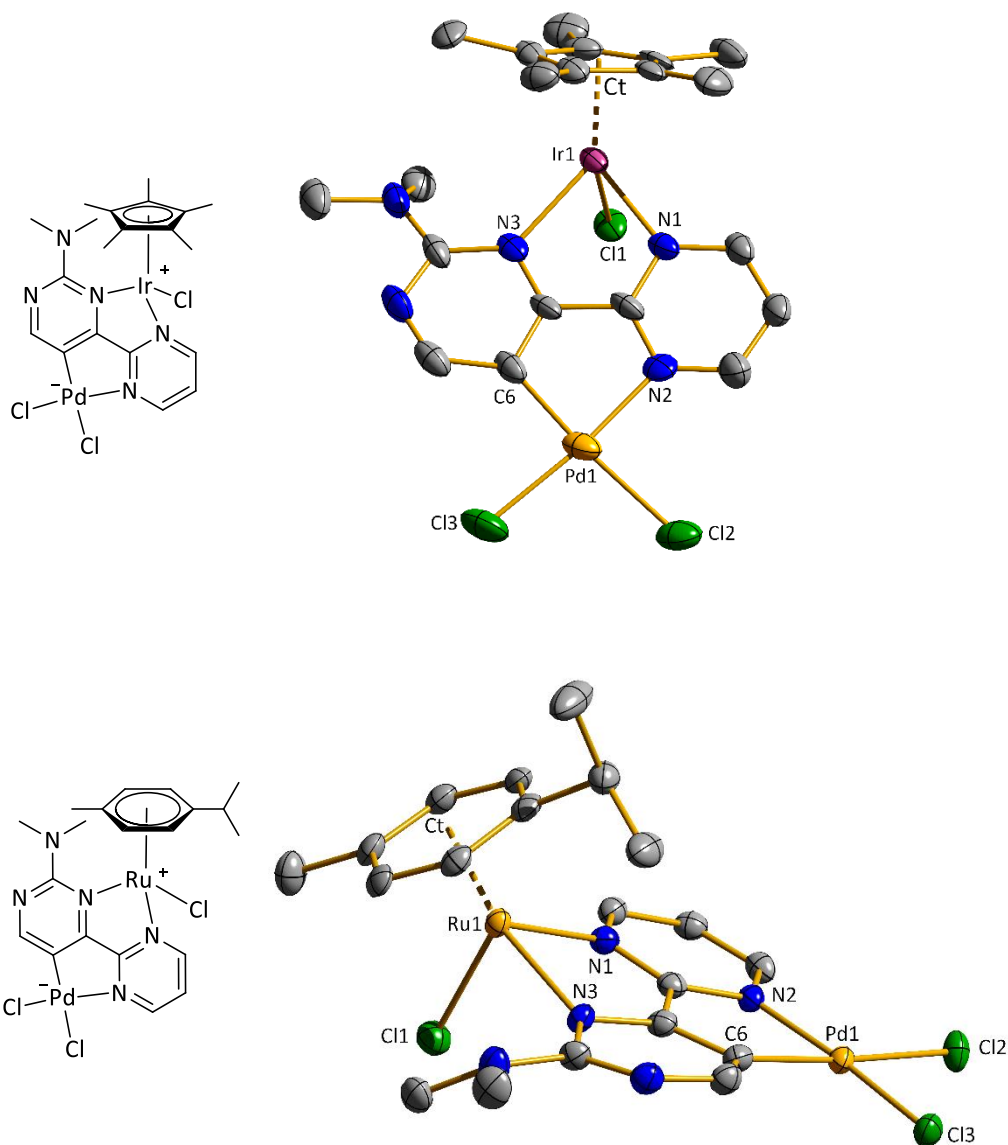


Abbildung 3.98: Festkörperstrukturen von **24c** (oben) und **25c** (unten). Strukturparameter s. Tabelle 16.

Tabelle 16: Ausgewählte Strukturparameter von **24c** und **25c**.

#	24c	25c
Ir1(Ru1)-N1 [Å]	2.079(9)	2.119(3)
Ir1(Ru1)-N3 [Å]	2.188(8)	2.171(3)
Ir1(Ru1)-Cl1 [Å]	2.403(2)	2.3961(10)
Ir1(Ru1)-Ct [Å]	1.795	1.684
N1-Ir1(Ru1)-N3 [°]	78.0(3)	78.06(12)
Ct-Ir1(Ru1)-N1 [°]	129.57	130.57
Ct-Ir1(Ru1)-N3 [°]	133.88	129.83
Ct-Ir1(Ru1)-Cl1 [°]	127.38	127.94
Pd1-N2 [Å]	2.069(9)	2.072(3)
Pd1-C6 [Å]	1.978(12)	1.990(4)
Pd1-Cl2 [Å]	2.397(3)	2.3951(9)
Pd1-Cl3 [Å]	2.305(3)	2.3043(10)
C6-Pd1-N2 [°]	82.2(4)	81.95(14)
N2-Pd1-Cl2 [°]	91.5(3)	91.61(9)
C6-Pd1-Cl3 [°]	91.4(3)	91.35(12)

Die Strukturparameter aus Tabelle 16 werden wie folgt diskutiert: Zunächst werden die Bindungsverhältnisse der positiv und dann der negativ geladenen Metallfragmente betrachtet. Abschließend wird **24c** mit dem Komplex **23c**^[14,15] verglichen.

An den kationischen Metallfragmenten fällt auf, dass die Metall-N3-Bindungen in **25c** kürzer sind als in **24c**, da im Falle von **25c** die Methyl- bzw. Isopropylgruppen am Benzolfragment sich von der NMe₂-Gruppe wegdrehen können. Somit ist die sterische Abstoßung kleiner und die Bindung kürzer. Diese Wechselwirkung zeigt sich besonders im Ir1/Ru1/-Ct-Abstand. Auch in diesem Fall ist der Abstand in **25c** kürzer als in **24c**, da auch hier die sterische Wechselwirkung

der NMe₂-Gruppe mit den *p*-Cymol-Ring kleiner ist als mit dem raumfüllenden Cp*⁻Fragment. Die kationischen Metallfragmente werden formal von vier Liganden koordiniert. Da jedoch die Ringe sechs Valenzelektronen an drei Koordinationsstellen am Metallfragment zur Verfügung stellen, trifft hier die Koordinationsgeometrie eines Oktaeders zu. Für eine tetraedrische Anordnung sind die Winkel Ct-Ir1(Ru1)-N1(3)(Cl1) mit ca. 130° eindeutig zu groß.

Bei den Palladatfragmenten fällt auf, dass die Pd1-C6-Bindungen nahezu identisch sind. In **24c** sind diese etwas kürzer als in **25c**. Dies lässt sich mit der Oxidationsstufe des kationischen Metallfragmentes begründen. Während Iridium eine formale Ladung von +3 besitzt, liegt diese bei Ruthenium bei +2. Somit senkt womöglich Iridium im Vergleich zum Ruthenium stärker die Elektronendichte im verbrückendem Liganden, was sich in einer Verkürzung der betrachteten Bindung manifestiert. Die Winkel, die von den Atomen N2-Pd1-Cl2 bzw. C6-Pd1-Cl3 aufgespannt werden, weisen Werte von nahezu 90° auf. Die Palladatfragmente liegen somit quadratisch-planar koordiniert vor.

Der besondere Charakter der zwitterionischen Komplexe wird beispielhaft u.a. an der Bindungslänge Ir1-N1 **24c** im Vergleich zum Komplex **23c**^[14,15] deutlich (s. Abbildung 3.99)

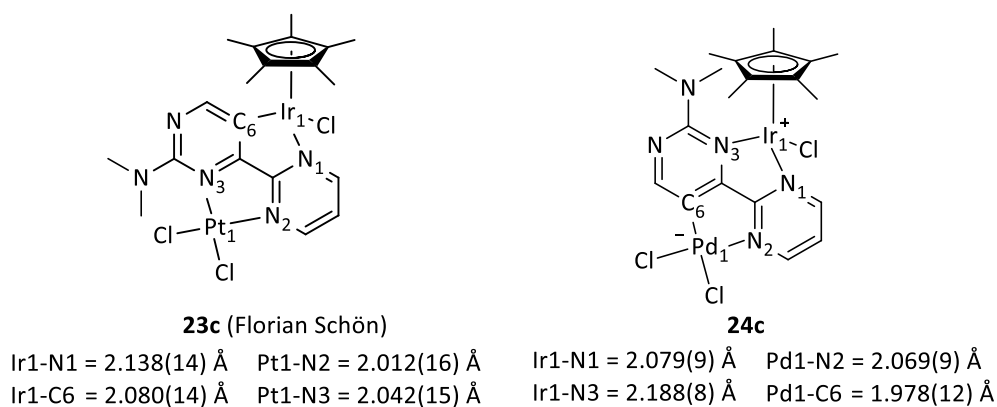


Abbildung 3.99: Vergleich von ausgewählten Bindungsparameter in **23c**^[14,15] und **24c**.

Die Ir1-N1-Bindung ist im Komplex **23c**^[14,15] länger als in **24c**. Dies lässt sich mit dem anionischen Charakter des Palladiumanions in **24c** begründen. Aufgrund der negativen Ladung wird vermutlich die Elektronendichte am verbrückendem Liganden erhöht, was mit einer Verlängerung der diskutierten Bindungen einhergehen muss.

Aus den Daten, vor allem bei Betrachtung der Metall-Ct-Abstände bzw. der Metall-N3-Bindungen wird bereits deutlich, dass **25c** vermutlich wegen des flexibleren Charakters der

p-Cymol Gruppe eine bessere Löslichkeit im Vergleich zu **24c** besitzen sollte. Dies hat sich bei der Reaktionsführung bereits bestätigt. Während bei **24c** das Ausfallen eines Präzipitates in größeren Mengen bereits während der Umsetzung erfolgte, musste bei **25c** das Reaktionsgemisch kurz stehen gelassen werden, ehe sich ein Präzipitat bildete. **25c** ist somit deutlich besser in DCM löslich als **24c**. Der Grund für die unterschiedliche Löslichkeit kann ebenfalls der Packung im Festkörper entnommen werden (s. Abbildung 3.100). Anhand der Pfeile für die Dipolmomente fällt für **24c** auf, dass sich zwei Moleküle so anordnen, dass sich Dipolmomente gegenseitig auslöschen. In **25c** zeigen die Dipolmomente in unterschiedliche Richtungen, somit muss ein Gesamtdipolmoment resultieren. Dies kann erklären, weshalb **25c** deutlich besser löslich ist als **24c**.

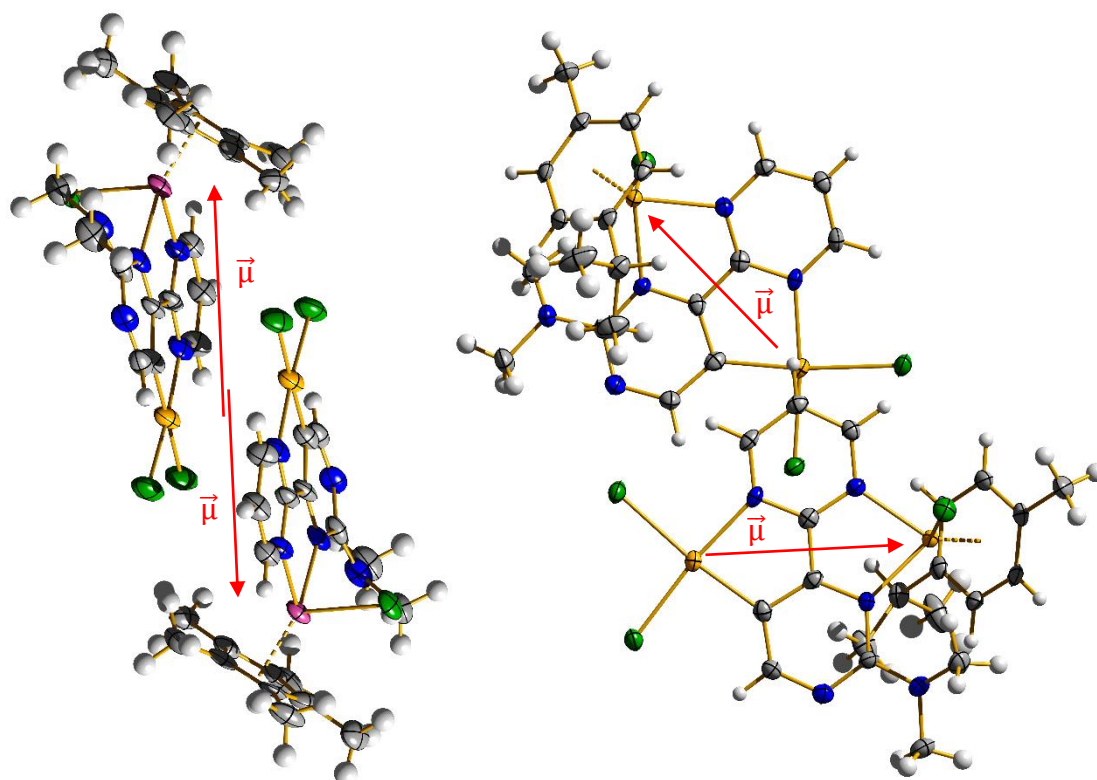


Abbildung 3.100: Packung von **24c** (links) und **25c** (rechts) im Festkörper. Die Orientierung der Dipolmomente ist durch rote Pfeile gekennzeichnet.

Eine Reaktionsübersicht für **24c** bzw. **25c** ist nochmals in Abbildung 3.101 dargestellt. Hier wird deutlich, weshalb der Einsatz von 1.5 Äquivalenten des Metallpräkursors notwendig ist, um die Komplexe **24c** bzw. **25c** in guten Ausbeuten zu erhalten. Als Nebenprodukt der Reaktionen entstehen möglicherweise $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{OAc})_2]$ bzw. $[(p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{OAc})_2]$. Um dies zu verifizieren, wurde der Überstand aus Reaktion **24c** mit einem großen Überschuss an LiCl

versetzt und für 18 h gerührt. Dabei fiel ein orange-roter Feststoff aus (vermutlich größtenteils anorganische Salze). Der Überstand wurde von dem Feststoff abgetrennt, im Vakuum eingengt und der erhaltene rote Feststoff NMR-spektroskopisch in CDCl_3 vermessen, wobei ein Signal bei 1.60 ppm detektiert wurde. Laut Feng Li *et al.* ist die chemische Verschiebung des Iridiumpräkursors $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ in CDCl_3 1.59 ppm. Das detektierte Signal entspricht also fast exakt diesem Wert.^[126] Es lag also nahe, dass durch Zugabe von LiCl dieser Präkursor entsteht. Das ^1H -NMR-Spektrum hierzu kann auf der beiliegenden DVD-ROM eingesehen werden. Abbildung 3.101 zeigt auch, dass die Synthese eines zwitterionischen Gold/Palladiumkomplexes misslang. Hier wurde das Entstehen eines gelben Präzipitates beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung färbte sich dieses jedoch schlagartig braun. Die Existenz eines zwitterionischen Gold/Palladiumkomplexes konnte NMR-spektroskopisch nicht belegt werden. Womöglich oxidiert Gold(III) den Palladiumpräkursor (Eintrag D, Tabelle 15 und Abbildung 3.101).

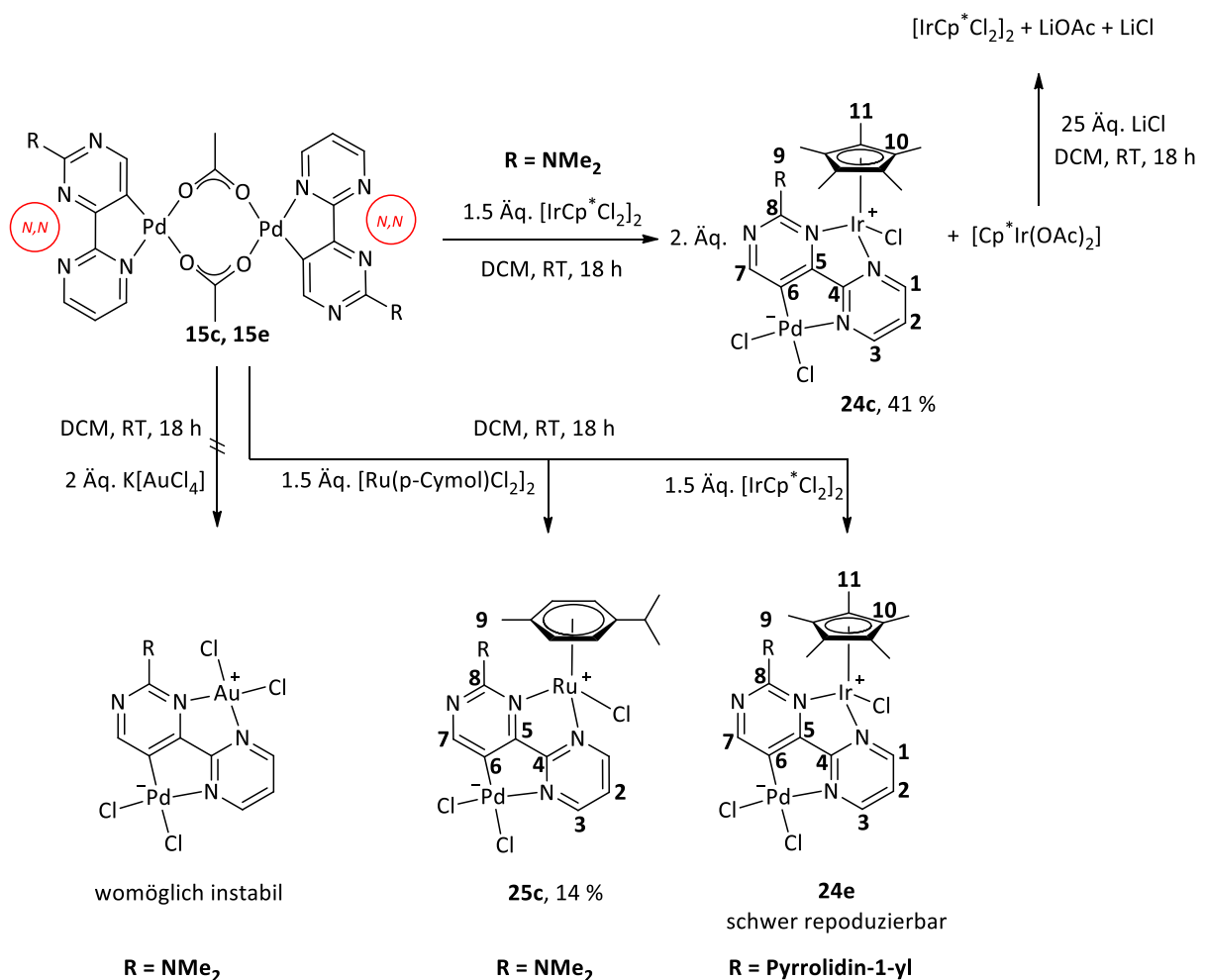


Abbildung 3.101: Reaktionsübersicht zur Generierung zwitterionischer Komplexe.

Fernerhin ist es womöglich in einem Ansatz gelungen, die Synthese des zwitterionischen Komplexes **24e** ausgehend von **15e**, dem Pyrrolidin-1-yl derivatisierten, acetatverbrücketen, dinuklearen Palladiumkomplex, zu erreichen. Dabei wurden ebenfalls 1.5 Äq. $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ in DCM eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wurde die überstehende Lösung dekantiert und der orangefarbene Rückstand in DCM gelöst und in diese Lösung langsam Diethylether diffundiert. Dabei konnte nur sehr wenig Produkt gewonnen werden, von dem ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen wurde (s. Abbildung 3.102). Sämtliche Signale sind im Vergleich zu **15e** tieffeldverschoben. Zudem ist die Rotation der Pyrrolidin-1-yl-gruppe vermutlich durch die sterische Wechselwirkung mit dem Cp^* -Fragment eingeschränkt. Deshalb spaltet das zuvor breite Signal, welches in **15e** zu 4 Protonen integriert, im zwitterionischen Komplex zu zwei Signalen mit je einer Integration von ca. 2 Protonen auf. Zudem ist das Fehlen des Signals für die verbrückende Acetatgruppe zu verzeichnen. Die Gesamtheit dieser Hinweise legt nahe, dass die Synthese des zwitterionischen Komplexes **24e** gelang. Diese Reaktion wurde mehrfach wiederholt, das Ergebnis konnte jedoch nicht in der gezeigten Reinheit reproduziert werden.

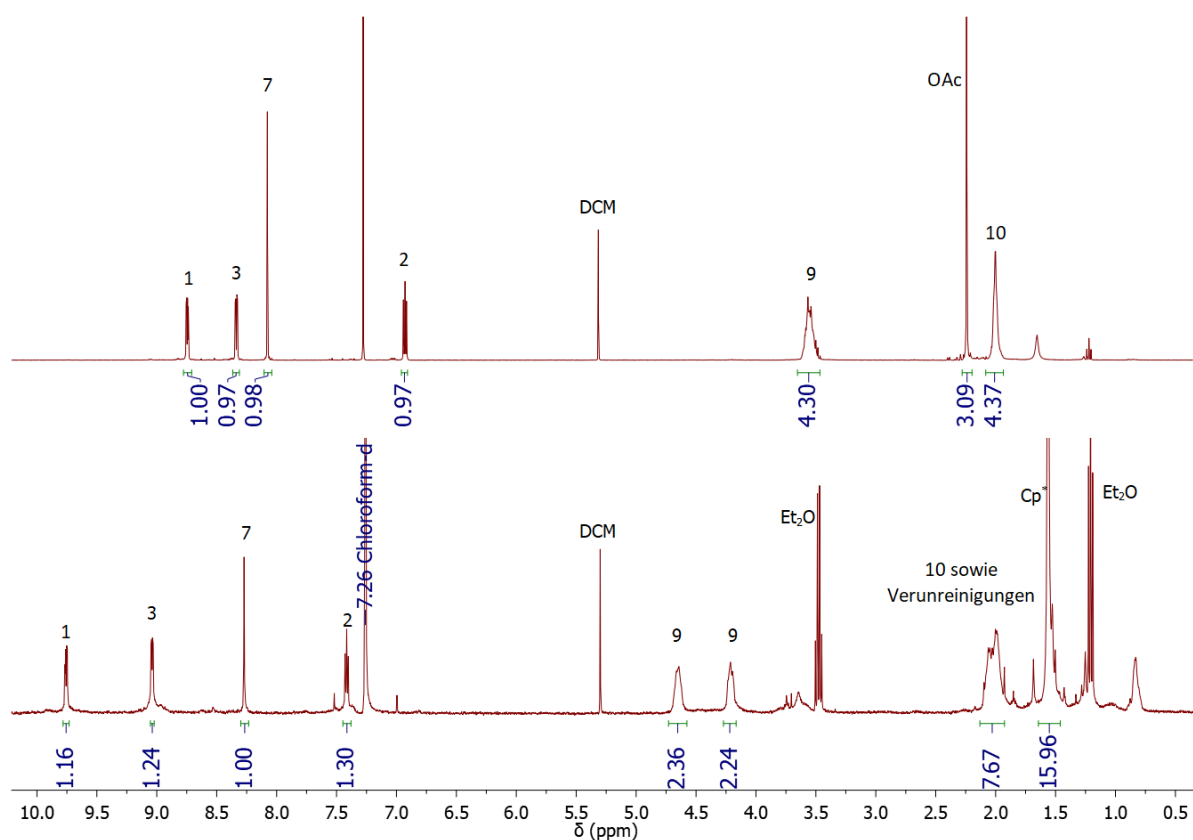


Abbildung 3.102: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15e** (Abbildung 3.95, oben) und **24e** (unten) gemäß Abbildung 3.101 und Tabelle 15 Eintrag E.

In dieser Arbeit wurde fernerhin versucht, weitere dinukleare Komplexe zu generieren. Es wurde ausgehend von dem bekannten Komplex aus Abbildung 3.64, Seite 88,^[14] versucht, verschiedene Metallvorstufen an die freie *N,N*-Koordinationsstelle zu binden (s. Abbildung 3.103, Tabelle 17).

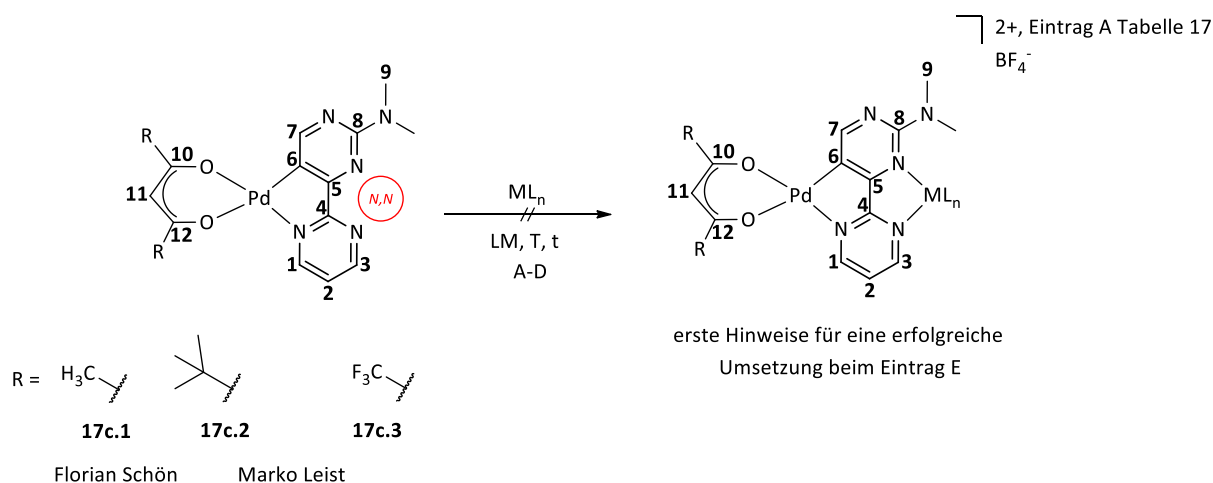


Abbildung 3.103: Angestrebte Synthese von dinuklearen Komplexen ausgehend von R-acac-derivatisierten Palladiumkomplexen.

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.103.

#	Komplex	Metallvorstufe	Lösungs- mittel	Temperatur	Zeit	Zusatz
A	17c.1	0.5 [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	18 h	NaBF ₄
B	17c.1	PdCl ₂ (Bzn) ₂	DCM	RT	18 h	-
C	17c.1	K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	Aceton	RT	18 h	-
D	17c.3	K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	Aceton	RT	4 d	-
E	17c.2	PdCl ₂ (MeCN) ₂	DCM	RT	18 h	-

Bei Anwendung der Reaktionsbedingungen von Eintrag A in Tabelle 17 wurde beobachtet, dass sich das Reaktionsgemisch rot verfärbte. Nach Ende der Reaktionszeit fielen geringe Mengen eines orangefarbenen Feststoffs aus. Dabei wurde per NMR-Analytik festgestellt werden, dass der eingesetzte Komplex sowie das Edukt [IrCp*Cl₂]₂ in der Lösung nebeneinander vorlagen. Der orangefarbene Feststoff ist [IrCp*Cl₂]₂. In der Reaktion zum

Eintrag B wurde eine Palladiumvorstufe eingesetzt, die sich bei Addition mit dem Eduktkomplex **17c.1** rotorange verfärbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 60 °C und Umkristallisation aus DCM/Et₂O wurde der erhaltene weinrote Feststoff getrocknet. Das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl an Nebenprodukten bzw. Verunreinigungen. Möglicherweise wurde durch den Trocknungsvorgang im Vakuum bei 60 °C ein dinuklearer Komplex dekomplexiert. In Eintrag C, bei dem Zeise's Salz als Metallpräkursor zum Einsatz kam, konnten ebenfalls nur große Verunreinigungen bzw. Nebenprodukte erhalten werden. Auch hier färbte sich das Reaktionsgemisch rot. Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der weinrote Feststoff NMR-spektroskopisch vermessen. Eine analoge Reaktion wurde mit dem Komplex **17c.3** durchgeführt, wohlwissend, dass dieser nicht analysenrein vorlag. Eine mögliche Komplexierung und Kristallisation hätte womöglich einen sauberen zweikernigen Komplex liefern können. Bei dieser Reaktion wurde das Entstehen einer gelben Lösung detektiert, wobei unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktanden ein orangefarbener Feststoff ausfiel, der sich der weiteren Charakterisierung entzog. Die überstehende Lösung färbte sich im Verlauf der Reaktionszeit von 18 h rot. Auch diese wurde untersucht. Sie zeigte neben den Signalen von **17c.3** weitere Signale sehr kleiner Intensität im Tieffeldbereich. Möglicherweise ist eine teilweise Komplexierung gelungen. Die genannten Reaktionen A-D vereint die Tatsache, dass die eingesetzten Palladiumkomplexe aufgrund ihrer Planarität eine geringe Löslichkeit aufweisen. Aus diesem Grunde wurden im Folgenden nicht die Komplexe **17c.1** oder **17c.3** eingesetzt, sondern **17c.2**, welches *tert*-Butyl-Gruppen trägt. Die Umsetzung erfolgte gemäß Eintrag E mit PdCl₂(MeCN)₂, das den Vorteil im Vergleich zu PdCl₂(Bzn)₂ hat, dass man das Lösungsmittel, in diesem Fall Acetonitril, leichter im Vakuum entfernen kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Feststoff untersucht. Dieser zeigt im Vergleich zu **17c.2** entschirmtere Signale gerade im aromatischen Bereich. Eine Komplexierung ist mit großer Wahrscheinlichkeit gelungen, jedoch ist diese mit Nebenreaktionen einhergegangen (s. Abbildung 3.104). Der Ansatz, einen Palladiumkomplex mit großen *tert*-Butyl-Resten für eine erneute Komplexierung einzusetzen, war somit möglicherweise erfolgreich.

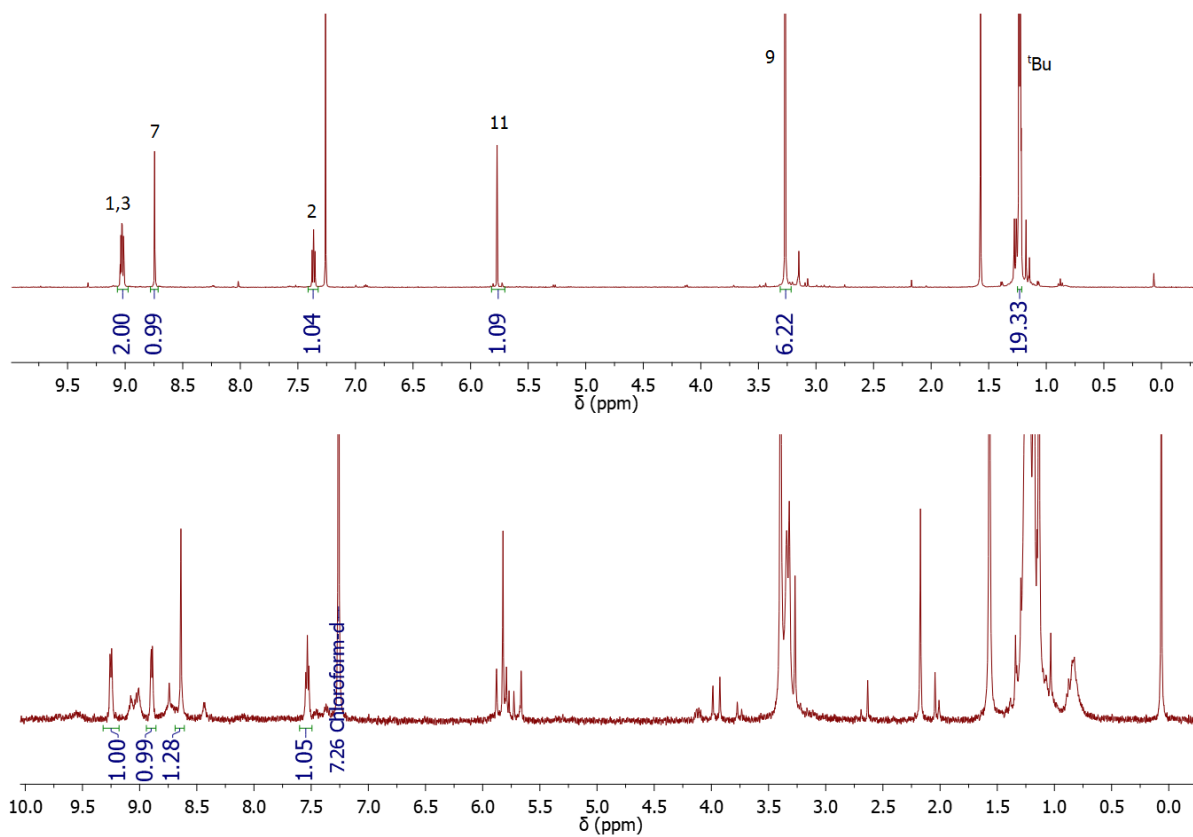


Abbildung 3.104: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **17c.2** (oben) und gemäß Tabelle 17, Eintrag E (unten).

- Dinukleare Komplexe ausgehend von Iridiumpräkusoren

Im folgenden Abschnitt werden Versuche, dinukleare Komplexe ausgehend von dem bekannten roll-over cyclometallierten Iridiumkomplex **13c**^[14,15] zu synthetisieren, diskutiert. Dabei kamen die Metalle Molybdän, Wolfram, Platin und Iridium zum Einsatz.

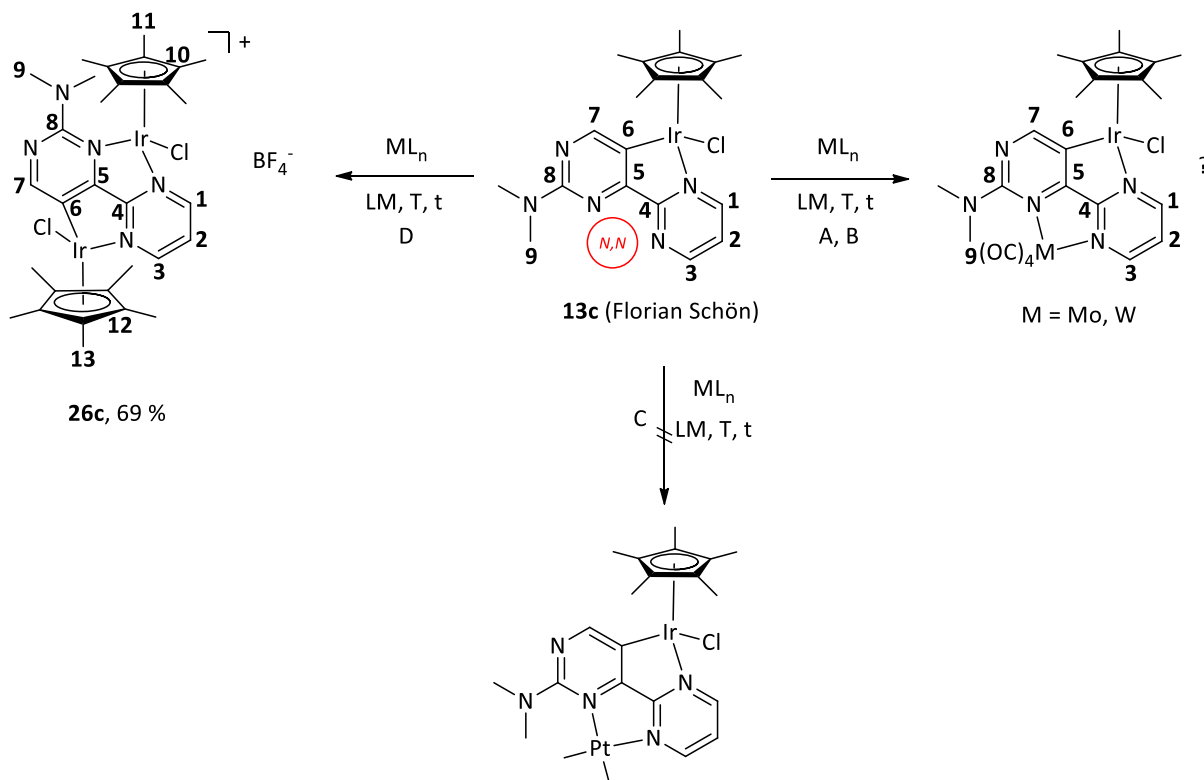


Abbildung 3.105: Synthese von dinuklearen Komplexe ausgehend von **13c**.^[14,15] Reaktionsbedingungen s. Tabelle 18.

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.105.

#	Komplex	Metallvorstufe	Lösungs- mittel	Temperatur	Zeit	Zusatz
A	13c	Mo(CO) ₆	MeOH/ Benzol	RT	60 h	TMAO
B	13c	W(CO) ₆	MeOH/ Benzol	RT	60 h	TMAO
C	13c	PtMe ₂ (DMSO) ₂	1,4- Dioxan	RT	24 h	-
D	13c	0.5 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	DCM	RT	3 d	NaBF ₄

TMNO = Trimethylamin-*N*-oxid

Der Fokus der Experimente lag zunächst in der Synthese von molybdän- bzw. wolframhaltigen, dinuklearen Komplexen. $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) wurde in der Literatur mit zwei Äquivalenten TMNO (Trimethylamin-*N*-oxid) in einem Methanol/Benzol-Gemisch umgesetzt um zwei Äquivalente CO_2 zu entfernen. Als Nebenprodukt entstand Trimethylamin.^[127] Zu dem gelben Reaktionsgemisch wurden nach der Freisetzung von zwei Äquivalenten CO_2 , ein chelatisierender Ligand wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin gegeben und so $(\text{bipy})M(\text{CO})_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) erhalten.^[127]

Diese Reaktion war Ansporn, eine analoge Umsetzung mit dem bekannten Iridiumkomplex^[14,15] (s. Abbildung 3.105) durchzuführen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann schnell untersucht werden, ob ein dinuklearer Komplex vorliegt. Unter den genannten Reaktionsbedingungen wurde also versucht, die Metalle Molybdän bzw. Wolfram an die *N,N*-Koordinationstasche des Komplexes **13c**^[14,15] einzuführen. Dabei verfärbten sich die Reaktionsgemische rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden Signale des roten Feststoffs im ^1H -NMR-Spektrum erhalten, die erste Hinweise für die erfolgreiche Synthese von Iridium/Molybdän(Wolfram)komplexen liefern. Als Beispiel sei das Spektrum des Iridium/Wolframkomplexes gezeigt. Die Protonen im aromatischen Bereich sind etwas entschirmt als die des eingesetzten, mononuklearen Iridiumkomplexes. Jedoch finden sich auch eine Reihe an Verunreinigungen. Es wurde deshalb auch versucht, mittels Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Chloroformlösung die Komplexe zu reinigen, was leider mißlang (s. Abbildung 3.105).

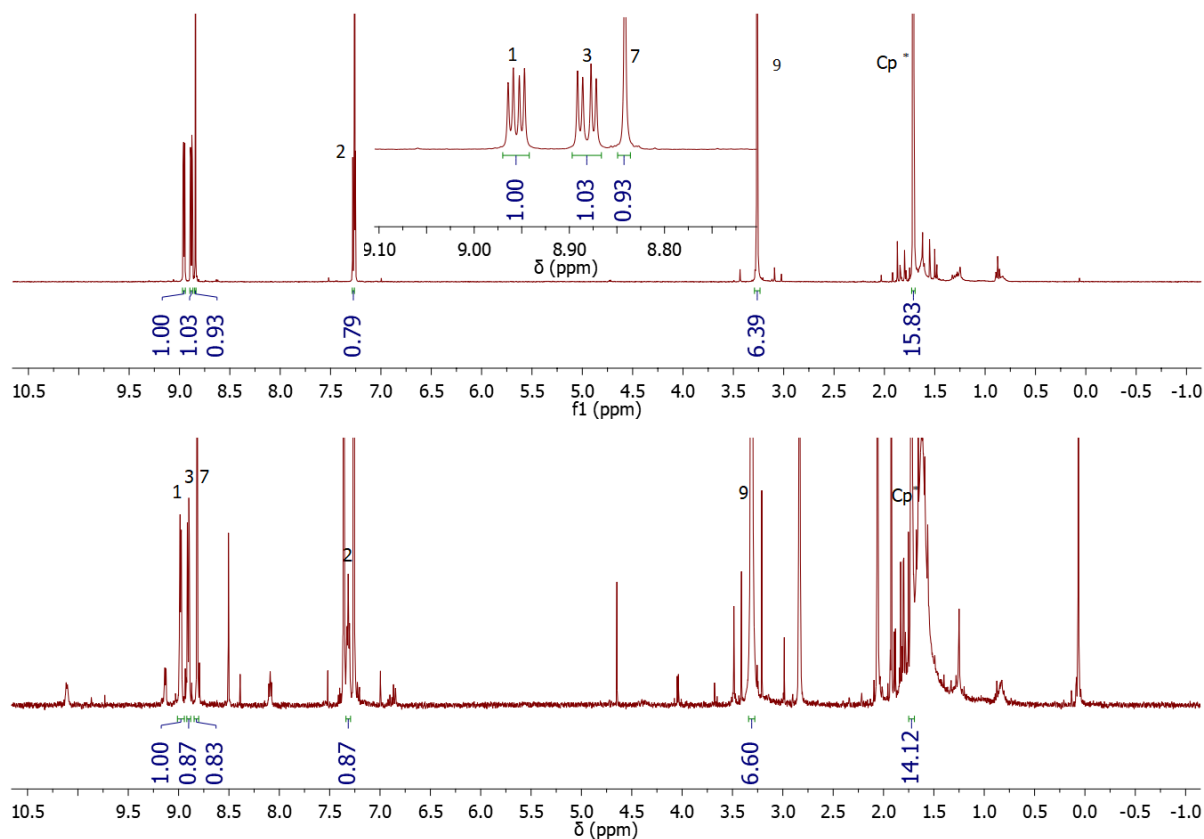


Abbildung 3.106: ^1H -NMR-Spektren (gemessen in CDCl_3) von **13c**^[14,15] (oben) und eines möglichen Iridium/Wolframkomplexes (unten) gemäß Abbildung 3.105, Tabelle 18 Eintrag B.

Die Umsetzung von **13c**^[14,15] mit $\text{PtMe}_2(\text{DMSO})_2$ in 1,4-Dioxan (Eintrag C, Tabelle 18) führte zu einer roten Reaktionslösung, die nach Entfernen des Lösungsmittels einen roten Feststoff hervorbrachte. Dieser lieferte ein nicht interpretierbares ^1H -NMR-Spektrum, wobei viele Signale Nebenprodukte aufzeigen könnten. Als Erfolg zeichnete sich dagegen die Reaktion aus dem Eintrag D der Tabelle 18 aus. Hier wurde in guter Ausbeute (69 %) und guter Reinheit der dinukleare Iridium/Iridiumkomplex **26c** erhalten. Nach der Reaktionszeit von drei Tagen musste das Reaktionsgemisch filtriert werden, um während der Reaktion entstandenes Natriumchlorid zu entfernen. Danach wurde langsam Hexan in das Filtrat eindiffundiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des dabei erhaltenen, dunkelrot-schwarzen Feststoffes zeigt die erwarteten Signale eines zweikernigen Komplexes. Die Rotation der NMe_2 -Einheit ist durch die sterische Wechselwirkung mit einem Cp^* -Fragment gehindert. Die zwei verschiedenen Cp^* -Ringe sind aufgrund der unterschiedlichen Ladung an den verschiedenen Iridiumzentren

chemisch nicht äquivalent und zeigen entsprechend je ein Signal bei 1.84 ppm (H11) und 1.46 ppm (H13) (s. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 3.107).

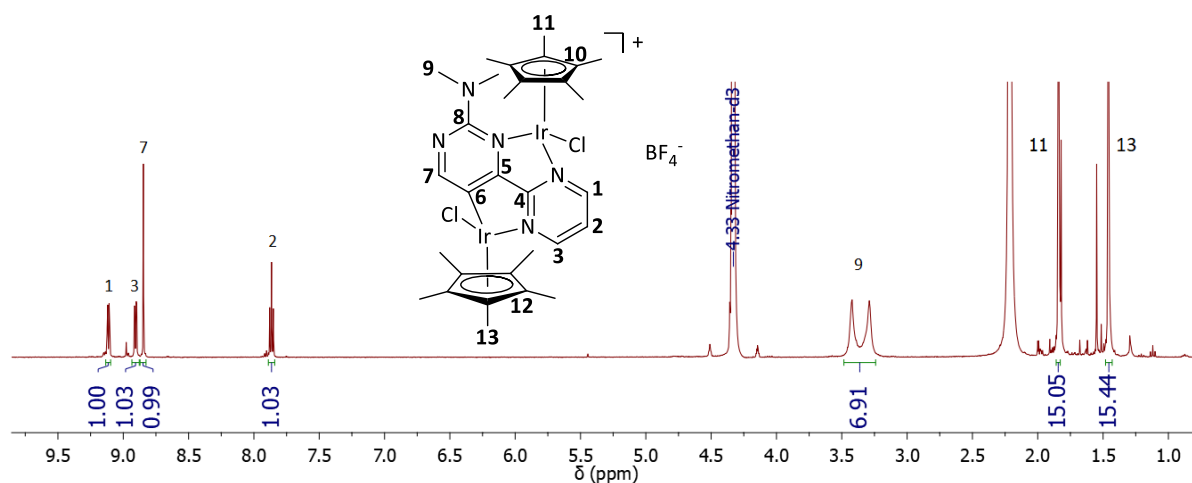


Abbildung 3.107: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26c** gemäß Abbildung 3.105, Tabelle 18 Eintrag D.

- **Dinukleare Komplexe ausgehend von Goldpräkusoren**

Zu guter Letzt wurde versucht, aus den einkernigen Goldkomplexen **26** und **27** dinukleare Systeme zu generieren. Analog zu Eintrag B in Tabelle 18 wurde versucht, mit **26** einen dinuklearen Wolfram/Goldkomplex zu erhalten (s. Abbildung 3.108, Tabelle 19). Bereits nach 1 h verfärbte sich die orangefarbene Suspension schwarz. Aus dieser Reaktionsmischung wurde ein Test-NMR gemessen, welches nicht zuordenbare Peaks zeigt. Womöglich wurde die Wolframvorstufe durch Gold(III) oxidiert. Das Spektrum ist auf der DVD-ROM enthalten.

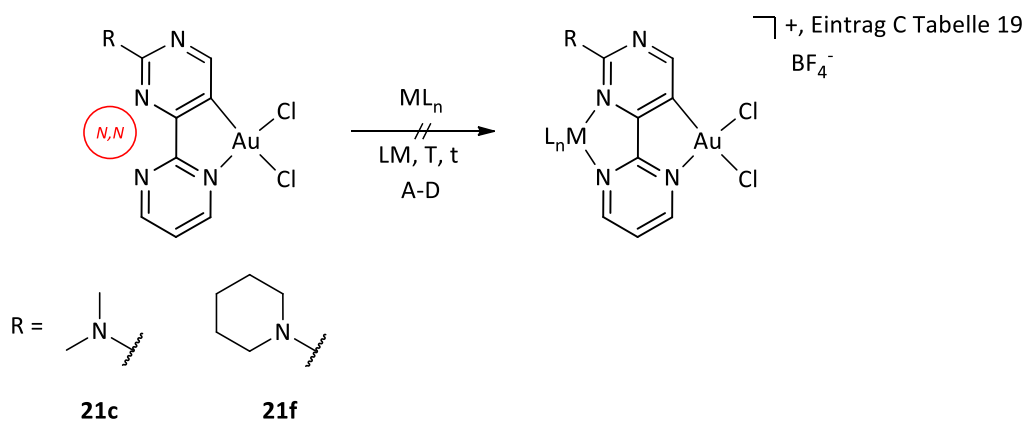


Abbildung 3.108: Angestrebte Synthese von dinuklearen Komplexen ausgehend von **21c** und **21f**.

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 3.108.

#	Komplex	Metallvorstufe	Lösungs- mittel	Temperatur	Zeit	Zusatz
A	21c	W(CO) ₆	MeOH/ Benzol	RT	60 h	TMAO
B	21c	PdCl ₂ (MeCN) ₂	DCM	65 °C	2 h	-
C	21f	0.5 Äq. [IrCp*Cl ₂] ₂	Nitro- methan	RT	18 h	NaBF ₄
D	21f	K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	Aceton	RT	18 h	-

Auch die Synthese gemäß Eintrag B schlug fehl. Durch Erhitzen in DCM entstand eine gelbe Lösung mit geringen Mengen eines orangefarbenen Feststoffs. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale für aromatische Protonen detektiert. Falls ein dinuklearer Komplex entstanden sein sollte, so dürfte dieser aufgrund seiner Planarität sehr schlecht löslich sein. Um das Löslichkeitsproblem zu umgehen, wurde statt **21c** Komplex **21f** mit der gut löslichen Metallvorstufe [IrCp*Cl₂]₂ umgesetzt. Diese Reaktion wurde in dem polaren Lösungsmittel Nitromethan durchgeführt anstatt in DCM. Die Reaktion führte jedoch nicht zum Erfolg, es entstand eine orangefarbene Suspension, wobei der orangefarbene Feststoff eindeutig dem Edukt **21f** zugeordnet wird. Das gleiche Resultat wurde bei Eintrag D erhalten. Es entstand auch hier eine Suspension. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der freie Komplex **21f** detektiert. Die entsprechenden ¹H-NMR-Spektren können auf der DVD-ROM eingesehen werden. Das Hauptproblem der Goldkomplexe ist ihre schlechte Löslichkeit. Es muss in der Zukunft ein Weg gefunden werden, wie gut lösliche Liganden und fernerhin besser lösliche mononukleare Goldkomplexe erhalten werden können. Erst dann ist ein Zugang zu goldhaltigen dinuklearen Systemen denkbar.

3.3.5 Untersuchung kooperativer Effekte

Wie in Einleitung und Aufgabenstellung bereits deutlich wurde, zielen die vorgestellten Untersuchungen darauf ab, kooperative Effekte in Metallkomplexen anhand von heterocyclischen aromatischen Ligandsystemen zu untersuchen. Für diese Studien waren die derivatisierten Dipyrimdinylliganden nötig, da nur mit diesen der Zugang zu dinuklearen Komplexen möglich war. In Abbildung 3.91 wurde ein heterobimetallischer Iridium/Palladiumkomplex gezeigt. Entsprechend war auch der Zugang zu einem Iridium-Platinkomplex möglich.^[14,15] Aus der Festkörperstruktur konnte ein Ir-Pt-Abstand von 5.528 Å ermittelt werden. Besinnt man sich an dieser Stelle auf die Definition von Jongwoo Park und Sukwon Hong, die postulieren, dass bimetallische kooperative Katalyse mit zwei Metallzentren bei einem Abstand von 3.5-6 Å erfolgen kann,^[9] so liegt der Iridium/Platinkomplex^[14,15] genau in diesem Bereich. Um die elektronische Wechselwirkung der Metalle zu untersuchen, wurde die NMR-Spektroskopie genutzt. Vorteilhaft ist die Tatsache, dass ein NMR-aktiver Kern, in diesem Fall das ¹⁹⁵Pt, in diesem Komplex als Sonde dienen kann. Zum Vergleich wurde ein zweiter, jedoch einkerniger Platinkomplex (s. Abbildung 3.66, Seite 90) synthetisiert und dessen ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum mit dem heterobimetallischen Iridium/Platinkomplex verglichen (s. Abbildung 3.109). Der Iridium/Platinkomplex zeigt ein Signal bei ca. -1881 ppm, der mononukleare Komplex bei ca. -2075 ppm (s. Abbildung 3.109). Dieses Ergebnis wurde von uns bereits publiziert.^[15] Ferner beschreiben wir in unserer Publikation, dass die chemische Verschiebung des dinuklearen Komplexes im Vergleich zu anderen Platinkomplexen wie PtCl₂(bipy) ($\delta = -2331$ ppm^[128] bipy = 2,2'-Bipyridin) deutlich bei zu tieferem Feld liegt.^[15] Die Resonanz des einkernigen Komplexes ist im Vergleich zu PtCl₂(bipy) nochmals um ca. 256 ppm tieffeldverschoben. Wir führen dies auf die Präsenz der Dimethylaminogruppe zurück, die möglicherweise die Elektronendichte im N-Donororbital absenkt.^[15] Dies geschieht vermutlich aufgrund des -I-Effektes der Dimethylaminogruppe. Den weiteren Shift von ca. 194 ppm ins Tieffeld des heteronuklearen Komplexes erklären wir über die Anwesenheit der Lewis-Säure Iridium(III).^[15] An diesem Beispiel wird deutlich, dass eine elektronische Kommunikation der Metalle durch den erwähnten Metall-Metall-Abstand möglich ist. Ob diese Kommunikation als kooperativer Effekt bezeichnet werden kann, ist Gegenstand künftiger Arbeiten, die eine theoretische Untermauerung des Ergebnisses notwendig machen.

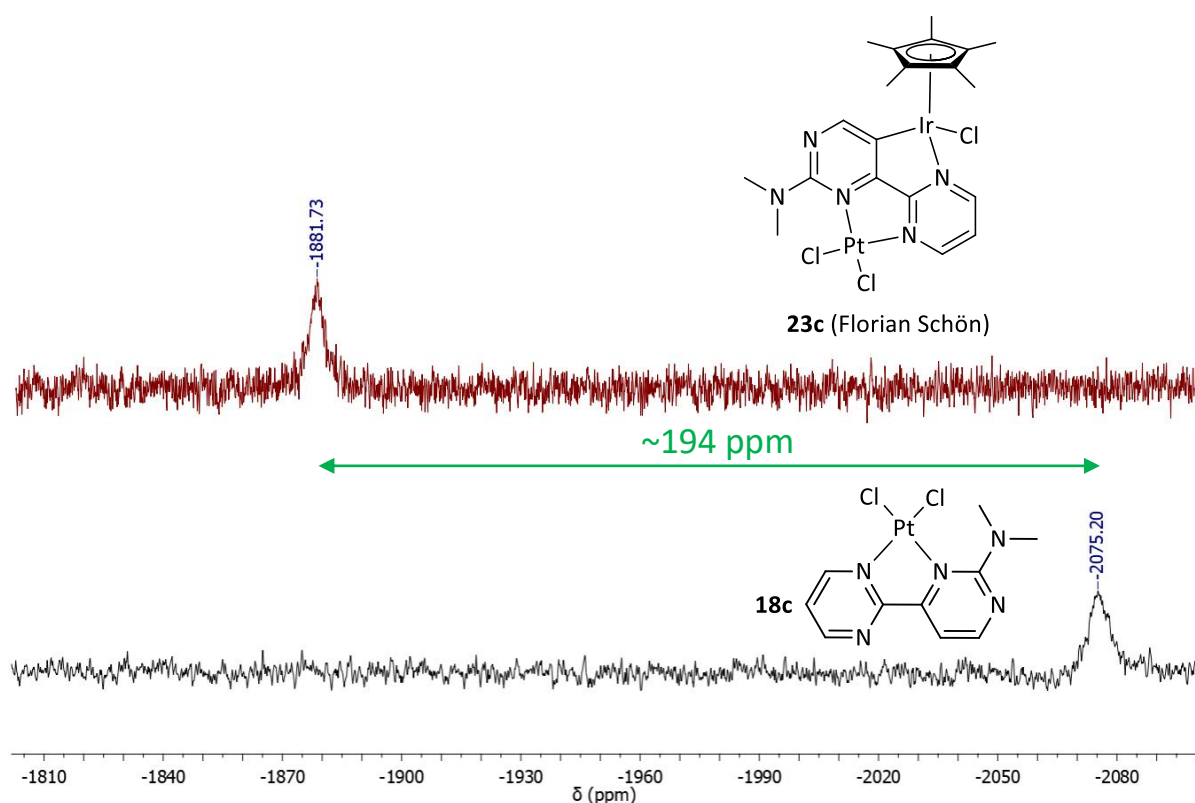


Abbildung 3.109: ^{195}Pt -NMR-Spektren von **23c**^[14,15] (oben) und **18c** (unten).

Kooperative Effekte, so wurde es in der Einleitung und Aufgabenstellung geschrieben, sollen bevorzugt mit der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Hierzu wurde zunächst die Lage der π - π^* -Übergänge eines zweikernigen Komplexes, des verbrückenden Liganden, sowie der zugehörigen, mononuklearen Komplexe bestimmt. Anschließend wurden von der Summe der Wellenzahlen der π - π^* -Übergänge der mononuklearen Komplexe die des Liganden und des dinuklearen Komplexes subtrahiert. Ist das Resultat ungleich Null, so liegen kooperative Effekte vor. Es handelt sich dabei um funktionale Kooperativität. Die Messungen und theoretischen Berechnungen der UV/Vis-Spektren der eingesetzten Liganden und deren mono-bzw. dinuklearen Komplexe wurden von Tatjana Wall aus dem Arbeitskreis Gerhards an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Diese Spektren werden in ihrer Dissertation (und in einem Paper) gezeigt und im Detail diskutiert.^[55] An dieser Stelle sollen nur die Resultate dieser Spektren in Hinblick auf kooperative Effekte aufgezeigt werden.

Dr. Fabian Dietrich hat zur Bestimmung von kooperativen Effekten Formel (4) entwickelt:^[129]

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{M1} + \tilde{\nu}_{M2} - \tilde{\nu}_{M1M2} - \tilde{\nu}_{Ligand} \quad (4)$$

In dieser Formel werden zunächst die Wellenzahlen der ligandenzentrierten Übergänge zweier verschiedener mononuklearer Komplexe addiert. Anschließend werden von dieser Summe die Wellenzahl des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs des entsprechenden dinuklearen Komplexes, und des freien Liganden abgezogen. Ist $\Delta\tilde{\nu} = 0$ so liegen keine kooperativen Effekte vor. Von kooperativen Effekten im positiven bzw. negativen Zahlenraum kann im Falle von $\Delta\tilde{\nu} > 0$ und $\Delta\tilde{\nu} < 0$ gesprochen werden. Die obige Formel kann durch Umstellen auch mit folgender Grafik von Dr. Fabian Dietrich veranschaulicht werden (s. Abbildung 3.110):

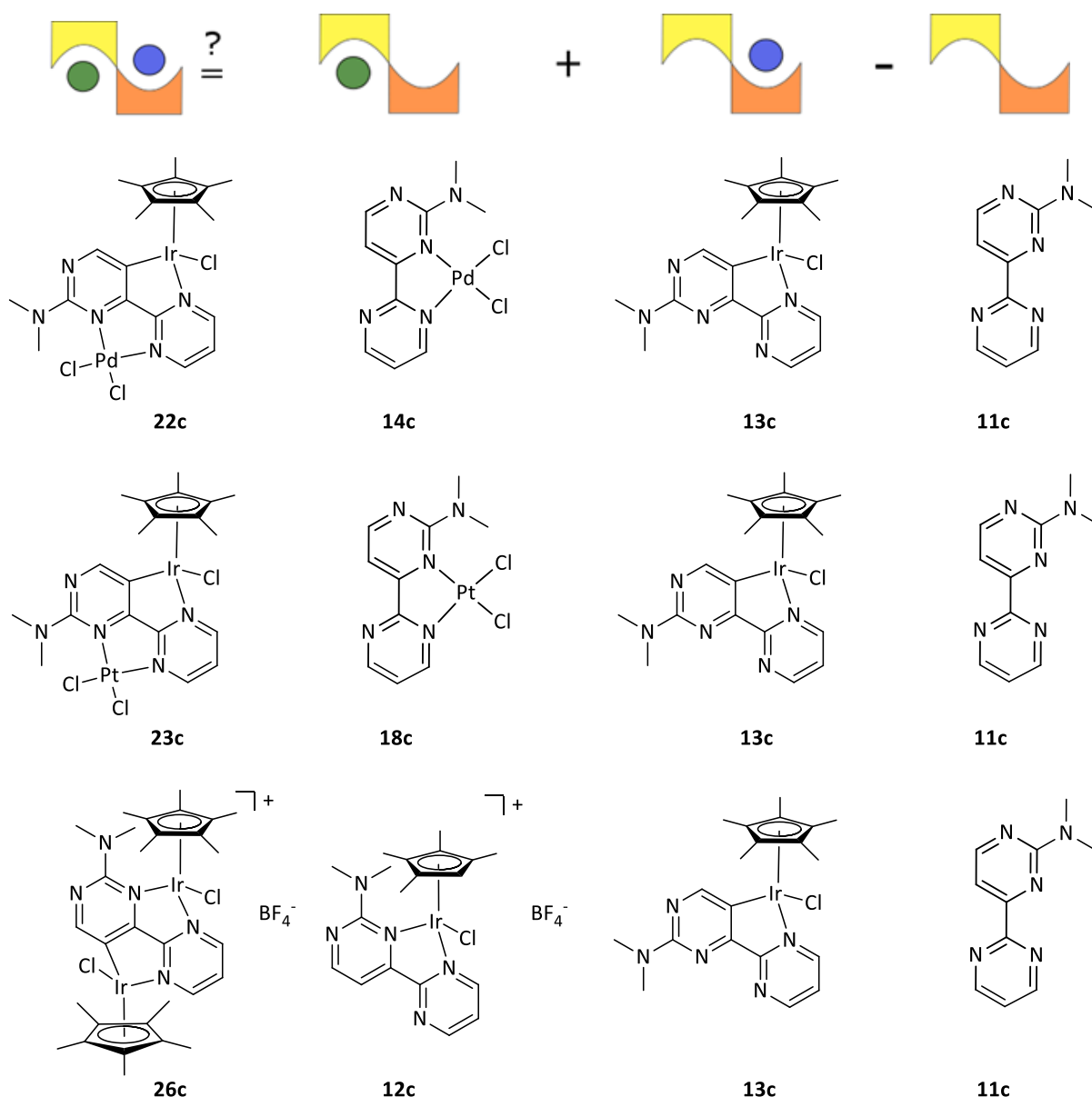


Abbildung 3.110: Spiegelt das UV/Vis-Spektrum (ligandenzentrierter $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang) zweier mononuklearer Komplexe abzüglich des Spektrums des Liganden das UV/Vis-Spektrum eines dinuklearen Komplexes wieder? **11c**, **12c**, **13c**, **18c**, **22c** und **23c** sind literaturbekannt.^[14,15]

Tatjana Wall hat folgende Energien der ligandzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Komplexe bzw. des Liganden bestimmen können (Messungen und Berechnungen in DCM bzw. Chloroform). Hierzu wurden die Maxima der ligandzentrierten Übergänge aus den Messungen und Berechnungen entnommen (Beispiel: IrPt, Pt, Ir, Ligand aus Abbildung 3.110):^[55]

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{13c} + \tilde{\nu}_{18c} - \tilde{\nu}_{23c} - \tilde{\nu}_{11c}$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{exp} = 19380 \text{ cm}^{-1} + 22371 \text{ cm}^{-1} - 17391 \text{ cm}^{-1} - 26881 \text{ cm}^{-1} = -2521 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{calc} = 19342 \text{ cm}^{-1} + 21097 \text{ cm}^{-1} - 17483 \text{ cm}^{-1} - 25773 \text{ cm}^{-1} = -2817 \text{ cm}^{-1}$$

Aus diesem Beispiel wird deutlich, dass im negativen Zahlenraum funktionale kooperative Effekte vorhanden sein müssen. An dieser Stelle wurden diese UV/Vis-Untersuchungen an weiteren Komplexen, die in Abbildung 3.110 gezeigt sind, durchgeführt.

Tabelle 20: Ergebnisse zu kooperativen Effekte der Verbindungen nach Abbildung 3.110, ermittelt von Tatjana Wall gemäß Formel (4).^[55]

#	IrPd	IrPt	IrIr ⁺
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{exp.})$	-748 ± 505	-2521 ± 505	-3708 ± 506
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{calc.})$	-546	-2817	-5420
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}(\text{CHCl}_3, \text{exp.})$	-1970 ± 493	-4168 ± 491	-4067 ± 496
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}(\text{CHCl}_3, \text{calc.})$	-1106	-3653	-5557

Die in Abbildung 3.110 gezeigte Berechnung der funktionalen Kooperativität wurde nicht nur in DCM sondern auch in Chloroform durchgeführt. Aus den Daten wird ersichtlich, dass die kooperativen Effekte in Chloroform dem Betrag nach größer sind als in DCM. Dieser Befund wurde ebenfalls mit den Reihen IrPd und IrIr⁺ beobachtet. In der Reihe IrPd kamen der literaturbekannte dinukleare Iridium/Palladiumkomplex **22c** (s. Abbildung 3.91, Seite 112) sowie der literaturbekannte mononukleare Iridiumkomplex **13c** und der Ligand **11c** aus Abbildung 3.110^[14,15] sowie der mononukleare Palladiumkomplex **14c** zum Einsatz. In der

Reihe IrIr⁺ wurden die Komplexe **26c**, **12c**^[15] und der mononukleare Iridiumkomplex **13c**^[14,15] sowie der Ligand **11c**^[14,15] (s. Abbildung 3.110) untersucht. Auffällig ist, dass die Werte für die IrPt-Reihe eine dem Betrag nach größere Kooperativität aufweisen als die der IrPd-Reihe. Möglicherweise ist dies auf die größere Elektronegativität von Platin ($E_N = 2.28$ ^[72]) im Vergleich zu Palladium ($E_N = 2.20$ ^[72]) zurückzuführen. Dadurch ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Metallzentrum und Donoratom des Liganden geringer, was in einer Stärkung und damit auch in einer Verkürzung dieser Bindung resultiert. In Folge dieser Bindungsverkürzung befindet sich das Platin- im Vergleich zu einem Palladiumzentrum näher (verbrückenden) Liganden und sollte daher durch den geringeren Abstand zum zweiten Metallzentrum eine größere Kooperativität zeigen, als ein vergleichbarer Palladiumkomplex. Bei Betrachtung der IrIr⁺-Reihe fällt zudem auf, dass diese die größte Kooperativität aufweist. Dies kann durch die positive Ladung an einem der Iridiumzentren begründet werden. Das positive geladene Metallzentrum entzieht dem Liganden Elektronendichte, wodurch der Abstand zwischen dem Liganden und diesem Metallzentrum verkürzt wird und daher auch die beiden Iridiumzentren näher zusammerrücken müssen. Da die Stärke kooperativer Effekte somit u.a. vom Metall-Metall-Abstand abhängig ist,^[9] zeigt die IrIr⁺-Reihe (in CHCl₃ zeigt die IrPt-Reihe einen größeren Wert) eine große Kooperativität. Aus diesen Resultaten lässt sich schlussfolgern, dass kooperative Effekte abhängig von den beteiligten Metallzentren und dem umgebenden Lösungsmittel sind. Nähere Ausführungen zu den Spektren und Berechnungen (sowie Fehlerberechnungen) werden von Tatjana Wall in ihrer Dissertation^[55] sowie in einer bisher nicht veröffentlichten Publikation gemeinsam mit Dr. Fabian Dietrich erläutert.

In Abschnitt 3.3.4 wurde beschrieben, dass der Zugang zu tetranuklearen Komplexen nicht möglich war. Hingegen konnten die zwitterionischen Komplexe **24c** und **25c** erhalten werden. **24c** stellt ein Konstitutionsisomer zum Iridium/Palladiumkomplex **22c** dar.^[14,15]

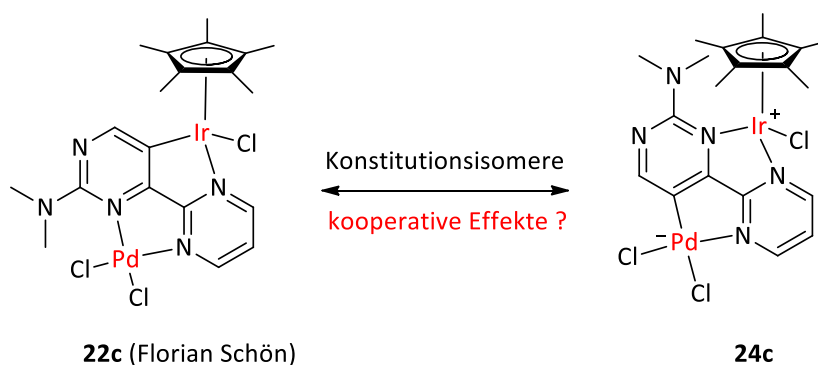


Abbildung 3.111: **22c**^[14,15] (links) und dessen Konstitutionsisomer **24c** (rechts).

Tatjana Wall hat von diesen Komplexen (**24c** und **22c**^[14,15]) UV/Vis-Spektren gemessen und theoretische Berechnungen durchgeführt. Sie fand heraus, dass der Komplex **22c**^[14,15] eine niedrigere Absorptionsenergie als **24c** für den Übergang vom Iridiumzentrum in den chelatisierenden Liganden, also einen MLCT-Übergang, aufweist. Dies ist leicht verständlich, wenn vor Augen geführt wird, dass im zwitterionischen Komplex **24c** von einem positiv geladenen Metallzentrum der analoge Übergang durchgeführt wird. Hier ist aufgrund der positiven Ladung eine höhere Anregungsenergie erforderlich. Ebenso weisen beide Komplexe unterschiedliche Anregungsenergien in Hinblick auf deren ligandenzentrierte π - π^* -Übergänge auf. Vermutlich erfolgt aufgrund der negativen Ladung am Palladium in **24c** dieser Übergang bei niedrigeren Anregungsenergien als in **22c**. Die Untersuchung von kooperativen Effekten war jedoch anhand von **24c** und in Analogie zu Abbildung 3.110 nicht möglich, da ein mononuklearer anionischer Palladiumkomplex nicht zugänglich war.

In dieser Arbeit wurde zusätzlich in einem weiteren Themengebiet versucht, kooperative Effekte zu studieren. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Platin(II)komplexe relativ leicht oxidative Additionen eingehen (s. Abbildung 3.112).^[130,131]



Abbildung 3.112: Oxidative Addition von Iodmethan an einen Platin(II)komplex nach Richard J. Puddephatt *et al.*^[130]

Dieses Reaktionsverhalten sollte auf den Platinkomplex **18c** sowie auf die Addition von Acetylchlorid anstelle von Iodmethan übertragen werden. Hier eröffnete sich eine weitere Kooperation mit dem AK Gerhards. Die Idee dabei war es, die Kinetik der oxidativen Addition von Acetylchlorid an diesem Platin(II)komplex zu messen und diese Kinetik mit einem dinuklearen Komplex zu vergleichen. Dies würde Aufschluss über weitere kooperative Effekte geben. Die oxidative Addition von Acetylchlorid an **18c** wurde nicht beobachtet. Es wurden in einem NMR-Experiment beide Reaktanden in CDCl_3 für 1 h bei 60 °C erhitzt. Sowohl **18c** als auch Acetylchlorid lagen am Ende der Reaktion nebeneinander vor (s. Abbildung 3.113 + Abbildung 3.114).

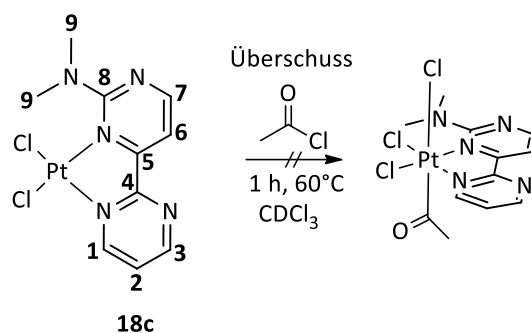


Abbildung 3.113: Angestrebte oxidative Addition von Acetylchlorid an **18c**.

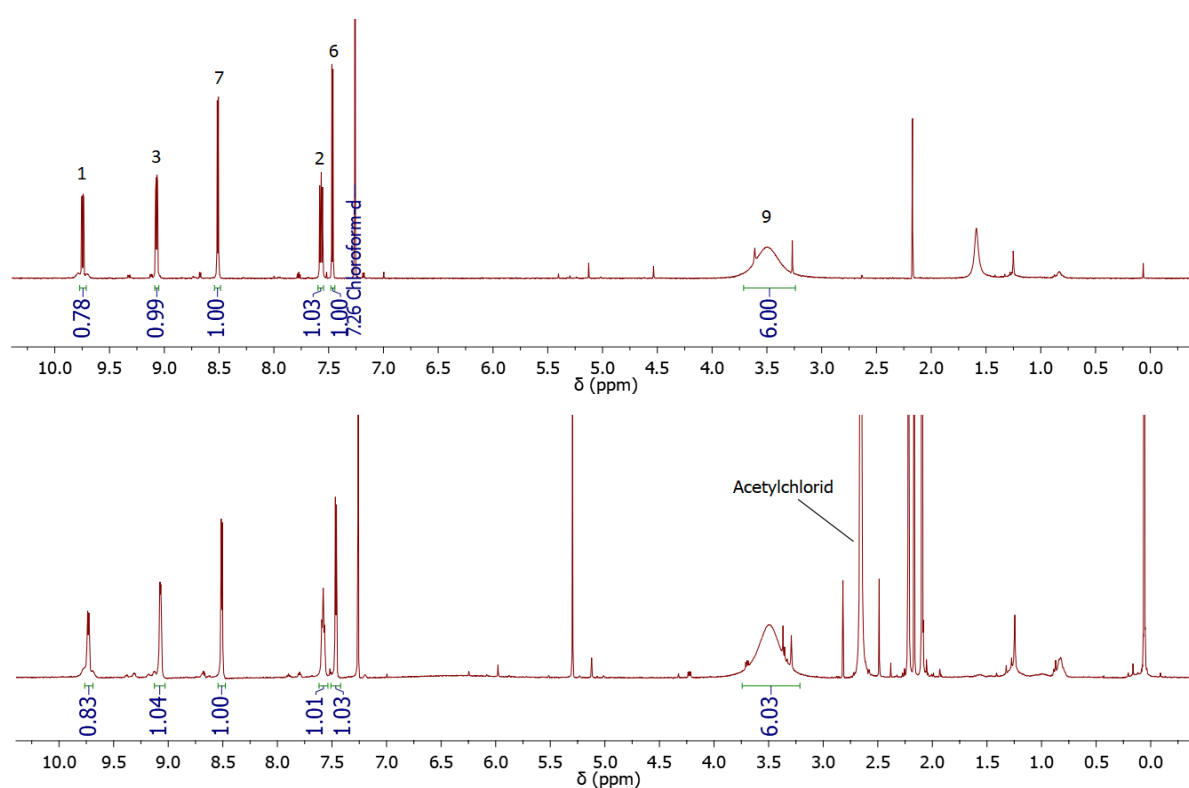


Abbildung 3.114: ^1H -NMR-Spektren von **18c** (oben) und aus der Umsetzung gemäß Abbildung 3.113 (unten).

Den Grund weshalb hier keine oxidative Addition stattgefunden hat, konnte Dr. Fabian Dietrich durch theoretische Berechnungen ermitteln (s. DVD-ROM). Die Elektronendichte am Platinzentrum ist durch die Chloridoliganden zu stark abgesenkt. Deshalb sollten die Chloridoliganden durch Methylgruppen substituiert werden. Dies gelang jedoch nicht, da auf Grund der sterischen Wechselwirkung der NMe_2 -Gruppe mit der Methylgruppe am Platinzentrum ein roll-over Prozess induziert wird. Es entsteht **19c** (s. Abbildung 3.115).

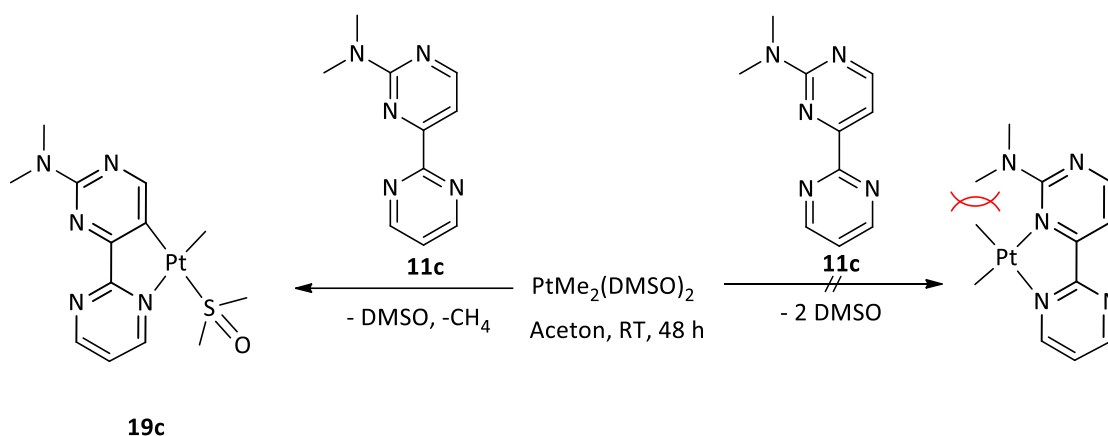


Abbildung 3.115: Synthese von **19c** ausgehend von $\text{PtMe}_2(\text{DMSO})_2$.

In der Zukunft muss ein Weg gefunden werden, wie der Abbildung 3.115 rechts gezeigte Platinkomplex reproduzierbar synthetisiert werden kann. An diesem sind ggf. oxidative Additionen möglich. Auch der Versuch Acetylchlorid oxidativ an **20c** zu addieren, schlug fehl (s. Abbildung 3.116).

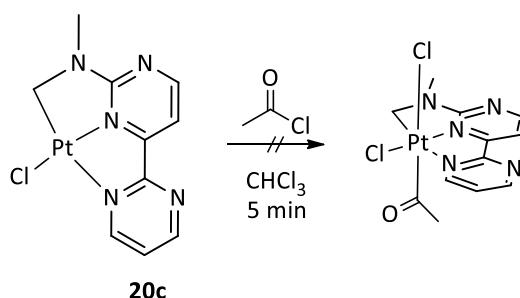


Abbildung 3.116: Angestrebte oxidative Addition an **20c** mit Acetylchlorid.^[132]

Anhand von IR-Experimenten konnte Sebastian Becker aus dem AK Gerhards feststellen, dass **20c** nicht in der Lage ist, die gewünschte oxidative Addition zu bewerkstelligen. Mit anderen Bipyridin basierten Platin(II)komplexen konnte er binnen weniger Minuten Umsätze erzielen, deren Auswertung Gegenstand momentaner Arbeiten ist. Diese Komplexe und deren IR-Spektren werden in seiner Dissertation abgebildet und diskutiert.^[132]

3.4 Resümee zum Themenbereich **B**

Der Themenbereich B beschäftigte sich mit der Frage, ob basierend auf derivatisierten Dipyrimidinyliganden heterodinukleare Komplexe synthetisiert werden können. Diese Komplexe sollten dann in Hinblick auf ihre kooperativen Effekte untersucht werden. Das literaturbekannte Dipyrimidinyligandensystem^[14,15] wurde in dieser Arbeit durch eine Reihe von Derivaten ergänzt. Die Voraussetzung zur Synthese roll-over cyclometallierter Verbindungen wurde ermittelt: So ist es erforderlich, sterisch anspruchsvolle Gruppen einzuführen, um beispielsweise den roll-over cyclometallierten Iridiumkomplex zu synthetisieren (so z.B. **12c**). Es wurde deutlich, dass ausgehend von *N,N*-koordinierten Komplexen wie **14c** ein Zugang zu heterodinuklearen Komplexen nicht möglich ist, da diese Komplexe aufgrund der *N,N*-Koordination zu instabil sind. Es konnten fernerhin acetatverbrückte Palladiumkomplexe synthetisiert werden, wobei auch hier die Gruppe R am Liganden bestimmt, ob der roll-over Prozess von statten geht oder nicht. Große Gruppen wie die Pyrrolidin-1-yl-Gruppe **15e** erzwingen diesen Prozess, während hingegen im Fall von R = H (**16a**) die *N,N*-Koordination verwirklicht wurde. Ausgehend von dinuklearen, acetatverbrückten Palladiumkomplexen, so war die Idee, wäre der Zugang zu tetranuklearen Systemen möglich. Dies war jedoch nicht der Fall. Es entstanden die zwitterionischen Komplexe **24c** und **25c**. Fernerhin wurden aus den acetatverbrückten Palladiumkomplexen mononukleare Palladiumkomplexe des Typs **17c.2** synthetisiert. Erste Hinweise zeigen, dass es vermutlich möglich ist, hiervon dinukleare Komplexe zu erhalten. Diese sind jedoch noch zu schlecht löslich. Roll-over cyclometallierte Rutheniumkomplexe waren nicht zugänglich, es konnte kein entsprechender Syntheseweg gefunden werden. Hingegen waren Goldkomplexe wie beispielsweise **21c** zugänglich, die aber auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit den Zugang zu dinuklearen Komplexen verwehrten. Es wird zurzeit versucht, UV/Vis-Spektren dieser Komplexe zu messen und diese mit anderen cyclometallierten Komplexen zu vergleichen.^[55] Es gelang jedoch, aus **13c**^[14,15] den Komplex **21c** zu synthetisieren. In Zusammenarbeit mit Tatjana Wall^[55] wurden anhand von **12c**,^[15] **13c**,^[14,15] **14c**, **18c**, **26c** kooperative Effekte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ermittelt. Die Interpretation dieser ist Gegenstand aktueller bzw. künftiger Arbeiten. Nähere Informationen hierzu s. 3.3.5, Seite 133 ff. *N,N*-koordinierte PtMe₂-Komplexe waren nicht zugänglich. Solche Verbindungen sollten mit Acetylchlorid versetzt werden und eine oxidative Addition von Pt(II) → Pt(IV) eingehen. Diese oxidative

Addition sollte in Zusammenarbeit mit Sebastian Becker^[132] mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht werden. Der Komplex **20c** ist vermutlich aus elektronischen Gründen nicht in der Lage, Acetylchlorid oxidativ zu addieren. Einige Beispiele für die in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe werden in Abbildung 3.117 zusammengefasst.

In künftigen Arbeiten sollten vorrangig Reaktionswege erschlossen werden, um große und somit gut lösliche Gruppen R am Dipyrimidinylgerüst einzuführen. Erst dann ist der Zugang zu gut löslichen Komplexen und fernerhin dinuklearen Komplexen denkbar. Gerade hier könnten kooperartige Effekte untersucht werden. Auch der Zugang zu cyclometallierten Ruthenium bzw. Platinkomplexen müsste in künftigen Arbeiten in den Fokus der Forschung gestellt werden. Mit diesem Portfolio von verschiedenen Metallen ist sicher ein tiefergehendes Verständnis von kooperativen Effekten denkbar. Eine Auswahl der im Themenbereich B synthetisierten Verbindungen ist in Abbildung 3.117 zusammengetragen.

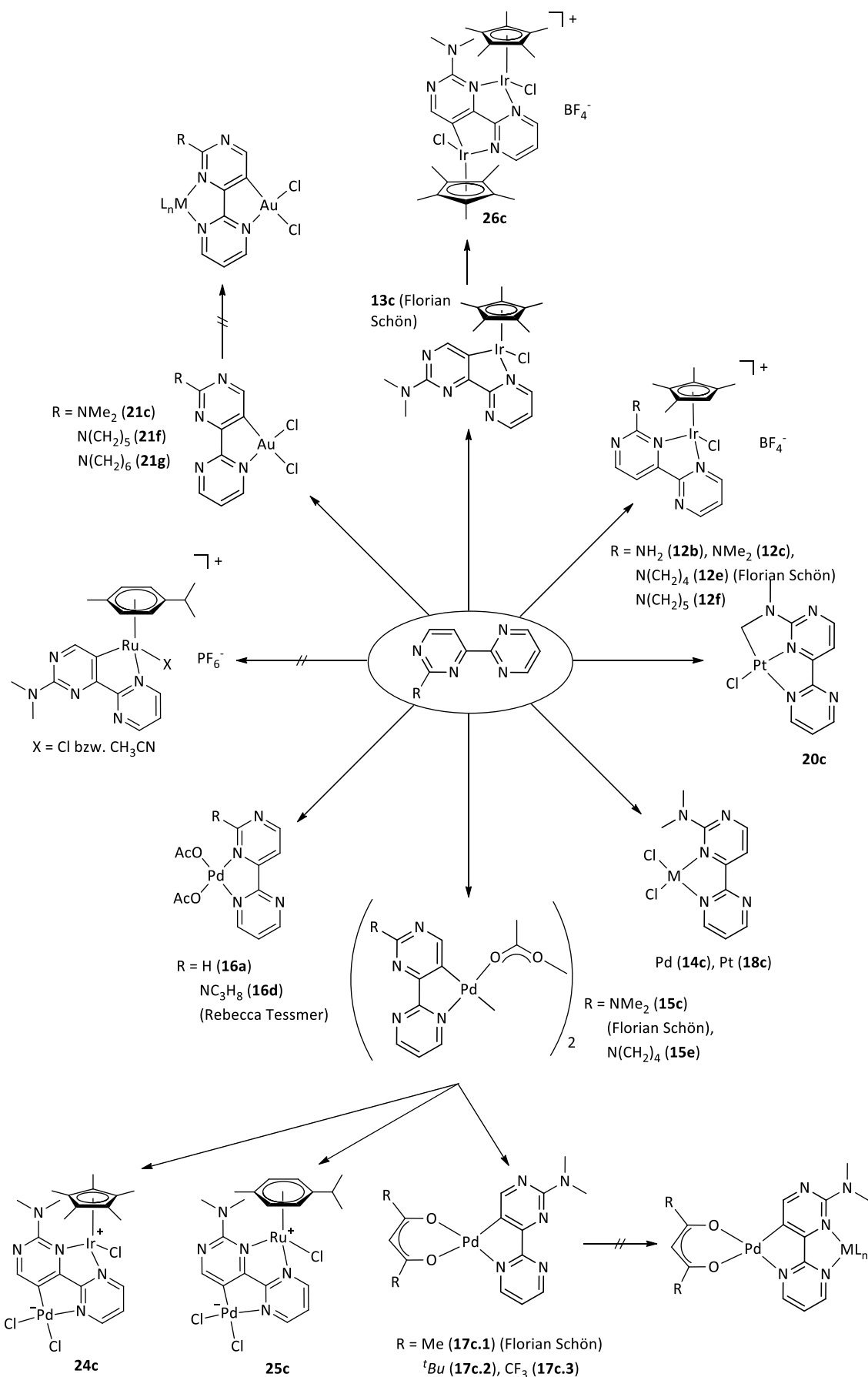


Abbildung 3.117: Reaktionsübersicht zum Themenbereich B.

3.5 Vorwort zum Themenbereich

C

In der Einleitung im Unterpunkt cyclometallierte Verbindungen, Seite 14 ff. wurde erläutert, dass der Komplex *fac*-Ir(ppy)₃ hervorragende lumineszente Eigenschaften besitzt.^[51,52] Ausgehend von diesem Komplex sollte nach formalem Entfernen eines Liganden ein derivatisierter Dipyrimdinylligand eingeführt werden, der es erlauben sollte, ein zweites Metall zu komplexieren. Dies würde das Studium kooperativer Effekte möglich machen. Mit dieser Aufgabe haben sich bereits Florian Schön^[14] und Nelly F. Nunheim^[53] beschäftigt. Sie setzten dabei Tetrakis(2-phenylpyridin-*C,N*)(μ -dichloro)diiridium^[133] mit entsprechenden derivatisierten Dipyrimdinylliganden in Gegenwart von Silbertriflat in verschiedenen Lösungsmitteln um. Dabei mussten sie feststellen, dass die eingesetzten Liganden **11e** und **11f** nicht in der Lage sind, eine roll-over Cyclometallierung auszuführen und deshalb anstelle der angestrebten *C,N*-koordinierten Komplexe lediglich die *N,N*-koordinierten Varianten **27e** und **27f** erhalten wurden (s. Abbildung 3.118).^[14,53]

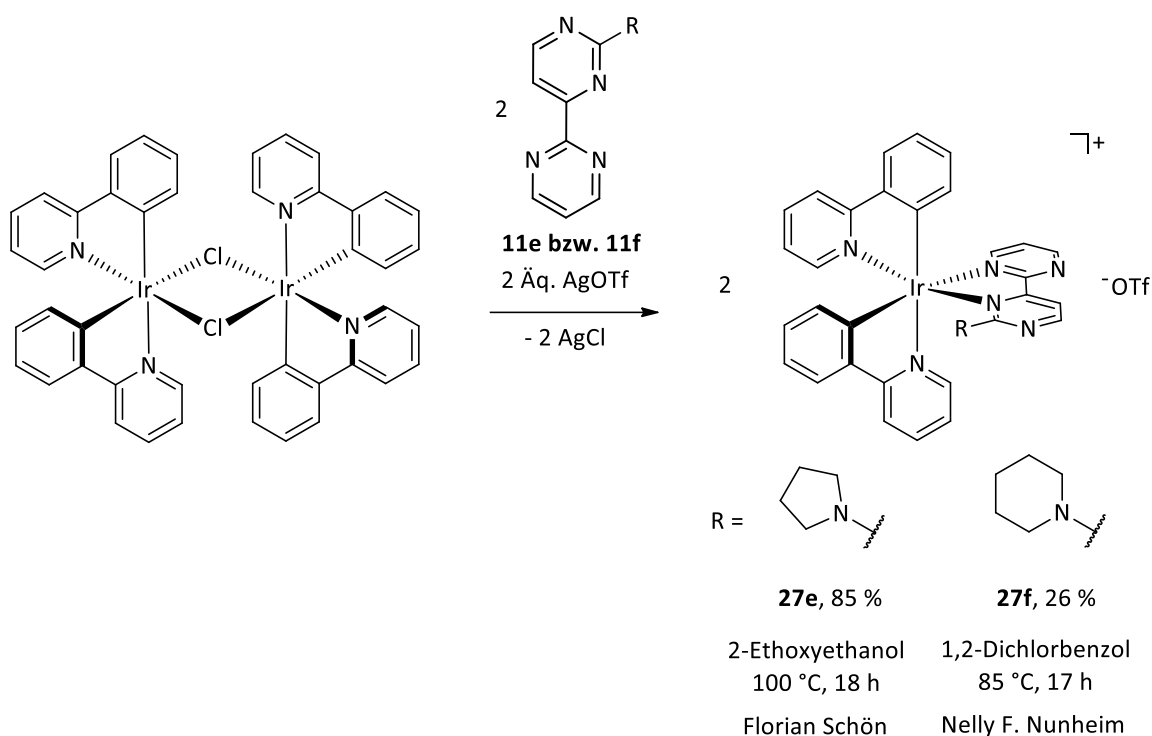


Abbildung 3.118: Synthese von **27e** und **27f**^[14,53] ausgehend von einem literaturbekanntem Iridiumpräkursor.^[133]

Dominik Gond führte hierzu theoretische Berechnungen an **27f** durch, um die Ursache für das Ausbleiben einer roll-over Cyclometallierung zu finden (s. Abbildung 3.118). Dabei wurde eine Minimumsstruktur erhalten, die jedoch nicht zwangsläufig einer Minimumsstruktur in kondensierter Phase entsprechen muss (s. Abbildung 3.119). Für diese Berechnungen wurden die Programmpakete Gaussian^[134] und Turbomole^[135] verwendet. Berechnungen, die auf der Dichtefunktionaltheorie basieren,^[136,137] wurden mit dem Funktional B3LPY^[138–140] und dem Basissatz def2-TZVP^[141] inklusive Dispersionskorrektur (D3, Becke-Johnson-Damping^[142]) durchgeführt.

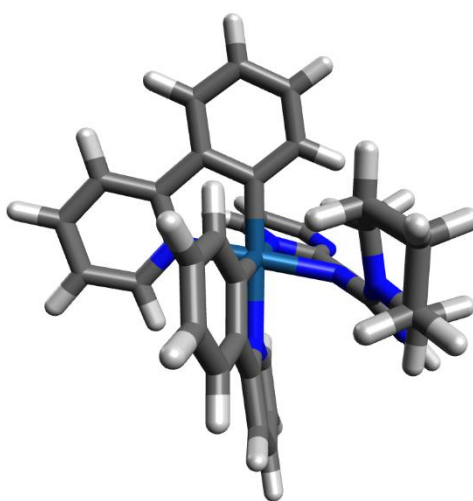


Abbildung 3.119: Geomtrieoptimierung von Dominik Gond von **27f**^[53] aus Abbildung 3.118. Hellblau = Iridium, dunkelblau = Stickstoff, schwarz = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff.

Aus Abbildung 3.119 wird deutlich, dass eine sterisch anspruchsvolle Gruppe wie der Pyrrolidin-1-yl-Rest allein für die roll-over Cyclometallierung in **27f** nicht ausreicht. Die Pyrrolidin-1-yl-Gruppe ist aufgrund der Drehbarkeit um die C-N-Bindung dazu in der Lage, sich vom Iridiumfragment wegzudrehen und so einer ungünstigen sterischen Interaktion mit den beiden 2-Phenylpyridinfragmenten auszuweichen. Da dieser sterische Druck aber Voraussetzung für die roll-over Cyclometallierung ist, bleibt der Komplex auf Stufe der *N,N*-Koordination stehen. Anhand dieser Erkenntnisse sollte ein neues Ligandensystem entwickelt werden, welches im Vergleich zu den von Florian Schön^[14] und Nelly F. Nunheim^[53] verwendeten Liganden **11e**^[14,15] und **11f** die Eigenschaft besitzen sollte, eine größere sterische Wechselwirkung in Bezug auf den roll-over-Prozess auszuüben. Die Wahl fiel auf das planare

2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**), das ein „Wegdrehen“ in die gewünschte *C,N*-Koordination ermöglichen sollte. Die Synthese eines entsprechenden Komplexes sollte ausgehend von einem bekannten Iridiumkomplex **28** erfolgen.^[53] Der Ligand **30** sollte aufgrund seiner chelatisierenden Eigenschaften die beiden schwach koordinierten Pyridinliganden des zuvor erwähnten Iridiumkomplexes **28** verdrängen. Der so erhaltene roll-over cyclometallierte Iridiumkomplex ist nun in der Lage, ein zweites Metall zu binden (s. Abbildung 3.120).

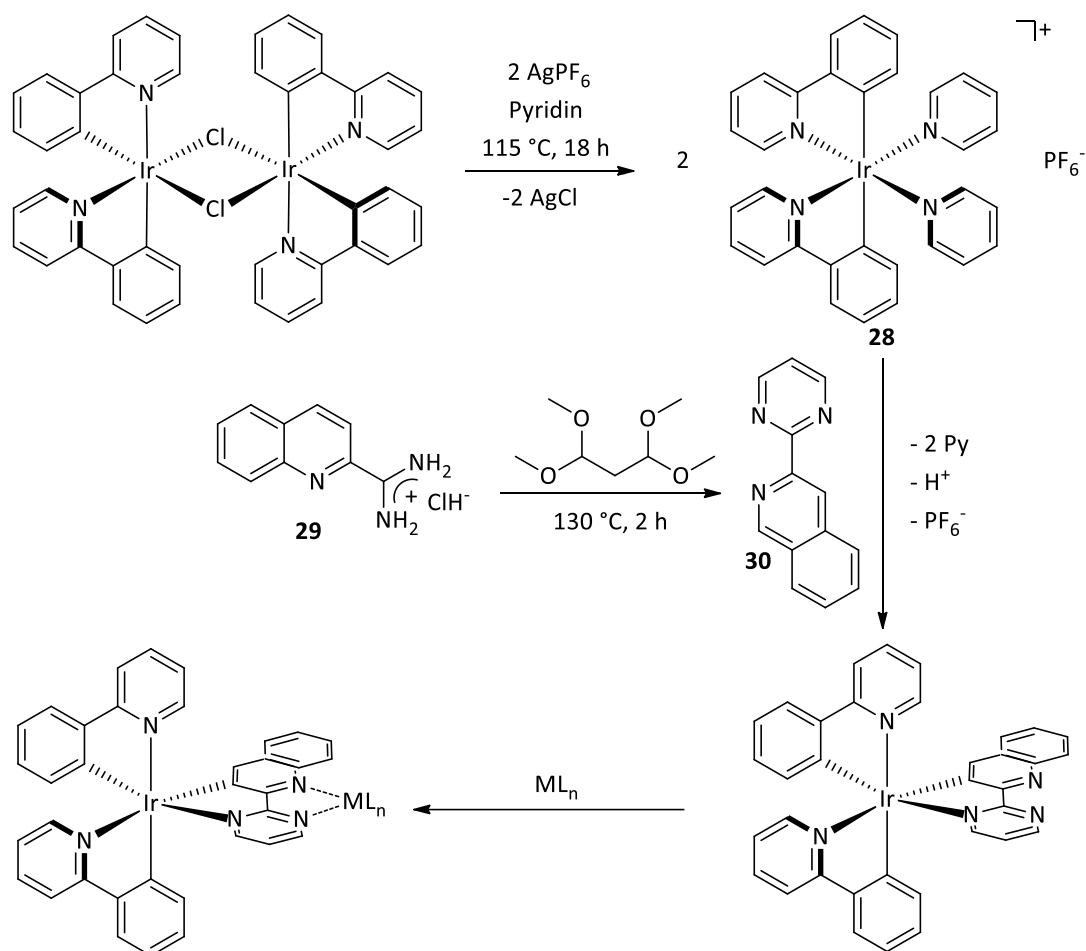


Abbildung 3.120: Angestrebte Synthese eines dinuklearen Komplexes.

3.5.1 Darstellung von 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**)

2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**), wurde ausgehend von dem literaturbekannten Chinolin-*N*-oxid^[143] über Chinolin-2-carbonitril^[144] als Zwischenstufe synthetisiert. Ausgehend von Chinolin-2-carbonitril sollte das ebenfalls literaturbekannte Amidiniumsalz **29** synthetisiert werden. Da die Synthese hierfür nach unserem Wissen in der Literatur nicht explizit erwähnt wird, soll sie an dieser Stelle nochmals erläutert werden. Der Schritt c) erfolgte in Anlehnung an Leone Spiccia *et al.*^[145] Die Synthese des Liganden **30** sollte in Anlehnung an Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale^[146] ausgehend von **29** mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan erfolgen (s. Abbildung 3.121).

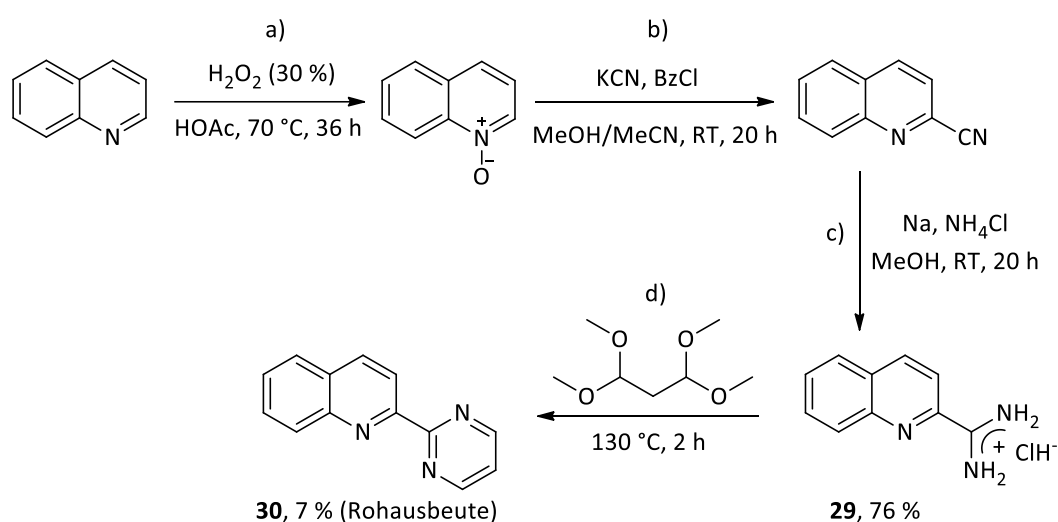


Abbildung 3.121: Syntheschema zur Darstellung von **30**, wobei a)^[143] und b)^[144] literaturbekannt sind.

Das Amidiniumsalz **29** wurde in Anlehnung an Leone Spiccia *et al.* ausgehend von Chinolin-2-carbonitril^[144] mit Natrium und Ammoniumchlorid in Methanol bei Raumtemperatur synthetisiert.^[145] Dabei wurde zunächst Natrium zu Natriummethanolat umgesetzt, ehe dann Chinolin-2-carbonitril^[144] und Ammoniumchlorid zugegeben wurden. Diese Suspension wurde für 20 h gerührt und anschließend filtriert um Reste von Ammoniumchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen, filtriert, anschließend in heißem Ethanol aufgenommen und erneut filtriert. Danach wurde so lange Diethylether hinzugegeben, bis ein farbloser Niederschlag

ausfiel. Auf diese Weise wurde das Salz **29** in sehr guter Reinheit und guter Ausbeute (76 %) erhalten.

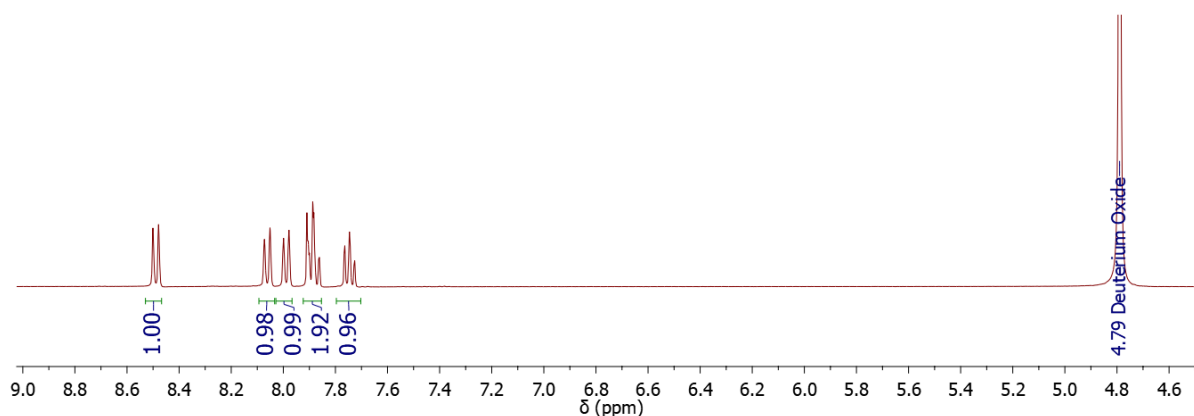


Abbildung 3.122: ^1H -NMR-Spektrum von **29**.

Vermutlich katalysiert das Natriummethanolat die Reaktion, wobei intermediär ein sogenanntes Pinner-Salz^[147] entsteht (s. Abbildung 3.123).

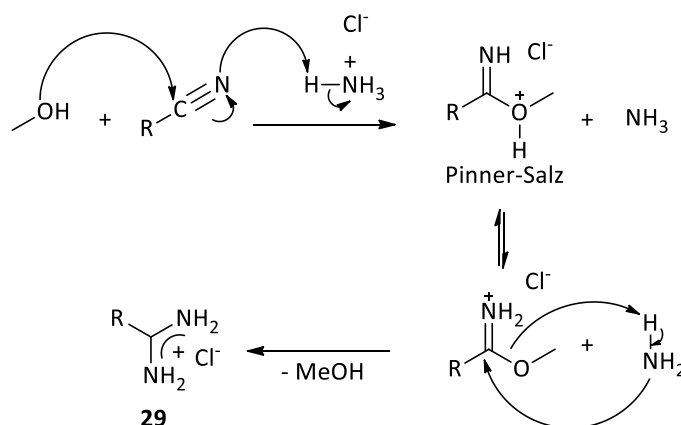


Abbildung 3.123: Mechanistischer Vorschlag zur Darstellung von **29** in Anlehnung an Reinhard Brückner.^[147]

Die Synthese des Liganden **30** erfolgte in Anlehnung an Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale. Diese konnten durch Umsatz von Amidiniumsalzen mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan in einem Druckschlenkrohr die derivatisierten Pyrimidine in guten Ausbeuten erhalten, wobei sie schreiben, das ein Hydrochloridsalz für diese Reaktion erforderlich ist.^[146] **29** wurde in Anlehnung an diese Arbeiten mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan umgesetzt. Dabei wurde eine Temperatur von 160 °C gewählt, da auch Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale^[146] nur bei

sehr hohen Temperaturen Umsätze erreichen konnten. Bei 160 °C wurde jedoch ein starkes Verkohlen der Reaktionslösung beobachtet. Aus diesem Grunde wurde die Temperatur auf 130 °C gesenkt. Auch hierbei kam es zur Verkohlung der Lösung. Das im Überschuss eingesetzte 1,1,3,3-Tetramethoxypropan wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und über Aluminiumoxid filtriert. Danach wurde über eine säulenchromatographische Reinigung (DCM/MeOH) der Ligand **30** in einer Rohausbeute von lediglich 7 % erhalten. Besonders markant für den erfolgreichen Ringschluss ist das Triplettssignal bei 7.37 ppm, das dem Proton 1 zugeordnet wird, welches mit Protonen 2 koppelt. In dem in Abbildung 3.124 gezeigten ¹H-NMR-Spektrum sind noch Signale von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan zu erkennen, welche auch durch Säulenchromatographie nicht ganz entfernt werden konnte.

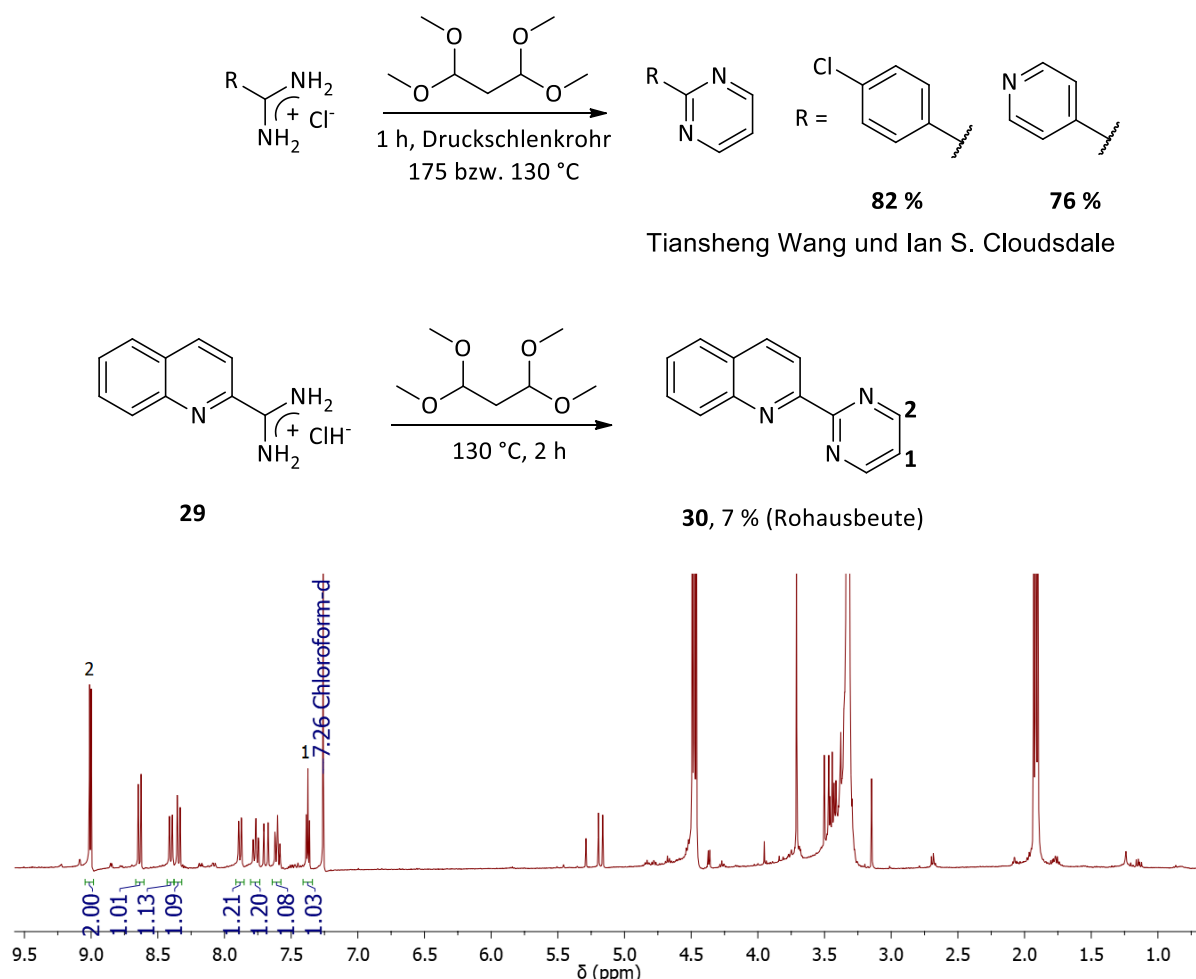


Abbildung 3.124: Synthese von derivatisierten Pyrimidinen von Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale^[146] (oben) und Synthese von **30** (mittig) und ¹H-NMR-Spektrum von **30** (unten).

Zukünftig muss ein Weg gefunden werden, wie **30** in guter Reinheit und höheren Ausbeuten synthetisiert werden kann. Die Temperatur von 130 °C wurde meines Erachtens nicht zu hoch gewählt. Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale ^[146] konnte andere Pyrimidine erst bei höherer Temperatur erhalten. Möglicherweise müssten hier gänzlich andere Reaktionswege erschlossen werden.

3.5.2 Darstellung eines chinolinpyrimidinbasierten Iridiumkomplexes

Ausgehend von **30** und [Di(2-phenylpyridin-*C,N*)dipyridiniridium]hexafluorophosphat (**28**)^[53] sollte ein *C,N*-koordinierter Komplex synthetisiert werden. Dies gelang jedoch nicht, es wurde stattdessen das *N,N*-koordinierte Analogon **31** erhalten (s. Abbildung 3.125).

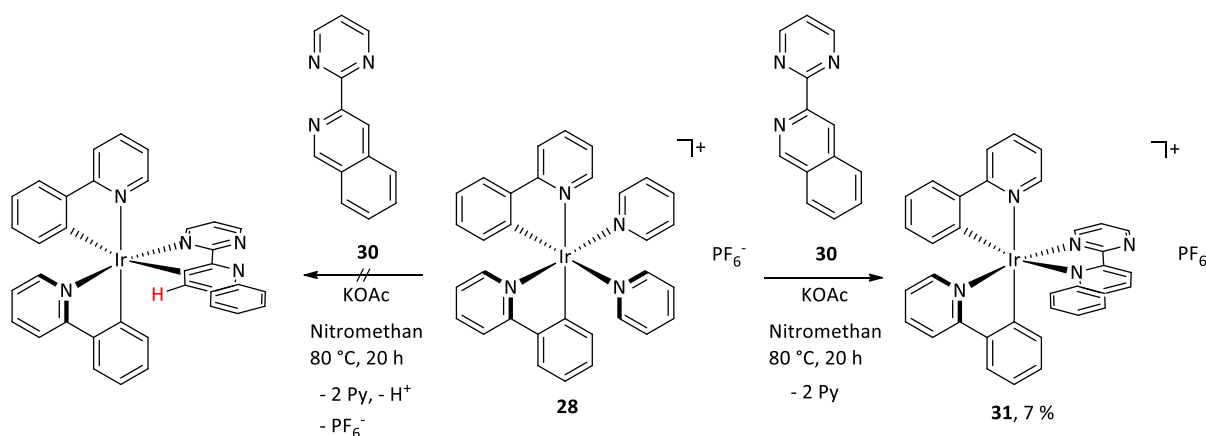


Abbildung 3.125: Angestrebte Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes ausgehen von **28**^[53] und **30**.

28^[53] wurde in Nitromethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden dann der Ligand **30** und Kaliumacetat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der rot-braune Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (DCM/MeOH). Nach diesem Reinigungsschritt, der zu hohen Ausbeuteverlusten führte, wurde versucht, durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung des roten Feststoffs, Kristalle zu erhalten. Da weder Kristalle noch ein amorpher Feststoff erhalten wurden, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigte die unerwünschte Synthese eines *N,N*-koordinierten Komplexes **31**. Im aromatischen Bereich wurden 25 H-Atome detektiert (s. Abbildung 3.126). Für eine *C,N*-

Koordination müssten 24 Protonen, darunter ein scharfes Singulett vorliegen (s. rotmarkiertes H in Abbildung 3.125). Auch eine ESI-MS-Messung bestätigte das Vorliegen eines kationischen *N,N*-koordinierten Iridiumkomplexes. Dieser konnte auch unter verschärften Fragmentationsbedingungen nicht in einen roll-over cyclometallierten Iridiumkomplex überführt werden.

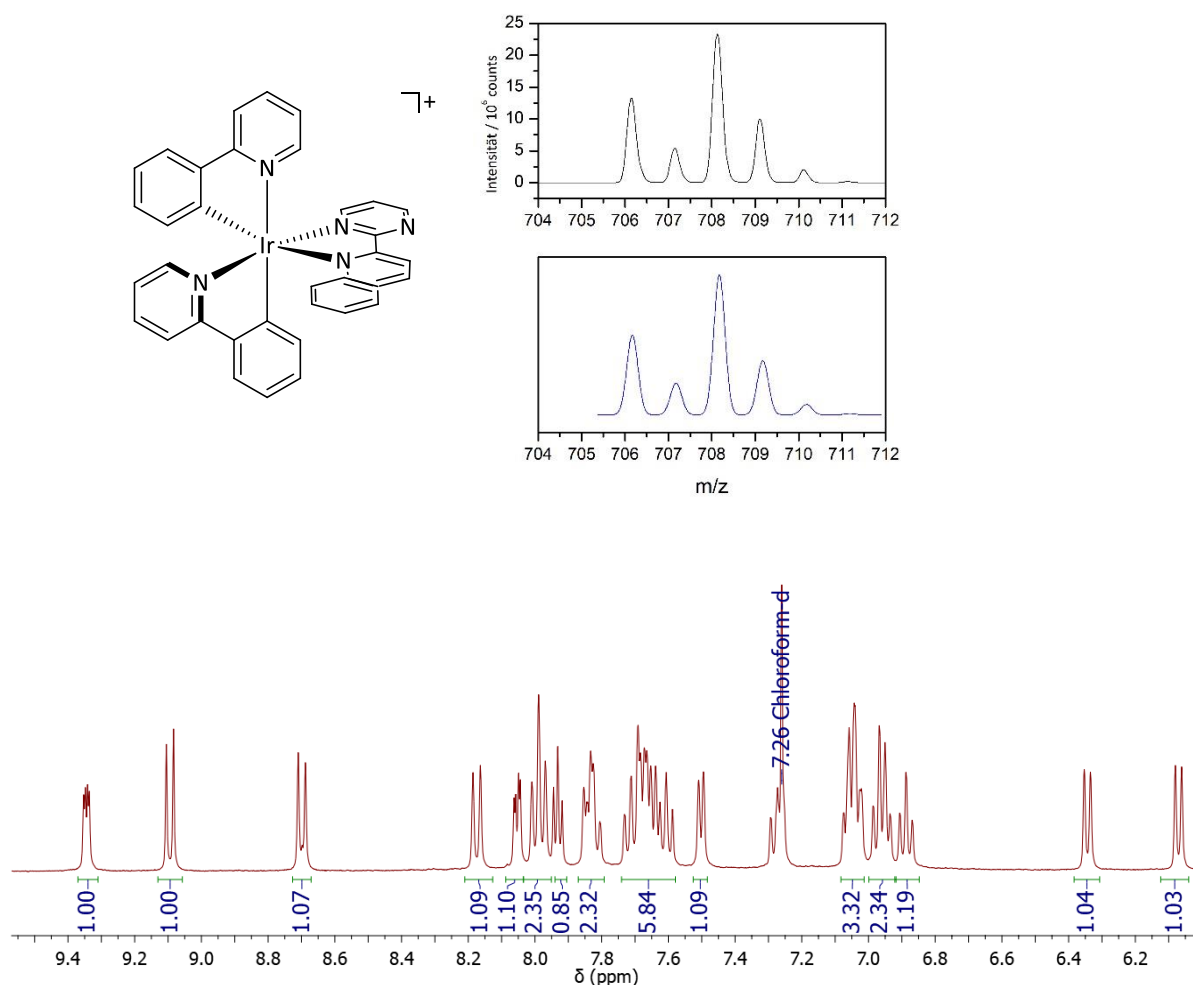


Abbildung 3.126: ESI-MS-Spektrum (oben) und Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **31** (unten).

Die Aufspaltungsmuster des ¹H-NMR-Spektrums wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet.^[14,53] Der Komplex **31** muss im Vergleich zu **28** eine erniedrigte Symmetrie aufweisen. Die H-Atome liegen diastereotop vor, was sich in einer Vielzahl von Signalen im ¹H-NMR-Spektrum manifestiert. Von **31** wurde auch ein ATR-IR-Spektrum gemessen und dieses mit theoretischen Berechnungen von Dominik Gond verglichen (s. Abbildung 3.127). Dabei

wurde festgestellt, dass zwischen Messung und Berechnung eine gute Übereinstimmung besteht. Besonders auffällig ist die blau hinterlegte Bande. Anhand der theoretischen Berechnungen wurde festgestellt, dass es sich dabei um eine Gerüst- bzw. C-H-Biegeschwingung des Chinolinliganden handelt. Diese Daten passen zu allen anderen Analysemethoden und bestätigen, dass es sich bei **31** ausschließlich um einen *N,N*-koordinierten Iridiumkomplex handeln kann.

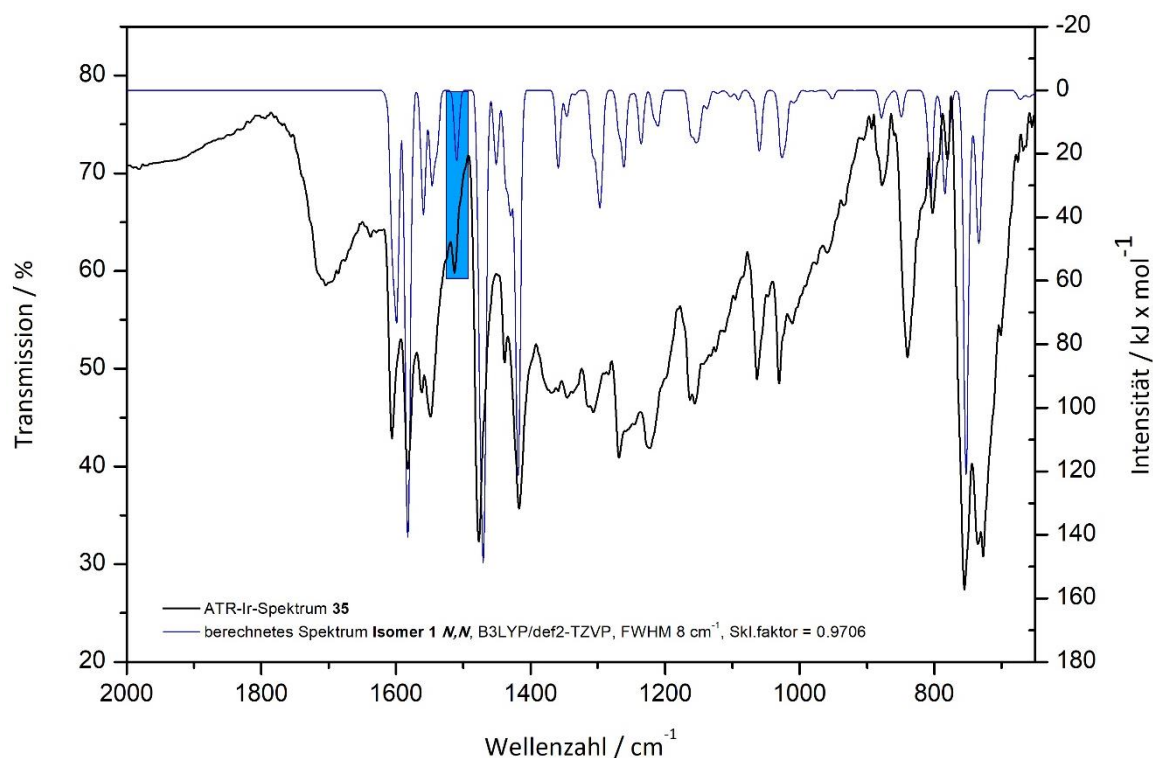


Abbildung 3.127: Vergleich des theoretischen berechneten IR-Spektrums mit der Messung von **31**.

Da an dieser Stelle nicht geklärt werden konnte, weshalb es nicht möglich ist, einen roll-over Prozess mit diesem Ligandensystem durchzuführen, wurden weitere theoretische Berechnung von Dominik Gond durchgeführt. Hierzu wurde die Reaktion von **28**^[53] mit **30** und Acetat in Gasphasenrechnungen analysiert. Dabei werden im ersten Schritt die Pyridinliganden des Iridiumpräkursors **28** abgespalten, sodass eine *N,N*-Koordination des Liganden **30** erfolgen kann. Danach findet eine roll-over Cyclometallierung statt, wobei das Chinolin-N-Atom protoniert wird (2). In Schritt (3) werden das Zielprodukt und Essigsäure (3) gebildet. Schritt 1 kann jedoch zu verschiedenen *N,N*-koordinierten Isomeren führen. Dabei unterscheiden sich

diese Isomere in der Stellung des Chinolinfragmentes am Iridiumzentrum. Folglich resultieren hieraus auch zwei verschiedene *C,N*-Isomere (s. Abbildung 3.128-Abbildung 3.131).

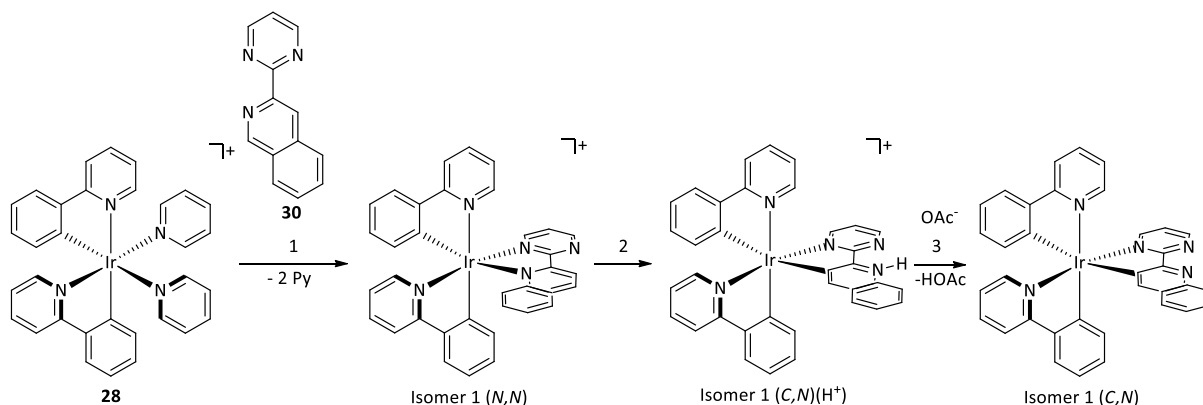


Abbildung 3.128: Schrittweise Reaktion zur Darstellung eines roll-over cyclometallierten Komplexes.

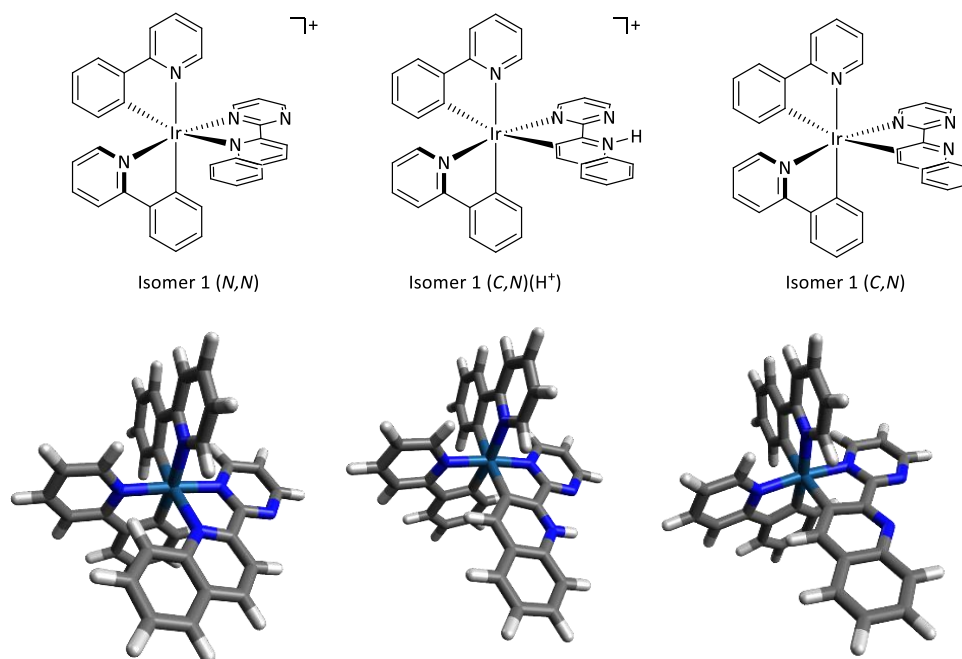


Abbildung 3.129: *N,N*- bzw. *C,N*-koordinierte Isomere 1 und deren geometrieoptimierte Strukturen.

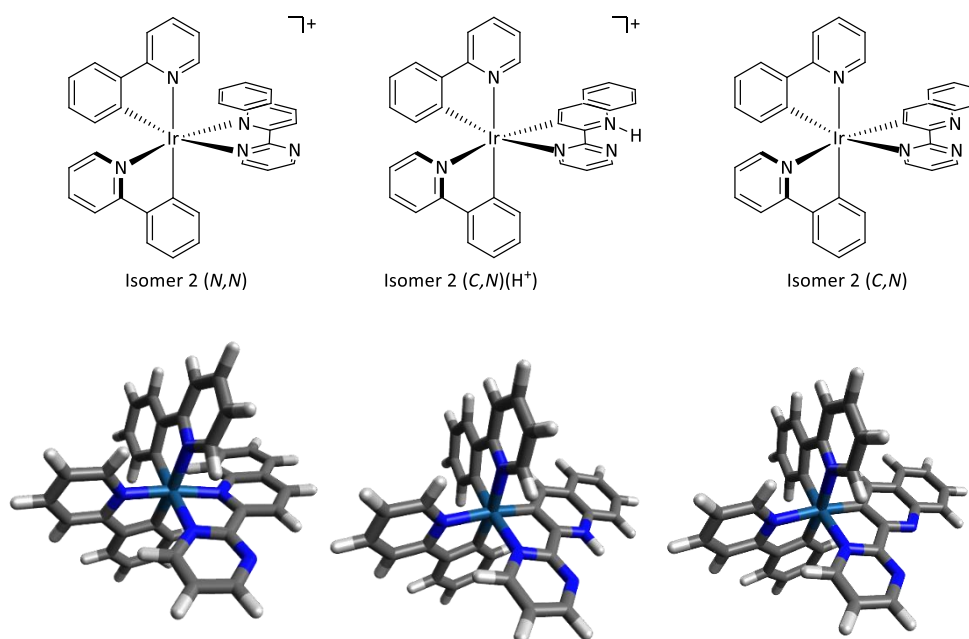


Abbildung 3.130: *N,N*- bzw. *C,N*-kordinierte Isomere 2 und deren geometrieoptimierte Strukturen.

Darüber hinaus wurden die Reaktionsenergien bei 0 K von beiden isomeren *N,N*- und *C,N*-kordinierten Iridiumkomplexen berechnet und miteinander verglichen (s. Abbildung 3.131).

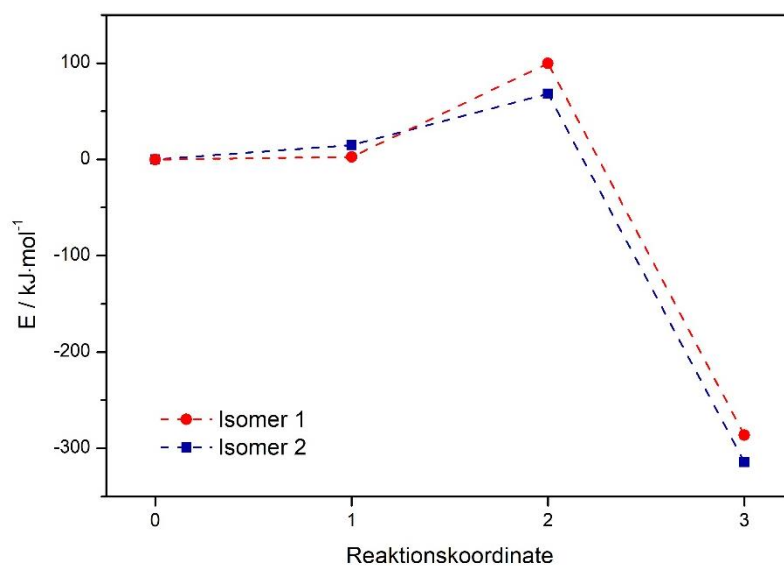


Abbildung 3.131: Reaktionsenergien (0 K) der *N,N* bzw. *C,N*-Isomere 1 und 2 (gemäß Abbildung 3.129). Reaktionskoordinate 1 entspricht der *N,N*-, 2 der *C,N* (H^+)- und 3 der Bildung *C,N*-Isomere und Essigsäure.

Abbildung 3.131 zeigt, dass sich die Reaktionsenergien der *N,N* bzw. *C,N*-Isomere deutlich voneinander unterscheiden. Die Energie der *N,N*- ist deutlich geringer als die der *C,N*-

Koordination. Dies ist nicht verwunderlich, denn im *C,N*-Fall muss eine Aktivierung einer C-H-Bindung durchgeführt werden. Im Fall von Isomer 1 (*N,N*) steht das Chinolin-N-Atom *trans* zu einem Carbanion. Somit könnte Elektronendichte von diesem Carbanion in den Chinolinring übertragen werden. Dies begründet, weshalb dieses Isomer um ca. 12.38 kJ/mol energieärmer ist als Isomer 2 (*N,N*). Dort stehen sich zwei N-Atome *trans* gegenüber. Der stabilisierende Faktor der Übertragung von Elektronendichte fehlt.

$$\Delta E_{\text{Isomer 1 (N,N)}-\text{Isomer 2 (N,N)}} \approx 12.38 \text{ kJ/mol}$$

Das gezeigte ¹H-NMR-Spektrum (s Abbildung 3.126) entspricht vermutlich Isomer 1 (*N,N*). Im Fall eines Produktgemisches müsste ein doppelter Signalsatz detektiert werden. Da dies nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass lediglich das stabilere der beiden Isomere vorliegt. Darüber hinaus kann der Abbildung 3.131 entnommen werden, dass die Reaktionsenergie von Isomer 1 (*C,N*)(H⁺) um ca. 28.01 kJ/mol höher liegt als die von Isomer 2 (*C,N*)(H⁺). Dies begründet sich durch die Tatsache, dass in Isomer 1 (*C,N*)(H⁺) zwei Carbanionen einander *trans* gegenüber stehen würden. In Isomer 2 (*C,N*)(H⁺) steht transständig zum Carbanion des Chinolinliganden ein N-Atom eines Phenylpyridinfragmentes. Somit kann hier Elektronendichte übertragen werden. Dies führt zu einer Stabilisierung.

$$\Delta E_{\text{Isomer 1 (C,N)(H}^+)ate-\text{Isomer 2 (C,N)(H}^+) \approx 28.01 \text{ kJ/mol}$$

Aus diesen theoretischen Betrachtungen wird deutlich, dass die Barriere für die Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes sehr hoch ist. Da das Isomer 1 (*N,N*) um ca. 12.8 kJ/mol stabiler als Isomer 2 (*N,N*) ist, kann als Folge auch keine roll-over Cyclometallierung erfolgen, da das Produkt einer Cyclometallierung von Isomer 1 (*N,N*) energetisch um 28 kJ/mol höher liegt als das günstigere *C,N*-Isomer, welches ausgehend von Isomer 2 (*N,N*) erhalten werden könnte. Darüber hinaus kann Abbildung 3.131 entnommen werden, dass die Triebkraft der Reaktion nicht der Prozess der roll-over Cyclometallierung, sondern die in der Bildung von Essigsäure ist.

In künftigen Arbeiten sollten sterische bzw. elektronischen Eigenschaften des Liganden durch Einführen von Gruppen wie Methyl o.ä. am Liganden geändert werden, um einen roll-over Prozess zu erzwingen.

3.6 Resümee zum Themenbereich **C**

Im Themenbereich C sollte ausgehend von [Di(2-phenylpyridin-*C,N*)dipyridiniridium]-hexafluorophosphat (**28**)^[53] und 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**) ein roll-over cyclometallierter Iridiumkomplex synthetisiert werden. Die Synthese des Liganden war schwierig, da es bei der Umsetzung des entsprechenden Amidiniumsalzes mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan bei Temperaturen von 130 °C zu Verkohlungen kam. Künftig müssen hier Wege gefunden werden, wie diese Synthese optimiert werden kann. Ein cyclometallierter, auf 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**) basierter Komplex würde die Möglichkeit eröffnen, an seiner freien *N,N*-Koordinationsstasche ein zweites Metall zu binden. Dies würde das Studium von kooperativen Effekten erlauben. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass ein solcher Komplex nicht zugänglich ist. Durch theoretische Berechnungen wurde festgestellt, dass zwei verschiedene *N,N*-Isomere mit unterschiedlichen Reaktionsenergien durch *trans*-Einflüsse von carbanionischen Ligandfragmenten entstehen können. Aus dem vermeintlich stabileren *N,N*-Isomer würde das instabilere *C,N* roll-over Produkt entstehen, worin sich zwei carbanionische Liganden *trans* gegenüber stehen würden. Das instabilere *N,N*-Isomer würde hingegen das stabilere *C,N* Produkt bilden. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von Essigsäure. In künftigen Arbeiten müssen sterisch anspruchsvolle Gruppen, wie beispielsweise wie Methyl in 8-Position des Chinolinfragmentes eingebaut werden, um so möglicherweise den sterischen Stress in der *N,N*-Koordinationsstasche zu erhöhen und damit die Bildung eines roll-over cyclometallierten Komplex zu erzwingen.

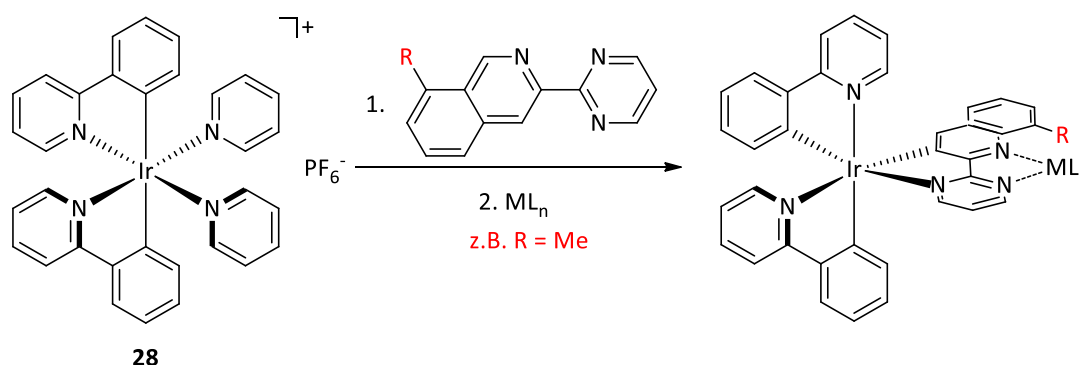


Abbildung 3.132: Angestrebte Synthese eines roll-over cyclometallierten Iridiumkomplexes ausgehend von **28**^[53] und dem derivatisierten Liganden 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit sollten literaturbekannte sowie neue heterocyclische aromatische Liganden synthetisiert werden. Mit diesen Liganden sollten die Aufgabe zwei Übergangsmetalle in unmittelbarer Nähe zueinander zu komplexiert werden. Damit sollten kooperative Effekte im Rahmen des SFB/TRR 88 untersucht werden. In dieser Arbeit wurden drei Ligandsysteme eingesetzt, aus denen sich die Themenbereichen A-C ableiten:

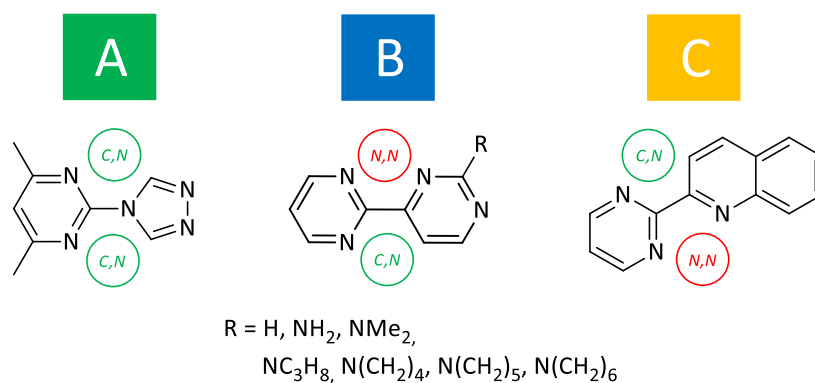


Abbildung 4.1: Heterocyclische aromatische Liganden, die in dieser Dissertation dazu dienen sollten, zwei Metalle zu koordinieren. Ausgewählte Derivate in B waren literaturbekannt.^[14,15,54]

Die erfolgreiche Synthese der Liganden und Komplexe wurde anhand gängiger Analysemethoden belegt. Alle Daten können auf der beiliegenden DVD-ROM eingesehen werden.

A

Das Ziel in Themenbereich A war es zunächst, einen gut löslichen Liganden zu synthetisieren. Aus diesem Grunde wurden in 4 und 6 Position am Pyrimdingerüst Methylgruppen eingeführt. Die Überführung dieses Liganden in ein Triazoliumsalz gelang problemlos, jedoch war der Zugang zu entsprechenden Dikationen nicht möglich. Vermutlich mindert der benachbarte (hetero)cyclische aromatische Ligand die Elektronendichte im Triazolring derart, dass die Nucleophilie zu stark gesenkt wird und ein zweiter Angriff des Methylierungsreagenzes daher nicht möglich ist. Aus den monokationischen Salzen konnten nur mononukleare Komplexe generiert werden. Ferner sprechen erste Daten dafür, dass eine erneute Methylierung eines bereits synthetisierten Komplexes gelang; diese ist jedoch mit vielen Verunreinigungen bzw.

Nebenprodukten verbunden ist. Es muss in der Zukunft also ein Weg gefunden werden, wie die Synthese von oligonuklearen ausgehend von mononuklearen Systemen in guter Reinheit und Ausbeute erfolgen kann. Darüber hinaus war es möglich, zwei Katalysatoren für die Transferhydrierung von Ketonen zu synthetisieren. Aufgrund von der vermutlich stärkeren Iridium-Pyrimidin(N)-Bindung katalysiert der in Abbildung 4.2 gezeigte Iridiumkomplex die Umsetzung von Acetophenon mit Isopropanol als Wasserstoffquelle langsamer als das Rhodiumanalogon. Womöglich könnte hier das Einführen eines zweiten Metallzentrums die Aktivität des Einkerners durch kooperative Effekte erhöhen und die katalytische Umsetzung beschleunigen. Dies sollte Gegenstand künftiger Arbeiten sein. Ein Einblick in das Themengebiet A soll durch Abbildung 4.2 vermittelt werden. Nähere Informationen s. Resümee Themenbereich A, Seite 57.

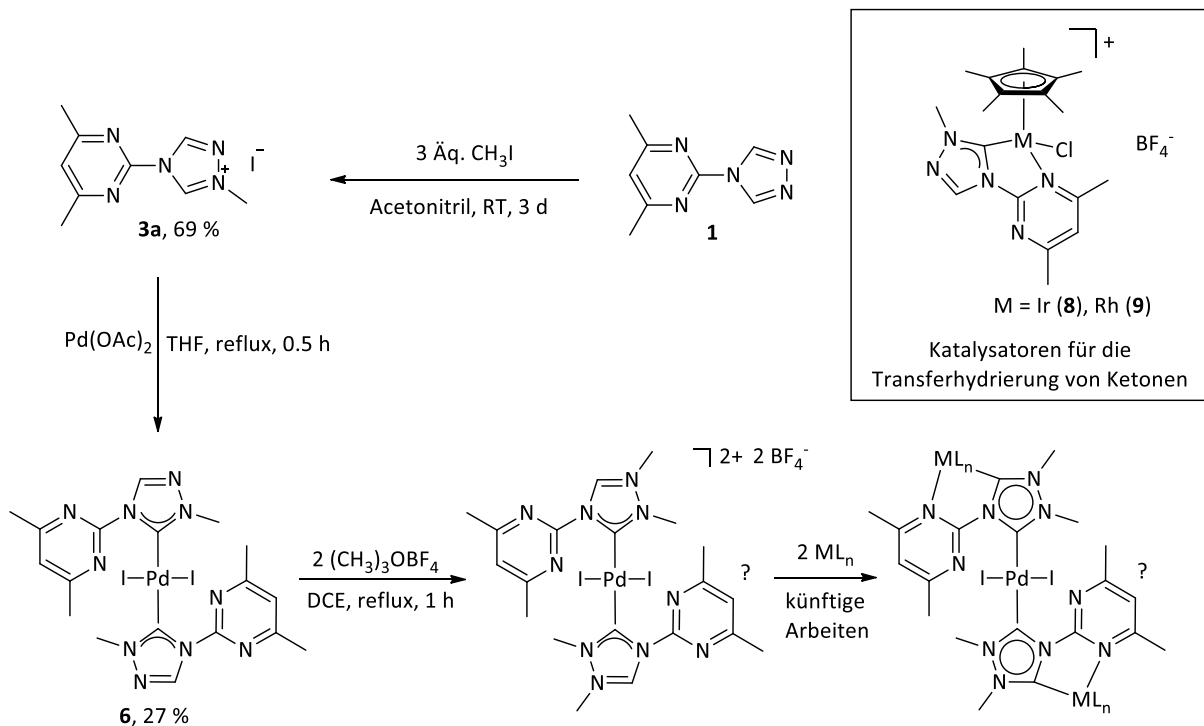


Abbildung 4.2: Komplexe basierend auf dem Ligandvorläufer **1**.

B

In Themenbereich B sollte das Portfolio von derivatisierten Dipyrimdinylliganden, welche erstmals von Florian Schön^[14] im Arbeitskreis Thiel etabliert wurden, vergrößert werden. Diese Liganden sollten dann mit Übergangsmetallen der Gruppen XI und XIII-XI komplexiert werden. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt werden, dass sterisch anspruchsvolle Gruppen R an den Liganden leichter eine roll-over Cyclometallierung ermöglichen, als solche, die nur einen geringen sterischen Druck ausüben. Mit Hilfe eines Liganden, der eine sterisch anspruchsvolle Dimethylaminogruppe trägt, wurden bspw. mononukleare Goldkomplexe erhalten. Diese Goldkomplexe sind nicht in der Lage die Koordination eines zweiten Metalles zuzulassen, da diese aufgrund ihrer Planarität sehr schlecht löslich sind. In der Zukunft muss ein Weg gefunden werden, wie ein besser löslicher Ligand synthetisiert werden kann. Erste Hinweise für das Einführen einer Dibutylaminogruppe am Ligandgrundkörper wurden bereits gefunden, diese Synthese ging jedoch mit sehr vielen Verunreinigungen einher. Zukünftig sollten anstelle von Dipyrimdinylliganden Pyridinpyrimdinliganden eingesetzt werden. Diese sollte aufgrund ihres elektronenreicheren Charakters einen leichteren Zugang zu roll-over cyclometallierten Verbindungen ermöglichen. Fernerhin sollten die erhaltenen Komplexe besser löslich sein. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich zurzeit Yanik Becker aus dem AK Thiel.^[148]

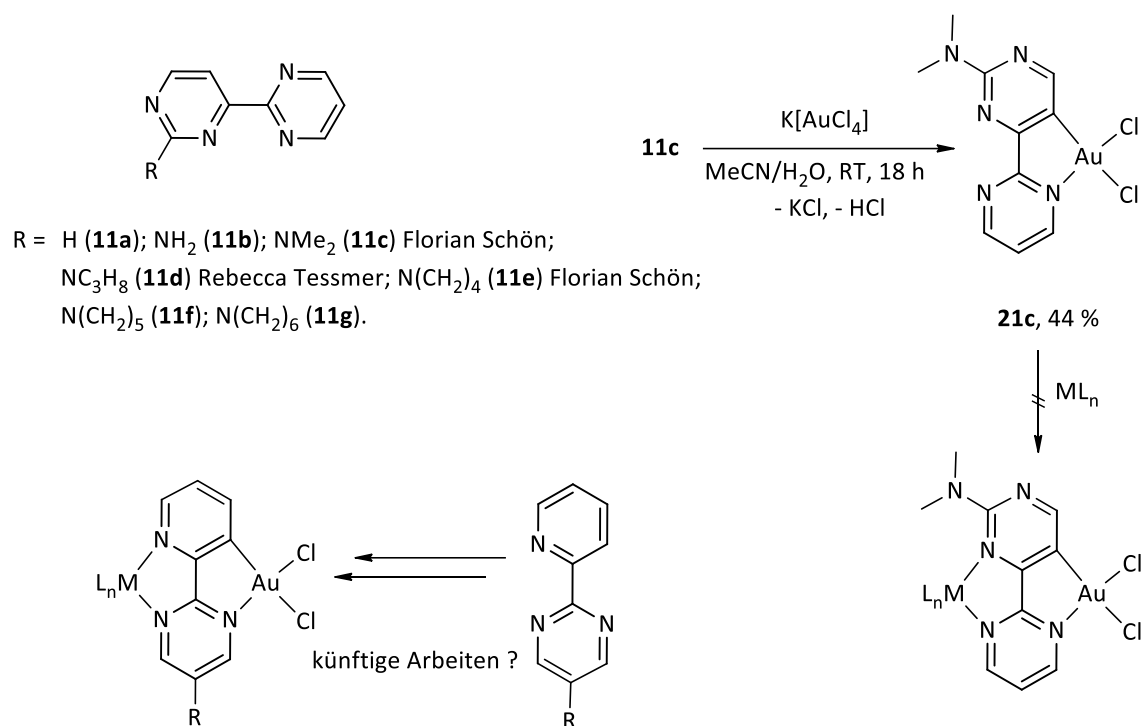


Abbildung 4.3: Gold(III)komplexe basierend auf Dipyrimidinyl- bzw. Pyridin-pyrimidinliganden.

Der Zugang zu dinuklearen, zwitterionischen Komplexen ist ein besonderes Highlight dieser Arbeit. Von diesen Komplexen wurden von Tatjana Wall bereits UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen unternommen. Der zwitterionische Komplex **24c** ist ein Konstitutionsisomer zum Komplex **22c** von Florian Schön^[14,15] (s. Abbildung 4.4). Diese Komplexe weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung an den Metallen verschiedene Anregungsenergien in Hinblick auf MLCT bzw. ligandzentrierte $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge auf. In der Zukunft muss ein Weg gefunden werden, wie mononukleare Palladatkomplexe synthetisiert werden können. Erst dann können kooperative Effekte durch UV/Vis-spektroskopische Methoden studiert werden. Das Konstitutionsisomer von **25c** wurde nicht erhalten.

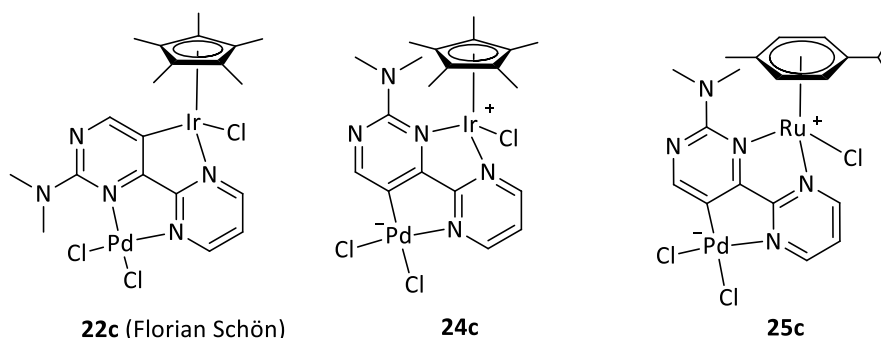


Abbildung 4.4: Verschiedene dinukleare Komplexe.

Kooperative Effekte wurden fernerhin an anderen Iridiumkomplexen mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen. Die Summe der ligandzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge von mononuklearen Komplexen **12c** und **13c**^[14,15] abzüglich des Liganden **11c** spiegeln nicht den ligandzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des dinuklearen Iridiumkomplexes **26c** wider. Daraus resultieren kooperative Effekte.^[55] Die Interpretation dieser Resultate ist Gegenstand aktueller Arbeiten im AK Gerhards. In der Zukunft können, sofern die Löslichkeit der Liganden verbessert werden kann, eine Vielzahl an dinuklearen Systemen geschaffen werden. So sollte ein tiefergehendes Verständnis der kooperativen Effekte ermöglicht werden.

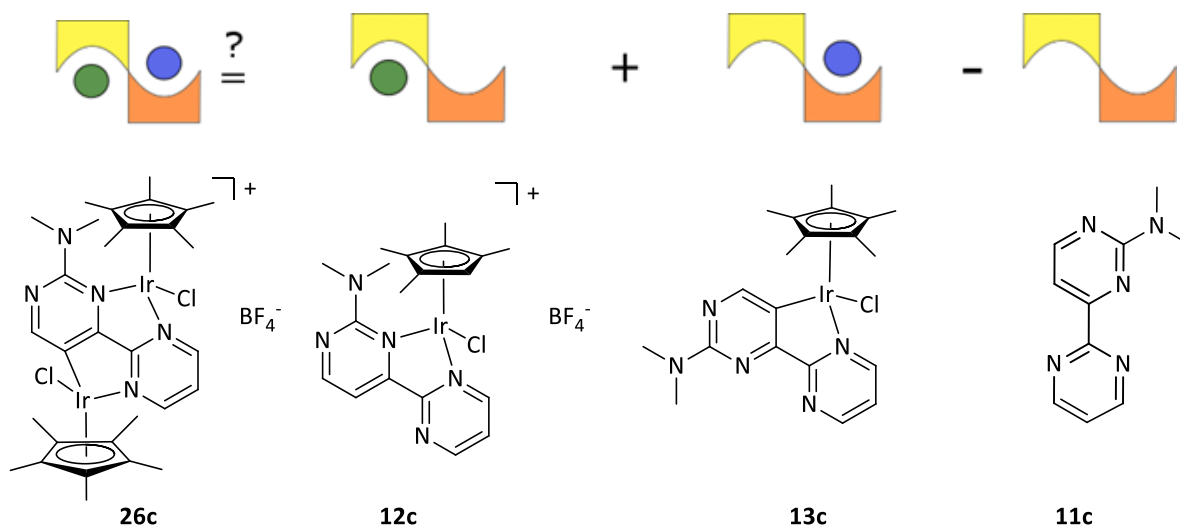


Abbildung 4.5: Ein Gedankenexperiment (Grafik: Dr. Fabian Dietrich) zu kooperativen Effekten basierend auf **11c**, **13c**^[14,15] sowie **12c**^[15] und **26c**.

Für weitere Informationen zum Themenbereichs B sei auf das Resümee 3.4, Seite 141 verwiesen.

C

Das Bestreben im Themengebiet C war es, ausgehend von einem cyclometallierten Iridiumkomplex **28**^[53] einen Ligandenaustausch der Pyridinliganden zu 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**) zu erwirken. Der so erhaltene *C,N*-koordinierte Komplex sollte im Folgenden die Komplexierung eines zweiten Metalles an der *N,N*-Koordinationsstasche erlauben. Es erfolgte jedoch keine *C,N*- sondern stattdessen eine *N,N*-Koordinations des Liganden zum Komplex **31**. Der eingesetzte **30** Ligand verursacht keinen ausreichenden sterischen Druck, weshalb die roll-over Cyclometallierung unterbleibt. Zudem wurden von Dominik Gond durch theoretische Berechnungen ermittelt, dass es zwei mögliche *N,N*-Isomere gibt, von denen das energetisch günstigere jedoch zu einem instabileren *C,N*-Isomer führt. In künftigen Arbeiten könnte dieser Sachverhalt durch Einführen sterisch anspruchsvolle Gruppe R in 8-Position des Chionlinfragmentes gelöst werden. Dies sollte zur *C,N*-Koordinations führen, die es erlauben würde, ein zweites Metall zu komplexieren. Erst dann ist ein Studium kooperativer Effekte möglich.

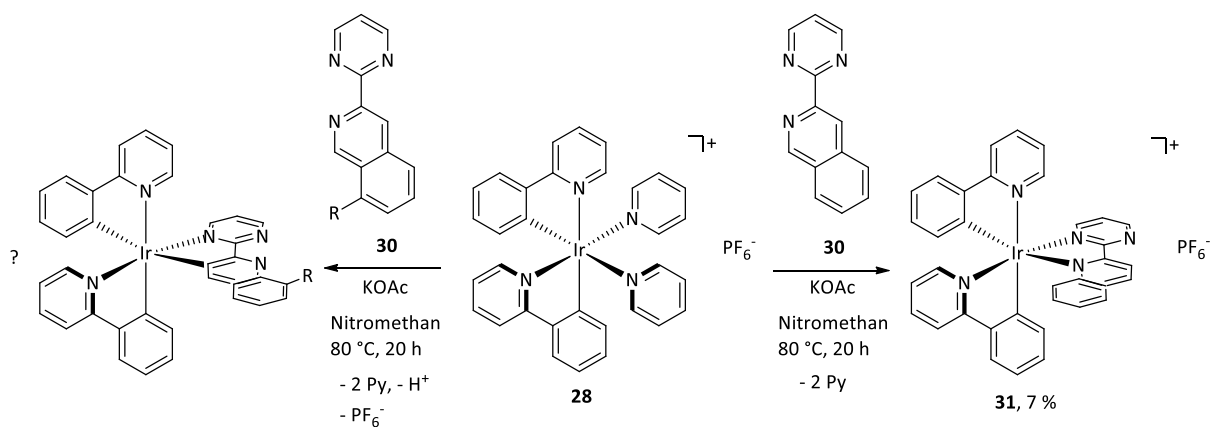


Abbildung 4.6: Synthese von Derivaten des *fac*-Ir(ppy)₃.

5 Experimenteller Teil

5.1 Generelle Arbeitstechniken und Materialien

Alle für diese Arbeit benötigten und kommerziell erhältlichen Reagenzien/Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Reaktionen, die trockene und entgaste Lösungsmittel sowie eine sauerstofffreie Atmosphäre erforderten, wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Einsatz der Schlenk-Technik durchgeführt. Dabei wurden die Glasgeräte im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftföhn ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff geflutet. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die trockenen Lösungsmittel Dichlormethan und Diethylether wurden aus einer Lösungsmittelanlage MB SPS der Firma Braun entnommen und anschließend mit Stickstoff entgast. Alle weiteren Lösungsmittel wurden nach etablierten Standardmethoden getrocknet.^[149] Zur Filtration unter Schutzgasatmosphäre wurde auf die Edelstahlkanülentechnik zurückgegriffen werden, wobei die Fixierung des Glasfasermikrofilters mit Hilfe eines Teflonbandes erfolgten. Die in dieser Arbeit aufgeführten Katalyseexperimente wurden in kommerziell erhältlichen Rollrandgläschen durchgeführt. Nach dem Verschließen mit einem Gummiseptum wurde auch hier die o.g. Schlenk-Technik zur Entfernung von Wasserspuren angewandt. Zur Katalysatorzugabe mussten diese erneut geöffnet und anschließend für 30 min evakuiert werden. Nach Bestückung wurden alle weiteren Reagenzien mittels Hamilton-Spritzen zugegeben. Nach verschiedenen Zeitpunkten (s. Diskussionsteil) erfolgte eine 0.1 mL Entnahme der Reaktionslösung mit einer Spritze der Firma Braun. Diese Lösung wurde anschließend über eine mit Magnesiumsulfat befüllte (ca. 1 cm) Pasteurpipette gegeben und anschließend in ein GC-Vial filtriert (Entfernung des Katalysators). Danach wurde mit Ethylacetat nachgespült. Als interner Standard wurden 100 µl Tetradecan hinzugegeben.

5.2 Literaturbekannte Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften synthetisiert:

2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin,^[58] *N,N*-Diformylhydrazin,^[59] *N,N*-Dimethylformamidazin-Dihydrochlorid,^[150] Mesitylkupfer(I),^[151] 2-Acetylpyrimidin,^[152] 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon,^[14,15] 1-Amidinoisopropylaminsulfat (**10d**),^[54] 1-Amidinopyrrolidinsulfat (**10e**),^[14,15] *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**) und 2-(Pyrrolidinyl)-2,4-bipyrimidin

(**11e**),^[14,15] (Hinweis diese Liganden können auch gemäß der Methode *Dipyrimidine* erhalten werden), 2-(Isopropylamino)-2,4-bipyrimidin (**11d**),^[54] [Chloro(2-(*N,N*-dimethylamino)-4-(pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η 5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium] (**13c**),^[14,15] Bis[(2-(*N,N*-dimethylamino)-2,4-bipyrimidin)-(C,*N*-palladiumacetat)] (**15c**),^[14,15] [((*N,N*-Dimethylamin)-(2-4-bipyrimidin)-2-amin-(Pentan-2,4-dion))-C,*N,O,O*-palladium] (**17c.1**),^[14] [Chloro(2-(*N,N*-dimethylamino)-4-(pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η 5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium](dichloro)palladium (**22c**),^[14,15] [Chloro(2-(*N,N*-dimethylamino)-4-(pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η 5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium](dichloro)platin (**23c**),^[14,15] PtMe₂(DMSO)₂,^[111] Chinolin-*N*-oxid,^[143] Chinolin-2-carbonitril,^[144] Tetrakis(2-phenylpyridin-*C,N*)(μ -dichlorido)diiridium,^[133] [Di(2-phenylpyridin-*C,N*)dipyridiniridium] hexafluorophosphat (**28**).^[53]

5.3 Analytische Methoden

5.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln (0.5 mL) an den Spektrometern der Firma Bruker (Bruker AVANCE 400 und 600) aufgenommen. Der Referenzwert der chemischen Verschiebung zum jeweiligen Lösungsmittel ist in der Skala δ [ppm] angegeben. Eine protonenentkoppelte Aufnahme erfolgte bei den Kernen ¹³C, ³¹P sowie ¹⁹F. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde auf die Software MestReNova 6.0.2 zurückgegriffen.

5.3.2 CHNS-Elementaranalyse

Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer (Analytikabteilung der Fachrichtung Organischen Chemie) führten die Bestimmung der prozentualen Anteile an C, H, N und S mit dem Elementanalysator EA 2400 CHN der Firma PerkinElmer durch.

5.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Die ATR-Rr-Spektren wurden auf einem Spektrometer (Spectrum 100 FT-IR Spectrometer) der Firma PerkinElmer gemessen und mit dem Programm PerkinElmer 6.3.5 und OriginPro 8G ausgewertet.

5.3.4 Gaschromatographie

Die Ausbeuten der Katalyseexperimente zur Darstellung von 1-Phenylethanol aus Acetophenon mit Isopropanol als Wasserstoffquelle wurden mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Diese Messungen erfolgten an einem Gerät Clarus 580 Gaschromatograph der Firma PerkinElmer.

5.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen wurden von Dr. Yu Sun am Röntgendiffraktometer Gemini S Ultra der Firma Oxford Diffraction gemessen und mit der Software SHELXS-97 und SHELXL-7 ausgewertet.

5.3.6 ESI-Massenspektrometrie

Die Aufnahme von ESI-Massenspektren erfolgte am Gerät Bruker Esquire 3000 plus. Die Substanzen wurden hierzu in Acetonitril, Dichlormethan, Methanol oder Nitromethan gelöst (ca. 10^{-5} M). Die Messungen wurden von Dr. Johannes Lang, Dipl.-Chem. Matthias Klein, Dipl.-Chem. Annika Steiner, Dipl.-Chem. Björn Kwasigroch, Sophie Thomes und M. Sc. Max Luczak durchgeführt und mit dem Programm Software Bruker Data Analysis 4.0 ausgewertet. Die Abbildungen wurden mit OriginPro 8G erstellt. In dieser Arbeit werden ausgewählte zuordenbare Peaks in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen aufgeführt.

5.3.7 Säulenchromatographie

Zur Reinigung von verschiedenen Verbindungen (diese und die benötigten Eluate werden explizit in den jeweiligen Synthesevorschriften genannt) wurde der MPLC Automat Combi Flash Rf200 der Firma Teledyne Isco benutzt. Dabei kamen vorgepackte Silica-Säulen RediSep[®] (Säulengröße variierte von 12 bis 80 g) zum Einsatz. Die zu reinigenden Substanzen wurden zunächst in Dichlormethan gelöst und dann mit geringen Mengen Silica versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die somit auf dem Silica adsorbierten Substanzen in eine Vorsäule gegeben und verdichtet. Der Lösungsmittelgradient wurde am MPLC Automaten angepasst.

5.3.8 UV/Vis/Fluoreszenz-Spektroskopie

Die UV/Vis (Lambda 900, PerkinElmer) und Fluoreszenz-Messungen (FluoroLog 3-221, Horiba) wurden von Frau Dipl.-Chem. Tatjana Wall (Arbeitsgruppe Gerhards) durchgeführt.

5.4 Allgemeine Informationen zu den Synthesevorschriften

Die in dieser Dissertation aufgeführten Synthesevorschriften werden thematisch in drei verschiedene Bereiche gegliedert:



Synthese und Komplexierung derivatisierter 4*H*-1,2,4-Triazole



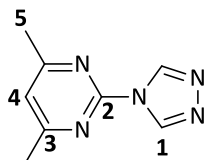
Synthese und Komplexierung derivatisierter Dipyrimidine



Synthese und Komplexierung eines derivatisierten Chinolins

5.5 Synthesevorschriften zur Triazolchemie

A

5.5.1 Synthese von 4,6-Dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin (**1**)

Die Synthese zur Darstellung von **1** wurde in Anlehnung an Ying Wang *et al.*^[45] und an die Bachelorarbeit von Janina Olejnik^[44] durchgeführt.

(2.99 g, 24.3 mmol) 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin^[58] und (1.96 g, 22.3 mmol) *N,N*-Diformylhydrazin^[59] wurden zusammengegeben und für 3 h auf 170 °C erhitzt. Dazu wurde ein Kolben mit einem Gummiseptum verschlossen. Der in dieser Apparatur entstandene Überdruck konnte mit Hilfe einer Kanüle abgelassen werden, welche in das Gummiseptum gestochen wurde. Nach dem Abkühlen der orange-braunen Schmelze auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff mehrmals aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (5:1) umkristallisiert. Der beigefarbene Feststoff wurde dann mit 100 mL Diethylether gewaschen, filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.00 g (5.71 mmol, 26 %), **Aussehen:** beigefarbener Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.09 (s, 1H, H1), 7.01 (s, 1H, H4), 2.53 (s, 6H, H5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.7 (C3), 152.6 (C2), 140.5 (C1), 119.3 (C4), 24.0 (C5) ppm.

Elementaranalyse: C₈H₉N₅ (175.19 g/mol)

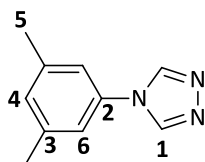
berechnet: N: 39.98 % C: 54.85 % H: 5.18 % S: 0.00 %

gefunden: N: 39.88 % C: 54.80 % H: 5.08 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3157 (w), 3098 (4), 3043 (w), 2964 (w), 2922 (w), 2349 (w), 1709 (w), 1698 (w), 1669 (w), 1606 (m), 1542 (m), 1510 (m), 1492 (m), 1425 (m), 1383 (m), 1367 (m), 1345 (m), 1308 (m), 1279 (m), 1181 (m), 1146 (m), 1065 (m), 1031 (m), 1008 (m), 939 (m), 898 (m), 854 (m), 780 (m), 657 (s).

Hinweis: Aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (5:1) konnten auch röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von **1** erhalten werden.

5.5.2 Synthese von 4-(3,5-Dimethylphenyl)-4H-1,2,4-triazol (**2**)



Die Synthese zur Darstellung von **2** wurde in Anlehnung an Bernd F. Straub *et al.*^[61] durchgeführt.

(2.01 g, 9.34 mmol) *N,N*-Dimethylformamidazin Dihydrochlorid^[150] und (1.13 g, 9.34 mmol) 3,5-Dimethylanilin wurden zusammengegeben und für 24 h bei 140 °C erhitzt. Danach wurden zu dem dunkelrot-schwarzen Gemisch 100 mL einer 1 M Natriumhydroxidlösung hinzugegeben. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit 200 mL Toluol in mehreren Portionen extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 568 mg (3.28 mmol, 35 %), **Aussehen:** grau-brauner, nadelförmiger Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.44 (s, 2H, H1), 7.09 (s, 1H, H4), 6.98 (s, 2H, H6), 2.39 (s, 6H, H5) ppm.

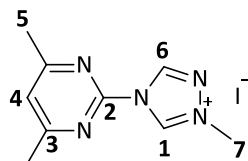
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 141.6 (C1), 140.5 (C3), 133.9 (C2), 130.7 (C4), 120.0 (C6), 21.4 (C5) ppm.

Elementaranalyse: C₁₀H₁₁N₃ (173.22 g/mol)

berechnet: N: 24.26 % C: 69.34 % H: 6.40 % S: 0.00 %

gefunden: N: 23.94 % C: 69.39 % H: 6.47 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3102 (m), 3054 (w), 3024 (w), 2949 (w), 2919 (w), 2855 (w), 2044 (w), 1730 (w), 1683 (w), 1618 (m), 1600 (m), 1518 (s), 1477 (m), 1455 (m), 1368 (m), 1327 (w), 1298 (m), 1269 (m), 1222 (s), 1170 (w), 1109 (m), 1059 (m), 1038 (m), 993 (m), 959 (w), 897 (m), 878 (m), 846 (s), 815 (m), 682 (s).

5.5.3 Synthese von (4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazolium)iodid (**3a**)

Quaternäre Triazoliumsalze (mit I⁻ als Anion) wurden in Anlehnung an Jean'ne M. Shreeve *et al.*^[30] synthetisiert.

Es wurden 600 mg (3.42 mmol) **1** und (1.46 g, 10.3 mmol) Iodmethan in (25 mL) Acetonitril zusammengegeben und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 750 mg (2.37 mmol, 69 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 11.49 (s, 1H, H1), 9.23 (s, 1H, H6), 7.23 (s, 1H, H4), 4.46 (s, 3H H7), 2.56 (s, 6H, H5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.8 (C3), 150.1 (C2), 141.4 (C1), 139.8 (C6), 122.0 (C4), 41.2 (C7), 23.9 (C5) ppm.

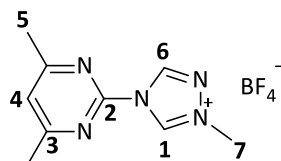
Elementaranalyse: C₉H₁₂N₅I (317.13 g/mol)

berechnet: N: 22.08 % C: 34.09 % H: 3.81 % S: 0.00 %

gefunden: N: 21.71 % C: 33.74 % H: 3.93 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3208 (w), 3085 (m), 3007 (m), 1794 (w), 1705 (w), 1607 (m), 1579 (m), 1520 (m), 1426 (m), 1411 (m), 1373 (m), 1344 (m), 1306 (m), 1264 (m), 1208 (m), 1184 (m), 1132 (m), 1047 (m), 1028 (m), 999 (m), 975 (m), 909 (m), 900 (m), 775 (m), 692 (m), 656 (m).

5.5.4 Synthese von 4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazolium) tetrafluoroborat (**3b**)



Quaternäre Triazoliumsalze (mit BF_4^- als Anion) wurden in Anlehnung an K. S. Prasad *et al.*^[64] (hier jedoch in THF) synthetisiert.

Es wurden 103 mg (588 μmol) **1** und (87 mg, 588 μmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in (10 mL) 1,2-Dichlorethan zusammengegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde mit (20 mL) Diethylether gewaschen, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 145 mg (523 μmol , 89 %), **Aussehen:** farbloser Feststoff

¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Seite 169.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = -148.26$ (s), -148.20 (s).

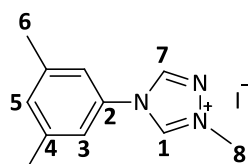
Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_5\text{BF}_4$ (277.03 g/mol)

berechnet: N: 25.28 % C: 39.02 % H: 4.37 % S: 0.00 %

gefunden: N: 24.90 % C: 38.60 % H: 4.49 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3185$ (w), 3140 (w), 1611 (m), 1584 (m), 1523 (m), 1429 (m), 1417 (m), 1392 (m), 1347 (m), 1308 (m), 1262 (w), 1131 (m), 1030 (s), 999 (s), 908 (m), 854 (m), 779 (m), 689 (m), 661 (m).

*Anmerkung: Die Synthese von **3b** konnte auch durch eine Salzmetathese von **3a** mit NaBF_4 durchgeführt werden (in Anlehnung an Jens Trampert^[65]). Hierzu wurde (1.00 g, 3.15 mmol) **3a** und (346 mg, 3.15 mmol) NaBF_4 für 18 h in (20 mL) DCM gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Ausbeute: 781 mg (2.82 mmol, 90 %).

5.5.5 Synthese von 4-(3,5-dimethylphenyl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazolium)iodid (**4a**)

Quaternäre Triazoliumsalze (mit I⁻ als Anion) wurden in Anlehnung an Jean'ne M. Shreeve *et al.*^[30] synthetisiert.

Es wurden 90.0 mg (52.0 μmol) **2** und (1.85 g, 13.0 mmol) Iodmethan in (25 mL) Acetonitril zusammengegeben und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und filtriert. Daraufhin wurden mittels Sublimation (6 h bei 70 °C) Verunreinigungen (diese wurden bei der Sublimation abgeschieden) entfernt.

Ausbeute: 120 mg (381 μmol, 73 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 11.75 (s, 1H, H1), 8.72 (s, 1H, H7), 7.45 (s, 2H, H3), 7.19 (s, 1H, H5), 4.40 (s, 3H, H8), 2.41 (s, 6H, H6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 142.1 (C1), 141.4 (C4), 141.0 (C7), 133.2 (C5), 131.2 (C2), 120.2 (C3), 40.5 (C8), 21.4 (C6) ppm.

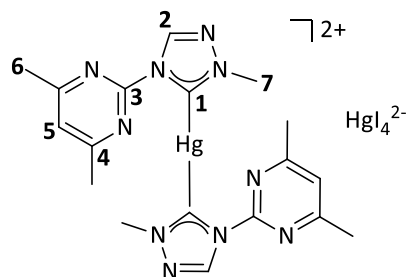
Elementaranalyse: C₁₁H₁₄N₃I (315.16 g/mol)

berechnet: N: 13.33 % C: 41.92 % H: 4.48 % S: 0.00 %

gefunden: N: 12.52 % C: 41.56 % H: 4.36 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3011 (m), 2918 (m), 1736 (w), 1620 (m), 1604 (m), 1578 (m), 1538 (m), 1477 (m), 1449 (m), 1300 (m), 1269 (m), 1248 (m), 1202 (m), 1169 (m), 1104 (m), 1054 (m), 988 (m), 841 (m), 822 (m).

5.5.6 Synthese von Bis[(4-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden)quecksilber(II)]tetraiodidomercurat (**5**)



Verbindung **5** wurde in Anlehnung an Wolfgang A. Herrmann *et al.*^[68] durchgeführt. Die Reaktion wurde unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Es wurde (600 mg, 1.89 mmol) **3a** und (301 mg, 946 μ mol) Hg(OAc)₂ in (25 mL) THF für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit (3 x 10 mL) Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Im Anschluss daran wurde der Feststoff in CHCl₃ gelöst und mittels Diethyletherdiffusion kristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (148 μ mol, 8 %), **Aussehen:** farblose Kristalle

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.21 (s, 1H, H2), 7.19 (s, 1H, H5), 4.21 (s, 3H, H7), 2.68 (s, 6H H6) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 188.8 (C1), 171.0 (C4), 151.5 (C3), 140.7 (C2), 121.4 (C5), 41.0 (C7), 24.3 (C6) ppm.

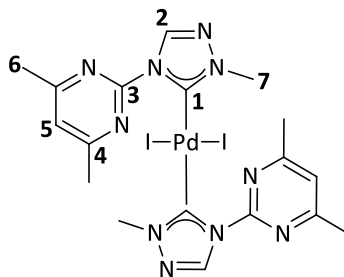
Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₁₀Hg₂I₄ (1287.24 g/mol)

berechnet: N: 10.88 % C: 16.80 % H: 1.72 % S: 0.00 %

gefunden: N: 11.56 % C: 17.72 % H: 1.93 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 1606 (m), 1526 (m), 1497 (m), 1417 (m), 1404 (m), 1380 (m), 1345 (m), 1291 (m), 1167 (w), 1070 (w), 1034 (w), 1003 (w), 960 (w), 864 (m), 774 (w), 748 (w), 712 (w).

Hinweis: Die Liganden sind gemäß der Kristallstruktur (s. Abbildung 3.16, Seite 34) gewinkelt angeordnet. Aus Übersichtsgründen wird jedoch eine *anti*-Konformation gezeichnet.

5.5.7 Synthese von Bis[(4-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-5-ylidene)palladium(II)iodido] (**6**)

Verbindung **6** wurde in Anlehnung an Wolfgang A. Herrmann *et al.*^[68] synthetisiert. Die Reaktion wurde unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Es wurde (226 mg, 713 μmol) **3a** und (79.9 mg, 356 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in (25 mL) THF für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit (3 x 10 mL) Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Im Anschluss daran wurde der Feststoff in DCM gelöst und mittels Diethyletherdiffusion kristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (189 μmol , 27 %), **Aussehen:** gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.01 (s, 1H, H2), 7.08 (s, 1H, H5), 4.46 (s, 3H, H7), 2.59 (s, 6H H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 171.4 (C1), 168.9 (C4), 154.3 (C3), 142.4 (C2), 120.1 (C5), 42.6 (C7), 24.1 (C6) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{I}_2$ (738.67 g/mol)

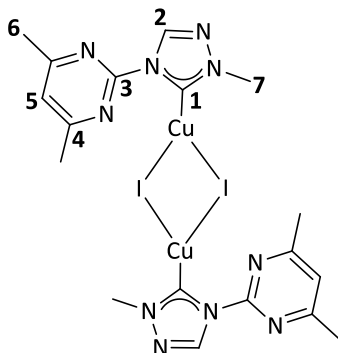
berechnet: N: 18.96 % C: 29.27 % H: 3.00 % S: 0.00 %

gefunden: N: 18.87 % C: 29.17 % H: 3.02 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3114 (m), 2916 (w), 2166 (w), 1790 (w), 1597 (s), 1525 (m), 1487 (m), 1413 (m), 1400 (s), 1372 (s), 1341 (m), 1313 (m), 1285 (m), 1239 (m), 1158 (m), 1102 (m), 1064 (m), 1028 (m), 996 (m), 955 (m), 888 (m), 861 (m), 782 (m), 724 (m), 697 (m), 656 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 799.93, berechnet: 800.11 (C₂₇H₃₃N₁₅IPd⁺), 610.87 berechnet: 611.01 (C₁₈H₂₂N₁₀IPd⁺)

5.5.8 Synthese von Bis[4-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-5-yliden]kupfer(I)iodido] (7)



Darstellung von **7** wurde in Anlehnung an die Dissertationsschrift von Jens Trampert^[65] unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Es wurde (83.1 mg, 262 μ mol) **3a** und (47.9 mg, 262 μ mol) Mesitylkupfer(I) in (10 mL) THF für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der entstandene gelbe Feststoff filtriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Danach wurde das Rohprodukt in wenig DCM gelöst. In diese Lösung wurde dann langsam Pentan diffundiert. Die hierbei entstandenen gelben Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 44 mg (58 μ mol, 11 %), **Aussehen:** gelb-rote Kristalle

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.93 (s, 1H, H2), 7.10 (s, 1H, H5), 4.13 (s, 3H, H7), 2.68 (s, 6H H6) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 170.0 (C4), 153.5 (C3), 138.9 (C2), 120.4 (C5), 40.8 (C7), 24.2 (C6) ppm. Hinweis: Das Carben-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₁₀Cu₂I₂ (759.34 g/mol)

berechnet: N: 18.45 % C: 28.47 % H: 2.92 % S: 0.00 %

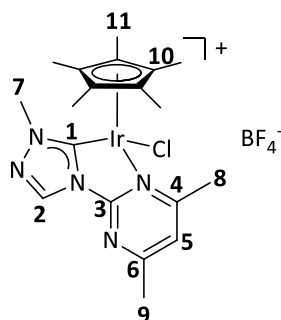
gefunden: N: 17.81 % C: 27.87 % H: 3.17 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3102 (m), 2988 (w), 1768 (w), 1601 (s), 1533 (m), 1515 (m), 1483 (m), 1427 (s), 1399 (s), 1384 (s), 1368 (s), 1345 (m), 1290 (m), 1232 (m), 1182 (m), 1164 (m), 1096 (m), 1051 (m), 1032 (m), 997 (m), 958 (m), 936 (m), 877 (m), 861 (m), 784 (m), 715 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 441.14, berechnet: 441.13 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{Cu}$), 251.9 berechnet: 252.0 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Cu}$)

Eine Alternativmethode zur Darstellung von **7** kann in Anlehnung an Ivan J. B. Lin *et al.*^[60] realisiert werden (hier nicht mit Ag_2O sondern Cu_2O). Es wurde (346 mg, 1.09 mmol) **3** und (78.0 mg, 545 μmol) Cu_2O in (10 mL) DCM für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene gelbe Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 380 mg (499 μmol , 92 %) eines gelben Feststoffs.

5.5.9 Synthese von [Chlorido(4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-5-yliden))(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]tetrafluoroborat (**8**)



Die Synthese zur Darstellung von **8** wurde in Anlehnung an Dieter Enders *et al.*^[57] durchgeführt.

Es wurde ein Gemisch aus (69.5 mg, 251 μmol) **3b**, (100 mg, 126 μmol) $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ und (111 mg, 1.10 mmol) Triethylamin in (10 mL) THF für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum eingengt. Im Anschluss daran wurde (15 mL) DCM hinzugegeben und mit (10 mL) Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurde aus DCM/ Et_2O kristallisiert.

Ausbeute: 79.2 mg (124 μmol , 49 %), **Aussehen:** gelbe Kristalle

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (s, 1H, H2), 7.43 (s, 1H, H5), 4.21 (s, 3H, H7), 2.88 (s, 6H H8), 2.70 (s, 3H, H9), 1.81 (s, 15H, H10) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 171.9 (C4), 171.5 (C6), 166.5 (C1), 154.5 (C3), 140.4 (C2), 121.3 (C5), 93.7 (C10), 39.5 (C7), 26.2 (C8), 23.8 (C9), 9.80 (C11) ppm.

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, CDCl₃): δ = -153.12 (s), -153.17 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₁₉H₂₆N₅ClIrBF₄ (638.92 g/mol)

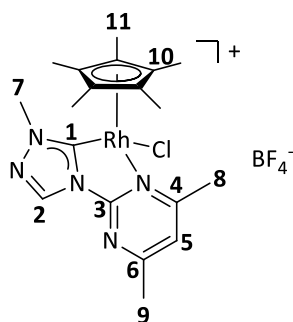
berechnet: N: 10.96 % C: 35.72 % H: 4.10 % S: 0.00 %

gefunden: N: 10.92 % C: 35.72 % H: 4.08 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3138 (w), 2924 (w), 1614 (m), 1505 (m), 1455 (m), 1429 (m), 1373 (w), 1329 (m), 1094 (w), 1046 (s), 1032 (s), 851 (m), 777 (w), 721 (w), 692 (w).

ESI-MS: (DCM): m/z 552.17, berechnet: 552.15 (C₁₉H₂₆N₅ClIr⁺), 87.13 berechnet: 87.01 (BF₄⁻)

5.5.10 Synthese von [Chlorido(4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4H-1,2,4-triazol-5-yliden))(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]tetrafluoroborat (**9**)



Die Synthese zur Darstellung von **9** wurde in Anlehnung an Dieter Enders *et al.*^[57] durchgeführt.

Es wurde ein Gemisch aus **3b** (89.8 mg, 324 μmol), (100 mg, 162 μmol) [RhCp*Cl₂]₂ und (144 mg, 1.42 mmol) Triethylamin in (10 mL) THF für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum eingengt. Im Anschluss daran wurde (15 mL) DCM hinzugegeben und mit (10 mL) Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurde aus DCM/Et₂O kristallisiert.

Ausbeute: 94.2 mg (171 μmol, 53 %), **Aussehen:** rot-orangefarbene Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 8.95 (s, 1H, H2), 7.36 (s, 1H, H5), 4.22 (s, 3H, H7), 2.88 (s, 6H H8), 2.67 (s, 3H, H9), 1.80 (s, 15H, H10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 180.9 (d, $J_{\text{RhC}} = 52.2$ Hz, C1), 172.1 (C4), 171.5 (C6), 153.5 (C3), 140.4 (C2), 121.8 (C5), 100.7 (d, $J_{\text{RhC}} = 7.2$ Hz, C10), 39.9 (C7), 26.0 (C8), 23.9 (C9), 10.1 (C11) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CDCl_3): δ = -153.29 (s), -153.35 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{ClRhBF}_4$ (549.61 g/mol)

berechnet: N: 12.74 % C: 41.52 % H: 4.77 % S: 0.00 %

gefunden: N: 12.71 % C: 41.38 % H: 4.93 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3114 (w), 2978 (w), 2605 (w), 2531 (w), 2495 (w), 1614 (m), 1501 (m), 1477 (m), 1445 (m), 1397 (m), 1326 (m), 1172 (w), 1003 (s), 853 (m), 806 (w), 776 (w), 715 (w), 685 (m).

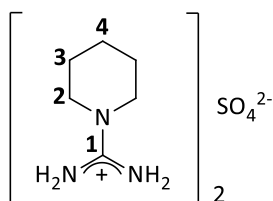
ESI-MS: (DCM): m/z 462.13, berechnet: 462.09 ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{ClRh}^+$), 426.13 berechnet: 426.12 ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Rh}^+$)

5.6 Synthesevorschriften zur Dipyrimdinylchemie

B

Allgemeine Darstellungsmethode der Amidiniumsalze (*Methode Amidiniumsalz*).

Die für diese Dissertation benötigten Amidiniumsalze wurden in Anlehnung an die Literatur^[91,92] sowie in Anlehnung an etablierte Synthese- und Reinigungsmethoden im Arbeitskreis Thiel^[14,48,93] synthetisiert. Der Syntheszeitraum auf 18 h gewählt. Es wurde 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat und das jeweilige Amin einem Verhältnis von 1:2 in Wasser unter refluxierenden Bedingungen umgesetzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde aus mehreren Fraktionen bestehend aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch, umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.6.1 Synthese von 1-Amidinopiperidinsulfat (**10f**)

Das Amidiniumsalz **10f** ist literaturbekannt.^[153] **10f** wurde nach der *Methode Amidiniumsalz* synthetisiert.

Ansatz: 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (5.00 g, 18 mmol)
Piperidin (3.07 g, 36 mmol)

Ausbeute: 3.96 g (11.2 mmol, 62 %), **Aussehen:** farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O): δ = 3.39-3.37 (m, 4H, H2), 1.65-1.58 (m, 6H, H3+4) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₂O): δ = 155.6 (C1), 46.7 (C2), 24.6 (C3), 23.1 (C4) ppm.

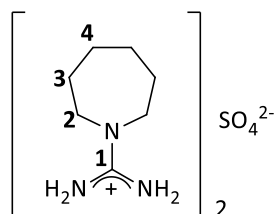
Elementaranalyse: C₁₂H₂₆N₆SO₄ (350.46 g/mol)

berechnet: N: 23.84 % C: 40.89 % H: 8.01 % S: 9.10 %

gefunden: N: 23.85 % C: 40.85 % H: 8.06 % S: 9.30 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3223 (m), 3061 (m), 2947 (m), 2855 (m), 1661 (m), 1595 (m), 1542 (m), 1447 (m), 1313 (w), 1204 (w), 1042 (s), 979 (m), 850 (w), 769 (w), 736 (w), 672 (w).

5.6.2 Synthese von 1-Amidinohexamethyleniminsulfat (10g)



10g wurde nach der *Methode Amidiniumsalz* synthetisiert.

Ansatz: 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (5.00 g, 18 mmol)

Hexamethylenimin (3.57 g, 36 mmol)

Ausbeute: 5.00 g (13.1 mmol, 73 %), **Aussehen:** farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O): δ = 3.44-3.41z (m, 4H, H2), 1.75-1.73 (m, 4H, H3), 1.56 (dt, $J_{\text{HH}} = 5.6, 2.1$ Hz, 4H, H4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O): δ = 155.7 (C1), 46.9 (C2), 26.8 (C3), 26.2 (C4) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{SO}_4$ (380.51 g/mol)

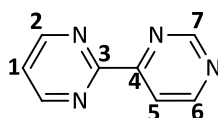
berechnet: N: 22.09 % C: 44.19 % H: 8.48 % S: 8.43 %

gefunden: N: 22.06 % C: 43.19 % H: 8.41 % S: 8.52 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3323 (m), 3116 (m), 2923 (m), 2860 (m), 2576 (m), 2185 (m), 2143 (m), 1640 (m), 1613 (m), 1558 (m), 1487 (m), 1452 (m), 1258 (w), 1144 (m), 1027 (s), 970 (w), 909 (w), 776 (m).

Allgemeine Darstellungsmethode der derivatisierten Dipyrimidine (Methode Dipyrimidine).

Die in dieser Dissertation dargestellten derivatisierten Dipyrimidine wurden in Anlehnung an die Literatur^[12–15,48,93–96,154] synthetisiert. Es wurde ein Gemisch aus 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon,^[14,15] Amidiniumsalz und Kaliumhydroxid für 24 h in (50 mL) Ethanol refluxiert. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit (30 mL) Wasser versetzt und mit (10 x 30 mL) Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (und ggf. säulenchromatographisch gereinigt).

5.6.3 Synthese von 2,4-Bipyrimidin (11a)

11a wurde nach der *Methode Methode Dipyrimidine* synthetisiert.

Ansatz: 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon (400 mg, 2.26 mmol)^[14,15]
Formamidinhydrochlorid (563 mg, 6.78 mmol)
Kaliumhydroxid (761 mg, 13.6 mmol)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM/MeOH) gereinigt.

Ausbeute: 270 mg (1.71 mmol, 76 %), **Aussehen:** hellgelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.45 (d, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H7), 8.96 (dd, ³J_{HH} = 5.0, 2.3 Hz, 3H, H2+H6), 8.45 (dd, ³J_{HH} = 5.2, 1.4 Hz, 1H, H5), 7.42 (t, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, H1) ppm.

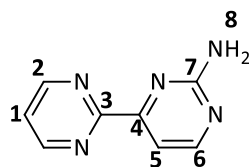
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 162.1 (C4), 161.5 (C3), 159.6 (C7), 158.7 (C6 oder C2), 158.1 (C6 oder C2), 121.8 (C1), 119.9 (C5) ppm.

Elementaranalyse: C₈H₆N₄ (158.16 g/mol)

berechnet:	N: 35.42 %	C: 60.75 %	H: 3.82 %	S: 0.00 %
gefunden:	N: 35.63 %	C: 60.57 %	H: 4.12 %	S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2923 (w), 1572 (m), 1563 (m), 1537 (s), 1475 (m), 1412 (s), 1395 (s), 1302 (m), 1184 (m), 1160 (m), 1082 (m), 1064 (m), 986 (m), 875 (m), 821 (m), 757 (s).

5.6.4 Synthese von 2-Amino-2,4-bipyrimidin (**11b**)



11b wurde nach der *Methode Methode Dipyrimidine* synthetisiert.

Ansatz: 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon (503 mg, 2.84 mmol)^[14,15]
Guanidiniumcarbonat (1.03 g, 5.70 mmol)
Kaliumhydroxid (640 mg, 11.4 mmol)

Das Rohprodukt wurde aus DCM/Pentan kristallisiert.

Ausbeute: 280 mg (1.62 mmol, 57 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 8.92 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 2H, H2), 8.51 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, 1H, H6), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, 1H, H5), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 1H, H1), 5.50 (s, 2H, H8) ppm.

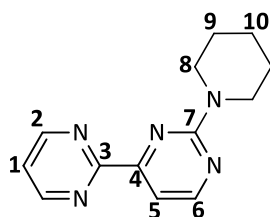
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 163.8 (C4), 162.8 (C3), 162.6 (C7), 160.0 (C6), 157.9 (C2), 121.5 (C1), 110.2 (C5) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5$ (173.18 g/mol)

berechnet: N: 40.44 % C: 55.49 % H: 4.07 % S: 0.00 %

gefunden: N: 40.23 % C: 55.36 % H: 4.13 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3352 (m), 3303 (m), 3169 (m), 1633 (m), 1546 (m), 1468 (m), 1403 (m), 1341 (m), 1265 (m), 1210 (m), 994 (w), 812 (w), 795 (m), 784 (m).

5.6.5 Synthese von 2-(Piperidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11f**)

11f wurde nach der *Methode Methode Dipyrimidine* synthetisiert. **11f** wurde von Marko Leist synthetisiert und u.a. als Ligand in der Bachelorarbeit von Nelly F. Nunheim^[53] verwendet.

Ansatz: 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon^[14,15] (700 mg, 3.95 mmol)
10f (2.79 g, 7.92 mmol)
 Kaliumhydroxid (889 mg, 15.8 mmol)

Ausbeute: 700 mg (2.90 mmol, 73 %), **Aussehen:** brauner Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.92 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2H, H2), 8.50 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H6), 7.48 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H5), 7.35 (t, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H1), 3.93-3.91 (m, 4H, H8), 1.67-1.64 (m, 6H, H9+10) ppm.

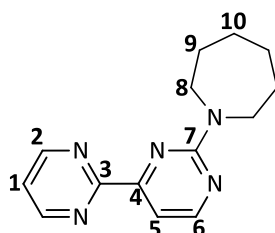
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.7 (C4), 162.6 (C3), 162.5 (C7), 159.3 (C6), 157.8 (C2), 121.2 (C1), 108.0 (C5), 45.0 (C8), 26.0 (C9), 25.0 (C10) ppm.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₅N₅ (241.30 g/mol)

berechnet: N: 29.02 % C: 64.71 % H: 6.27 % S: 0.00 %

gefunden: N: 28.71 % C: 64.46 % H: 6.36 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2965 (w), 2939 (w), 2923 (m), 2854 (m), 1578 (m), 1557 (s), 1541 (s), 1499 (m), 1446 (m), 1405 (s), 1337 (s), 1256 (m), 1229 (m), 1173 (m), 1150 (m), 1082 (m), 1049 (m), 1028 (m), 981 (m), 954 (m), 909 (w), 856 (m), 806 (m), 787 (s).

5.6.6 Synthese von 2-(Hexamethylenimin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11g**)

11g wurde nach der *Methode Methode Dipyrimidine* synthetisiert.

Ansatz: 3-Dimethylamino-1-pyrimidin-yl-propenon (245 mg, 1.38 mmol)^[14,15]

10g (1.05 g, 2.76 mmol)

Kaliumhydroxid (310 mg, 5.52 mmol)

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (EtOAc/Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 169 mg (662 μ mol, 48 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2H, H2), 8.46 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H6), 7.41 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H5), 7.29 (t, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, H1), 3.88 (s, 4H, H8), 1.78 (s, 4H, H9), 1.61-1.57 (m, 4H, H10) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.9 (C4), 162.5 (C3), 162.4 (C7), 159.2 (C6), 157.8 (C2), 121.1 (C1), 107.7 (C5), 47.1 (C8), 28.2 (C9+C10), ppm.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₇N₅ (255.32 g/mol)

berechnet: N: 27.43 % C: 65.86 % H: 6.71 % S: 0.00 %

gefunden: N: 27.47 % C: 65.69 % H: 6.89 % S: 0.00 %

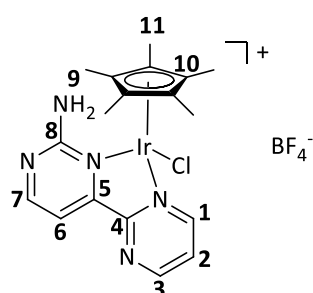
IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2928 (m), 2903 (m), 2852 (m), 1579 (m), 1557 (m), 1542 (s), 1494 (s), 1434 (s), 1407 (s), 1361 (m), 1337 (m), 1300 (m), 1287 (m), 1206 (m), 1175 (m), 1139 (m), 1112 (m), 1081 (m), 1000 (m), 977 (m), 903 (m), 844 (w), 807 (m), 791 (s), 659 (m).

Allgemeine Darstellungsmethode mononuklearer kationischer Iridium(III)komplexe

(Methode Ir^+).

Mononukleare kationische Iridium(III)komplexe wurden in Anlehnung an eine aus dem AK Thiel veröffentlichte Publikation^[15] sowie an die Diplomarbeit von Florian Schön^[14] und der Dissertation von Christian Kerner^[48] synthetisiert. Die entsprechenden Dipyrimidinyliganden (1 Äquivalent) wurden mit 0.5 Äq. $[IrCp^*Cl_2]_2$ und 1 Äquivalent $NaBF_4$ in (20 mL) DCM für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch mittels Spritzenfilter filtriert. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig DCM gelöst und durch langsame Diffusion mit Diethylether kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.6.7 Synthese von [2-Amino-(2,4-bipyrimidin)(chlorido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]tetrafluoroborat (**12b**)



12b wurde nach der *Methode Ir^+* synthetisiert.

Ansatz: **11b** (100 mg, 577 μ mol)
 $[IrCp^*Cl_2]_2$ (230 mg, 289 μ mol)
 $NaBF_4$ (63.3 mg, 208 μ mol)

Ausbeute: 120 mg (193 μ mol, 33 %), **Aussehen:** gelb-orangefarbene Kristalle

1H -NMR (600z.1 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 9.20-9.19 (m, 2H, H1+H3), 8.74 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz, 1H, H7), 7.97-7.93 (m, 1H, H2), 7.88 (d, $^3J_{HH}$ = 4.6 Hz, 1H, H6), 5.44 (s, 2H, H9), 1.70 (s, 15H, H11) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 165.5 (C4), 164.4 (C5 oder C8), 163.9 (C5 oder C8), 161.6 (C1), 160.0 (C7), 159.9 (C3), 126.6 (C2), 112.6 (C6), 91.6 (C10), 9.07 (C11) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, Nitromethan- d_3): $\delta = -153.09$ (s), -153.14 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{ClIrBF}_4$ (622.88 g/mol)

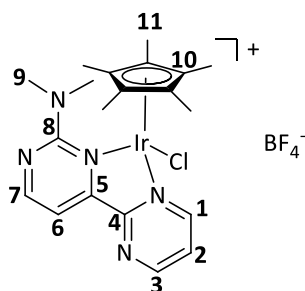
berechnet: N: 11.24 % C: 34.71 % H: 3.56 % S: 0.00 %

gefunden: N: 10.62 % C: 33.14 % H: 3.66 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3467$ (w), 3095 (w), 1621 (m), 1599 (m), 1582 (m), 1555 (m), 1470 (m), 1411 (m), 1386 (w), 1355 (w), 1283 (w), 1238 (w), 1201 (w), 1154 (w), 1022 (s), 821 (m), 779 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 536.10, berechnet: 536.12 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{ClIr}^+$), 500.13, berechnet: 500.15 ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Ir}^+$).

5.6.8 Synthese von [Chlorido(*N,N*-dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]tetrafluoroborat (**12c**)



12c wurde nach der *Methode Ir⁺* synthetisiert. Dieser Komplex wurde bereits publiziert.^[15]

Ansatz: *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (26.8 mg, 133 μmol) (**11c**)^[14,15]

$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (53 mg, 66.5 μmol)

NaBF_4 (16.1 mg, 146 μmol)

Ausbeute: 80.5 mg (124 μmol , 93 %), **Aussehen:** orangefarbene Kristalle

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.06$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8, 2.9$ Hz, 1H, H1), 9.01 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8, 2.0$ Hz, 1H, H3), 8.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1H, H7), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7, 4.8$ Hz 1H, H2), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1H, H6), 3.42, (s, 3H, H9) 3.35 (s, 3H, H9), 1.52 (s, 15H, H11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 164.5 (C4), 163.1 (C5 oder C8), 161.7 (C5 oder C8), 160.5 (C1), 159.4 (C7), 159.0 (C3), 125.9 (C2), 111.5 (C6), 89.5 (C10), 42.4 (C9), 40.2 (C9), 8.45 (C11) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): δ = -152.40 (s), -153.45 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{ClIrBF}_4$ (650.93 g/mol)

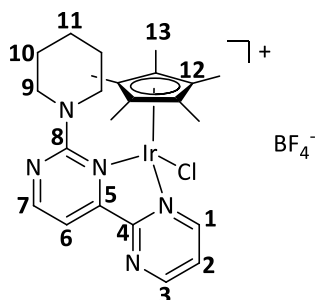
berechnet: N: 10.76 % C: 36.90 % H: 4.03 % S: 0.00 %

gefunden: N: 10.58 % C: 36.86 % H: 4.15 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 2963 (w), 1603 (w), 1583 (w), 1556 (m), 1457 (m), 1401 (m), 1357 (m), 1273 (w), 1178 (w), 1027 (s), 823 (m), 736 (m), 705 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 564.00, berechnet: 564.15 ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{ClIr}^+$), 528.02 berechnet: 528.17 ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Ir}^+$).

5.6.9 Synthese von [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(piperidinyll)-2,4-bipyrimidin)iridium]tetrafluoroborat (**12f**)



12f wurde nach der *Methode Ir⁺* synthetisiert.

Ansatz: **11f** (50.0 mg, 207 μmol)

$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (82.9 mg, 104 μmol)

NaBF_4 (22.8 mg, 208 μmol)

Ausbeute: 127 mg (184 μmol , 89 %), **Aussehen:** gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.06 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8, 1.9 Hz, 1H, H1), 9.02 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8, 2.0 Hz, 1H, H3), 8.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.3 Hz, 1H, H7), 8.04-8.01 (m, 1H, H2), 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.3 Hz, 1H, H6), 5.49 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.9 Hz, 1H, Piperidinyll), 4.81 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.6 Hz, 1H, Piperidinyll), 3.08 (t, $^3J_{\text{HH}}$ =

11.0 Hz, 1H, Piperidiny), 2.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.6$, 7.2 Hz, 1H, Piperidiny), 1.82-1.59 (m, 6H, Piperidiny), 1.51 (s, 15H, H13). ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.6$ (C4), 162.3 (C5 oder C8), 162.0 (C5 oder C8), 160.3 (C1), 159.3 (C7), 159.0 (C3), 125.9 (C2), 111.3 (C6), 89.6 (C12), 51.0 (Piperidiny), 48.9 (Piperidiny), 26.8 (Piperidiny), 25.0 (Piperidiny), 24.4 (Piperidiny), 8.63 (C13) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -152.52$ (s), -153.57 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{ClIrBF}_4$ (691.00 g/mol)

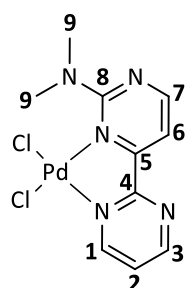
berechnet: N: 10.14 % C: 39.98 % H: 4.38 % S: 0.00 %

gefunden: N: 9.85 % C: 39.49 % H: 4.52 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2953$ (w), 2923 (w), 2861 (w), 1604 (m), 1583 (m), 1548 (m), 1450 (m), 1397 (m), 1359 (m), 1277 (m), 1188 (w), 1022 (s), 979 (m), 818 (m), 785 (m), 739 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 604.18, berechnet: 604.18 ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{ClIr}^+$), 568.22, berechnet: 568.19 ($\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Ir}^+$).

5.6.10 Synthese von [Dichlorido(*N,N*-dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin)palladium] (**14c**)



Die Synthese von **14c** erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön^[14] sowie an Haoran Sun *et al.*^[108]

Es wurden (74.1 mg, 368 μmol) *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] und (65.3 mg, 368 μmol) PdCl_2 in (10 mL) Acetonitril für 18 h bei Raumtemperatur suspendiert. Der dabei ausgefallene orangefarbene Feststoff wird filtriert, mit (20 mL) Diethylether gewaschen und anschließend durch eine langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus **14c** in DCM umkristallisiert. Der erhaltene gelb-orangefarbene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 97.5 mg (258 μmol , 70 %), **Aussehen:** gelb-orangefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.37 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8, 2.2 Hz, 1H, H1), 8.98 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8, 2.2 Hz, 1H, H3), 8.51 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.1 Hz, 1H, H7), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7, 4.9 Hz 1H, H2), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.1 Hz, 1H, H6), 3.68-3.32, (s br, 6H, H9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 165.1 (C4), 162.9 (C8), 160.3 (C5), 159.3 (C7), 159.3 (C3), 157.6 (C1), 122.5 (C2), 108.6 (C6) ppm. Das Signal von C9 kann aufgrund der Koaleszenz nicht detektiert werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{PdCl}_2$ (378.56 g/mol)

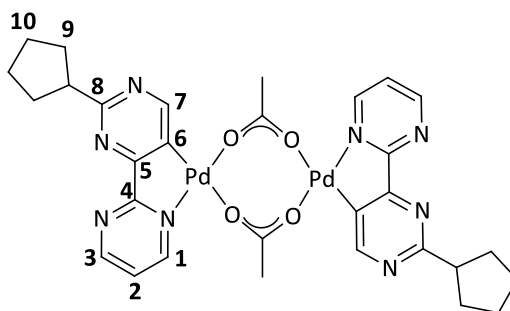
berechnet: N: 18.50 % C: 31.73 % H: 2.93 % S: 0.00 %

gefunden: N: 18.36 % C: 31.58 % H: 3.05 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 2962 (w), 2926 (w), 1611 (m), 1568 (s), 1542 (s), 1460 (m), 1407 (m), 1398 (m), 1354 (m), 1260 (m), 1242 (m), 1223 (m), 1193 (m), 1131 (m), 1066 (m), 1006 (m), 999 (m), 982 (m), 827 (m), 789 (m), 770 (m), 748 (m).

ESI-MS: (CH_3OH): m/z 377.83, berechnet: 377.93 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{PdCl}_2^-$).

5.6.11 Synthese von Bis[(2-(pyrrolidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin)(C,N-palladiumacetat)] (**15e**)



Die Synthese von **15e** erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön.^[14]

(100 mg, 0.44 mmol) 2-(Pyrrolidinyl)-2,4-bipyrimidin (**11e**) und (98.8 mg, 0.44 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ wurden in einem verschlossenem Vial in (15 mL) DCM über einen Zeitraum von 2 h bei 65 °C erhitzt. Danach wurde das rotschwarze Gemisch über einen Spritzenfilter filtriert. Daraufhin wurde die Lösung etwas eingeeengt und mittels langsamer Diffusion von Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 115 mg (147 μmol , 67 %), **Aussehen:** rote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8, 2.2 Hz, 1H, H1), 8.32 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6, 2.2 Hz, 1H, H3), 8.06 (s, 1H, H7), 6.91 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5, 5.0 Hz 1H, H2), 3.57-3.45 (m, 4H, H9), 2.22 (s, 3H, OAc), 2.02-1.94 (m, 4H, H10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 182.9 (CH_3COO), 169.2 (C4), 164.3 (C6), 160.0 (C8), 159.1 (C7), 158.7 (C1), 156.6 (C3), 124.6 (C5), 119.9 (C2), 47.0 (C9), 25.7 (C10), 24.5 (CH_3COO) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Pd}_2$ (783.45 g/mol)

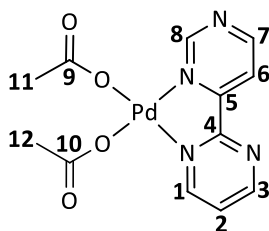
berechnet: N: 17.88 % C: 42.93 % H: 3.86 % S: 0.00 %

gefunden: N: 17.53 % C: 42.40 % H: 3.87 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2870 (w), 1716 (w), 1580 (w), 1547 (m), 1500 (m), 1479 (m), 1459 (m), 1407 (m), 1485 (m), 1340 (m), 1315 (m), 1233 (w), 1195 (w), 1156 (m), 1020 (w), 950 (w), 816 (m), 780 (m), 680 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 373.00, berechnet: 373.04 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Pd}$) CH_3CN^+).

5.6.12 Synthese von [(2,4-Bipyrimidin)palladiumacetat] (**16a**)



Die Synthese von **16a** erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön^[14] und an die Bachelorarbeit von Rebecca Tessmer^[54] synthetisiert.

Es wurde ein Gemisch aus (100 mg, 632 μmol) **11a** wurde mit (142 mg, 632 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in (15 mL) DCM in einem verschlossenem Vial für 2 h bei 65 °C erhitzt. Die rot-schwarze Suspension wurde dann über einen Spritzenfilter filtriert, das Filtrat etwas eingeeengt und mittels langsamer Diffusion von Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 200 mg (52 μmol , 83 %), **Aussehen:** rote-Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.23 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.9 Hz, 1H, H7), 9.12 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.1 Hz, 1H, H8), 9.09 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.9, 2.1 Hz, 1H, H1), 8.65 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7, 2.1 Hz 1H, H3), 8.32 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.9, 1.2 Hz 1H, H6), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6, 5.0 Hz, 1H, H2), 2.14 (s, 3H, H11 oder H12), 2.12 (s, 3H, H11 oder H12) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 178.8 (C9 oder C10), 162.9 (C), 161.7 (C7), 159.7 (C), 159.6 (C), 158.8 (C), 157.8 (C), 123.9 (C2), 120.0 (C6), 23.2 (C11 oder C12), 23.0 (C11 oder C12) ppm. *Hinweis: Einige Kohlenstoffatome können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (382.65 g/mol)

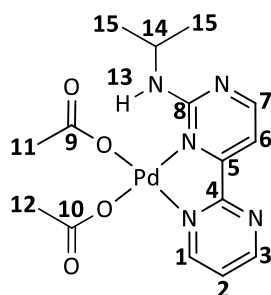
berechnet: N: 14.64 % C: 37.66 % H: 3.16 % S: 0.00 %

gefunden: N: 13.03 % C: 35.08 % H: 3.58 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3400 (w), 3073 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1626 (m), 1600 (s), 1581 (s), 1547 (s), 1489 (w), 1416 (m), 1359 (s), 1297 (s), 1197 (m), 1159 (m), 1069 (m), 1033 (m), 1010 (m), 923 (w), 873 (m), 821 (m), 799 (m), 788 (m), 738 (m), 683 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 322.92, berechnet: 322.98 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{PdCH}_3\text{COO}$).

5.6.13 Synthese von [(*N*-isopropyl-[2,4-bipyrimidin]-2-amin)palladiumacetat] (**16d**)



Der Komplex **16d** sowie der Ligand *N*-isopropyl-[2,4-bipyrimidin]-2-amin (**11d**) wurde von Rebecca Tessmer im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisiert und kristallisiert.^[54] Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach der Originalvorschrift von Rebecca Tessmer^[54] die Verbindung **16d** nochmals synthetisiert und gereinigt (s. CHNS-Analyse).

Es wurde ein Gemisch aus (95.8 mg, 445 μ mol) *N*-isopropyl-[2,4-bipyrimidin]-2-amin wurde mit (100 mg, 445 μ mol) Pd(OAc)₂ in (15 mL) DCM in einem verschlossenem Vial für 6 h bei 65°C erhitzt. Das orangefarbene Gemisch wurde dann über einen Spritzenfilter filtriert, das Filtrat etwas eingengt und mittels langsamer Diffusion von Diethylether kristallisiert. Danach wurde der gelbe Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (0,25 mmol, 56 %), **Aussehen:** gelber Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (d, ³J_{HH} = 4.8, 2.1 Hz, 1H, H1), 8.59 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 1H, H7), 8.49 (dd, ³J_{HH} = 5.8, 2.0 Hz, 1H, H3), 8.40 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz 1H, H4), 7.53-7.50 (m, 1H, H2), 7.38 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 1H, H6), 4.12 (dq, ³J_{HH} = 13.2, 6.5 Hz, 1H, H14), 2.11 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, H11 oder H12, Hinweis: Das Signal stellt vermutlich eine Überlagerung von zwei Singulets dar), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, H15) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 179.0 (C9 oder C10), 178.1 (C9 oder C10), 164.9 (C4 oder C5 oder C8), 162.3 (C7), 161.5 (C4 oder C5 oder C8), 159.9 (C4 oder C5 oder C8), 159.3 (C1), 156.7 (C3), 122.7 (C2), 108.1 (C6), 43.9 (C14), 23.6 (C11 oder C12), 23.2 (C11 oder C12), 22.3 (C15) ppm. *Hinweis: Die Kohlenstoffatome C4/C5/C8 können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Elementaranalyse: C₁₅H₁₉N₅O₄Pd (439.77 g/mol)

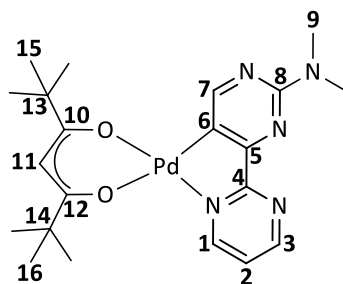
berechnet: N: 15.93 % C: 40.97 % H: 4.35 % S: 0.00 %

gefunden: N: 15.87 % C: 40.67 % H: 4.49 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3229 (w), 3103 (w), 3075 (w), 2970 (m), 2929 (m), 1650 (m), 1579 (s), 1556 (s), 1489 (m), 1422 (m), 1384 (m), 1353 (m), 1303 (s), 1279 (s), 1259 (s), 1193 (m), 1175 (m), 1124 (m), 1010 (m), 919 (m), 858 (m), 815 (m), 794 (m), 774 (m), 680 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 379.99, berechnet: 380.03 (C₁₁H₁₃N₅PdCH₃COO).

5.6.14 Synthese von [(*N,N*-Dimethylamin)-(2-4-bipyrimidin)-2-amin-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion))-*C,N,O,O*-palladium] (**17c.2**)



Die Synthese von **17c.2** erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön.^[14]

(68.4 mg, 93.5 μmol) Bis[(2-(*N,N*-dimethylamino)-2,4-bipyrimidin)-(*C,N*-palladiumacetat)] (**15c**)^[14] und (61.5 mg, 327 μmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion wurden in (15 mL) DCM für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff bei 100 °C getrocknet. Danach wurde mit (2 x 10 mL) Pentan gewaschen, filtriert und erneut im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65.7 mg (134 μmol , 72 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.03 (td, ³J_{HH} = 5.9, 2.2 Hz, 2H, H1+H3), 8.74 (s, 1H, H7), 7.36 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz 1H, H2), 5.77 (s, 1H, H11), 3.27 (s, 6H, H9), 1.24 (s, 9H, H15 oder H16), 1.23 (s, 9H, H15 oder H16) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 197.7 (C10 oder C12), 196.8 (C10 z C12), 171.2 (C4), 164.8 (C6), 161.9 (C8), 161.1 (C7), 159.3 (C1 oder C3), 155.1 (C1 oder C3), 128.1 (C5), 120.3 (C2), 91.6 (C11), 41.6 (C13 oder C14), 41.4 (C13 oder C14), 37.6 (C9), 29.1 (C15 oder C16), 28.8 (C15 oder C16) ppm.

Elementaranalyse: C₂₁H₂₉N₅O₄Pd (489.91 g/mol)

berechnet: N: 14.30 % C: 51.48 % H: 5.97 % S: 0.00 %

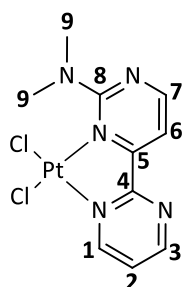
gefunden: N: 14.22 % C: 51.11 % H: 5.99 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3043 (w), 2953 (m), 2899 (m), 2861 (m), 2795 (m), 1551 (s), 1524 (s), 1494 (s), 1464 (s), 1403 (s), 1387 (s), 1356 (s), 1337 (m), 1270 (m), 1221 (m), 1201 (m), 1183 (m),

1166 (m), 1133 (m), 1021 (w), 983 (m), 950 (m), 871 (m), 842 (w), 801 (m), 780 (m), 748 (m), 755 (m), 686 (m), 663 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 490.11, berechnet: 490.14 (C₂₁H₂₉N₅O₂PdH).

5.6.15 Synthese von [Dichlorido(*N,N*-dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin)platin] (**18c**)



Dieser Komplex wurde bereits publiziert.^[15] Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön.^[14] Im Vergleich zur Literatur wurde dieser Komplex nach der Synthese nicht mit Diethylether gewaschen, sondern aus DCM/Et₂O umkristallisiert.

Es wurde (28.6 mg, 142 μ mol) *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] und (54 mg, 140 μ mol) K[(C₂H₄)PtCl₃] in (10 mL) Aceton suspendiert und für 96 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und mit einer langsamen Diffusion von Diethylether umkristallisiert. Der so erhaltene orangefarbene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45.0 mg (64.0 μ mol, 30 %), **Aussehen:** orangefarbene Kristalle

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.75 (dd, ³J_{HH} = 5.9, 2.1 Hz, 1H, H1), 9.07 (dd, ³J_{HH} = 4.8, 2.1 Hz, 1H, H3), 8.51 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 1H, H7), 7.57 (dd, ³J_{HH} = 5.9, 4.8 Hz 1H, H2), 7.47(d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 1H, H6), 3.50, (s br, 6H, H9) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (C4), 162.3 (C8), 160.9 (C5), 158.3 (C7), 157.9 (C3), 155.8 (C1), 122.5 (C2), 108.8 (C6), 31.1 (C9) ppm.

¹⁹⁵Pt-NMR (129.01 MHz, CDCl₃): δ = - 2075.20 ppm.

Elementaranalyse: C₁₀H₁₁N₅PtCl₂ (467.22 g/mol)

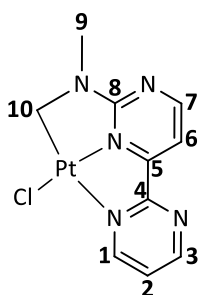
berechnet: N: 14.99 % C: 25.71 % H: 2.37 % S: 0.00 %

gefunden: N: 15.06 % C: 25.85 % H: 2.48 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3085 (w), 2942 (w), 1618 (m), 1578 (m), 1528 (m), 1463 (m), 1408 (m), 1358 (m), 1218 (m), 1183 (m), 1133 (m), 987 (m), 832 (m), 772 (m).

ESI-MS: (CH₃CN): m/z 473.00, berechnet: 473.06 (C₁₀H₁₁N₅Pt(CH₃CN)).

5.6.16 Synthese von Chlorido(2-(*N,N*-methyl-methylenamin)-4-pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)platin (**20c**)



(75.7 mg, 376 μ mol) *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] und (100 mg, 376 μ mol) PtCl₂ wurden in (10 mL) Benzonitril für 6 h bei 160 °C in einem verschlossenem Vial erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum (60 °C Ölbadtemperatur) entfernt. Danach wurde zu diesem dunkelroten Feststoff (50 mL) DCM hinzugegeben, der dabei ausgefallene schwarze Feststoff filtriert und die überstehende rote Lösung mit einer langsamen Diffusion mit Diethylether umkristallisiert. Der dabei erhaltene weinrot/dunkelrote Feststoff wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40.0 mg (93.0 μ mol, 25 %), **Aussehen:** weinroter/dunkelroter Feststoff

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.32 (dd, ³J_{HH} = 5.3, 2.3 Hz, 1H, H1), 9.12 (dd, ³J_{HH} = 4.8, 2.2 Hz 1H, H3), 8.67 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz 1H, H7), 7.76 (t, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H, H2), 7.18 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz 1H, H6), 5.20-5.05 (s, ²J_{PtH} = 48 Hz, 2H, H10), 3.26 (s, 3H, H9) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 165.6 (C4), 162.0 (C5 oder C8), 158.9 (C5 oder C8), 158.0 (C7), 156.3 (C3), 155.1 (C1), 123.8 (C2), 106.4 (C6), 36.4 (C9), 29.8 (C10) ppm. *Hinweis: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **20c** sind in den 2D-NMR-Spektren (HMBC) nur schwache Kreuzsignale, beobachtbar.

Elementaranalyse: C₁₀H₁₀N₅ClPt (430.76 g/mol)

berechnet: N: 16.26 % C: 27.88 % H: 2.34 % S: 0.00 %

gefunden: N: 15.62 % C: 27.70 % H: 2.24 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 3041 (w), 2870 (w), 2092 (m), 1612 (s), 1579 (s), 1568 (s), 1551 (m), 1463 (m), 1401 (m), 1341 (m), 1235 (m), 1191 (m), 1089 (m), 1036 (m), 1012 (m), 813 (m), 779 (m), 759 (m), 683 (m).

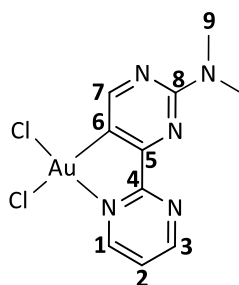
ESI-MS (DCM): m/z 394.95, berechnet: 395.06 (C₁₀H₁₀N₅Pt⁺), 202.02, berechnet: 202.11 (C₁₀H₁₂N₅), 717.86, berechnet: 717.88 (C₉H₈N₅Cl₂Pt₂⁻).

Eine Alternativmethode zur Darstellung von **20c** konnte in Anlehnung an Vimal K. Jain *et al.*^[115] realisiert werden. Diese haben in ihrer Vorschrift den Komplex [Pt₂(μ-Cl)₂(ppy)₂] (ppy = Phenypyridinanion) durch Umsetzung von K₂[PtCl₄] mit 2-Phenylpyridin in einem Gemisch aus 2-Ethoxyethanol/Wasser (70 °C) erhalten. In dieser Dissertation konnte bei der Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] mit K₂[PtCl₄] kein Platin-Dimer, sondern der Komplex **20c** gewonnen werden. Dabei wurde (61.4 mg, 305 μmol) *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] und (127 mg, 305 μmol) K₂[PtCl₄] in einem Gemisch aus (je 5 mL) 2-Ethoxyethanol/Wasser bei 70 °C für 18 h erhitzt. Danach wurde das entstehende Präzipitat filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 26.4 mg (61.0 μmol, 20 %).

Allgemeine Darstellungsmethode cyclometallierter Gold(III)komplexe (*Methode Au*).

Mononukleare cyclometallierte Gold(III)komplexe wurden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Edwin C. Constable und Troy A. Leese^[122] synthetisiert. $K[AuCl_4]$ und der entsprechende Dipyrimidinyligand wurden in einem Gemisch aus (je 5 mL) Acetonitril/Wasser für 18 h bei 85 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in DCM gelöst, filtriert, und mit einer langsamen Diffusion von Diethylether umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Hinweis: Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Gold(III)komplexe nicht durchgeführt werden.

5.6.17 Synthese von [Dichlorido-((C,N)(2-(N,N-Dimethylamin)-4-(bipyrimidinyl)pyrimidin-5-yl))gold] (**21c**)



21c wurde nach der *Methode Au* synthetisiert.

Ansatz: *N,N*-Dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin (**11c**)^[14,15] (49.9 mg, 248 μmol)
 $K[AuCl_4]$ (93.7 mg, 248 μmol)

Ausbeute: 51.0 mg (109 μmol, 44 %), **Aussehen:** gelbe Kristalle

1H -NMR (400.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.1 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.9, 2.1 Hz, 2H, H1), 9.29 (dd, $^3J_{HH}$ = 4.7, 2.1 Hz, 1H, H3), 8.93 (s, 1H, H7), 7.76-7.70 (m, 1H, H2), 3.30 (s, 6H, H9) ppm.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{10}N_5AuCl_2$ (468.10 g/mol)

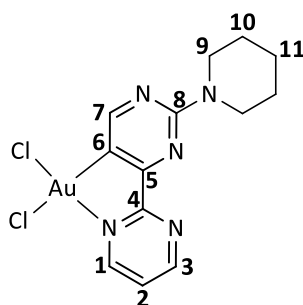
berechnet: N: 14.96 % C: 25.66 % H: 2.15 % S: 0.00 %

gefunden: N: 14.76 % C: 25.53 % H: 2.19 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3044 (w), 2928 (w), 1552 (m), 1513 (m), 1460 (m), 1392 (m), 1339 (m), 1263 (m), 1169 (m), 1029 (m), 836 (w), 818 (m), 803 (m), 775 (m), 737 (m), 684 (m).

ESI-MS (DCM+NaCl): m/z 489.91, berechnet: 489.99 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Au(III)Na}^+$), 432.09, berechnet: 432.03 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{ClAu}^+$), 502.02, berechnet: 501.97 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{Au(III)}^-$), 338.87, berechnet: 338.84 (Au(III)Cl_4^-), 266.95, berechnet: 266.90 (Au(I)Cl_2^-).

5.6.18 Synthese von [Dichlorido-((C,N)-2-(Piperidin-1-yl)-4-(bipyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)gold] (21f)



21f wurde nach der *Methode Au* synthetisiert.

Ansatz: 2-(Piperidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11f**) (100 mg, 414 μmol)
K[AuCl₄] (156 mg, 414 μmol)

Ausbeute: 32.0 mg (63.0 μmol , 15 %), **Aussehen:** gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CDCl_3): δ = 10.1 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.9, 2.1 Hz, 2H, H1), 9.28 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8, 2.1 Hz 1H, H3), 8.89 (s, 1H, H7), 7.73-7.71 (m, 1H, H2), 3.91-3.88 (m, 4H, H9), 1.70-1.66 (m, 6H, H9+H10) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{AuCl}_2$ (508.16 g/mol)

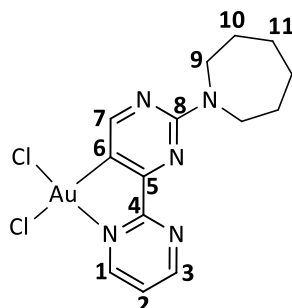
berechnet: N: 13.78 % C: 30.73 % H: 2.78 % S: 0.00 %

gefunden: N: 13.91 % C: 30.60 % H: 2.88 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 3039 (w), 3008 (w), 2930 (w), 2850 (w), 1589 (w), 1561 (m), 1507 (m), 1460 (m), 1446 (m), 1395 (m), 1333 (m), 1278 (m), 1246 (m), 1169 (m), 1134 (m), 1022 (m), 959 (m), 851 (m), 808 (m), 773 (m), 685 (m).

ESI-MS (Acetonitril): m/z 543.87, berechnet: 542.98 ($C_{13}H_{14}N_5Cl_3Au^-$).

5.6.19 Synthese von [Dichlorido-((*C,N*)-2-(Hexamethylenimin-1-yl)-4-(bipyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)]gold] (**21g**)



21g wurde nach der *Methode Au* synthetisiert.

Ansatz: 2-(Hexamethylenimin-1-yl)-2,4-bipyrimidin (**11g**) (92.1 mg, 342 μ mol)
K[AuCl₄] (129 mg, 342 μ mol)

Ausbeute: 12.0 mg (23.0 μ mol, 7 %), **Aussehen:** gelber Feststoff

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (dd, ³ J_{HH} = 5.9, 2.1 Hz, 2H, H1), 9.29 (dd, ³ J_{HH} = 4.7, 2.1 Hz, 1H, H3), 8.91 (s, 1H, H7), 7.72-7.70 (m, 1H, H2), 3.87-3.82 (m, 4H, H9), 1.87-1.80 (m, 4H, H9), 1.11-0.98 (m, 4H, H10) ppm.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₆N₅AuCl₂ (522.19 g/mol)

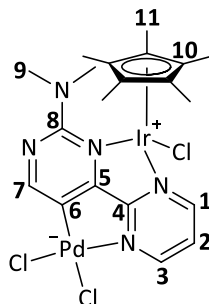
berechnet: N: 13.41 % C: 32.20 % H: 3.09 % S: 0.00 %

gefunden: N: 13.02 % C: 32.02 % H: 3.23 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 3055 (w), 2938 (w), 2854 (w), 1583 (m), 1554 (s), 1512 (s), 1469 (m), 1433 (m), 1390 (m), 1344 (m), 1319 (m), 1260 (m), 1164 (m), 1096 (m), 1029 (m), 963 (w), 904 (w), 816 (m), 777 (m), 685 (m), 660 (w).

ESI-MS (MeOH+NaCl): m/z 543.96, berechnet: 544.03 ($C_{14}H_{16}N_5Cl_2AuNa^+$), 555.87, berechnet: 556.01 ($C_{14}H_{16}N_5Cl_3Au^-$).

5.6.20 Synthese von [(Dichlorido)palladat-chlorido(2-(*N,N*-dimethylamin)-4-pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium] (**24c**)



Erste Hinweise zur erfolgreichen Synthese von **24c** konnten in der Bachelorarbeit von Rebecca Tessmer aufgezeigt werden.^[54] Die Reaktion erfolgte unter einer Schutzgasatmosphäre.

(100 mg, 137 μ mol) Bis[(2-(*N,N*-dimethylamino)-2,4-bipyrimidin)(*C,N*-palladiumacetat)] (**15c**)^[14] und (164 mg, 206 μ mol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ wurden in (15 mL) DCM für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der orangefarbene Rückstand mit Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen und anschließend für 2 Tage bei 110 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 84 mg (113 μ mol, 41 %), **Aussehen:** orangefarbener Feststoff

*Hinweis: Es konnten Einkristalle durch stehenlassen einer gesättigten Lösung von **24c** in DCM im Kühlschrank erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 9.59 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.6 Hz, 1H, H1), 8.98 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7, 1.6 Hz, 1H, H3), 8.85 (s, 1H, H7), 7.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6 Hz 1H, H2), 3.36-3.23 (s br, 6H, H9), 1.57 (s, 15H, H11), ppm. *Hinweis: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann ein Signal bei 2.07 ppm detektiert werden (Integration 3H). Die Zuordnung dieses Signals lässt sich vermutlich mit Nebenprodukten erklären.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 174.4 (C), 166.1 (C), 164.7 (C7), 164.2 (C), 160.9 (C1), 158.8 (C3), 125.2 (C2), 90.7 (C10), 43.0f (C9), 40.4 (C9), 8.9 (C11) ppm. *Hinweis: Die C-Atome 4, 5, 6, 8 können nicht zugeordnet werden. Ebenso ist im Spektrum das Fehlen eines Signales zu verzeichnen.

Elementaranalyse: C₂₀H₂₅N₅Cl₃IrPd (740.44 g/mol)

berechnet: N: 9.46 % C: 32.44 % H: 3.40 % S: 0.00 %

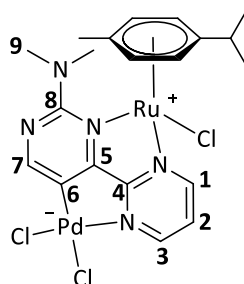
gefunden: N: 9.20 % C: 31.54 % H: 3.62 % S: 0.00 %

Korrektur mit 1.2 Äq Wasser: N: 9.19 % C: 31.52 % H: 3.62 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3507 (w), 3070 (w), 2915 (w), 1548 (m), 1470 (m), 1378 (m), 1200 (m), 1161 (m), 1132 (m), 1024 (m), 843 (w), 809 (w), 770 (m).

ESI-MS (Rebecca Tessmer konnte diese Analyse in ihrer Bachelorarbeit beobachten^[54]): (Nitromethan): m/z 926.10, berechnet: 926.19 (C₁₀H₁₅)₂(C₁₀H₁₀N₅)Cl₂Ir₂⁺, 564.10, berechnet: 564.15 (C₁₀H₁₅)(C₁₀H₁₁N₅)ClIr⁺, 555.87, berechnet: 555.77 (C₁₀H₁₀N₅)Cl₄Pd₂⁻, 378.05, berechnet: 377.93 (C₁₀H₁₀N₅)Cl₂Pd⁻.

5.6.21 Synthese von [(Dichlorido)palladat-chlorido(2-(*N,N*-dimethylamin)-4-pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(*p*-cymol)ruthenium] (**25c**)



Die Reaktion erfolgte unter einer Schutzgasatmosphäre.

(50.5 mg, 69.0 μ mol) Bis[(2-(*N,N*-dimethylamino)-2,4-bipyrimidin)(*C,N*-palladiumacetat)]^[14] und (63.4 mg, 104 μ mol) [Ru(*p*-Cymol)Cl₂]₂ wurden in (15 mL) DCM für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die überstehende Lösung dekantiert und der orangefarbene Rückstand mit (3 x 10 mL) Diethylether gewaschen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. *Hinweis: Es konnten Einkristalle durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **25c** in DCM im erhalten werden.

Ausbeute: 11.4 mg (19.0 μ mol, 14 %), **Aussehen:** orangefarbene Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 9.55 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5, 1.7 Hz, 1H, H1), 9.30 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7, 1.7 Hz, 1H, H3), 8.93 (s, 1H, H7), 7.75 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6 Hz 1H, H2), 5.93 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 1H, H_{Cymol}), 5.80 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 1H, H_{Cymol}), 5.69 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,1 Hz, 1H, H_{Cymol}), 3.33 (s br, 6H, H9), 2.74 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 13.9, 6.9 Hz, 1H, H_{Cymol}), 2.20 (s, 3H, H_{Cymol}), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1H, H_{Cymol}), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 1H, H_{Cymol}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Nitromethan- d_3): δ = 173.2 (C), 167.7 (C), 167.3 (C), 165.1 (C7), 162.3 (C5), 160.3 (C1), 130.1 (C), 124.3 (C2), 107.8 (C_{Cymol}), 102.7 (C_{Cymol}), 85.6 (C_{Cymol}), 85.5 (C_{Cymol}), 85.0 (C_{Cymol}), 84.8 (C_{Cymol}), 32.5 (C_{Cymol}), 22.5 (C_{Cymol}), 21.9 (C_{Cymol}), 18.7 (C_{Cymol}) ppm. *Hinweis: Die C-Atome 4, 5, 6, 8 können nicht zugeordnet werden. Ebenso konnte ein weiteres Signal (vermutlich Verunreinigung) nicht zugeordnet werden. Das Signal für das C-Atom-9 fehlt.

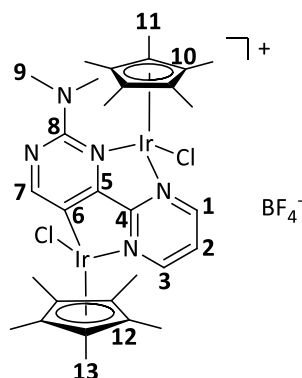
Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{RuPd}$ (648.29 g/mol)

berechnet:	N: 10.80 %	C: 37.05 %	H: 3.73 %	S: 0.00 %
gefunden:	N: 10.28 %	C: 35.91 %	H: 4.01 %	S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3449 (w), 3058 (w), 2960 (w), 2668 (w), 1591 (w), 1547 (m), 1468 (m), 1378 (s), 1263 (m), 1198 (m), 1160 (m), 1132 (m), 1048 (m), 1030 (m), 979 (m), 870 (m), 845 (m) 801 (m), 772 (m), 728 (w).

ESI-MS (Nitromethan): m/z 613.87, berechnet: 613.95 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{PdRu}^+$).

5.6.22 Synthese von [Dichlorido(2-(*N,N*-dimethylamino)-4-(pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium)]tetrafluorborat (**26c**)



(100 mg, 178 μmol) [Chlorido(2-(*N,N*-dimethylamino)-4-(pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η 5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium (**13c**)^[14,15], (70.9 mg, 89.0 μmol) [Cp^*IrCl_2]₂ und (19.5 mg, 178 μmol) NaBF_4 wurden in (10 mL) DCM suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT gerührt und anschließend über einen Spritzenfilter filtriert. Danach wird die rote Lösung durch langsame Diffusion von Hexan umkristallisiert. Der dabei ausgefallene dunkelrot-schwarzer Feststoff wurde anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (122 μmol , 69 %), **Aussehen:** dunkelrot-schwarzer Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, Nitromethan-d₃): δ = 9.11 (dd, ³*J*_{HH} = 5.6, 1.6 Hz, 1H, H1), 8.91 (dd, ³*J*_{HH} = 5.5, 1.6 Hz, 1H, H3), 8.85 (s, 1H, H7), 7.86 (t, ³*J*_{HH} = 5.6 Hz 1H, H2), 3.42-3.29 (s br, 6H, H9), 1.84 (s, 15H, H11), 1.46 (s, 15H, H13) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, Nitromethan-d₃): δ = 175.9 (C4), 168.2 (C6), 165.8 (C7), 163.4 (C8), 160.9 (C1), 158.4 (C3), 141.6 (C5), 125.6 (C2), 91.9 (C10), 90.4 (C12), 9.5 (C11), 8.8 (C13) ppm. Das Signal von C9 kann aufgrund der Koaleszenz nicht detektiert werden.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Nitromethan-d₃): δ = -152.78 (s), -152.83 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₃₀H₄₀N₅Cl₂Ir₂BF₄ (1012.80 g/mol)

berechnet: N: 6.91 % C: 35.58 % H: 3.98 % S: 0.00 %

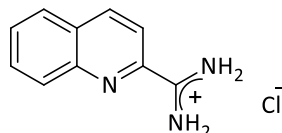
gefunden: N: 6.93 % C: 35.34 % H: 4.28 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2969 (w), 2917 (w), 1555 (m), 1453 (m), 1409 (m), 1382 (m), 1272 (w), 1207 (w), 1132 (w), 1051 (m), 1021 (m), 810 (w), 768 (w), 734 (m).

ESI-MS: (DCM): m/z 926.01, berechnet: 926.17 (C₃₀H₄₀N₅Cl₂Ir₂⁺), 528.11, berechnet: 528.17 (C₂₀H₂₅N₅Ir⁺).

5.7 Synthesevorschriften zur Chinolinchemie

C

5.7.1 Synthese von Chinolin-2-amidiniumchlorid (**29**)

Das Amidiniumsalz (CAS: 14948-94-8) **29** ist literaturbekannt.^[155] Da die Synthese jedoch (nach besten Wissen) nicht explizit in der Literatur erwähnt wird, wird an dieser Stelle diese Versuchsbeschreibung aufgeführt. **29** wurde in Anlehnung an Leone Spiccia *et al.*^[145] synthetisiert.

Die Reaktion zur Darstellung von **29** wurde bis zur Zugabe von Ammoniumchlorid unter einer Schutzgasatmosphäre durchzuführen. (100 mg, 4.35 mmol) Natrium wurde in (50 mL) Methanol aufgelöst. Danach wurde (4.25 g, 27.3 mmol) Chinolin-2-carbonitril^[144] und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde (1.57 g, 29.3 mmol) Ammoniumchlorid hinzugegeben und die Suspension für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Rückstand wurde daraufhin mit (50 mL) Diethylether gewaschen und filtriert. Daraufhin wurde mit heißem (25 mL) Ethanol das Rohprodukt gewaschen und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit (100 mL) Diethylether versetzt. Der dabei ausgefallene farblose Niederschlag wurde per Filtration gewonnen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.32 g (20.8 mmol, 76 %), **Aussehen:** farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O): δ = 8.49 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H), 8.06 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H), 7.99 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H), 7.91-7.86 (m, 2H), 7.75 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₂O): δ = 162.5, 146.4, 143.5, 139.3, 131.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.1, 117.9 ppm.

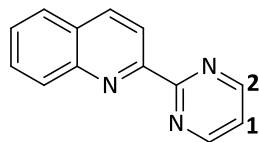
Elementaranalyse: C₁₀H₁₀N₃Cl (207.66 g/mol)

berechnet: N: 20.23 % C: 57.84 % H: 4.85 % S: 0.00 %

gefunden: N: 20.16 % C: 57.75 % H: 4.85 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3054 (m), 1683 (m), 1498 (m), 1381 (m), 1342 (m), 1317 (m), 1223 (m), 1187 (m), 1075 (m), 832 (s), 765 (m), 729 (m), 694 (m).

5.7.2 Synthese von 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**30**)



Die Synthese zur Darstellung von **30** ausgehend von Amidiniumsalzen mit 1,1,3,3,-Tetramethoxypropan erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Tiansheng Wang und Ian S. Cloudsdale.^[146] **30** kann auch unter der CAS-Nummer 1443535-49-6 käuflich erworben werden.

(1.50 g, 7.20 mmol) **29** und (12.0 g, 72.2 mmol) 1,1,3,3,-Tetramethoxypropan wurden in einem Druckschlenkrohr für 2 h bei 130 °C erhitzt. Das schwarze Gemisch wurde anschließend im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in (10 mL) DCM aufgenommen und über Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Danach wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM/MeOH) gereinigt. Hierbei konnten jedoch nur geringe Mengen der Substanz erhalten werden; diese waren jedoch weiterhin verunreinigt. Aus diesem Grunde wurde nur eine Rohausbeute angegeben.

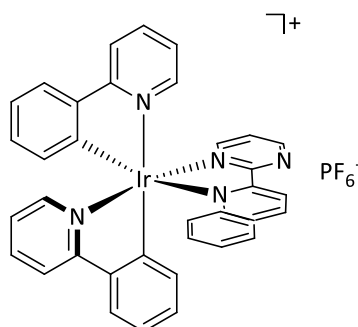
Rohausbeute: 103 mg (496 μmol , 7 %), **Aussehen:** rotes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.01 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 2H, H2), 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.6 Hz, 1H), 8.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 1H), 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.6 Hz, 1H), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, 1H), 7.76 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.6, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.61 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 11, 4.0 Hz, 1H), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 1H, H1) ppm. *Hinweis: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind weitere Verunreinigungen vorhanden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 171.4, 164.8, 158.0, 137.3, 130.9, 130.0, 127.7, 127.6, 120.7 ppm. *Hinweis: Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fehlt ein Signal sind weitere Verunreinigungen vorhanden; zudem können zwei fehlende Signale nicht detektiert werden.

Aufgrund von Verunreinigungen mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan wurde keine Elementaranalyse angefertigt.

5.7.3 Synthese von [(Di(2-phenylpyridin-*C,N*)-(2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin)iridium]hexafluorophosphat (**31**)



Die Synthese zur Darstellung von **31** erfolgte in Anlehnung an die Diplomarbeit von Florian Schön^[14] und an die Bachelorarbeit von Nelly F. Nunheim.^[53]

(399 mg, 496 μmol) [Di(2-phenylpyridin-*C,N*)dipyridiniridium]hexafluorophosphat^[53] und (103 mg, 496 μmol) **30** und wurden in (10 mL) Nitromethan gerührt und für 20 h bei 80 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde im Anschluss daran säulenchromatographisch (DCM/MeOH) gereinigt. Danach wurde zur weiteren Reinigung ein roter Rückstand in wenig DCM aufgenommen und in diese langsam Diethylether eindiffundiert. Da hier kein Feststoff ausfiel, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein roter Feststoff. *Hinweis: Die Zugabe von (97.4 mg, 992 μmol) Kaliumacetat erzwingt keine roll-over Cyclometallierung.

Rohausbeute: 30 mg (35.0 μmol , 7 %), **Aussehen:** roter Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.34 (dd, ³J_{HH} = 4.8, 2.1 Hz, 1H), 9.09 (dd, ³J_{HH} = 4.7, 2.1 Hz, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.17 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H), 8.05 (dd, ³J_{HH} = 5.6, 2.0 Hz, 1H), 7.99 (t, ³J_{HH} = 8.1, 2H), 7.93 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.73-7.59 (m, 6H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1H), 7.07-7.02 (m, 3H), 6.96 (dd, ³J_{HH} = 13.6, 6.7 Hz, 2H), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 6.34 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 6.07 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), *Hinweis: Im ¹H-NMR-Spektrum sind weitere Verunreinigungen vorhanden.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.9, 167.2, 166.1, 160.0, 157.0, 155.5, 150.4, 149.9, 148.5, 147.8, 145.4, 143.4, 142.8, 141.5, 138.7, 138.4, 132.4, 131.8, 131.5, 131.1, 131.0, 130.8, 130.0, 129.2, 128.7, 125.3, 125.2, 125.1, 123.8, 123.6, 123.5, 123.0, 122.8, 120.3, 119.8$ ppm.

*Hinweis: Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind weitere Verunreinigungen vorhanden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden. Das ^{19}F -Spektrum zeigt drei nicht zuordenbare Signale.

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{CPF}_6\text{Ir}$ (852.80 g/mol)

berechnet: N: 8.21 % C: 49.29 % H: 2.95 % S: 0.00 %

gefunden: N: 8.15 % C: 49.70 % H: 3.40 % S: 0.00 %

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3040$ (w), 2124 (w), 1704 (m), 1607 (m), 1582 (m), 1548 (m), 1477 (m), 1417 (m), 1346 (m), 1306 (m), 1268 (m), 1222 (m), 1155 (m), 1063 (m), 1030 (m), 878 (w), 840 (m), 755 (m), 727 (m).

ESI-MS (DCM): m/z 708.14, berechnet: 708.13 ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Ir}^+$), 501.05, berechnet: 501.09 ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$).

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Sumner, *Nobel Lecture*
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1946/sumner/lecture/>, **1946**.
- [2] S. Lippard, *Science* **1995**, *268*, 996–997.
- [3] E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, *268*, 998–1004.
- [4] H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339–2342.
- [5] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7624–7636.
- [6] L. Tebben, C. Mück-Lichtenfeld, G. Fernández, S. Grimme, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5864–5873.
- [7] J. Chmela, M. E. Harding, D. Matioszek, C. E. Anson, F. Breher, W. Klopper, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 37–45.
- [8] G. Niedner-Schatteburg, M. H. Proscenc, *Proposal for the Third Funding Period of the Collaborative Research Centre SFB/TRR 88. "Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET)"*, **2018**.
- [9] J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943.
- [10] M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1864–1884.
- [11] C. Groß, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2019**.
- [12] S. P. Walg, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2015**.
- [13] L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4305–4317.
- [14] F. Schön, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2016**.
- [15] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12016–12019.
- [16] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 227–265.
- [17] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.
- [18] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616.
- [19] J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1986**, *5*, 2522–2529.
- [20] D. T. Davies, *Aromatische Heterocyclen*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [21] D. Klein, *Organic Chemistry*, 2. Auflage, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [22] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [23] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.

- [24] C. Buron, L. Stelzig, O. Guerret, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 70–76.
- [25] M. Braun, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- [26] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 141–142.
- [27] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [28] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [29] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122.
- [30] H. Xue, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7972–7977.
- [31] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- [32] F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1–20.
- [33] R. Walentowski, H.-W. Wanzlick, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25b*, 1421–1423.
- [34] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *1*, 75–80.
- [35] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437–2448.
- [36] S. C. Seitz, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- [37] J. B. Waters, R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2013**, *32*, 5190–5200.
- [38] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473–10481.
- [39] M. J. Bitzer, A. Pöthig, C. Jandl, F. E. Kühn, W. Baratta, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11686–11689.
- [40] A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570–3576.
- [41] A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14531–14537.
- [42] S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2012**, *31*, 6450–6456.
- [43] S. Guo, H. Sivaram, D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2013**, *32*, 3685–3696.
- [44] J. Olejnik, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2016**.
- [45] Q. Wang, S. Wang, Y. Y. Wang, Y. Wang, *Acta. Cryst.* **2012**, *E68*, o53.
- [46] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.
- [47] M. Leist, C. Kerner, L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. S. Salih, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30–43.

- [48] C. Kerner, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2016**.
- [49] A. Fizia, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2015**.
- [50] A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14563–14575.
- [51] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290–9299.
- [52] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992–8003.
- [53] N. F. Nunheim, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2018**.
- [54] R. Tessmer, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [55] T. Wall, *Dissertation in Bearbeitung*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [56] J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10844–10853.
- [57] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1253–1260.
- [58] R. Goldschmidt, P. M. Arce, O. M. Khdour, V. C. Collin, S. Dey, J. Jaruvangsanti, D. M. Fash, S. M. Hecht, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 969–978.
- [59] R. Burkhardt, *Verfahren zur Herstellung von N,N`-Diformylhydrazin*, Patentschrift DE 3300314 C1, **1984**.
- [60] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [61] S. C. Holm, A. F. Siegle, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis* **2010**, *13*, 2278–2286.
- [62] H.-J. Teuber, M. Hasselbach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 674–693.
- [63] J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723–1732.
- [64] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2259–2266.
- [65] J. Trampert, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [66] D. N. Kevill, G. M. L. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *11*, 949–952.
- [67] S. Guo, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, *31*, 4565–4573.
- [68] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [69] M. S. Viciu, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 3752–3755.
- [70] P. Luger, G. Ruban, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 2276–2279.

- [71] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1–20.
- [72] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4. Auflage, HarperCollins College Publishers, New York, **1993**.
- [73] T. Samanta, S. K. Seth, S. K. Chattopadhyay, P. Mitra, V. Kushwah, J. Dinda, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *411*, 165–171.
- [74] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2006**, *25*, 5927–5936.
- [75] I. J. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642–670.
- [76] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.
- [77] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801–5809.
- [78] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640–3646.
- [79] C. A. Citadelle, E. Le Nouy, F. Bisaro, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489–4491.
- [80] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027–2031.
- [81] J. Chun, H. S. Lee, I. G. Jung, S. W. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Organometallics* **2010**, *29*, 1518–1521.
- [82] B. Pinter, L. Broeckaert, J. Turek, A. Růžička, F. de Proft, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 734–744.
- [83] J. Mormul, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2012**.
- [84] C. Kerner, J. P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6995–7006.
- [85] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 6. überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [86] P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844–4848.
- [87] W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4041–4053.
- [88] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 401–407.
- [89] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4603–4609.
- [90] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, 7. Auflage, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2016**.

- [91] R. A. B. Bannard, A. A. Casselman, W. F. Cockburn, G. M. Brown, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1541–1549.
- [92] R. Phillips, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1755–1757.
- [93] A. Schubert, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [94] S. Farsadpour, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [95] L. Taghizadeh Ghoochany, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [96] D. Dehe, *Disseration*, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [97] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [98] H. Günther, *NMR Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [99] R. B. Cody, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, *41*, 199–204.
- [100] E.-L. Zins, D. Rondeau, P. Karoyan, C. Fosse, S. Rochut, C. Pepe, *J. Mass. Spektrom.* **2009**, *44*, 1668–1675.
- [101] B. Kwasigroch, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [102] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345.
- [103] D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, D. R. Russell, *Dalton Trans.* **2003**, 4132–4138.
- [104] G. Sheng, S. A. Boyd, *Clays Clay Miner* **2000**, *48*, 43–50.
- [105] R. Bruckner, *Advanced Organic Chemistry, Reaction mechanisms*, Academic Press Inc, Cambridge, **2002**.
- [106] C. Braun, M. Nieger, W. R. Thiel, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15474–15483.
- [107] E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10161–10170.
- [108] M. O. BaniKhaled, J. D. Becker, M. Koppang, H. Sun, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1869–1878.
- [109] M. Maekawa, M. Munakata, S. Kitagawa, M. Nakamura, *Anal. Sci.* **1991**, 521–522.
- [110] K. Ha, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 665–666.
- [111] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidock, *J. C. S. Dalton* **1981**, 933–938.
- [112] V. F. Sutcliffe, G. B. Young, *Polyhedron* **1984**, 87–94.
- [113] G. Minghetti, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics* **2003**, *22*, 4770–4777.
- [114] L. Maidich, G. Dettori, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, J. P. Rourke, A. Zucca, *Organometallics* **2015**, *34*, 817–828.

- [115] N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1237–1245.
- [116] P.-I. Kvam, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 313–324.
- [117] A. W. Garner, C. F. Harris, D. A. K. Vezzu, R. D. Pike, S. Huo, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1902–1904.
- [118] F. Cocco, A. Zucca, S. Stoccoro, M. Serratrice, A. Guerri, M. A. Cinellu, *Organometallics* **2014**, *33*, 3414–3424.
- [119] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 196.
- [120] R. Kumar, C. Nevado, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2024–2046.
- [121] M. A. Cinellu, A. Zucca, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4217–4225.
- [122] E. C. Constable, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 419–424.
- [123] P. A. Bonnardel, R. V. Parish, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3185–3193.
- [124] D. Fan, C.-T. Yang, J. D. Ranford, P. F. Lee, J. J. Vittal, *Dalton Trans.* **2003**, 2680–2685.
- [125] J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutierrez, F. R. Fronczek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259–268.
- [126] F. Li, C. Sun, N. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8031–8039.
- [127] T. S. A. Hor, S.-M. Chee, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 23–28.
- [128] L. Pazderski, E. Sztyk, J. Sitkowski, B. Kamiński, L. Kozerski, J. Tousek, R. Marek, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 163–170.
- [129] F. Dietrich, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [130] S. Habibzadeh, M. Rashidi, S. M. Nabavizadeh, L. Mahmoodi, F. N. Hosseini, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2010**, *29*, 82–88.
- [131] S. J. Hoseini, H. Nasrabadi, M. Rashidi, *Organometallics* **2015**, *34*, 616–621.
- [132] S. Becker, *Dissertation in Bearbeitung*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [133] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653.
- [134] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Beng,

- A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Lian, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. B.01*, Wallingford, CT, **2016**.
- [135] *TURBOMOLE V6.2, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from* <http://www.turbomole.com>.
- [136] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [137] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [138] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [139] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [140] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [141] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [142] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [143] X. Yu, S. Yang, Y. Zhang, M. Guo, Y. Yamamoto, M. Bao, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6088–6091.
- [144] J. R. Quinn, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7459–7467.
- [145] N. Nickita, G. Gasser, P. Pearson, M. J. Belousoff, L. Y. Goh, A. M. Bond, G. B. Deacon, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 68–81.
- [146] T. Wang, I. S. Cloudsdale, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2521–2526.
- [147] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Chemie, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [148] Y. Becker, *Dissertation in Bearbeitung*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [149] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *"Purification of laboratory chemicals"*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 5. Auflage, **2003**.
- [150] A. D. Naik, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Synthesis* **2008**, *1*, 149–154.

- [151] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 192–194.
- [152] T. Nowak, S. C. Purkiss, A. P. Thomas, WO 2008117051 A1, **2008**.
- [153] D. Bonafoux, C. Chuaqui, P. A. Boriack-Sjodin, C. Fitch, G. Hankins, S. Josiah, C. Black, G. Hetu, L. Ling, W.-C. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 912–916.
- [154] M. Cayir, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2015**.
- [155] J. Dong, K. Swift, E. Matayoshi, V. L. Nienaber, M. Weitzberg, T. Rockway, P. R. Carey, *Biochemistry* **2001**, *40*, 9151–9757.

7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturdaten

Für die in dieser Dissertation aufgeführten Röntgenstrukturdaten gelten folgende Definitionen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

7.7.1 Kristallstrukturdaten von 4,6-dimethyl-2-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)pyrimidin (1)

Identification code	16245o	
Empirical formula	C ₈ H ₉ N ₅	
Formula weight	175.20	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /m	
Unit cell dimensions	a = 4.2675(3) Å	α = 90°.
	b = 13.4933(6) Å	β = 104.522(6)°.
	c = 7.5329(4) Å	γ = 90°.
Volume	419.91(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.386 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.757 mm ⁻¹	
F(000)	184	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.499 x 0.197 x 0.139 mm ³	
Theta range for data collection	6.069 to 62.618°.	
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 4, -11 ≤ k ≤ 15, -8 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	2059	
Independent reflections	695 [R(int) = 0.0202]	
Completeness to theta = 62.618°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85583	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	695 / 0 / 66	
Goodness-of-fit on F ²	1.140	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0957	
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0977	
Extinction coefficient	0.015(3)	
Largest diff. peak and hole	0.213 and -0.179 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16245o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.2 Kristallstrukturdaten von Bis[4-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden]quecksilber(II)]tetraiodidomercurat (5)

Identification code	1732o	
Empirical formula	C _{19.50} H _{23.50} C _{l4.50} Hg ₂ I ₄ N ₁₀	
Formula weight	1466.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.4675(1) Å	α = 90°.
	b = 20.8908(3) Å	β = 98.213(1)°.
	c = 22.6632(3) Å	γ = 90°.
Volume	3967.84(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.455 Mg/m ³	
Absorption coefficient	41.129 mm ⁻¹	
F(000)	2636	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.434 x 0.082 x 0.070 mm ³	
Theta range for data collection	3.941 to 62.700°.	
Index ranges	-9<=h<=8, -18<=k<=23, -26<=l<=26	
Reflections collected	15790	
Independent reflections	6325 [R(int) = 0.0429]	
Completeness to theta = 62.700°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.186 and 0.022	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6325 / 36 / 385	
Goodness-of-fit on F ²	1.090	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1093	
R indices (all data)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1126	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.837 and -2.885 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1732o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.3 Kristallstrukturdaten von Bis[4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden]palladium(II)iodido] (6)

Identification code	16261o	
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₂ I ₂ N ₁₀ Pd	
Formula weight	738.65	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.1784(5) Å	α = 80.133(4)°.
	b = 8.5952(4) Å	β = 81.242(5)°.
	c = 17.5125(9) Å	γ = 86.826(5)°.
Volume	1198.15(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.047 Mg/m ³	
Absorption coefficient	26.702 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.280 x 0.251 x 0.168 mm ³	
Theta range for data collection	5.182 to 62.770°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -7 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	7699	
Independent reflections	3808 [R(int) = 0.0543]	
Completeness to theta = 62.770°	99.1 %	
Absorption correction	Sphere	
Max. and min. transmission	0.09246 and 0.02245	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3808 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1170	
R indices (all data)	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1221	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.243 and -1.424 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16261o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.4 Kristallstrukturdaten von Bis[4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden]kupfer(I)iodido] (7)

Identification code	16276o	
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₂ Cu ₂ I ₂ N ₁₀	
Formula weight	759.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 7.2692(2) Å	α = 90°.
	b = 18.5813(5) Å	β = 107.302(3)°.
	c = 9.4015(3) Å	γ = 90°.
Volume	1212.41(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.080 Mg/m ³	
Absorption coefficient	22.386 mm ⁻¹	
F(000)	728	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.561 x 0.178 x 0.102 mm ³	
Theta range for data collection	4.760 to 62.801°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -21 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	7345	
Independent reflections	1941 [R(int) = 0.0367]	
Completeness to theta = 62.801°	99.2 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.223 and 0.029	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1941 / 0 / 148	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0820	
R indices (all data)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0830	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.614 and -0.706 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 16276o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.5 Kristallstrukturdaten von [Chlorido(4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden))(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]tetrafluoroborat (8)

Identification code	1774o	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₆ BClF ₄ IrN ₅	
Formula weight	638.91	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.6746(1) Å	α = 90°.
	b = 26.9288(4) Å	β = 93.407(1)°.
	c = 9.6964(1) Å	γ = 90°.
Volume	2261.04(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.877 Mg/m ³	
Absorption coefficient	12.961 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.626 x 0.239 x 0.134 mm ³	
Theta range for data collection	4.855 to 62.625°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -22<=k<=30, -11<=l<=10	
Reflections collected	15385	
Independent reflections	3604 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 62.625°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.305 and 0.041	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3604 / 0 / 288	
Goodness-of-fit on F ²	1.093	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0850	
R indices (all data)	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0863	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.565 and -1.321 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1774o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.6 Kristallstrukturdaten von [Chlorido(4-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-5-yliden))(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]tetrafluoroborat (9)

Identification code	1767o	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₆ BClF ₄ N ₅ Rh	
Formula weight	549.62	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.6987(1) Å	α = 90°.
	b = 26.7453(4) Å	β = 93.083(1)°.
	c = 9.7097(1) Å	γ = 90°.
Volume	2255.69(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.618 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.654 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.502 x 0.202 x 0.165 mm ³	
Theta range for data collection	3.305 to 62.752°.	
Index ranges	-8<=h<=9, -30<=k<=30, -10<=l<=11	
Reflections collected	14906	
Independent reflections	3605 [R(int) = 0.0280]	
Completeness to theta = 62.752°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.419 and 0.117	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3605 / 0 / 288	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0582	
R indices (all data)	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0591	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.556 and -0.484 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1767o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.7 Kristallstrukturdaten von 2-Amino-2,4-bipyrimidin (11b)

Identification code	18166o	
Empirical formula	C _{8.25} H _{7.50} Cl _{0.50} N ₅	
Formula weight	194.42	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 14.5059(3) Å	α = 90°.
	b = 7.2691(1) Å	β = 91.007(2)°.
	c = 33.3525(7) Å	γ = 90°.
Volume	3516.31(11) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.469 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.153 mm ⁻¹	
F(000)	1608	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.294 x 0.244 x 0.080 mm ³	
Theta range for data collection	5.306 to 62.691°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 6, -38 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	10824	
Independent reflections	2823 [R(int) = 0.0202]	
Completeness to theta = 62.691°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.74631	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2823 / 4 / 261	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0874	
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0885	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.190 and -0.300 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18166o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms N5 and N10, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(*eq*) values of corresponding nitrogen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.8 Kristallstrukturdaten von [2-Amino-(2,4-bipyrimidin)(chlorido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]tetrafluoroborat (**12b**)

Identification code	18218o	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₄ BCl ₃ F ₄ IrN ₅	
Formula weight	707.79	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.4922(3) Å	$\alpha = 90.414(3)^\circ$.
	b = 11.4245(5) Å	$\beta = 105.016(3)^\circ$.
	c = 14.9574(5) Å	$\gamma = 98.830(4)^\circ$.
Volume	1383.31(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.699 Mg/m ³	
Absorption coefficient	12.397 mm ⁻¹	
F(000)	684	
Crystal colour and habit	Orange prism	
Crystal size	0.219 x 0.113 x 0.048 mm ³	
Theta range for data collection	3.063 to 62.700°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -13<=k<=12, -17<=l<=14	
Reflections collected	8227	
Independent reflections	4344 [R(int) = 0.0562]	
Completeness to theta = 62.700°	97.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.649 and 0.273	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4344 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1118	
R indices (all data)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1220	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.031 and -1.431 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18218o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Aside from one part of CH₂Cl₂, one target molecule co-crystallized with some other solvents, probably severely disordered / partially occupied Et₂O / CH₂CH₂, which could not be properly identified and refined. Thus SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

7.7.9 Kristallstrukturdaten von [Chlorido(*N,N*-dimethyl-(2,4-bipyrimidin)-2-amin(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]tetrafluoroborat (**12c**)

Identification code	1733o	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₈ BCl ₃ F ₄ IrN ₅	
Formula weight	735.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 16.3741(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.3203(1) Å	$\beta = 102.949(2)^\circ$.
	c = 19.1951(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2548.59(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.918 Mg/m ³	
Absorption coefficient	13.486 mm ⁻¹	
F(000)	1432	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.525 x 0.197 x 0.037 mm ³	
Theta range for data collection	3.212 to 62.693°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 8, -19 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	17095	
Independent reflections	4078 [R(int) = 0.0434]	
Completeness to theta = 62.693°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.716 and 0.070	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4078 / 216 / 360	
Goodness-of-fit on F ²	1.084	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0604	
R indices (all data)	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0614	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.825 and -1.195 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1733o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.10 Kristallstrukturdaten von [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(piperidinyl)-2,4-bipyrimidin)iridium]tetrafluoroborat (**12f**)

Identification code	1951o	
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₀ BClF ₄ IrN ₅	
Formula weight	690.98	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 8.4349(1) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 12.3445(2) Å	$\beta = 93.099(1)^\circ$.
	c = 23.8884(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2483.73(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.848 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.857 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.164 x 0.106 x 0.081 mm ³	
Theta range for data collection	3.706 to 62.841°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -14<=k<=12, -27<=l<=22	
Reflections collected	17104	
Independent reflections	3975 [R(int) = 0.0235]	
Completeness to theta = 62.841°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.485 and 0.265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3975 / 0 / 321	
Goodness-of-fit on F ²	1.183	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0463	
R indices (all data)	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0466	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.576 and -0.807 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1951o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model

7.7.11 Kristallstrukturdaten von Bis[2-(pyrrolidin-1-yl)-2,4-bipyrimidin)-(C,N-palladiumacetat)] (15e)

Identification code	17145o	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₀ N ₁₀ O ₄ Pd ₂	
Formula weight	783.42	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 18.2817(6) Å	α = 90°.
	b = 12.9338(3) Å	β = 91.091(3)°.
	c = 11.8510(4) Å	γ = 90°.
Volume	2801.68(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.857 Mg/m ³	
Absorption coefficient	10.834 mm ⁻¹	
F(000)	1568	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.335 x 0.226 x 0.071 mm ³	
Theta range for data collection	4.187 to 62.769°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	4485	
Independent reflections	2231 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 62.769°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.544 and 0.191	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2231 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0756	
R indices (all data)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0779	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.006 and -0.626 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17145o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.12 Kristallstrukturdaten von [(2,4-Bipyrimidin)palladiumacetat] (16a)

Identification code	1778o	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pd	
Formula weight	467.58	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.2322(1) Å	α = 90°.
	b = 17.4047(3) Å	β = 95.761(2)°.
	c = 11.9555(2) Å	γ = 90°.
Volume	1704.32(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.822 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.915 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Crystal colour and habit	Red needle	
Crystal size	0.538 x 0.140 x 0.099 mm ³	
Theta range for data collection	4.502 to 62.671°.	
Index ranges	-7<=h<=9, -20<=k<=19, -13<=l<=13	
Reflections collected	10883	
Independent reflections	2720 [R(int) = 0.0384]	
Completeness to theta = 62.671°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.487 and 0.122	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2720 / 0 / 219	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0874	
R indices (all data)	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0890	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.638 and -1.168 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1778o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.13 Kristallstrukturdaten von [(*N*-isopropyl-[2,4-bipyrimidin]-2-amin)palladiumacetat] (16d)

Identification code	17155o	
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ O ₄ Pd	
Formula weight	524.68	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.0605(11) Å	α = 90°.
	b = 8.3655(3) Å	β = 108.479(5)°.
	c = 21.7772(9) Å	γ = 90°.
Volume	4157.3(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.677 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.855 mm ⁻¹	
F(000)	2112	
Crystal colour and habit	Yellow needle	
Crystal size	0.524 x 0.085 x 0.046 mm ³	
Theta range for data collection	3.874 to 62.685°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -9 ≤ k ≤ 8, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	6951	
Independent reflections	3324 [R(int) = 0.0331]	
Completeness to theta = 62.685°	99.5 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.810 and 0.101	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3324 / 1 / 260	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0672	
R indices (all data)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0711	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.779 and -0.653 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17155o.

The hydrogen atom H5N, which is bound to the nitrogen atom N5, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its *U*-value to 1.2 times the *U*(*eq*) value of N5. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Diese Kristallstrukturanalyse wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von R. Tessmer angefertigt.^[54]

7.7.14 Kristallstrukturdaten [Dichlorido-((C,N)(2-(N,N-Dimethylamin)-4-(bipyrimidinyl)pyrimidin-5-yl))gold] (21c)

Identification code	17150o	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₀ AuCl ₂ N ₅	
Formula weight	468.10	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.4109(4) Å	α = 107.332(5)°.
	b = 10.0202(7) Å	β = 97.517(5)°.
	c = 10.9794(6) Å	γ = 104.405(5)°.
Volume	635.89(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	25.524 mm ⁻¹	
F(000)	436	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.198 x 0.132 x 0.101 mm ³	
Theta range for data collection	4.326 to 62.725°.	
Index ranges	-7<=h<=6, -11<=k<=11, -12<=l<=11	
Reflections collected	5156	
Independent reflections	2035 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to theta = 62.725°	99.3 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.312 and 0.085	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2035 / 0 / 165	
Goodness-of-fit on F ²	1.173	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1060	
R indices (all data)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1066	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.345 and -1.481 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17150o.

All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.15 Kristallstrukturdaten [Dichlorido-((C,N)-2-(Piperidin-1-yl)-4-(bipyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)gold] (21f)

Identification code	18117o	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₄ AuCl ₂ N ₅	
Formula weight	508.16	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.0787(3) Å	α = 76.478(5)°.
	b = 10.9832(6) Å	β = 86.503(4)°.
	c = 11.2635(7) Å	γ = 83.439(4)°.
Volume	725.90(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	22.434 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Crystal colour and habit	Yellow needle	
Crystal size	0.300 x 0.042 x 0.028 mm ³	
Theta range for data collection	4.039 to 62.696°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	4018	
Independent reflections	2299 [R(int) = 0.0340]	
Completeness to theta = 62.696°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.816 and 0.361	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2299 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F ²	1.089	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0579	
R indices (all data)	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0582	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.234 and -1.249 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18117o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.16 Kristallstrukturdaten von [(Dichlorido)palladat-chlorido(2-(*N,N*-dimethylamin)-4-pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]] (**24c**)

Identification code	1895o	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₇ Cl ₅ IrN ₅ Pd	
Formula weight	825.32	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 15.0879(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 15.7410(2) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 23.3637(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	5548.85(19) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.976 Mg/m ³	
Absorption coefficient	18.969 mm ⁻¹	
F(000)	3168	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	0.140 x 0.027 x 0.021 mm ³	
Theta range for data collection	3.784 to 62.694°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	12274	
Independent reflections	4425 [R(int) = 0.0289]	
Completeness to theta = 62.694°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.718 and 0.350	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4425 / 0 / 305	
Goodness-of-fit on F ²	1.089	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1235	
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1279	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.486 and -1.332 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1895o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The target complex co-crystallized with one molecule of CH₂Cl₂ and one part of water. The latter was scattered in at least three positions, and the belonged H-atoms could not be located from the obtained reflection data. To get a better understanding of the main structure, SQUEEZE process integrated in PLATON was used and the detailed information has been posted in the final CIF file.

7.7.17 Kristallstrukturdaten von [(Dichlorido)palladat-chlorido(2-(*N,N*-dimethylamin)-4-pyrimidinyl)pyrimidin-5-yl)(*p*-cymol)ruthenium] (25c)

Identification code	18148o	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₆ Cl ₅ N ₅ PdRu	
Formula weight	733.19	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 16.1242(1) Å	α = 90°.
	b = 15.8805(1) Å	β = 90°.
	c = 10.0022(1) Å	γ = 90°.
Volume	2561.17(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.901 Mg/m ³	
Absorption coefficient	15.410 mm ⁻¹	
F(000)	1448	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	0.285 x 0.072 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	3.907 to 62.729°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -8 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	18265	
Independent reflections	3599 [R(int) = 0.0284]	
Completeness to theta = 62.730°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.561 and 0.199	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3599 / 1 / 303	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0159, wR2 = 0.0389	
R indices (all data)	R1 = 0.0160, wR2 = 0.0390	
Absolute structure parameter	-0.018(6)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.253 and -0.245 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18148o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Energien der DFT-Rechnungen

Energien der DFT-Rechnungen (B3LPY, def2-TZVP/D3, nicht Nullpunktskorrigiert):

Tabelle 21: Ergebnisse der Rechnungen zu Abbildung 3.128-Abbildung 3.130.

#	Energie [Hartree/Particle]
28	-1558.145958989
30	-664.9596785639
HOAc	-229.0770542469
OAc ⁻	-228.5089308189
Isomer 1 (<i>N,N</i>)	-1726.621889446
Isomer 1 (<i>N,N</i>)(H ⁺)	-1726.584857407
Isomer 1 (<i>C,N</i>)	-1726.163767802
Isomer 2 (<i>N,N</i>)	-1726.617173925
Isomer 2 (<i>N,N</i>)(H ⁺)	-1726.596865953
Isomer 2 (<i>C,N</i>)	-1726.174439236

Tabelle 22: Ergebnisse der Rechnungen zu Abbildung 3.131.

#	Energie [Hartree/Particle]	Energie [kJ/mol]
1 (Isomer 1)	0.000993815	2.61
2 (Isomer 1)	0.037032039	97.23
3 (Isomer 1, Acetat)	-0.147033823	-386.04
1 (Isomer 2)	0.005709336	14.99
2 (Isomer 2)	0.020307972	53.32
3 (Isomer 2, Acetat)	-0.145696711	-382.53

8 Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Marko Leist

Nationalität: deutsch



PROMOTION

10/2016 bis 08/2019

Technische Universität Kaiserslautern

Arbeiten zur Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. W. R. Thiel (Fachrichtung Anorganische Chemie): *Cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe – Synthese, Charakterisierung, kooperative Effekte.*

Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften (mit Auszeichnung)

STUDIUM

10/2011 bis 09/2016

Technische Universität Kaiserslautern

Diplom-Studiengang Chemie, Vertiefungsrichtung Katalyse

Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel:

Synthese von 2,2'-Bipyridinruthenium(II)-Komplexen des Typs cis-(4,4'-X₂-bipy)₂RuCl₂

Gesamtnote: 1.2; Abschluss: Diplom-Chemiker (Dipl.-Chem.)

SCHULBILDUNG

08/2008 bis 06/2011

Berufsbildende Schule Technik 1 - Technisches Gymnasium in Ludwigshafen am Rhein

Gesamtnote: 1.2; Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

08/2002 bis 06/2008

Regionale Schule Weisenheim am Berg

Abschluss: Sekundarabschluss I

STIPENDIEN UND AUSZEICHNUNGEN

05/2017 bis heute	Konrad-Adenauer-Stiftung e.V. Promotionsstipendium
10/2011 bis 09/2016	Konrad-Adenauer-Stiftung e.V. Studienstipendium
08/2010 bis 06/2011	Berufsbildende Schule Technik 1 - Technisches Gymnasium in Ludwigshafen am Rhein Schülerbegabtenförderung
06/2017	Kreissparkassenstiftung Kaiserslautern e. V. Diplompreis
06/2011	Berufsbildende Schule Technik 1 - Technisches Gymnasium in Ludwigshafen am Rhein Preis für das beste Abitur
03/2011	BASF SE Ludwigshafen am Rhein Preis für herausragende Leistungen im Fach Chemie
03/2011	Katholisches Dekanat Ludwigshafen am Rhein Preis für soziales Engagement
11/2008	Bürgerverein Bobenheim am Berg e. V. Preis für außerordentliche Leistungen im naturwissenschaftlichen Bereich und sozialem Engagement
06/2008	Prot. Kirchengemeinde Weisenheim am Berg/Bobenheim am Berg Albert-Schweitzer-Preis für soziales Engagement
05/2008	Schüler- und Jugendwettbewerb des Landtags Rheinland-Pfalz in Zusammenarbeit mit der Landeszentrale für politische Bildung 1. Preis zum Thema: Klimavision für unsere Schule