

# Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe mit $N,N'$ - und $C,N$ -Donorliganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendungen

Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau zur Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation

DE - 386



Vorgelegt von

Pacifique Muhoza, M. Sc.

Geboren in Ruli - Gakenke, Ruanda

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 02.07.2025



*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“*

Sir Isaac Newton (1643–1727), englischer Mathematiker, Physiker und Astronom

*Für meine Familie*



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2021 bis Mai 2024 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel im Fachgebiet Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau angefertigt.

### **Promotionskommission**

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Manolikakes

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

2. Berichterstatterin: Prof. Dr. Sabine Becker

Prüferin: Jun.-Prof. Dr. Jennifer Meyer

Dekan: Prof. Dr. Antonio Pierik

Datum der Einreichung: 08.04.2025

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 02.07.2025



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Pacifique Muhoza, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „*Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe mit N,N'- und C,N-Donorliganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendungen*“ eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Literaturzitate und Quellen sind als solche gekennzeichnet. Kooperationsprojekte sowie die beteiligten Mitarbeiter sind ausdrücklich genannt. Diese Dissertation liegt weder in gleicher noch in abgewandelter Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern \_\_\_\_\_

Pacifique Muhoza

## Danksagung

Eine lehrreiche und lebensprägende Zeit geht dem Ende entgegen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während dieser Zeit auf die eine oder andere Weise begleitet und unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Werner R. Thiel sehr herzlich bedanken. Vielen herzlichen Dank für die große Gelegenheit, diese Promotionsarbeit in Deinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Durch Deine stets sehr wert- und vertrauensvolle Betreuung habe ich Freude an meiner Forschung gefunden. Dafür danke ich Dir von ganzem Herzen und werde Dir immer verbunden bleiben.

Ich bedanke mich außerdem sehr herzlich bei Frau Prof. Dr. Sabine Becker und Frau Jun.- Prof. Dr. Jennifer Meyer für die Mitwirkung in der Prüfungskommission. Herrn Prof. Dr. Georg Manolikakes danke ich sehr für die Bereitschaft, Vorsitzender der Promotionskommission zu werden.

Dr. Marc H. Prosenc gebührt mein Dank für die Messung und Verfeinerung einiger Kristallstrukturen sowie die Durchführung zahlreicher DFT-Rechnungen, die zum besseren Verständnis einiger Ergebnisse dieser Arbeit beitrugen. Außerdem möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich nochmal ausdrücklich für die Mithilfe bei der Vorbereitung des Manuskripts und jedwede sonstige Unterstützung im Verlauf der Promotion zu bedanken.

Dr. Yu Sun und Dr. Harald Kelm möchte ich ebenfalls ganz herzlich danken. Nicht nur für die Messung und Verfeinerung der einen oder anderen Kristallstruktur, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, sondern auch für zahlreiche interessante Unterhaltungen und Ratschläge, die den Arbeitsalltag sowohl in den AC-Forschungs- und Praktikumlaboren als auch in gelegentlichen Pausen kurzweilig machten.

Frau Ina Berwanger danke ich sehr für ihre sehr herzliche Art und ihren unermüdlichen Einsatz für die Gruppe in allen organisatorischen Belangen.

Darüber hinaus danke ich meinen ehemaligen Laborkollegen: Dr. Christian Malchau, Jens Duppe, Dr. Samuel Brandstetter, Dr. Moritz Knöringer, Dr. Nelly F. Nunheim, Dr. Sarah Reeb, Dr. Tobias Jost, Dr. Majid Vafaezadeh, Sebastian Simon, Lynn Kirchgatter und Katrin Kopf sowie allen Bachelor- und Masterstudierenden, die während meiner Zeit im Arbeitskreis

ihre Abschluss- oder Forschungsarbeiten anfertigten. Die stets vorhandene positive Arbeitsatmosphäre war immer eine starke Stütze im manchmal nicht so hellen Laboralltag.

Ein großer Dank gebührt ebenfalls Subham Burai für seine unzähligen Stunden, die er für die erfolgreichen Messungen der UV-Vis- und Emissionsdaten meiner Komplexe „geopfert“ hat. Von der Herstellung der Lösungen unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss, den Erst-, Zweit- und weiteren wiederholten Messungen bis zu Hilfestellungen bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse hat er maßgeblich zu den wichtigsten Erkenntnissen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso gilt mein Dank Katarina Rediger und Philipp Weber, die jederzeit bereit waren, ESI-MS-Messungen meiner Komplexe durchzuführen. Gleiches gilt auch für Maximilian Luczak, der mich bei der Durchführung der ICR-MS-Messungen unterstützt hat. Auch nicht zu vergessen sind viele Mitarbeitenden des Fachbereichs Chemie in diversen Abteilungen. Ein großer Dank an Frau Christiane Müller für die zahlreichen NMR-Messungen sowie an Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer für die vielen angefertigten Elementaranalysen. Für die unkomplizierte Beschaffung der benötigten Chemikalien danke ich Herrn Dipl.-Chem. Ludvik Napast, Herrn Jürgen Rahm und Herrn Frank Schröder sehr herzlich.

Ranja Saynisch, Dr. Johannes Schaumlöffel, Dr. Jonas Keck, und Dr. Kamil Hofmann danke ich für die Weitergabe ihres Wissens und ihrer Erfahrung während meines Studiums als Betreuer meiner Bachelorarbeit und Forschungspraktika.

Ich bedanke mich weiterhin bei meinen eigenen Bacheloranden und Forschungspraktikanten Janine Dobbelaar, Patrick Weiß, Sandra Poplawska, Mahir Sönmez, Ann-Katrin Britzius und Cedric Balling. Danke für Euren fleißigen Einsatz im Labor und alles Gute für Euren weiteren Werdegang.

Dr. Sofia Brenner und Sebastian Simon danke ich sehr herzlich für das sorgfältige Korrekturlesen dieses Manuskripts und die wertvollen Hinweise zur Verbesserung zahlreicher sprachlicher und wissenschaftlicher Formulierungen.

Im Leben eines Studenten bzw. eines Doktoranden bleibt bekanntlich auch (ein wenig) Zeit für weitere Entfaltungsmöglichkeiten. Ohne sie namentlich zu nennen (da zu viele) danke ich herzlich allen lieben Menschen, denen ich in der katholischen Hochschulgemeinde

Kaiserslautern (jetzt in *Campusgemeinde* umbenannt), in der Fußballmannschaft des ASV Waldleiningen und in der „Grenzenlos-Abteilung“ des World University Service e.V. begegnet bin.

*Last but not least* möchte ich mich bei meiner lieben Familie bedanken. Meinen Eltern, meiner Frau Marie Honorine und meinem Sohn Rugwiro gebührt ein außerordentlicher Dank für ihre unbedingte Liebe und ihre moralische Unterstützung, die mir stets auch in schwierigen Momenten sicher und eine große Motivation waren, weiterzumachen. „Danke, dass ihr da seid!“

Teile dieser Dissertation waren bereits Gegenstand folgender Fachvorträge:

1. P. Muhoza, W. R. Thiel; *Untersuchungen zur Darstellung mehrfach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe mit ppy- und bpy-ähnlichen Liganden*, 12. Promovierendenseminar des Fachbereichs Chemie der RPTU Kaiserslautern-Landau, Kaiserslautern, **2023**.
2. P. Muhoza, F. Schön, S. Burai, Y. Sun, H. Kelm, M. H. Prosenc, M. Wächtler, W. R. Thiel; *Synthesis, photochemical and catalytic properties of bis- and tris-cyclometalated Ir(III) complexes with N,N-donor ligands.*, 18. Ferrocene colloquium, Düsseldorf, **2024**.

## Abstract

In this work, the synthesis of *bis*- and *tris*-cyclometalated iridium(III) complexes with amino-substituted bipyrimidine and pyridinylpyrimidine ligands starting from *tetrakis*(2-phenylpyridine-*C,N*)( $\mu$ -dichloro)diiridium(III) is presented. Both ligand types coordinate kinetically favoured via a *N,N'*-coordination mode with the iridium center and form ionic bi-cyclometalated complexes. The unfavoured *C,N*-coordination of these ligands was achieved via the intrinsically basic *tetrakis*(2-phenylpyridine-*C,N*)( $\mu$ -dihydroxy)diiridium(III) and led to uncharged triply cyclometallated complexes. The basicity of this  $\mu$ -dihydroxy-bridged complex was demonstrated in the catalytic transfer hydrogenation of ketones. Subsequently, the structure and photophysical properties of the synthesized *bis*- and *tris*-cyclometallated complexes were investigated. It was found that the *tris*-cyclometalated Ir(III) complexes emit light with a longer wavelength, longer phosphorescence lifetimes and higher quantum yields than their *N,N'*-coordinated homologues.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese *bis*- und *tris*-cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe mit aminosubstituierten Bipyrimidin- und Pyridinylpyrimidinliganden ausgehend von *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) vorgestellt. Beide Ligandentypen gehen mit dem Iridiumzentrum kinetisch begünstigt eine *N,N'*-Koordination ein und bilden ionische zweifach cyclometallierte Komplexe. Die unbegünstigte *C,N*-Koordination dieser Liganden gelang über den intrinsisch basischen *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dihydroxido)diiridium(III) und führte zu ungeladenen dreifach cyclometallierten Komplexen. Die Basizität dieses Komplexes konnte in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen belegt werden. Anschließend wurden die Struktur und photophysikalischen Eigenschaften der dargestellten *bis*- und *tris*-cyclometallierten Komplexe untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die dreifach cyclometallierten Ir(III)-Komplexe längerwelliges Licht bei längeren Phosphoreszenzlebensdauern und höheren Quantenausbeuten als ihre *N,N'*-koordinierten Homologa aufweisen.

## Abkürzungsverzeichnis

Im Zusammenhang mit	Abkürzung	Bedeutung
NMR-Spektroskopie:	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	deutერიertes Dichlormethan
	CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
	d	Dublett
	D <sub>2</sub> O	Deuteriumoxid
	dd	Dublett vom Dublett
	dd	Dublett vom Doublett
	ddd	Dublett von Dublett von Dublett
	δ	chemische Verschiebung
	DMSO-d <sub>6</sub>	deutერიertes Dimethylsulfoxid
	<i>J</i>	Kopplungskonstante
	m	Multipllett
	MHz	Megahertz
	NMR	nuclear magnetic resonance
	ppm	parts per million
	s	Singulett
	t	Tripllett
td	Tripllett vom Dublett	
vT	temperaturabhängig (variable temperature)	
UV/Vis- sowie PL-Spektroskopie:	a.u.	<i>arbitrary unit</i>
	<i>c</i>	Konzentration
	c.p.s	<i>counts per second</i>
	CT	charge transfer
	ε	Extinktionskoeffizient
	exc.	<i>excited oder excitation</i>
	λ	Wellenlänge
	μs	Microsekunden

---

	nm	Nanometer
	ns	Nanosekunden
	PL	Photolumineszenz
	TCSPC	<i>time-correlated single photon counting</i>
	UV/Vis	ultraviolett- visible
IR-Spektroskopie:	ATR	<i>attenuated total reflexion</i>
	FT	Fourier-Transformation
	IR	Infrarot
	m	<i>medium</i>
	s	<i>strong</i>
	w	<i>weak</i>
	$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen
ESI-MS:	ESI-MS	<i>elektrospray ionisation -</i> Massenspektrometrie
	m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
	rel. int.	relative Intensität
Lösungsmittel:	DCM	Dichlormethan
	THF	Tetrahydrofuran
	1,2-DCB	1,2-Dichlorbenzol
	MeCN	Acetonitril
	MeOH	Methanol
	EtOH	Ethanol
Sonstigen:	Äq.	Äquivalent(en)
	bpy	2,2'-Bipyridin
	bpyrim	2,4'-Bipyrimidin
	DFT	Dichte-Funktional-Theorie
	Et	Ethyl
	GC	Gaschromatographie

---

Kat.	Katalysator
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> butanolat
Me	Methyl
MPLC	<i>medium pressure liquid chromatography</i>
OAc	Acetat
Otf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Ph	Phenyl
ppy	2-Phenylpyridin
pyrim	Pyrimidin
Rk.	Reaktionskoordinate
RT	Raumtemperatur (298 K, 25 °C)
S <sub>E</sub> Ar	Elektrophile aromatische Substitution
VE	Valenzelektronen

---

---

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	II
Abstract .....	VI
Kurzzusammenfassung.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	XVI
Schemataverzeichnis.....	XXII
Tabellenverzeichnis.....	XXV
Verbindungsverzeichnis .....	XXVII
1 Einleitung .....	1
1.1 Cyclometallierung – Definition und Entdeckung.....	1
1.2 Mechanistische Betrachtungen.....	2
1.2.1 Elektrophile C-H-Bindungsaktivierung .....	3
1.2.2 Oxidative Addition.....	3
1.2.3 $\sigma$ -Bindungsmetathese .....	4
1.2.4 Sonderfälle: Roll-Over-Cyclometallierung und Transcyclometallierung.....	4
1.3 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe .....	6
1.3.1 Elektronische Anregungen in cyclometallierten Ir(III)-Komplexen .....	6
1.3.2 Photolumineszenz in cyclometallierten Ir(III)-Komplexen.....	8
1.3.3 <i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub> -ähnliche Komplexe im Arbeitskreis Thiel.....	10
1.4 Katalyse, katalytische Transferhydrierung und Oxidationsreaktionen.....	11
1.4.1 Katalyse – Definition.....	12
1.4.2 Katalytische Transferhydrierung .....	13
1.4.3 Mechanistische Betrachtungen der katalytischen Transferhydrierung.....	14
1.4.4 Zum Zusatzkapitel: von NHPI und NHPI-ähnlichen Verbindungen katalysierte Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff. ....	18

2	Motivation und Zielsetzung .....	23
3	Ergebnisse und Diskussion .....	25
3.1	Ligandensynthese .....	25
3.1.1	Darstellung der Bipyrimidinliganden <b>5a</b> und <b>5b</b> .....	25
3.1.2	Darstellung der Liganden <b>8a</b> und <b>8b</b> .....	32
3.2	Synthese mehrfach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe .....	36
3.2.1	Rückblick auf Vorarbeiten im Arbeitskreis Thiel .....	36
3.2.2	Zur Struktur von <i>Tetrakis</i> (2-phenylpyridin- <i>C,N</i> )( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) ( <b>9</b> ) ..	38
3.2.3	Zweifach cyclometallierte <i>N,N'</i> -koordinierte Komplexe .....	43
3.2.4	Der $\mu$ -dihydroxidoverbrückte dimere Iridium(III)-Komplex <b>15</b> .....	54
3.2.5	Ansätze zur Darstellung <i>tris</i> -cyclometallierter Iridium(III)-komplexe .....	69
3.3	Photophysikalische Eigenschaften der <i>bis</i> - sowie <i>tris</i> -cyclometallierten Ir(III)-Komplexe .....	81
3.3.1	Absorptions- und Emissionsverhalten der ionischen Ir(III)-Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> . ..	81
3.3.2	Absorptions- und Emissionsverhalten der <i>tris</i> -cyclometallierten Ir(III)-Komplexe .	87
3.4	Katalytische Transferhydrierung von Ketonen .....	91
3.4.1	Testreaktionen mit den dimeren Komplexen <b>9</b> und <b>15</b> . .....	91
3.4.2	Testreaktionen mit Phosphankomplex <b>16</b> .....	95
4	Zusatzteil zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff .....	97
4.1	Hintergrund .....	97
4.2	Katalysatorsynthese .....	98
4.2.1	Darstellung von <i>N</i> -Hydroxycinchomeronimid (NHCI, <b>24</b> ) .....	98
4.3	Funktionalisierung von NHCI .....	101

---

4.4	Von NHCl ( <b>24</b> ) katalysierte aerobe Oxidationsreaktionen an Cumol.....	105
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	109
6	Experimenteller Teil.....	114
6.1	Vorbemerkungen.....	114
6.2	Analytische Methoden.....	114
6.2.1	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	114
6.2.2	Infrarotspektroskopie.....	114
6.2.3	Elementaranalysen.....	115
6.2.4	ESI-Massenspektrometrie.....	115
6.2.5	Ionenzyklotronmassenspektrometrie (ICR-MS).....	115
6.2.6	Röntgenstrukturanalyse.....	115
6.2.7	Gaschromatographie.....	116
6.2.8	UV-Vis- sowie Photolumineszenzspektroskopie.....	116
6.3	Synthesevorschriften.....	117
6.3.1	Synthese von 2-Acetylpyrimidin ( <b>2</b> ).....	117
6.3.2	Synthese von ( <i>E</i> )-3-(Dimethylamino)-1-(pyrimidin-2-yl)prop-2-en-1-on ( <b>3</b> ).....	118
6.3.3	Synthese von Piperidin-1-ylguanidiniumsulfat ( <b>4b</b> ).....	118
6.3.4	Synthese von 2'-( <i>N,N</i> -Dimethylamino)-2,4'-bipyrimidin ( <b>5a</b> ).....	119
6.3.5	Synthese von 2'-(Piperidinyl)-2,4'-bipyrimidin ( <b>5b</b> ).....	120
6.3.6	Synthese von ( <i>E</i> )-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on ( <b>7</b> ).....	121
6.3.7	Synthese von 2-( <i>N,N</i> -Dimethylamino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin ( <b>8a</b> ).....	122
6.3.8	Synthese von 2-(Piperidin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin ( <b>8b</b> ).....	123
6.3.9	Synthese von <i>Tetrakis</i> (2-phenylpyridin- <i>C,N</i> )( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) ( <b>9</b> ).....	124
6.3.10	Synthese von <b>10a</b> .....	125
6.3.11	Synthese von <b>14a</b> .....	126
6.3.12	Synthese von <b>14b</b> .....	127

6.3.13	Synthese von <i>Tetrakis</i> (2-phenylpyridin- <i>C,N</i> )( $\mu$ -dihydroxido)diiridium(III) ( <b>15</b> ) 128	
6.3.14	Synthese von <b>16</b> .....	129
6.3.15	Synthese von <b>17</b> .....	130
6.3.16	Synthese von <b>20a</b> .....	131
6.3.17	Synthese von <b>20b</b> .....	132
6.3.18	Synthese von <b>21a</b> .....	133
6.3.19	Synthese von <b>21b</b> .....	134
6.3.20	Synthese von Pyridin-3,4-dicarbonsäure ( <b>22</b> ) .....	135
6.3.21	Synthese von Pyridin-3,4-dicarbonsäureanhydrid ( <b>23</b> ) .....	136
6.3.22	Synthese von 2-Hydroxy-1 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>c</i> ]pyridin-1,3(2 <i>H</i> )dion ( <b>24</b> ) .....	136
6.3.23	Synthese von 5-Allyl-2-hydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>c</i> ]pyridin-5-iumbromid ( <b>28</b> ) .....	137
6.3.24	Synthese von 5-Benzyl-2-hydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>c</i> ]pyridin-5-iumbromid ( <b>29</b> ) .....	138
6.4	Allgemeine Katalysevorschrift .....	138
6.4.1	Katalysevorschrift für die Transferhydrierung .....	138
6.4.2	Katalysevorschrift zur aeroben Oxidation von Kohlenwasserstoffen .....	139
7	Literaturverzeichnis .....	140
8	Anhang .....	150
8.1	Kristallstrukturdaten .....	150
8.1.1	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>9</b> .....	150
8.1.2	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>10a</b> .....	151
8.1.3	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>14a</b> .....	153
8.1.4	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>14b</b> .....	155
8.1.5	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>16</b> .....	157

8.1.6	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>17</b> .....	158
8.1.7	Kristallstrukturdaten zu Komplex <b>21b</b> .....	160
8.2	NMR-Spektren .....	162
8.3	IR-Spektren .....	166
8.4	Photolumineszenzlebensdauerkurven (decay curves) .....	172
9	Lebenslauf .....	173

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Beispiele der ersten „ <i>ortho</i> “-metallierten Ni, Pt- und Pd-Komplexe. <sup>[5-7]</sup> .....	2
Abbildung 1-2: Aufspaltung der d-Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld wie üblich bei Ir(III)-Komplexen. <sup>[22,35]</sup> .....	7
Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der möglichen elektronischen Übergänge zwischen den MOs unterschiedlicher Niveaus in einem oktaedrischen cyclometallierten Ir(III)-Komplex. <sup>[40]</sup> .....	8
Abbildung 1-4: Vereinfachtes Jablonski-Termschema zur Darstellung der Absorptions- und Emissionsprozesse in Iridium(III)-Komplexen. <sup>[40]</sup> .....	9
Abbildung 1-5: Struktur des 1985 erstmals von R. J. Watts <i>et al.</i> dargestellten <i>fac-tris</i> (2-Phenylpyridinato- <i>C</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> )iridium(III). <sup>[38]</sup> .....	9
Abbildung 1-6: Energieprofil katalysierter (grün) und nichtkatalysierter Reaktionen. <sup>[54]</sup> .....	12
Abbildung 1-7: Inner-sphere-Mechanismus (oben) und outer-sphere-Mechanismus (unten). .....	16
Abbildung 1-8: Der inner-sphere-katalytische Zyklus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Propan-2-ol nach Noyori. <sup>[76]</sup> .....	17
Abbildung 1-9: Mechanismus der Generierung der aktiven Dihydridspezies sowie der dihydridische inner-sphere Katalysezyklus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Propan-2-ol. <sup>[77]</sup> .....	18
Abbildung 1-10: <i>N</i> -Hydroxyphthalimid (NHPI). .....	20
Abbildung 1-11: Elektrochemische Oxidation eines sekundären Alkohols vermittelt durch NHPI. <sup>[91]</sup> .....	20
Abbildung 1-12: Mechanismus der NHPI-katalysierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen. 22	
Abbildung 2-1: 2,4'-Bipyrimidin (links) sowie 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (rechts) als Grundstruktur der eingesetzten Liganden. ....	23
Abbildung 2-2: Im Arbeitskreis Thiel bereits dargestellte zweifach cyclometallierte ionische Ir(III)-Komplexe. ....	24
Abbildung 2-3: Struktur der angestrebten dreifach cyclometallierten Ir(III)-Komplexe. ....	24
Abbildung 3-1: NMR-Spektrum von Verbindung <b>2</b> (DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub> , 400 MHz, RT). ....	26
Abbildung 3-2: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von Verbindung <b>2</b> (DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub> , 101 MHz, RT). ....	27
Abbildung 3-3: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum der Verbindung <b>3</b> (DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub> , 400 MHz, RT). ....	28

Abbildung 3-4: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Liganden <b>5a</b> (oben) und <b>5b</b> (unten) (beide in $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT). .....	30
Abbildung 3-5: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Liganden <b>5a</b> und <b>5b</b> (beide $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, RT). .....	31
Abbildung 3-6: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>7</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT). .....	33
Abbildung 3-7: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von <b>8a</b> (oben) und <b>8b</b> (unten) (beide in $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT). .....	34
Abbildung 3-8: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Liganden <b>8a</b> (oben) und <b>8b</b> (unten) (beide in $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, RT). .....	35
Abbildung 3-9: von Schön <sup>[49]</sup> , Nunheim <sup>[50]</sup> und Leist <sup>[51]</sup> erhaltene $N,N'$ -koordinierte Komplexe. .....	36
Abbildung 3-10: $\Lambda$ - und $\Delta$ -Enantiomere von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ . <sup>[111]</sup> .....	39
Abbildung 3-11: Mit DFT-B3LYP-Def2-TZVP Berechnete Strukturen der rac- und meso-Isomere von <b>9</b> (grün: Cl, dunkelblau: N, hellblau: Ir, grau: C, hellgrau: H). .....	39
Abbildung 3-12: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>9</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, RT). .....	41
Abbildung 3-13: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>9</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz, RT). .....	41
Abbildung 3-14: Fragment von <b>9</b> mit $m/z = 1037.14$ . .....	42
Abbildung 3-15: ESI-MS-Übersichtsspektrum von <b>9</b> im positiven Modus. .....	42
Abbildung 3-16: Gemessenes Isotopenmuster des Fragments mit $m/z = 1037.18$ (links) sowie das simulierte Spektrum desselben (rechts). .....	43
Abbildung 3-17: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>10a</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT) .....	44
Abbildung 3-18: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>10a</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz). .....	45
Abbildung 3-19: Gemessenes Übersichtsspektrum des Komplexkations von <b>10a</b> (oben), das isolierte Isotopenmuster (unten links) sowie das simulierte Isotopenmuster davon (unten rechts). .....	46
Abbildung 3-20: Struktur von <b>10a</b> im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). .....	47
Abbildung 3-21: Mit DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechnete energetisch günstigste trans-Struktur (links) und die instabilere cis-Struktur des Komplexkations von <b>10a</b> (dunkelblau: N, hellblau: Ir, grau: C). .....	47
Abbildung 3-22: Darstellung der Komplexe <b>14a</b> und <b>14b</b> . .....	48

Abbildung 3-23: Perspektivische Ansichten der Kristallstrukturen der Komplexe <b>14a</b> (links) und <b>14b</b> (rechts) (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Gegenionen und H-Atome der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet). .....	49
Abbildung 3-24: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum vom Komplex <b>14a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400.1 MHz, RT). .....	50
Abbildung 3-25: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum vom Komplex <b>14b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, RT). .....	51
Abbildung 3-26: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von <b>14a</b> (oben) und <b>14b</b> (unten) (beide in CDCl <sub>3</sub> , 151 MHz, RT). .....	52
Abbildung 3-27: Oben: ESI-MS-Übersichtsspektren der Komplexe <b>14a</b> (schwarz) und <b>14b</b> (blau) im positiven Modus. Unten: die isolierten Isotopenmuster der Komplexkationen von <b>14a</b> (schwarz) und <b>14b</b> (blau). .....	53
Abbildung 3-28: Struktur von <b>15</b> , gezeichnet in Anlehnung an die Struktur des Ausgangskomplexes <b>9</b> . .....	54
Abbildung 3-29: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Edukts <b>9</b> (oben) mit dem erhaltenen Rohprodukt aus der Umsetzung von <b>9</b> mit Kaliummethanolat (2.0 Äq.). .....	58
Abbildung 3-30: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Komplexes <b>15</b> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz, RT). .....	59
Abbildung 3-31: <sup>13</sup> C- NMR-Spektrum des Komplexes <b>15</b> (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz, RT). .....	60
Abbildung 3-32: vT- <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>15</b> (Toluol-d <sub>8</sub> ). .....	61
Abbildung 3-33: FT-AT-IR-Spektrum von Komplex <b>15</b> . .....	61
Abbildung 3-34: ESI-MS-Übersichtsspektrum von <b>15</b> mit den beobachteten Fragmenten im positiven Modus. .....	62
Abbildung 3-35: Gemessenes (unten links) und simuliertes (unten rechts) Spektrum des Fragments <b>15-F1</b> mit m/z = 501.14. .....	63
Abbildung 3-36: Gemessene m/z-Werte und Isotopenmuster der beobachteten N <sub>2</sub> -Addukte der Fragmente von <b>15</b> in der Gasphase. .....	64
Abbildung 3-37: Kristallstruktur von <b>16</b> (Lösungsmittelmoleküle und H-Atome ausgeblendet zur besseren Übersicht, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %). .....	65
Abbildung 3-38: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Phosphankomplexes <b>16</b> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz, RT). .....	66
Abbildung 3-39: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>16</b> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz, RT) .....	67
Abbildung 3-40: <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum des Phosphankomplexes <b>16</b> (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz, RT). .....	67
Abbildung 3-41: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>17</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, RT). .....	70
Abbildung 3-42: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>17</b> (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz). .....	71

Abbildung 3-43: Röntgenkristallstruktur von <b>17</b> (H-Atome ausgeblendet zur besseren Übersicht, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %). .....	71
Abbildung 3-44: ATR-IR-Spektrum von <b>17</b> . .....	72
Abbildung 3-45: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Rohproduktes aus der Umsetzung von <b>17</b> mit dem Liganden <b>5a</b> (unten) mit den Spektren desselbigen Liganden (oben, Signale mit blauen Punkten markiert) und des <i>N,N'</i> -koordinierten Komplexes <b>10a</b> (Mitte, Signale mit roten Quadraten markiert). (Alle in CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, RT).....	73
Abbildung 3-46: Vergleich der aromatischen Signale des <sup>1</sup> H-NMR Spektrums des Rohproduktes mit denen von <b>19</b> und <b>10a</b> (alle in CDCl <sub>3</sub> , bei 400.1 MHz und RT).....	74
Abbildung 3-47: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Komplexes <b>20a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, RT). .....	76
Abbildung 3-48: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Komplexes <b>20b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, RT). .....	76
Abbildung 3-49: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>21a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz, RT). .....	77
Abbildung 3-50: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Komplexes <b>21b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz, RT).....	77
Abbildung 3-51: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>21a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz, RT). .....	78
Abbildung 3-52: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>21b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 151 MHz, RT). .....	78
Abbildung 3-53: Kristallstruktur von <b>21b</b> (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet). .....	79
Abbildung 3-54: Dargestellte zweifach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe. ....	81
Abbildung 3-55: Struktur eines von Costa <i>et al.</i> untersuchten ionischen zweifach cyclometallierten Ir(III)-Komplexes. <sup>[36]</sup> .....	82
Abbildung 3-56: UV/Vis-Spektren der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> .....	82
Abbildung 3-57: Emissionsspektren der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> in entgastem, wasserfreiem Acetonitril bei RT bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.....	83
Abbildung 3-58: UV/Vis-Spektren der <i>tris</i> -cyclometallierten Komplexe <b>20a</b> und <b>20b</b> sowie <b>21a</b> und <b>21b</b> . .....	87
Abbildung 3-59: Normierte Emissionsspektren der Komplexe <b>20a</b> , <b>20b</b> , <b>21a</b> und <b>21b</b> in entgastem, wasserfreiem Acetonitril bei RT bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm... ..	89
Abbildung 3-60: Katalysatoren <b>9</b> und <b>15</b> .....	91
Abbildung 3-61: Postulierter Mechanismus der vom dimeren Komplex <b>15</b> katalysierten basenfreien Transferhydrierung. ....	93

Abbildung 3-62: Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung verschiedener Derivate von Acetophenon mit Katalysator <b>15</b> (1.0 mmol Substrat; 0.5 mol-% <b>15</b> ; 1.0 mmol Cyclohexan als interner GC-Standard; 10 mL 2-Propanol, 82 °C).....	94
Abbildung 3-63: Vergleich der Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung von 4-Methylacetophenon mit den Katalysatoren <b>9</b> und <b>15</b> (1.0 mmol Substrat; 1.0 mmol Cyclohexan als interner GC-Standard; 10 mL 2-Propanol, 82 °C). ....	95
Abbildung 3-64: Plausibler Mechanismus der von <b>16</b> katalysierten Transferhydrierung mit 2-Propanol. <sup>[61,73,76]</sup> .....	96
Abbildung 4-1: Struktur des auf Kieselgel immobilisierten NHPI-Derivates. <sup>[148]</sup> .....	97
Abbildung 4-2: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>22</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 400.1 MHz, RT).....	99
Abbildung 4-3: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>23</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400.1 MHz, RT). ....	99
Abbildung 4-4: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>24</b> (DMSO-D <sub>6</sub> , 400.1 MHz, RT). ....	100
Abbildung 4-5: Erschwerter elektrophiler Angriff des Alkyl-C-Atoms an das Pyridin-N-Atom des NHCl.....	102
Abbildung 4-6: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>28</b> (oben) und <b>29</b> (unten); DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz, RT. ....	103
Abbildung 4-7: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Produktgemisches bei der Synthese von <b>30</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz, RT). ....	104
Abbildung 4-8: Erster Modellaufbau bei der Oxidation von Cumol mit Sauerstoff.....	106
Abbildung 4-9: zweiter Modellaufbau bei der Oxidation von Cumol mit Sauerstoff. ....	107
Abbildung 5-1: Dargestellte und eingesetzte Liganden. ....	109
Abbildung 5-2: Absorptionsspektren (durchgezogene Kurven) sowie Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurven) der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> . ....	110
Abbildung 5-3: Absorptionsspektren (durchgezogene Kurven) sowie Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurven) der Komplexe <b>20a</b> , <b>20b</b> , <b>21a</b> und <b>21b</b> . ...	111
Abbildung 8-1: Kristallstruktur von <b>9</b> (erhalten aus DCM).....	150
Abbildung 8-2: Kristallstruktur der Verbindung <b>10a</b> (erhalten aus Benzol).....	151
Abbildung 8-3. Kristallstruktur der Verbindung <b>14a</b> (erhalten aus Benzol).....	153
Abbildung 8-4: Kristallstruktur der Verbindung <b>14b</b> (erhalten aus Benzol) .....	155
Abbildung 8-5: Kristallstruktur der Verbindung <b>16</b> (erhalten aus Benzol).....	157
Abbildung 8-6: Kristallstruktur der Verbindung <b>17</b> erhalten aus Dichlormethan.....	158
Abbildung 8-7: Kristallstruktur von <b>21b</b> (erhalten durch Diffusion von Ether in eine DCM-Lösung von <b>21b</b> ). ....	160

---

Abbildung 8-8: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung <b>3</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz, RT). .....	162
Abbildung 8-9: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>4b</b> (D <sub>2</sub> O, 400 MHz, RT) .....	162
Abbildung 8-10: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>7</b> (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz, RT). .....	163
Abbildung 8-11: $\nu\text{T-}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von <b>15</b> (in Benzol-d <sub>6</sub> ) .....	163
Abbildung 8-12: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes <b>19</b> (CDCl <sub>3</sub> , 400.1 MHz, RT). .....	164
Abbildung 8-13: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>22</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 101 MHz, RT) .....	164
Abbildung 8-14: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>23</b> (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz, RT). .....	165
Abbildung 8-15: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>24</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 101 MHz, RT) .....	165
Abbildung 8-16: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>29</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 101 MHz, RT) .....	166
Abbildung 8-17: FT-IR-Spektrum von <b>5a</b> (ATR). .....	166
Abbildung 8-18: FT-IR-Spektrum von <b>5b</b> (ATR). .....	167
Abbildung 8-19: FT-IR-Spektrum von <b>8a</b> (ATR). .....	167
Abbildung 8-20: FT-IR-Spektrum von <b>8b</b> (ATR). .....	168
Abbildung 8-21: FT-IR-Spektrum von <b>9</b> (KBr). .....	168
Abbildung 8-22: FT-IR-Spektrum von <b>10a</b> (ATR). .....	169
Abbildung 8-23: FT-IR-Spektrum von <b>14a</b> (ATR). .....	169
Abbildung 8-24: FT-IR-Spektrum von <b>14b</b> (ATR). .....	170
Abbildung 8-25: FT-IR-Spektrum von <b>20b</b> (ATR). .....	170
Abbildung 8-26: FT-IR-Spektrum von <b>21a</b> (ATR). .....	171
Abbildung 8-27: FT-IR-Spektrum von <b>21b</b> (ATR). .....	171
Abbildung 8-28: „Emission decay curves“ der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> . .....	172
Abbildung 8-29: „Emission decay curves“ der Komplexe <b>20a</b> , <b>20b</b> und <b>21a</b> und <b>21b</b> . .....	172

## Schemataverzeichnis

Schema 1-1: Vereinfachte Darstellung eines Cyclometallierungsprozesses. <sup>[1]</sup> .....	1
Schema 1-2: Elektrophile C-H-Aktivierung. <sup>[1]</sup> .....	3
Schema 1-3: Ablauf der oxidativen Addition bei der Bildung eines Metallazykluses. <sup>[1]</sup> .....	4
Schema 1-4: Beispielhafter Ablauf einer $\sigma$ -Bindungsmetathese bei einer Cyclometallierungsreaktion. <sup>[1]</sup> .....	4
Schema 1-5: Roll-over-cyclometallierter Pt(II)-Komplex von Skapksi et al. <sup>[18]</sup> .....	5
Schema 1-6: Allgemeiner Mechanismus einer Roll-Over-Cyclometallierung nach Leist et al. <sup>[20]</sup> .....	5
Schema 1-7: Beispiel einer Transcyclometallierungsreaktion nach Albrecht et al. <sup>[21]</sup> .....	6
Schema 1-8: Von Schön angestrebte und erzielte mehrfach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe (R = NMe <sub>2</sub> bzw. NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , X = OTf). .....	10
Schema 1-9: Mögliche Roll-Over-Cyclometallierung der im Arbeitskreis Thiel untersuchten Komplexe. ....	11
Schema 1-10: Von Platin katalysierte Knallgasreaktion. ....	12
Schema 1-11: Definitionsgemäße Gleichung einer katalytischen Transferhydrierung. ....	13
Schema 1-12: Allgemeines Schema einer katalytischen Transferhydrierung mit Propan-2-ol als H-Donor. ....	14
Schema 1-13: Die direkte Hydridübertragung über den sechsgliedrigen Übergangszustand bei der MPV-Reaktion. ....	15
Schema 1-14: Bildung des Metalldihydrids (links) bzw. des Metallmonohydrids (rechts). ....	15
Schema 1-15: Redoxgleichgewicht von molekularem Sauerstoff. ....	19
Schema 1-16: Radikalbildung bei der Autoxidation organischer Substrate. ....	19
Schema 1-17: Bildung des PINO-Radikals unter nichtelektrolytischen Bedingungen. ....	21
Schema 1-18: Von NHPI katalysierte Oxidation von Cumol (in Benzonitril bei 100 °C und 1013 mbar O <sub>2</sub> , 10 mol-% NHPI nach 20 h). ....	21
Schema 2-1: Angestrebte Route zur Darstellung NHPI-ähnliche ionischer Katalysatoren. ....	24
Schema 3-1: Syntheseroute der aminosubstituierten 2,4'-Bipyrimidine. <sup>[104]</sup> .....	25
Schema 3-2: Darstellung der Liganden <b>5a</b> und <b>5b</b> . ....	29
Schema 3-3: Synthese von ( <i>E</i> )-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on ( <b>7</b> ). ....	32
Schema 3-4: Darstellung der Liganden <b>8a</b> und <b>8b</b> ausgehend von 3-Dimethylamino-1-pyridin-2-yl-propenon ( <b>7</b> ). ....	33

---

Schema 3-5: Von Leist synthetisierter Komplex <b>13</b> .....	37
Schema 3-6: Darstellung von <i>Tetrakis</i> (2-phenylpyridin- <i>C,N</i> )( $\mu$ -dichlorido)diiridium ( <b>9</b> ). <sup>[108]</sup> ..	40
Schema 3-7: Synthese von <b>10a</b> . ....	43
Schema 3-8: Darstellung von <b>15</b> nach McGee und Mann. <sup>[110]</sup> .....	55
Schema 3-9: von Schön angestrebte Synthese eines Ethanolat-Komplexes (rot umrahmt) und die angedachte anschließende Umsetzung mit dem Liganden <b>5a</b> zu einem tris-cyclometallierten Komplex.....	56
Schema 3-10: Mögliche Bildung eines H-verbrückten Dimers. <sup>[49]</sup> .....	57
Schema 3-11: Mehrfach reproduzierte Darstellung des $\mu$ -dihydroxidoverbrückten Komplexes <b>15</b> .....	59
Schema 3-12: Beobachtete FT-ICR-MS-Fragmente von <b>15</b> sowie die Stickstoffaddukte des Fragmentes <b>15-F1</b> .....	64
Schema 3-13: Reaktion von <b>15</b> mit 2.1 Äq. Trimethylphosphan in Dichlormethan. ....	65
Schema 3-14: Umsetzung von <b>9</b> mit den Liganden <b>5a</b> , <b>5b</b> , <b>8a</b> und <b>8b</b> in Anwesenheit von Silber- bzw. Kaliumacetat in 1,2-Dichlorbenzol bei 80 °C nach 72 h.....	69
Schema 3-15: Umsetzung des Acetatokomplexes <b>17</b> mit dem Liganden <b>5a</b> . ....	73
Schema 3-16: Darstellung des dreifach cyclometallierten Komplexes <b>20a</b> über den Acetylacetonatokomplex <b>19</b> .....	74
Schema 3-17: Erfolgreicher Syntheseweg <i>tris</i> -cyclometallierter Ir(III)-Komplexe <b>20a-b</b> und <b>21a-b</b> .....	75
Schema 3-18: Bildung der katalytisch aktiven Spezies von Komplex <b>16</b> .....	95
Schema 4-1: Retrosynthetische Analyse zur Darstellung NHPI-ähnlicher Systeme beginnend mit 3,4-Dimethylpyridin. ....	98
Schema 4-2: Darstellung von Pyridin-3,4-dicarbonensäure ( <b>22</b> ) sowie des Anhydrids <b>23</b> . ....	98
Schema 4-3: Synthese von NHCl ( <b>24</b> ). ....	100
Schema 4-4: Angestrebte Funktionalisierungen von NHCl vor Halogenidaustausch (Ausnahme bei <b>30</b> ).....	101
Schema 4-5: Methylierung von NHCl. ....	104
Schema 4-6: Autoxidation von Isopropylbenzol und Bildung von Phenol und Aceton unter Einwirkung einer verdünnten Säure auf das intermediäre Cumolhydroperoxid. <sup>[154]</sup> .....	105

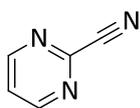
Schema 4-7: NHCl-katalysierte Oxidation von Cumol unter bzw. ohne Zugabe eines Metallsalzes.....	105
Schema 5-1: Dargestellte und charakterisierte ionische Komplexe mit $N,N'$ -koordinierten Liganden .....	109
Schema 5-2: Dargestellte <i>tris</i> -cyclometallierte Komplexe.....	111
Schema 5-3: Synthese und versuchte Funktionalisierungen von NHCl. ....	112
Schema 5-4: Mögliche Darstellung zweikerniger Komplexe ausgehend der <i>tris</i> -cyclometallierten Komplexe mit freier $N,N'$ -Koordinationsstasche.....	113

## Tabellenverzeichnis

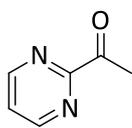
Tabelle 3-1: Elementaranalyse von Verbindung <b>2</b> .....	26
Tabelle 3-2: Elementaranalyse der Verbindung <b>3</b> .....	27
Tabelle 3-3: Elementaranalyse des Liganden <b>5a</b> und <b>5b</b> .....	31
Tabelle 3-4: Elementaranalyse von <b>7</b> .....	32
Tabelle 3-5: Elementaranalysen von <b>8a</b> und <b>8b</b> .....	35
Tabelle 3-6: Von Schön getestete Reaktionen zur Darstellung eines <i>tris</i> -cyclometallierten Ir(III)-Komplexes mit <b>5a</b> und <b>5c</b> .....	37
Tabelle 3-7: Von Nunheim getestete Reaktionen. <sup>[50]</sup> .....	38
Tabelle 3-8: Elementaranalyse des Komplexes <b>9</b> .....	40
Tabelle 3-9: Elementaranalyse des Komplexes <b>10a</b> .....	44
Tabelle 3-10: Ausgewählte Strukturparameter zur Kristallstruktur von <b>10a</b> .....	48
Tabelle 3-11: Elementaranalysen der Komplexe <b>14a</b> und <b>14b</b> .....	49
Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexen <b>14a</b> und <b>14b</b> . .....	50
Tabelle 3-13: Änderungen der chemischen Verschiebung der H- und C-Atome der Aminosubstituenten der freien Liganden gegenüber den Komplexen.....	51
Tabelle 3-14: Elementaranalyse des $\mu$ -dihydroxidoverbrückten dinuklearen Komplex <b>15</b> .....	62
Tabelle 3-15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung <b>16</b> .....	66
Tabelle 3-16: Elementaranalyse des Komplexes <b>16</b> .....	68
Tabelle 3-17: Elementaranalyse des Acetatokomplexes <b>17</b> .....	70
Tabelle 3-18: Strukturparameter von Komplex <b>17</b> .....	72
Tabelle 3-19: Strukturparameter der Verbindung <b>21b</b> .....	79
Tabelle 3-20: Elementaranalyse der Komplexe <b>21a</b> und <b>21b</b> .....	80
Tabelle 3-21: Absorptionsmaxima der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> .....	82
Tabelle 3-22: Lebensdauer der an der Photolumineszenz beteiligten Zustände sowie die durchschnittlichen Photolumineszenzlebensdauern der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> .....	85
Tabelle 3-23: Charakteristische Parameter zur Photolumineszenz der Komplexe <b>10a</b> , <b>14a</b> und <b>14b</b> .....	86

Tabelle 3-24: Lebensdauer der an der Photolumineszenz beteiligten Zustände sowie die durchschnittlichen Photolumineszenzlebensdauern der Komplexe <b>20a</b> , <b>20b</b> und <b>21a</b> und <b>21b</b> . .....	90
Tabelle 3-25: Charakteristische Parameter zur Photolumineszenz der Komplexe <b>20a</b> , <b>20b</b> , <b>21a</b> und <b>21b</b> . .....	90
Tabelle 3-26: Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung verschiedener Derivate von Acetophenon mit Katalysator <b>15</b> (1.0 mmol Substrat; 1.0 mol-% <b>15</b> ; 1.0 mmol Cyclohexanon als interner GC-Standard; 10 mL, Propan-2-ol, 82 °C).....	92
Tabelle 3-27: Ausbeuten bei der Transferhydrierung von Acetophenon mit <b>16</b> (0.5 mol-% <b>16</b> , 0 bzw. 10 mol-% KOH, 10 mL 2-Propanol, 82 °C).....	96
Tabelle 4-1: Eingesetzte Bedingungen für die Oxidation von Cumol mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von <b>22</b> . Die berechnete Beladung des Katalysators beträgt 0.93 mmol/g.....	97
Tabelle 4-2: Elementaranalyse von <b>22</b> und <b>23</b> . .....	98
Tabelle 4-3: Elementaranalyse von NHCl ( <b>24</b> ).....	100
Tabelle 4-4: Umsätze und Ausbeuten der von NHCl katalysierte Oxidation von Cumol nach 24 h (70 °C, 10 mL Acetonitril, 1.0 mmol Cumol, 1.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mol-% NHCl und 2.5 mol-% des jeweiligen Salzes bei 2 und 3).....	106
Tabelle 4-5: Umsätze und Ausbeuten der von NHCl katalysierten Oxidation von Cumol (82 °C, 10 mL Acetonitril, 1.0 mmol Cumol, 1.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mol-% NHCl und 2.5 mol-% des jeweiligen Salzes).....	108
Tabelle 5-1: Emissionsmaxima, durchschnittliche Phosphoreszenzlebensdauern und relative Quantenausbeuten der dargestellten bis- und tris-cyclometallierten Komplexe. ....	112

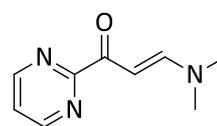
## Verbindungsverzeichnis



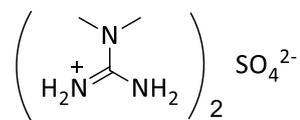
1



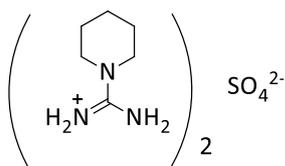
2



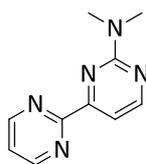
3



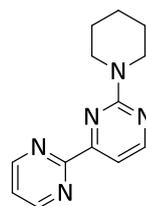
4a



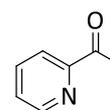
4b



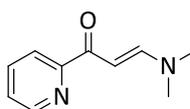
5a



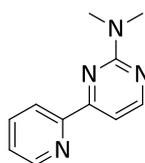
5b



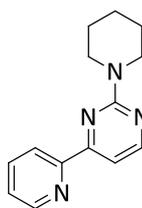
6



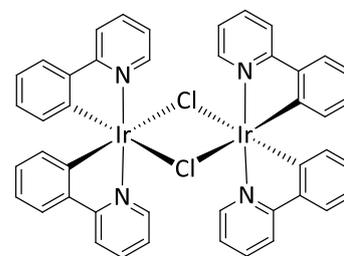
7



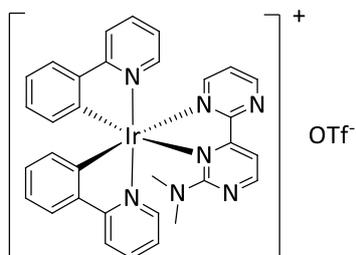
8a



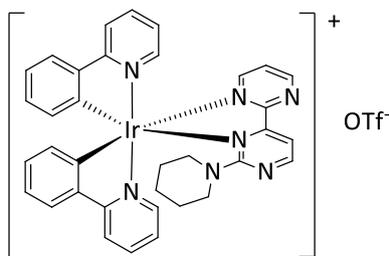
8b



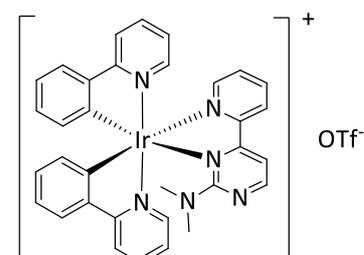
9



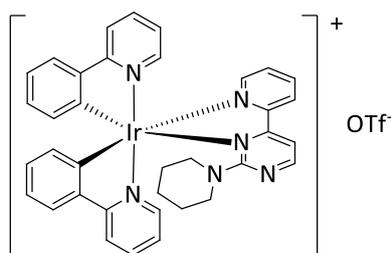
10a



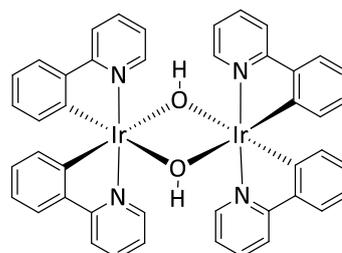
10b



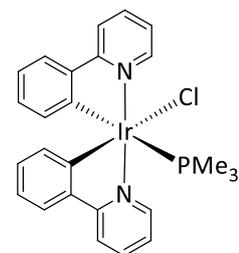
14a



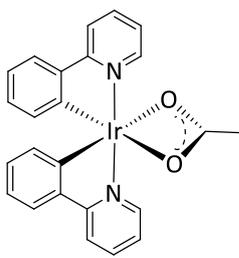
14b



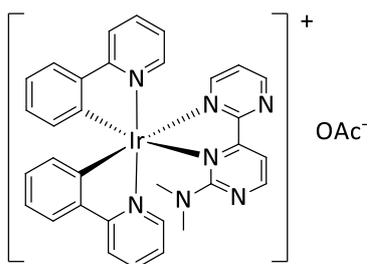
15



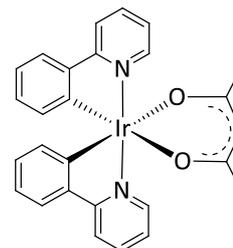
16



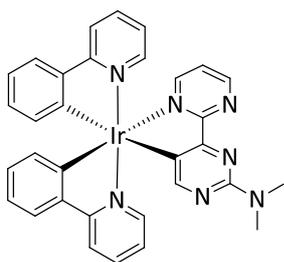
17



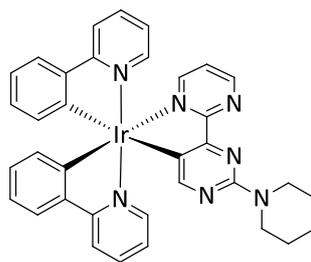
18



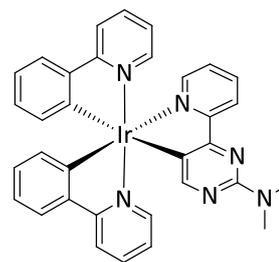
19



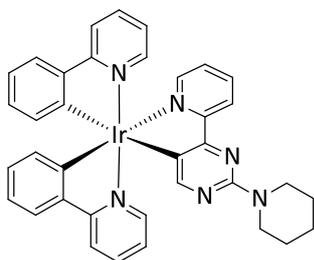
20a



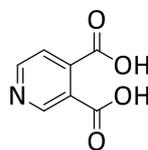
20b



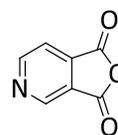
21a



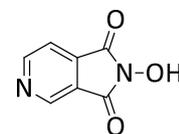
21b



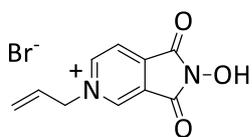
22



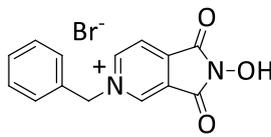
23



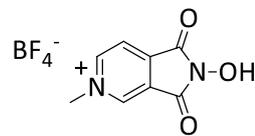
24



28



29

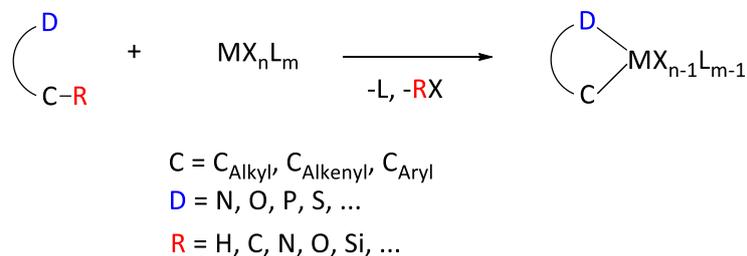


30

# 1 Einleitung

## 1.1 Cyclometallierung – Definition und Entdeckung

Der Begriff „Cyclometallierung“ bezeichnet die Bildung eines Metallazykluses, bei dem eine Übergangsmetallvermittelte Aktivierung einer C-R-Bindung zu einer Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung führt.<sup>[1,2,3]</sup> Cyclometallierte Verbindungen sind also im Sinne dieser Definition solche, die durch Koordination eines zweizähligen Liganden mit einem Donoratom D einen durch Übergangsmetallvermittelte C-R-Aktivierung gebildeten Ring mit einer Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung enthalten (Schema 1-1). Die Bildung von Fünfringen ist dabei aufgrund geringer Ringspannung besonders begünstigt.<sup>[4]</sup>



Schema 1-1: Vereinfachte Darstellung eines Cyclometallierungsprozesses.<sup>[1]</sup>

Ein so gebildeter Chelatring mit einem Metallatom als Element des Ringsystems (Metallazyklus) enthält zwei Donoratome „D“ und „C“, die beide kovalent an das Metallzentrum „M“ gebunden sind (Schema 1-1).<sup>[1]</sup> Die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit einer kovalenten Metall-Kohlenstoffbindung wurden bereits in den 1960er Jahren entdeckt. *Kleinmann* und *Dubeck* beschrieben 1963 einen Nickelkomplex aus Dicyclopentadienylnickel und Azobenzol, bei dem ein *ortho*-C-Atom eines Phenylrings von Azobenzol „ähnlich wie ein Alkenyl-Anion“ gebunden war (Abbildung 1-1).<sup>[5]</sup> Zwei Jahre später stellten 1965 *Cope* und *Siekman* „eine ungewöhnliche Reaktion zwischen aromatischen Azoverbindungen und Kaliumtetrachloridoplatinat(II) bzw. Palladium(II)-dichlorid“ fest.<sup>[6]</sup> *Hartwell et al.* berichteten 1970 über die Bildung von Pt-C- und Pd-C-Bindungen durch Protonabstraktion von der *ortho*-Arylposition von Benzo[*h*]chinolin und 8-Methylchinolin sowie die entsprechende Bildung von metallenthaltenden Fünfringen (Abbildung 1-1).<sup>[7]</sup> Im Laufe der darauf folgenden Jahre konnten weitere Übergangsmetalle für Cyclometallierungsreaktionen erfolgreich eingesetzt werden, wobei die Elemente der Platingruppe wie Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin selbst weiterhin von besonderem Interesse waren.<sup>[1,8]</sup> Die Metallierungen von phenylsubstituierten

## Einleitung

Liganden wurden zu Beginn als „*ortho*“-Metallierungen bezeichnet, da diese Metallierungen eben an der *ortho*-Position des Phenylrings beobachtet wurden.<sup>[2]</sup>

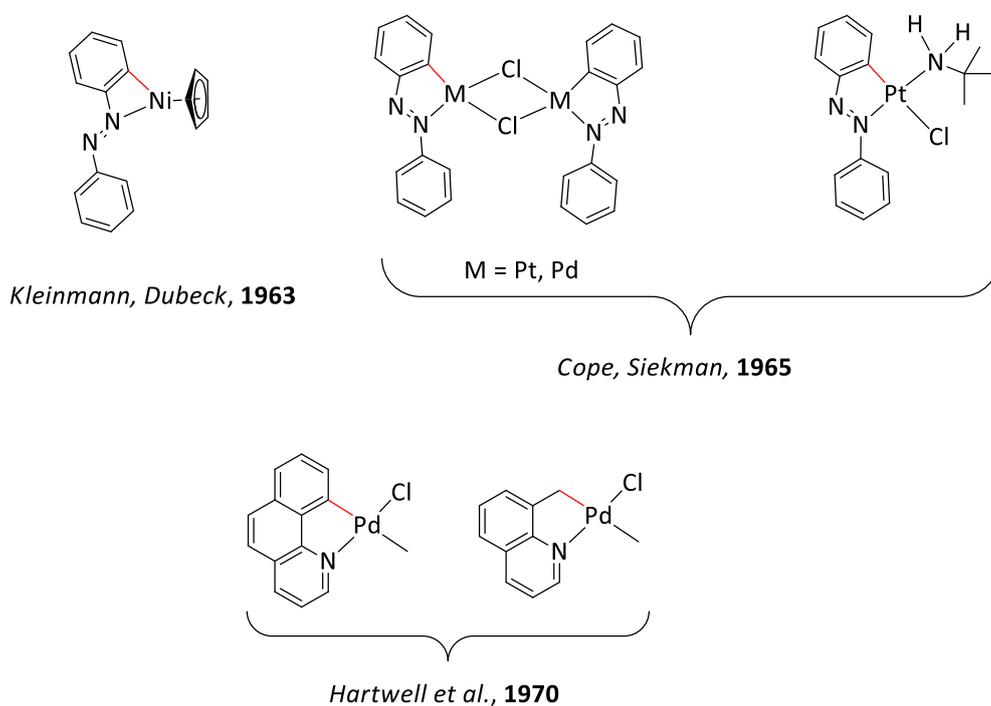


Abbildung 1-1: Beispiele der ersten „*ortho*“-metallierten Ni, Pt- und Pd-Komplexe.<sup>[5-7]</sup>

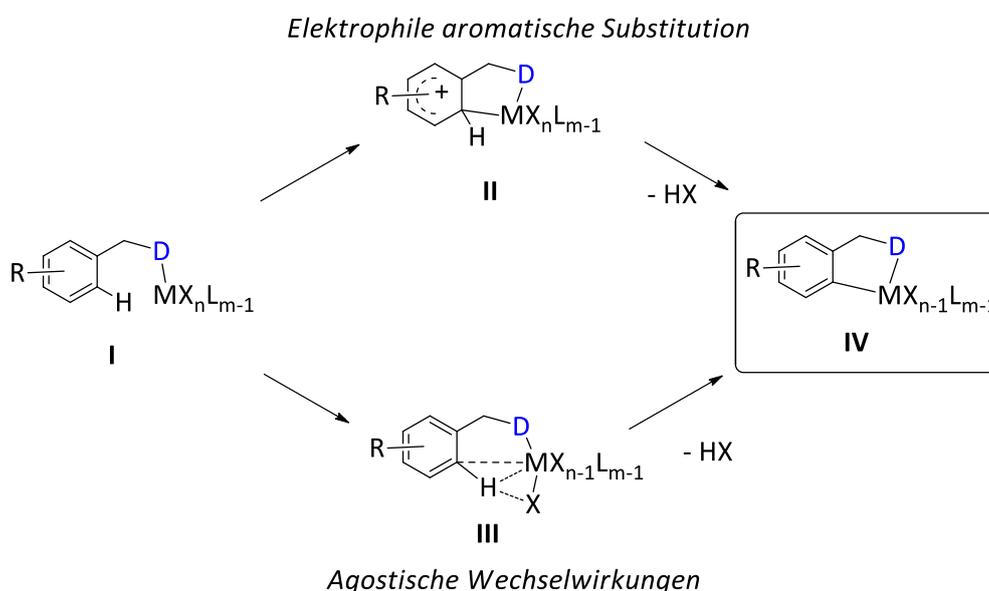
1972 untersuchte *Trofimenko* die verschiedenen Aspekte, die zur Bildung „*ortho*“-palladierter Verbindungen führten und erkannte dabei, dass der anfangs verwendete Begriff „Orthometallierung“ nicht ausreichte, um ebenfalls mögliche Ligandensysteme wie *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin zu beschreiben.<sup>[9]</sup> So schlug er den neuen Begriff „*Cyclometallierung*“ vor, der sich seitdem in der Literatur durchsetzte.

### 1.2 Mechanistische Betrachtungen

Zahlreiche Untersuchungen zur Aufklärung verschiedener Mechanismen der C-R-Aktivierung zur Bildung der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung wurden in der Literatur veröffentlicht.<sup>[8,9,10]</sup> Je nach elektronischer Konfiguration am Metallatom sowie der Natur der zu aktivierenden C-R-Bindung (Hybridisierung am C-Atom) wurden drei wesentliche Mechanismen postuliert, die im Folgenden kurz erläutert werden. Allen Mechanismen gemein ist die Vorkoordination des zu cyclometallisierenden Liganden mit dessen Donoratom *D* an das Metallzentrum *M*, gefolgt von der Aktivierung der C-R-Bindung. Zur Vereinfachung sei für die mechanistischen Betrachtungen der Rest *R* als ein Wasserstoffatom *H* festgelegt.

### 1.2.1 Elektrophile C-H-Bindungsaktivierung

Als ein Mechanismus zur Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bei Cyclometallierungsreaktionen wird die elektrophile C-H-Bindungsaktivierung bei elektronenarmen späten Übergangsmetallen beobachtet.<sup>[1]</sup> Dabei spielt das Metallatom die Rolle eines Elektrophils, welches am aromatischen Ring angreift und über einen  $\pi$ -Komplex das Areniumion **II** als  $\sigma$ -Intermediat bildet (Schema 1-2). Elektronenschiebende Substituenten am Aromaten beschleunigen die Aktivierung der C-H-Bindung. Dieser Prozess kann mit der in der organischen Chemie bekannten elektrophilen aromatischen Substitution ( $S_EAr$ )<sup>[11]</sup> verglichen werden. Des Weiteren deuten theoretische Modelle auf agostische Wechselwirkungen zu Beginn der Bindungsaktivierung hin, wobei das Intermediat **III** zusätzlich zu einer M-H-Stabilisierung auch eine schwache M-C-Stabilisierung aufweist.<sup>[1,12]</sup>

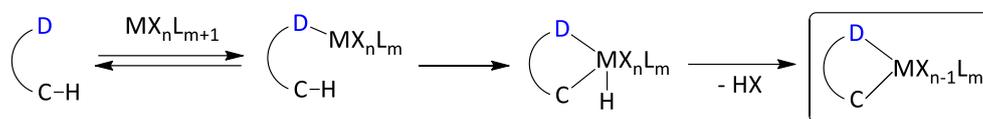


Schema 1-2: Elektrophile C-H-Aktivierung.<sup>[1]</sup>

### 1.2.2 Oxidative Addition

Die oxidative Addition wird als Mechanismus der C-H-Bindungsaktivierung bei elektronenreichen späten Übergangsmetallen wie Iridium(I) und Rhodium(I) (beide  $d^8$ -Konfiguration) postuliert und wird sowohl bei Aryl- als auch Alkyl-C-H-Bindungen beobachtet (Schema 1-3).<sup>[1,13]</sup> Im Gegensatz zu den agostischen Wechselwirkungen in der oben beschriebenen elektrophilen C-H-Aktivierung geschieht die oxidative Addition durch direkte Population des antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitals der C-H-Bindung, wodurch formal zwei Elektronen vom Metallzentrum zum Liganden übertragen werden. Damit spielt der Ligand hierbei die Rolle eines Akzeptors. Somit beschleunigen in diesem Fall elektronenziehende Substituenten

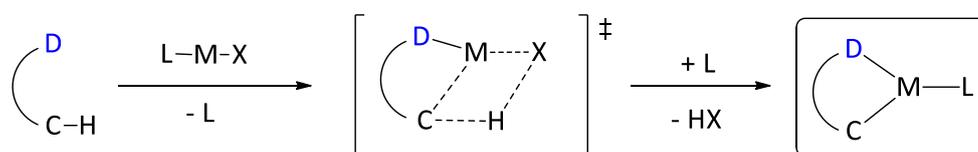
den Prozess der C-H-Aktivierung. Die Eliminierung von HX (Schema 1-3) kann je nach Ligandgröße, Stabilität der hohen Oxidationsstufe des Metalls sowie den Reaktionsbedingungen spontan oder basenvermittelt erfolgen.<sup>[1]</sup>



Schema 1-3: Ablauf der oxidativen Addition bei der Bildung eines Metallazykluses.<sup>[1]</sup>

### 1.2.3 $\sigma$ -Bindungsmetathese

Die  $\sigma$ -Bindungsmetathese kann wie ein konzertierter Austausch einer Metall-Ligand- $\sigma$ -Bindung mit der eines heranrückenden Substrates definiert werden, wobei die Reaktion über eine  $[2\sigma + 2\sigma]$ -Cycloaddition einer Metall-Ligand-Bindung mit der des Substrats über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft (Schema 1-4).<sup>[1,14]</sup> Dieser Mechanismus ist typisch bei Cyclometallierungsreaktionen von frühen Übergangsmetallen und Lanthanidmetallocenen in hohen Oxidationsstufen (Elektronenkonfigurationen  $d^0$  bzw.  $d^0f^n$ ).<sup>[14]</sup>

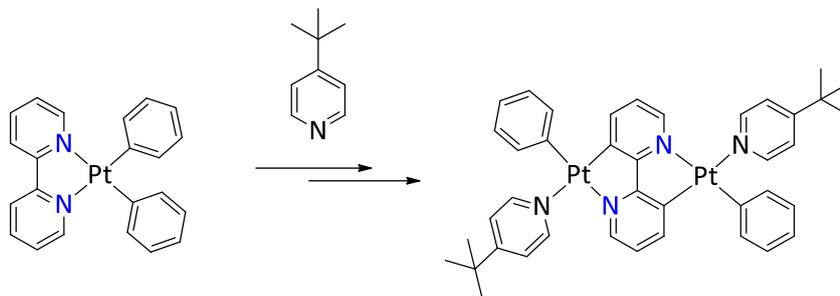


Schema 1-4: Beispielhafter Ablauf einer  $\sigma$ -Bindungsmetathese bei einer Cyclometallierungsreaktion.<sup>[1]</sup>

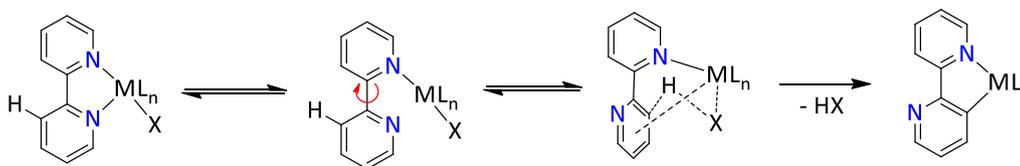
Auch späte Übergangsmetalle wie Ruthenium können nach dem Mechanismus der  $\sigma$ -Bindungsmetathese C-H-Aktivierungsreaktionen eingehen. Hinweise darauf lieferten zunächst theoretische Betrachtungen von *Niu et al.*<sup>[15]</sup> sowie *Perutz et al.*<sup>[16]</sup> Diese stützten die Befunde von *Hartwig et al.*, die durch eine Reaktion von Catecholboran mit einem Rutheniumalkylkomplex eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese experimentell belegen konnten.<sup>[17]</sup>

### 1.2.4 Sonderfälle: Roll-Over-Cyclometallierung und Transcyclometallierung

Der Begriff „Roll-over-Cyclometallierung“ geht auf die Arbeit von *Skapski et al.* zurück,<sup>[18]</sup> die 1985 thermische Umlagerungen bei nicht cyclometallierten Diaryl(2,2'-bipyridyl)platin(II)-Komplexen zu cyclometallierten polymeren Spezies feststellten.<sup>[18]</sup> Durch Zugabe von 4-*tert*-butyl-pyridin im Überschuss während ihrer Versuche isolierten sie einen zweikernigen Pt(II)-Komplex, bei dem sich der Ligand 2,2'-Bipyridin verbrückend und cyclometalliert zwischen den beiden Platinzentren befindet (Schema 1-5).


 Schema 1-5: Roll-over-cyclometallierter Pt(II)-Komplex von Skapksi et al.<sup>[18]</sup>

Beim Vergleich der Strukturen beider Komplexe fällt auf, dass eine Rotation um  $180^\circ$  um die C-C-Bindung zwischen den zwei Pyridinringen des 2,2'-Bipyridins stattfindet. Indem sich der bidentate Ligand teilweise vom Metallzentrum „dekomplexiert“ (Schema 1-6), ergibt sich diese Rotationsmöglichkeit, die eine Voraussetzung für die metallvermittelte Aktivierung der anfangs entfernten C-H-Bindung darstellt.<sup>[19,20]</sup>


 Schema 1-6: Allgemeiner Mechanismus einer Roll-Over-Cyclometallierung nach Leist et al.<sup>[20]</sup>

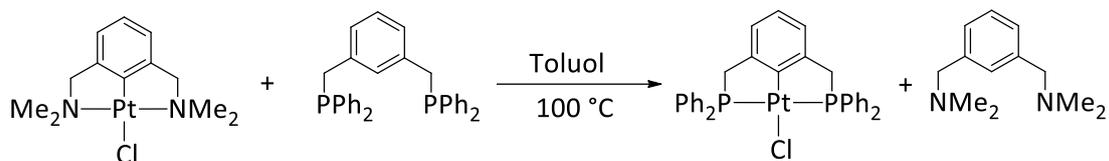
Leist et al. analysierten verschiedene Einflussfaktoren zur Realisierung von Roll-Over-Cyclometallierungsreaktionen mit verschiedenen Liganden.<sup>[20]</sup> Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in der Nähe des N-Donoratoms kann die M-N-Bindung geschwächt und die partielle Dekomplexierung erleichtert werden. Dies ist auch zu erreichen, wenn ein zusätzliches elektronegatives Heteroatom im Ring vorhanden ist, welches die Elektronendichte am N-Donoratom verringert. Gemäß dem oben beschriebenen Mechanismus der elektrophilen Bindungsaktivierung, nach dem vor allem elektronenarme, späte Übergangsmetalle reagieren, begünstigt außerdem die Erhöhung der Elektronendichte im zu cyclometallisierenden Ring den elektrophilen Angriff durch das Metallzentrum und beschleunigt somit den Roll-Over-Prozess. Wie Schema 1-6 außerdem zeigt, muss das abzuspaltende Proton abgefangen werden. Durch Wahl einer geeigneten Base kann somit die Roll-Over-Cyclometallierung erleichtert werden.<sup>[20]</sup>

Bei der „Transcyclometallierung“ wird ein bereits cyclometallierter Ligand am Metallzentrum gegen einen anderen ausgetauscht (Schema 1-7).<sup>[21]</sup> Diese thermodynamisch kontrollierten

## Einleitung

---

Austauschreaktionen werden dadurch begünstigt, dass die neu gebildeten Bindungen im Produkt stärker als die gebrochenen Bindungen im Ausgangskomplex sind.



Schema 1-7: Beispiel einer Transcyclometallierungsreaktion nach *Albrecht et al.*<sup>[21]</sup>

### 1.3 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe

Iridium ist ein vielseitiges Element der Gruppe IX mit der Ordnungszahl 77 sowie der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$  und zählt mit einer Dichte von ca.  $22 \text{ g/cm}^3$  zu den schweren Platinmetallen.<sup>[22]</sup> Es wurde 1804 vom englischen Chemiker *S. Tennant* als Verunreinigung in Platin entdeckt und gilt als sehr inert und beständig. Chemisch kommt Iridium in seinen Verbindungen in allen Oxidationszahlen von -I bis +IX vor, wobei die Oxidationsstufen +I und +III am häufigsten auftreten.<sup>[23]</sup> Iridiumkomplexe wurden in den letzten Jahrzehnten Gegenstand von besonderem Interesse in der Erforschung cyclometallierter Übergangsmetallverbindungen. Zum einen weisen sie hohe Aktivitäten in verschiedenen katalytischen Transformationen wie unter anderem in der Wasseroxidation<sup>[24]</sup>, Photokatalyse<sup>[25]</sup> und Hydrierungen<sup>[26,27]</sup> auf. Zudem finden sie als photolumineszente Komponenten in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED)<sup>[23,28,29,30,31]</sup> sowie in der medizinischen Bildgebung<sup>[32]</sup> Einsatz. Doch was liegt all diesen interessanten Anwendungsmöglichkeiten zu Grunde und wieso sind die cyclometallierten Komplexe von Iridium in der Oxidationsstufe +III gerade da besonders? Um die auftretende Photolumineszenz ausführlich zu beschreiben, ist es zunächst essenziell, die verschiedenen Aspekte der vorangehenden elektronischen Anregungen zu verstehen.

#### 1.3.1 Elektronische Anregungen in cyclometallierten Ir(III)-Komplexen

Die ersten cyclometallierten Ir(III)-Komplexe wurden in den frühen 1980er Jahren synthetisiert und ihre chemischen sowie photophysikalischen Eigenschaften untersucht.<sup>[33,34]</sup> Seitdem wurden zahlreiche photolumineszente Ir(III)-Komplexe entwickelt und charakterisiert. Die besonderen Lumineszenzeigenschaften basieren sowohl auf der Natur des schweren Iridiumkerns als auch der Natur der Ir-C-Bindungen, die im Zuge der Cyclometallierungsreaktionen gebildet werden. Bei der Komplexierung eines

Übergangsmetallkationen wie  $\text{Ir}^{3+}$  ( $d^6$ -Konfiguration) werden die entarteten  $d$ -Orbitale destabilisiert und spalten in ein oktaedrisches Ligandenfeld auf (Abbildung 1-2). Die Energiedifferenz zwischen den energetisch niedrig liegenden  $t_{2g}$ -Orbitalen ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) und den energetisch angehobenen  $e_g$ -Orbitalen ( $d_{z^2}$ ,  $d_{z^2-y^2}$ ) wird als Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE,  $\Delta$ ) bezeichnet. Diese hängt im Allgemeinen von der Ordnungszahl und der Oxidationsstufe des Metalls sowie der ausgeübten Feldstärke des eingesetzten Liganden ab.<sup>[23]</sup> Abbildung 1-2 zeigt die Ligandenfeldaufspaltung eines Übergangsmetallkations in einem oktaedrischen Feld. Aufgrund der hohen Ladungsdichte am Iridium(III)-Kation sowie der anionischen cyclometallierten Liganden, die ein starkes Feld bewirken, wird die LFSE bei cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen so groß, dass die  $t_{2g}$ -Orbitale mit den sechs Elektronen in einer *low-spin*-Konfiguration vollständig besetzt werden, während die  $e_g$ -Orbitale unbesetzt bleiben.<sup>[35,36]</sup> Diese große Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist ein Grund für die hohe Stabilität dieser Komplexe und macht sie weitgehend inert gegenüber Substitutionsreaktionen am Metallzentrum.<sup>[36]</sup>

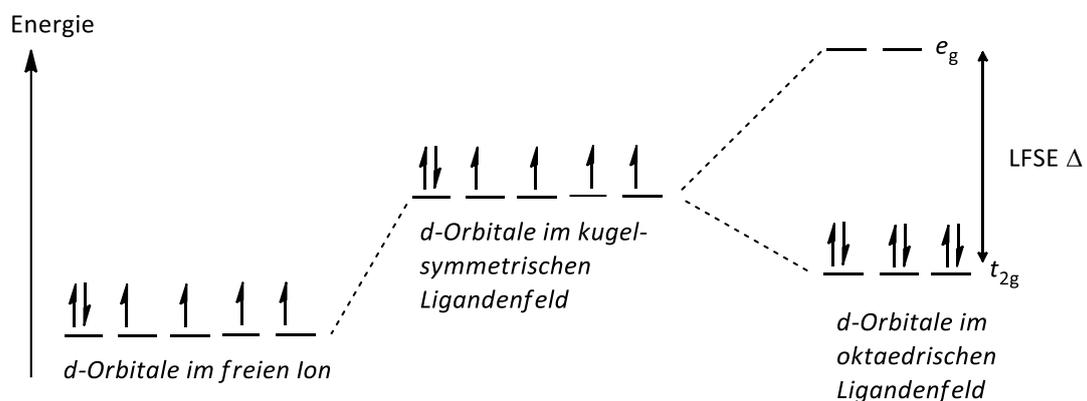


Abbildung 1-2: Aufspaltung der  $d$ -Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld wie üblich bei  $\text{Ir(III)}$ -Komplexen.<sup>[22,35]</sup>

Eine Beschreibung der Molekülorbitale (MOs) in einem Komplex anhand der Ligandenfeldtheorie erlaubt die Bestimmung der möglichen elektronischen Übergänge zwischen den metallzentrierten Orbitalen ( $t_{2g}$ - und  $e_g$ ) und den ligandenzentrierten  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen.<sup>[37]</sup> Ein prototypischer cyclometallierter  $\text{Ir(III)}$ -Komplex ist *fac-tris*(2-phenylpyridin)Iridium(III) (*fac-Ir(ppy)*<sub>3</sub>), dessen angeregter Zustand erstmals von *R. J. Watts et al.* im Jahre 1985 beschrieben wurde.<sup>[38]</sup> Am Beispiel dieses Komplexes wurden die entsprechenden Übergänge mittels rechnerischer Methoden identifiziert.<sup>[39,40]</sup> Diese zeigten, dass die an der Lumineszenz beteiligte Anregung vor allem von einem delokalisierten

Mischorbital bestehend aus den  $t_{2g}$ -Orbitalen am Metallion und dem ligandenzentrierten  $\pi$ -Orbital (HOMO; *highest occupied molecular orbital*) in das ausschließlich ligandenzentrierte  $\pi^*$ -Orbital (LUMO; *lowest unoccupied molecular orbital*) ausgeht. Diese Anregung resultiert in zwei Übergängen, die als *metall to ligand charge transfer* (MLCT) sowie *ligand centered* (LC) bezeichnet werden. Dazu kommen außerdem weitere sonst energetisch ungünstige bzw. spin- oder laporte-verbotene Übergänge, die durch die aufgrund des schweren Iridiumkerns bewirkte starke Spin-Bahn-Kopplung (*engl.: Spin orbit coupling, SOC*), ermöglicht werden. Abbildung 1-3 veranschaulicht diese Übergänge zwischen den verschiedenen Orbitalen.<sup>[40]</sup>

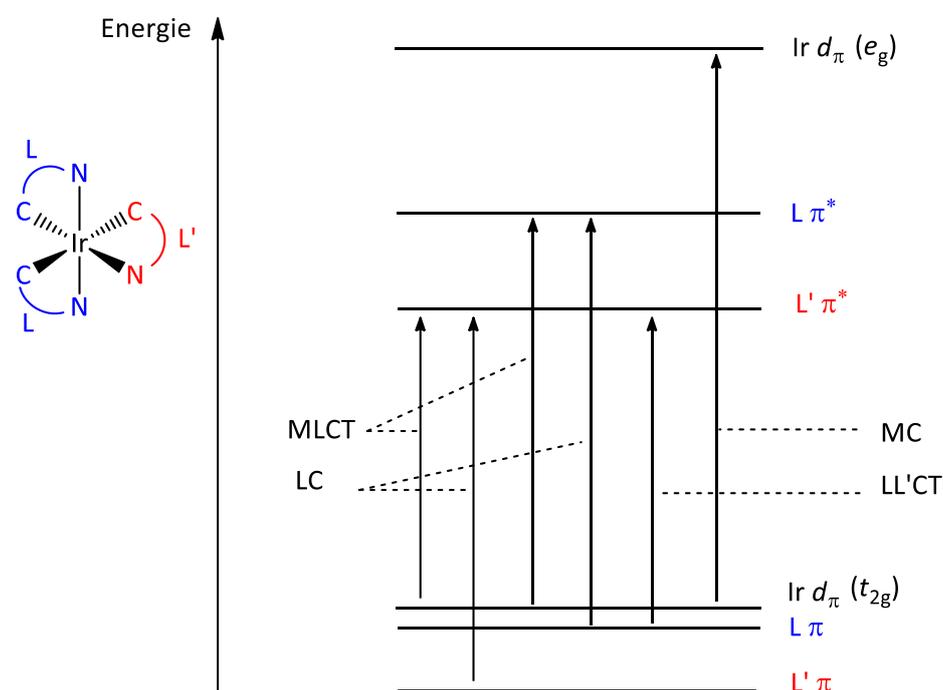


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der möglichen elektronischen Übergänge zwischen den MOs unterschiedlicher Niveaus in einem oktaedrischen cyclometallierten Ir(III)-Komplex.<sup>[40]</sup>

### 1.3.2 Photolumineszenz in cyclometallierten Ir(III)-Komplexen

Allgemein bezeichnet der Begriff „Lumineszenz“ verschiedene Prozesse, bei denen in Folge einer Anregung in energetisch höher liegende Zustände durch Energieabsorption eine Emission von Energie in Form von Licht auftritt.<sup>[41]</sup> Mit Hilfe eines „Jablonski-Termschemas“ können verschiedene Vorgänge der Anregung, der Umwandlung angeregter Zustände ineinander und schließlich der Lichtemission oder sonstiger Energieabgabe schematisch beschrieben werden.<sup>[37]</sup> Bei cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen kann Lichtemission unter anderem in Folge der oben erläuterten Anregungsmechanismen (vor allem MLCT und LC-Übergänge wie oben aufgeführt) durch Fluoreszenz stattfinden. Diese erfolgt ausgehend von den energetisch niedrigsten angeregten Singulettzuständen  $S_1$  in den

Singulettgrundzustand  $S_0$ . Charakteristisch für Fluoreszenz sind kurze Lebensdauern in der Größenordnung von Nanosekunden.<sup>[42]</sup> Aufgrund der schnellen Interkombination (*engl.: Intersystem crossing, ISC*) gelangt jedoch ein hoher Anteil angeregter Moleküle in den Triplettgrundzustand ( $T_0$ ), aus dem sie durch die sogenannte Phosphoreszenz strahlend oder durch Wärmeabgabe nichtstrahlend in den Singulettgrundzustand  $S_0$  zurückkehren können. Der quantenmechanisch eigentlich aufgrund der Spinänderung verbotene Übergang von einem Singulett- in einen Triplettzustand wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht, welche von den Rumpfelektronen des Iridiumions verursacht wird. Abbildung 1-4 veranschaulicht anhand eines vereinfachten Jablonski-Termschemas die Absorptions- und Emissionsvorgänge in Iridium(III)-Komplexen.

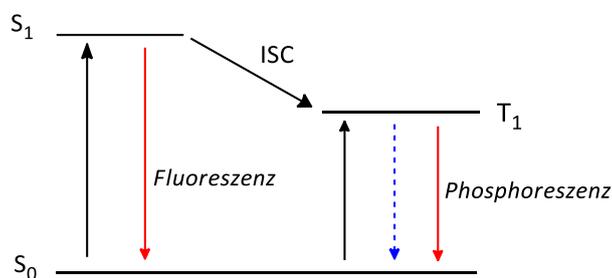


Abbildung 1-4: Vereinfachtes Jablonski-Termschema zur Darstellung der Absorptions- und Emissionsprozesse in Iridium(III)-Komplexen.<sup>[40]</sup>

Zahlreiche zweifach- und dreifach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe konnten bislang synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[30,31,43,44–46]</sup> Der erste *tris*-cyclometallierte Komplex dieser Art, *fac-tris*(2-Phenylpyridinato- $C^2,N$ )iridium(III) (Abbildung 1-5), emittiert nach Anregung mit 373 nm grünes Licht bei 519 nm in Lösung<sup>[39,47]</sup> und weist eine Lumineszenzlebensdauer von 2.0  $\mu$ s in entgasten Lösungsmitteln wie Toluol oder Acetonitril bei Raumtemperatur sowie eine Quantenausbeute von  $40 \pm 10$  % auf.<sup>[38]</sup> *Yersin et al.* konnten sogar eine Quantenausbeute von  $90 \pm 5$  % bei einer Lumineszenzlebensdauer von 1.6  $\mu$ s in entgastem Dichlormethan messen.<sup>[39]</sup>

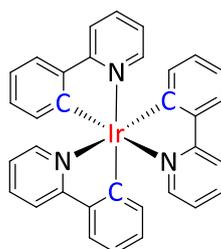
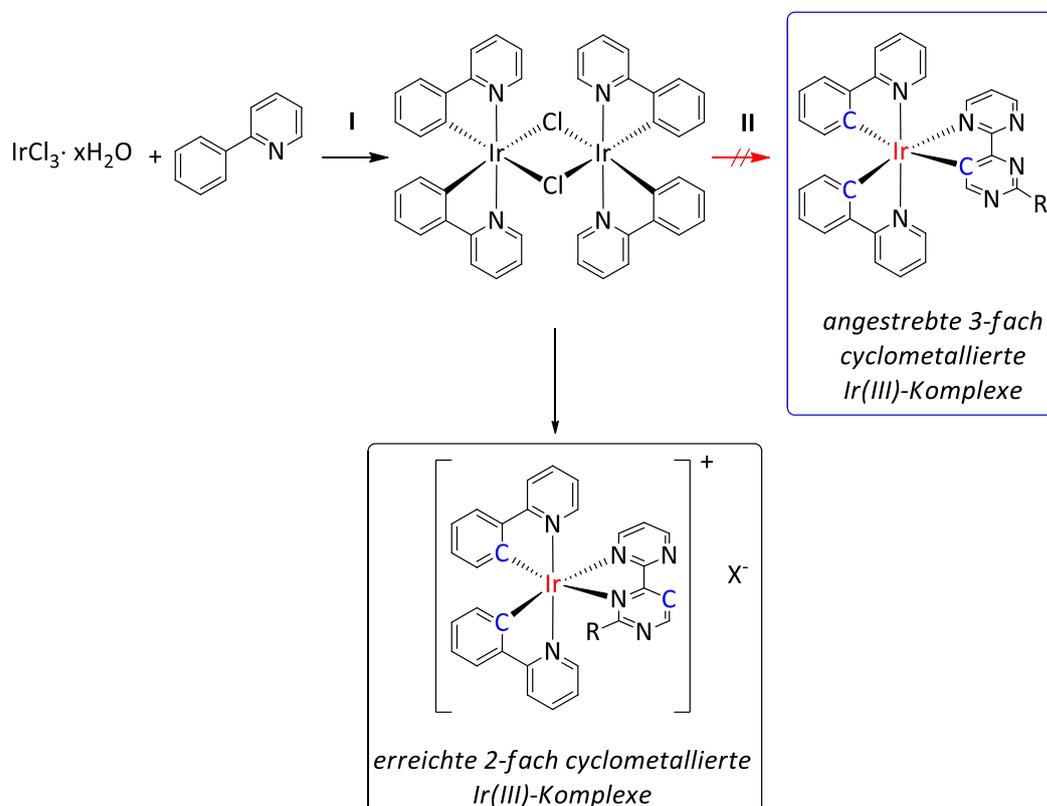


Abbildung 1-5: Struktur des 1985 erstmals von R. J. Watts *et al.* dargestellten *fac-tris*(2-Phenylpyridinato- $C^2,N$ )iridium(III).<sup>[38]</sup>

Der emittierende Zustand bei diesem Komplex in Abbildung 1-5 wurde als ein Triplettzustand resultierend aus einem *Metall-to-Ligand-Charge-Transfer* ( $^3\text{MLCT}$ ) charakterisiert,<sup>[38]</sup> da sowohl eine einzige Emissionsbande als auch längere Lumineszenzlebensdauern zwischen 0.5 und 10  $\mu\text{s}$  für solche Zustände typisch sind.<sup>[48]</sup> Dieses Erkenntnis erlaubte die Zuordnung dieser Art der Photolumineszenz gemäß dem oben gezeichneten Jablonski-Termschema als Phosphoreszenz, da sie von einem Triplettzustand ausgeht, und legte den Grundstein bei der Entwicklung phosphoreszierender Iridium(III)-Komplexe mit einem breiten Farbspektrum.

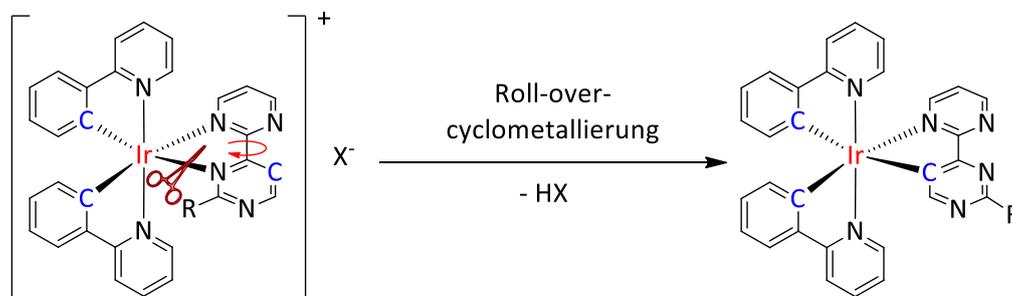
### 1.3.3 *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>-ähnliche Komplexe im Arbeitskreis Thiel

Den Grundstein in der Erforschung der Synthese und Eigenschaften mehrfach cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thiel legte Schön 2016 mit seiner Diplomarbeit „*Synthese von homo- und heterobimetallischen Komplexen mit Bispyrimidinliganden*“.<sup>[49]</sup> In dieser Arbeit verfolgte er verschiedene Ansätze zur Darstellung dreifach cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe mit einem cyclometallierten, bispyrimidin-ähnlichen Liganden zusätzlich zu zwei 2-Phenylpyridinliganden. Ausgehend von Iridium(III)chlorid-hydrat und 2-Phenylpyridin über *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) konnte ihm dieses Ziel nicht gelingen (Schema 1-8).<sup>[49]</sup>



Schema 1-8: Von Schön angestrebte und erzielte mehrfach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe (R = NMe<sub>2</sub> bzw. NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, X = OTf).

Der dabei verfolgte Ansatz mittels eines chlorid-abstrahierenden Reagenz (Silbertriflat) oder anhand verschiedener Basen wie Kaliumcarbonat und Kaliumacetat führte lediglich zu den zweifach cyclometallierten Komplexen mit den  $N,N'$ -koordinierten Bispyrimidin-Liganden (Schema 1-8). Auch eine Roll-Over-Cyclometallierung gemäß Schema 1-6 und Schema 1-9 konnte nicht realisiert werden. Spätere Anläufe durch *Nunheim* sowie *Leist* ergaben ebenfalls die dreifach cyclometallierten Komplexe nicht.<sup>[50,51]</sup> Dabei wurde die von *Leist et al.* etablierte Erkenntnis, dass elektronenreiche, bidentate Liganden nach dem  $S_EAr$ -Mechanismus einfacher eine Roll-over-Cyclometallierung eingehen würden, berücksichtigt. Durch Einführung elektronenreichender Aminosubstituenten wären sowohl dieser elektronische Effekt als auch der die Iridium-Stickstoff-Bindung schwächende sterische Effekt gegeben und eine Roll-over-Cyclometallierung erleichtert.<sup>[20]</sup>



Schema 1-9: Mögliche Roll-Over-Cyclometallierung der im Arbeitskreis Thiel untersuchten Komplexe.

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, blieb dieses Ziel jedoch von großem Interesse und wurde in der vorliegenden Arbeit weiterverfolgt. Zur Veranschaulichung und Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit (Kapitel 3) werden die Beobachtungen aus den genannten Vorarbeiten zu Hilfe genommen und an den entsprechenden Stellen deutlich erwähnt und als solche gekennzeichnet.

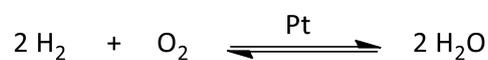
#### 1.4 Katalyse, katalytische Transferhydrierung und Oxidationsreaktionen

In der vorliegenden Arbeit werden einige dargestellte, in der katalytischen Transferhydrierung aktive Iridium(III)-Komplexe eingesetzt (Abschnitt 3.4). Des Weiteren werden in einem Zusatzkapitel katalytische Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff behandelt. Die Bedeutung dieser katalytischen Reaktionen und wie sie ablaufen, wird im Folgenden kurz beschrieben.

## Einleitung

### 1.4.1 Katalyse – Definition

Das Wort „Katalyse“ stammt vom griechischen Wort „*katálysis*“ ab, welches so viel bedeutet wie „Auflösung“.<sup>[52]</sup> Die Verwendung dieses Begriffes in der Chemie begann im Jahre 1836, als der schwedische Wissenschaftler *Jöns Jakob Berzelius* versuchte, die bereits festgestellte vermittelnde Kraft einiger Stoffe bei chemischen Umsetzungen zu definieren. Er schrieb: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart die schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen“.<sup>[53]</sup> Berzelius verwendete den Begriff „Katalyse“ im Hinblick auf die damals schon bekannte Knallgasreaktion, bei der Wasserstoff und Sauerstoff erst in Gegenwart kleiner Mengen Platin explosiv miteinander reagieren (Schema 1-10).<sup>[53]</sup> Dabei fungiert Platin als Katalysator.



Schema 1-10: Von Platin katalysierte Knallgasreaktion.

Nach derzeit gültiger Definition ist ein Katalysator ein Stoff, der die Geschwindigkeit erhöht, mit der ein chemisches System sein Gleichgewicht erreicht. Dieser Stoff nimmt an der chemischen Reaktion teil, ohne verbraucht zu werden.<sup>[53]</sup> Durch Herabsenkung der Aktivierungsenergie führt der Katalysator die Reaktion zwischen den reagierenden Molekülen A und B über einen Mechanismus niedrigerer Energie (Abbildung 1-6).<sup>[54]</sup>

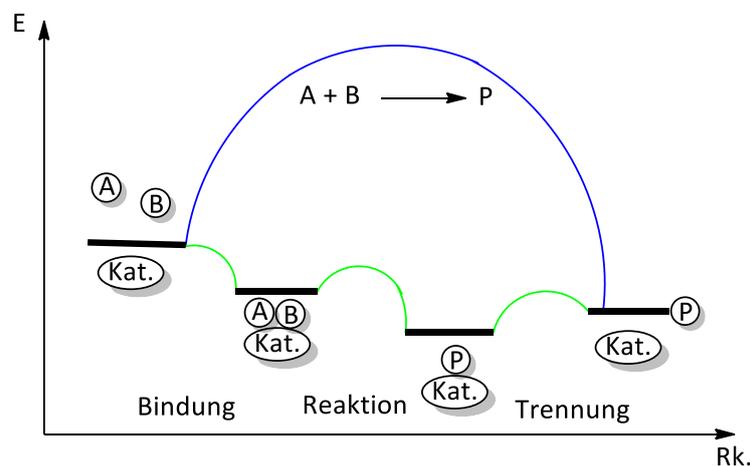


Abbildung 1-6: Energieprofil katalysierter (grün) und nichtkatalysierter Reaktionen.<sup>[54]</sup>

Durch die Herabsenkung der Aktivierungsenergie ergibt sich nach den Regeln der Thermodynamik, dass die katalysierte Reaktion schneller abläuft als die nichtkatalysierte, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Aktivierungsenergie verhält. Dieser Zusammenhang wird in der Arrhenius-Gleichung, benannt nach dem schwedischen Chemiker und Physiker *Svante Arrhenius*, ausgedrückt.<sup>[55]</sup>

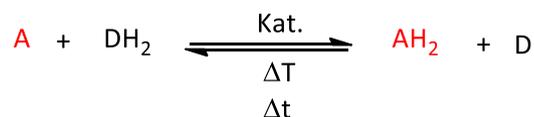
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (1-1)$$

Man unterscheidet in der Chemie drei Arten der Katalyse.<sup>[54]</sup> Sind alle Komponenten in einem System vollständig ineinander gelöst, so gibt es in diesem System nur eine Phase, die Reaktanden und Katalysator enthält. In diesem Fall wird von „homogener Katalyse“ gesprochen. Wenn hingegen zwei Komponenten in unterschiedlichen Phasen vorliegen, wie beispielsweise bei der Knallgasreaktion, spricht man von „heterogener Katalyse“. Die dritte Art der Katalyse betrifft Reaktionen durch lebende Organismen, die durch spezielle Biokatalysatoren, sogenannte Enzyme, katalysiert werden. Diese sind modifizierte Proteine, die in allen Lebewesen auf bestimmte Funktionen spezialisiert sind.<sup>[56]</sup>

Die Katalyse hat sich im Laufe der Jahrzehnte zu einer Schlüsseltechnologie entwickelt, die zu effizienteren und ökologisch nachhaltigeren Methoden der Wertschöpfung erheblich beiträgt.<sup>[54]</sup> So können durch Einsatz von Katalysatoren nicht nur Reaktionszeiten verkürzt, sondern auch Reaktionsbedingungen (wie Temperatur und Druck) gemildert, Ausbeuten und Selektivitäten erhöht sowie unnötige Abfälle vermieden werden.<sup>[54,57]</sup> All dies hebt die große Bedeutung der Katalyse als Pfeiler der zukunftsweisenden „grünen Chemie“ hervor.<sup>[58]</sup>

#### 1.4.2 Katalytische Transferhydrierung

Eine in dieser Arbeit mit einigen Iridium(III)-Komplexen untersuchte katalytische Umsetzung ist die sogenannte katalytische Transferhydrierung. Diese bezeichnet die durch einen Katalysator vermittelte Reduktion einer Mehrfachbindung in Anwesenheit eines Wasserstoffdonors „DH<sub>2</sub>“, dessen Wasserstoffatome im Zuge dieser Reaktion auf den Akzeptor „A“ übertragen werden (Schema 1-11). Die Akzeptoren „A“ können etwa ungesättigte Verbindungen wie Olefine, Ketone, Aldehyde,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester, Imine oder auch Nitroverbindungen sein.<sup>[59,60,61,62]</sup>



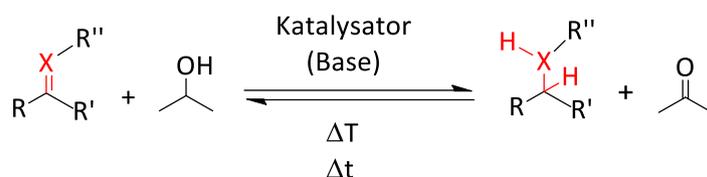
Schema 1-11: Definitionsgemäße Gleichung einer katalytischen Transferhydrierung.

Die Bedeutung der katalytischen Transferhydrierung nahm im Laufe der vergangenen Jahrzehnte aufgrund diverser Vorteile stetig zu. Ein wichtiger Aspekt ist die Beseitigung der Explosionsgefahr im Gegensatz zur klassischen Hydrierung mit unter Druck stehendem Wasserstoffgas. Die einsetzbaren Wasserstoffdonoren sind außerdem meist kleine,

## Einleitung

---

kostengünstige und umweltfreundliche Moleküle wie die Alkohole 2-Propanol bzw. Ethanol oder auch Formiate und einfache Hydride (Schema 1-12).<sup>[59,63,64]</sup> Die große Bandbreite der dadurch unter milden Bedingungen erzielbaren Umsetzungen spiegelt sich in der Vielzahl wichtiger Chemikalien, wie unter anderem Pharmazeutika,<sup>[65]</sup> Kunststoffe und verschiedener Feinchemikalien, wider.<sup>[66]</sup>



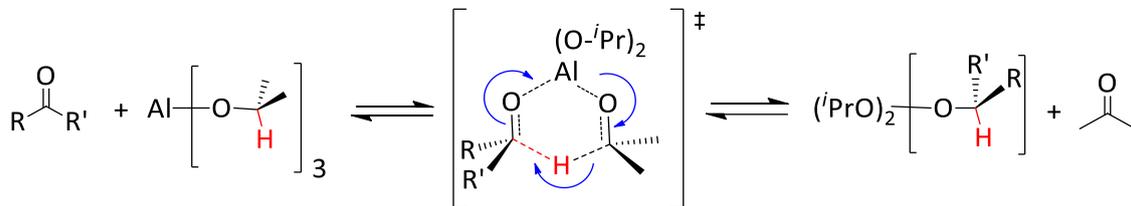
Schema 1-12: Allgemeines Schema einer katalytischen Transferhydrierung mit Propan-2-ol als H-Donor.

Die erste katalytische Transferhydrierung wurde 1903 durch *Knovenagel et al.* bei der Disproportionierung von Dimethy-1,4-dihydroterephthalat in Anwesenheit von Palladiummohr beobachtet.<sup>[67]</sup> Mit fortschreitender Zeit gelang in den 1920er Jahren den Forschergruppen um *Meerwein, Ponndorf* und *Verley* unabhängig voneinander die erste Transferhydrierung von Carbonylverbindungen.<sup>[68]</sup> Dabei stellten sie fest, dass im Zuge von Gleichgewichtsreaktionen stöchiometrische Mengen von Aluminiumalkoholaten primärer Alkohole, Aldehyde und die sekundärer Alkohole Ketone reduzierten (Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion). Die erste Übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierung wurde Mitte der 1960er Jahre durch *Henbest et al.* entdeckt,<sup>[69]</sup> als sie die Reduktion verschiedener Ketone zu den entsprechenden sekundären Alkoholen mit Propan-2-ol als Wasserstoffdonor und Lösungsmittel zugleich in Anwesenheit eines Iridiumkatalysators beobachteten. Seither wurden zahlreiche Übergangsmetallbasierte Katalysatorsysteme entwickelt, die sowohl homogen als auch heterogen zur Verbesserung der erzielten Ausbeuten, Selektivitäten und der eingesetzten Bedingungen führten.<sup>[61,62,70]</sup>

### 1.4.3 Mechanistische Betrachtungen der katalytischen Transferhydrierung

Es gibt unterschiedliche Mechanismen, nach denen katalytische Transferhydrierungen als Gleichgewichtsreaktionen verlaufen können. Je nach eingesetztem Katalysator besteht zum einen die Möglichkeit einer direkten Hydridübertragung vom Wasserstoffdonor zum Akzeptor, sowie zum anderen eines mehrstufigen Ablaufs über Metallhydride.<sup>[71]</sup> Die direkte Hydridübertragung wird in der Regel bei Einsatz von Katalysatoren auf Basis von Hauptgruppenmetallen wie Aluminium bei der MPV-Reduktion beobachtet. Dabei werden sowohl der Wasserstoffdonor als auch der Akzeptor in unmittelbarer räumlicher Nähe am

Metallzentrum gebunden und bilden indes einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand. Durch die Koordination des Substrates am Metall wird der nukleophile Angriff des Hydrids erleichtert, welches in einem konzertierten Vorgang übertragen wird (Schema 1-13).



Schema 1-13: Die direkte Hydridübertragung über den sechsgliedrigen Übergangszustand bei der MPV-Reaktion.

Bei Übergangsmetallkatalysierten Transferhydrierungen wird hingegen häufig ein mehrstufiger Reaktionsweg beobachtet, bei dem ein Metallhydrid als Schlüsselkomponente beteiligt ist. Basierend auf dieser Hydridspezies kann dabei zwischen einem dihydridischen und einem monohydridischen Mechanismus unterschieden werden (Schema 1-14).<sup>[72]</sup> Der monohydridische Mechanismus wird im Falle von Iridiumbasierten Katalysatoren vor allem bei Iridium(I)-Komplexen begünstigt.<sup>[73]</sup> Von besonderer Bedeutung ist außerdem das Vorhandensein einer basischen Funktionalität, die dazu dient, den Hydriddonor zu Beginn des Prozess zu deprotonieren. Im Falle eines Alkohols wie Propan-2-ol bildet sich ein (basisches) Alkoholat, welches leicht an das Metallzentrum koordiniert und in Folge einer  $\beta$ -H-Eliminierung oxidiert als Keton abgespalten wird. Diese basische Funktionalität kann entweder als zusätzliche Base in der Lösung zugegeben werden oder als Teil des Ligandengerüsts im Katalysatorkomplex vorliegen.



Schema 1-14: Bildung des Metaldihydrids (links) bzw. des Metallmonohydrids (rechts).

Der monohydridische Mechanismus lässt sich in eine *inner sphere*- und eine *outer sphere*-Route unterteilen. Beim *inner-sphere*-Mechanismus, wie in Abbildung 1-7 dargestellt, koordiniert zunächst das Alkoholat am Metallzentrum. Darauf folgt eine  $\beta$ -Hydrideliminierung, bei der das Hydrid am Metallzentrum koordiniert. Das entstehende Keton bildet ebenfalls einen  $\pi$ -Komplex durch Koordination am Metallzentrum.<sup>[72]</sup> Der *outer sphere*-Mechanismus (unten in Abbildung 1-7) hingegen erfordert die Beteiligung von Liganden bei

## Einleitung

der Wasserstoffübertragung (Hydrid und Proton) vom Donormolekül auf den Katalysator. Eine direkte Koordination des Donormoleküls am Metallzentrum ist dabei nicht erforderlich. Stattdessen erfolgt die Hydridbildung und Protonierung des Liganden konzertiert, was den gezeigten Übergangszustand ermöglicht. Dies führt zur Bildung eines Metallhydrids bei gleichzeitiger Protonierung des Ligandenrückgrats.<sup>[72]</sup>

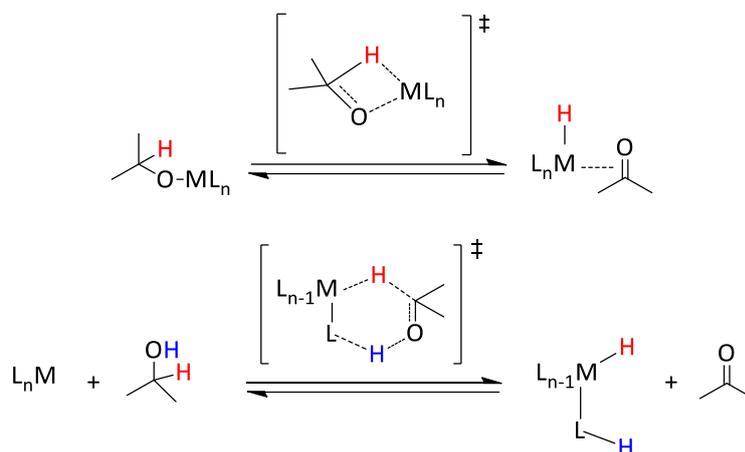


Abbildung 1-7: Inner-sphere-Mechanismus (oben) und outer-sphere-Mechanismus (unten).

Anhand von Experimenten mit deuterium-markiertem Propan-2-ol konnte bewiesen werden, dass bei allen monohydridischen Mechanismen die beteiligten Wasserstoffatome ihre Identität unverändert beibehalten, indem das Metallhydrid ausschließlich durch das Wasserstoffatom gebildet wird, das am geminalen Kohlenstoffatom gebunden ist.<sup>[74,75]</sup>

Bei der dihydridischen Route (Schema 1-14, links) erfolgt die Wasserstoffübertragung vom sekundären Kohlenstoffatom des Donormoleküls auf das Substrat hingegen nicht selektiv: Da beide Hydridoliganden am Übergangsmetallzentrum homotop und somit äquivalent sind, führt dies zu einem Verlust ihrer Identität.<sup>[74,75]</sup> Der in Abbildung 1-8 dargestellte monohydridische Mechanismus des Katalysezyklus für eine *inner-sphere*-Variante nach *Noyori* beginnt mit der Dissoziation einer am Metallzentrum koordinierten Übergangsgruppe X (meist eines Halogenids).<sup>[76]</sup> Dadurch entsteht eine freie Koordinationsstelle, die von 2-Propanolat belegt wird. Dies führt zu einem Übergangszustand, der die  $\beta$ -Hydrideliminierung ermöglicht und zur Bildung der aktiven Metallhydridspezies sowie zur Freisetzung von Aceton führt. Das daraufhin am Metallatom koordinierte Substrat wird durch den Hydridoliganden an einem sekundären Kohlenstoffatom nukleophil angegriffen. Die anschließende Protonierung und Abspaltung des Substrats stellen die Ausgangslage des am Metallatom gebundenen Alkoxids wieder her.

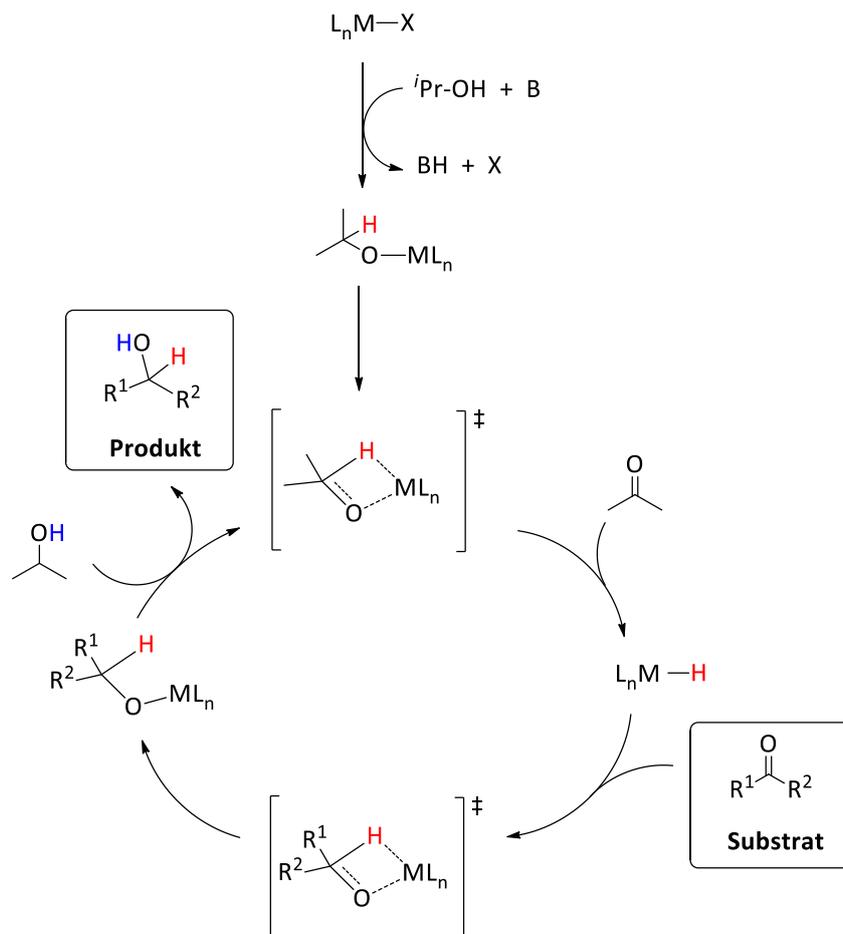


Abbildung 1-8: Der *inner-sphere*-katalytische Zyklus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Propan-2-ol nach Noyori.<sup>[76]</sup>

Beim dihydridischen Mechanismus (Abbildung 1-9) wird zunächst der Alkohol durch die Zugabe einer Base deprotoniert, wodurch die Abgangsgruppe dissoziiert und eine Koordinationsstelle für das 2-Propanolat am Metallzentrum frei wird. Es folgt eine  $\beta$ -Hydrideliminierung, bei der ein Hydrid auf das Metall übertragen wird. Dieser Prozess wiederholt sich, bis die aktive Dihydridspezies entsteht. Anschließend wird das koordinierte Substrat am Carbonylkohlenstoffatom hydriert. Durch die oxidative Addition eines weiteren Äquivalents Propan-2-ol und die Protonierung des Alkoholats bildet sich das Hydrierungsprodukt. Schließlich wird das am Metallmonohydrid koordinierte 2-Propanolat durch  $\beta$ -Hydrideliminierung als Aceton freigesetzt und die dihydridische Ausgangsspezies wird erneut gebildet.<sup>[77,78]</sup>

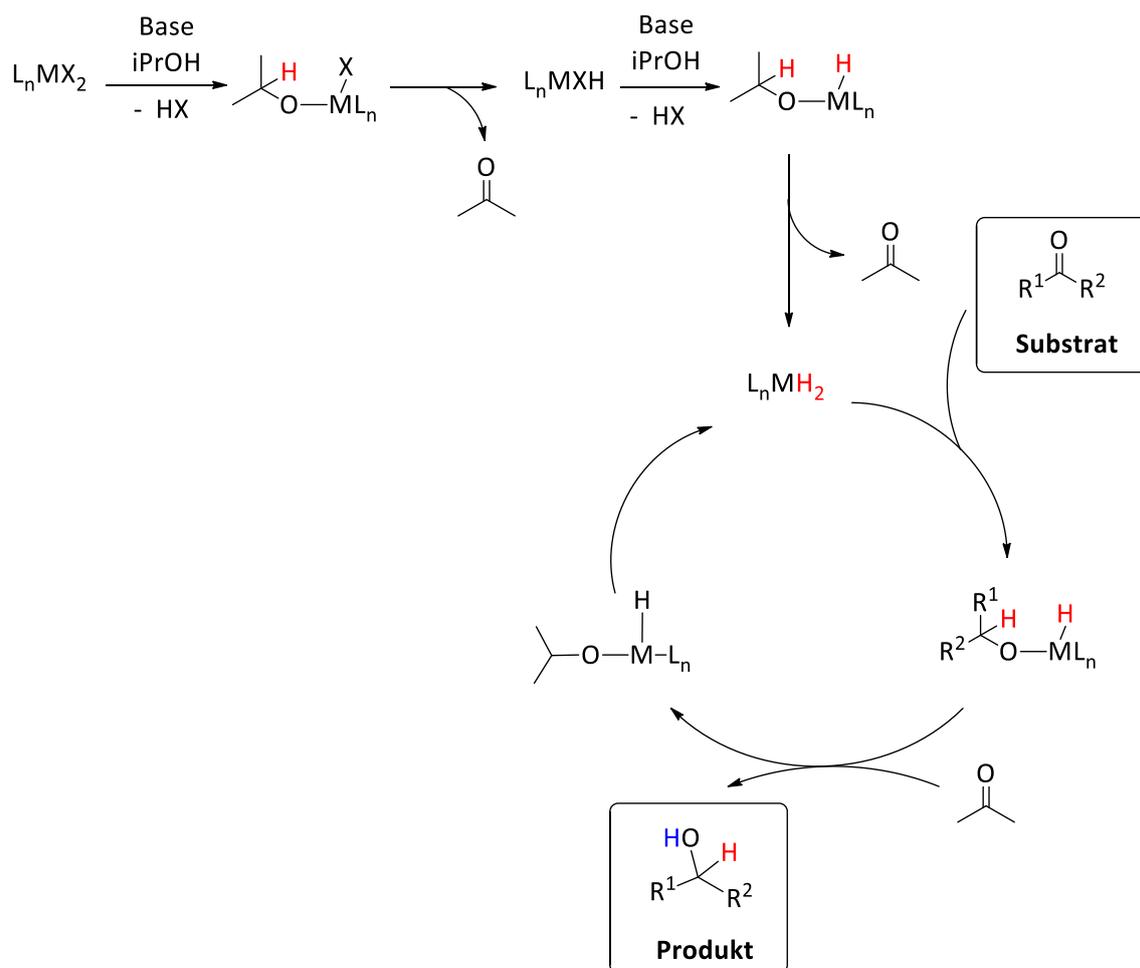
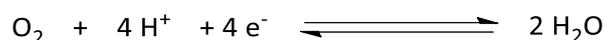


Abbildung 1-9: Mechanismus der Generierung der aktiven Dihydridspezies sowie der dihydridische inner-sphere Katalysezyklus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Propan-2-ol.<sup>[77]</sup>

#### 1.4.4 Zum Zusatzkapitel: von NHPI und NHPI-ähnlichen Verbindungen katalysierte Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff.

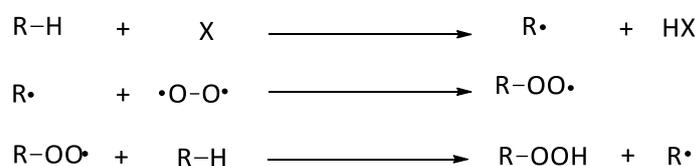
Oxidationsreaktionen stellen bedeutende Verfahren zur Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen und vielen anderen organischen Synthesebausteinen dar.<sup>[79]</sup> Allgemein wird der Begriff der Oxidation als „Entzug von Elektronen, Abspaltung von Wasserstoff oder die Aufnahme von Sauerstoff“ definiert.<sup>[80]</sup> Die Möglichkeit, diese Reaktionen selektiv durchzuführen, eröffnet neue Zugangswege zu zahlreichen wichtigen Zwischen- bzw. Endprodukten wie beispielsweise Alkoholen, Epoxiden und Carbonylverbindungen, die als pharmazeutische Wirkstoffe, Agrochemikalien und weitere Intermediaten fungieren können.<sup>[81,82]</sup> Als Oxidationsmittel werden sauerstoffhaltige Verbindungen wie Wasserstoffperoxid, *meta*-Chlorperbenzoesäure und andere Peroxycarbonsäuren, anorganische Oxide wie Permanganate und Nitrate, oder auch Sauerstoff selbst

eingesetzt.<sup>[80,81,83]</sup> Molekularer Sauerstoff selbst ist mit einem Normalpotential von +1.23 V in der elektrochemischen Spannungsreihe ein starkes Oxidationsmittel.<sup>[84]</sup> Allerdings kann dieses Potential aufgrund des stufenweisen Reaktionsverlaufs bei Raumtemperatur und der Struktur des zu oxidierenden Substrats oft nicht spontan ausgeschöpft werden. Daher verlaufen die sogenannten Autoxidationsreaktionen – also die bei Raumtemperatur von selbst ablaufende Oxidation durch freien Sauerstoff – sowohl in der Gasphase als auch in homogener Lösung meist sehr langsam.<sup>[84,85]</sup> Schema 1-15 zeigt das Redoxgleichgewicht von molekularem Sauerstoff.<sup>[84]</sup>



Schema 1-15: Redoxgleichgewicht von molekularem Sauerstoff.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Autoxidationen nimmt im Laufe der Reaktion zu. Zudem besteht eine bedeutende Abhängigkeit des Verlaufs, der Ausbeute und der Geschwindigkeit dieser Reaktionen von eventuellen Verunreinigungen wie beispielsweise Spuren von Cobalt oder Mangan.<sup>[84]</sup> Dies hat zur Folge, dass sich mechanistische Abläufe der Autoxidation organischer Moleküle meist nur schwer eindeutig interpretieren lassen.<sup>[86]</sup> Über die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aldehyden ist jedoch bekannt, dass diese Reaktionen nach einem typischen Schema als Radikalkettenprozesse ablaufen.<sup>[87]</sup> Dabei reagiert ein durch Einwirkung von Licht oder eines Initiators gebildetes Radikal mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals, welches in der Folge zu verschiedenen Oxidationsprodukten weiterreagieren kann (Schema 1-16).<sup>[88]</sup>



X: Initiator (Radikalbildner)

Schema 1-16: Radikalbildung bei der Autoxidation organischer Substrate.

Einige der in den letzten Jahren häufig erforschten Initiatoren für diese Radikalkettenreaktionen organischer Substrate mit molekularem Sauerstoff sind *N*-Hydroxyphthalimid (Abbildung 1-10) und dessen Derivate, die sich als umweltfreundliche und gesundheitlich unbedenkliche Katalysatoren erwiesen haben. *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI) ist

## Einleitung

ein Phthalsäurederivat, welches beispielsweise durch Umsetzung des Phthalsäureanhydrids mit Hydroxylaminhydrochlorid dargestellt werden kann.<sup>[89]</sup>

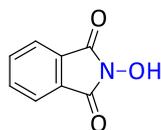


Abbildung 1-10: *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI).

Diese Verbindung wurde zuerst von *Grochowski et al.* 1977 zur Katalyse der Addition von Ethern an Azodicarbonsäurediethylester eingesetzt.<sup>[90]</sup> Die Verwendung in der Katalyse zur Oxidation organischer Substrate begann im Jahre 1983, als *Masui et al.* herausfanden, dass *N*-Hydroxyphthalimid in der Lage ist, die Oxidation sekundärer Alkohole unter elektrochemischen Bedingungen zu vermitteln.<sup>[91]</sup> Dabei wird NHPI zunächst selbst an der Elektrodenoberfläche zum Phthalimid-*N*-oxyl-Radikal (PINO) oxidiert, welches anschließend als Elektronenüberträger den Alkohol oxidiert (Abbildung 1-11).

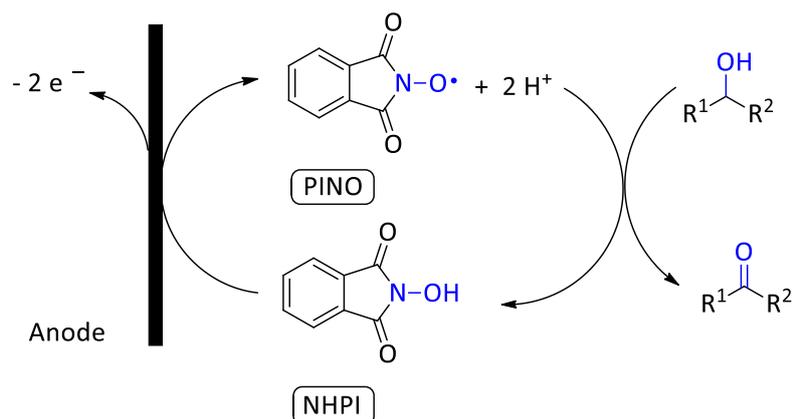
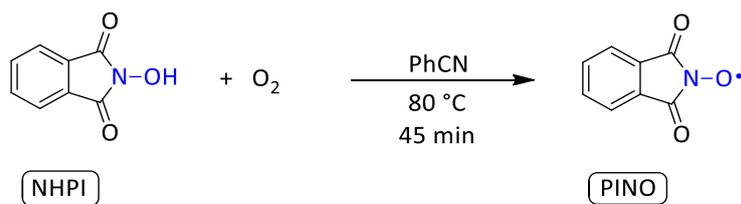


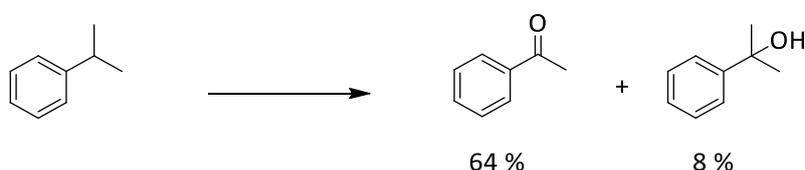
Abbildung 1-11: Elektrochemische Oxidation eines sekundären Alkohols vermittelt durch NHPI.<sup>[91]</sup>

Das PINO-Radikal spielt in diesen Umsetzungen die entscheidende Rolle des Elektronenüberträgers, indem es Wasserstoffatome vom zu oxidierenden Substrat selektiv abspaltet und somit der eigentliche Vermittler dieser Oxidationsreaktionen ist.<sup>[92,93]</sup> Dieses Radikal kann auch unter nicht elektrochemischen Bedingungen durch Sauerstoff gebildet werden (Schema 1-17)<sup>[93,94]</sup> Die leichte Radikalbildung ist auf die vergleichsweise niedrige Bindungsdissoziationsenergie der O-H-Bindung in NHPI ( $84 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  bzw.  $351.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zurückzuführen.<sup>[92]</sup>



Schema 1-17: Bildung des PINO-Radikals unter nichtelektrolytischen Bedingungen.

Im Jahre 1995 zeigten *Ishii et al.*, dass Kohlenwasserstoffe unter der Katalyse von NHPI in sauerstoffhaltige Verbindungen umgewandelt werden können. So wurde beispielsweise Isopropylbenzol (auch als Cumol bekannt) zu einer Mischung aus Acetophenon und 2-Phenyl-2-propanol oxidiert (Schema 1-18).<sup>[94]</sup>



Schema 1-18: Von NHPI katalysierte Oxidation von Cumol (in Benzonitril bei 100 °C und 1013 mbar O<sub>2</sub>, 10 mol-% NHPI nach 20 h).

Der Mechanismus dieser Reaktionen (Abbildung 1-12) folgt einem Schema von Radikalkettenreaktionen, bei dem das aus NHPI (**1**) erzeugte PINO-Radikal (**2**) den katalytischen Zyklus startet. Das PINO-Radikal spaltet zunächst ein Wasserstoffatom vom Kohlenwasserstoff (**3**) ab, wodurch ein Kohlenwasserstoffradikal (**4**) entsteht. Dieses reagiert mit Sauerstoff über ein Hydroperoxyradikal (**5**) zum Hydroperoxid (**6**), welches beispielsweise in Anwesenheit von Metallsalzen zu verschiedenen sauerstoffhaltigen Produkten umgesetzt werden kann.<sup>[95]</sup>

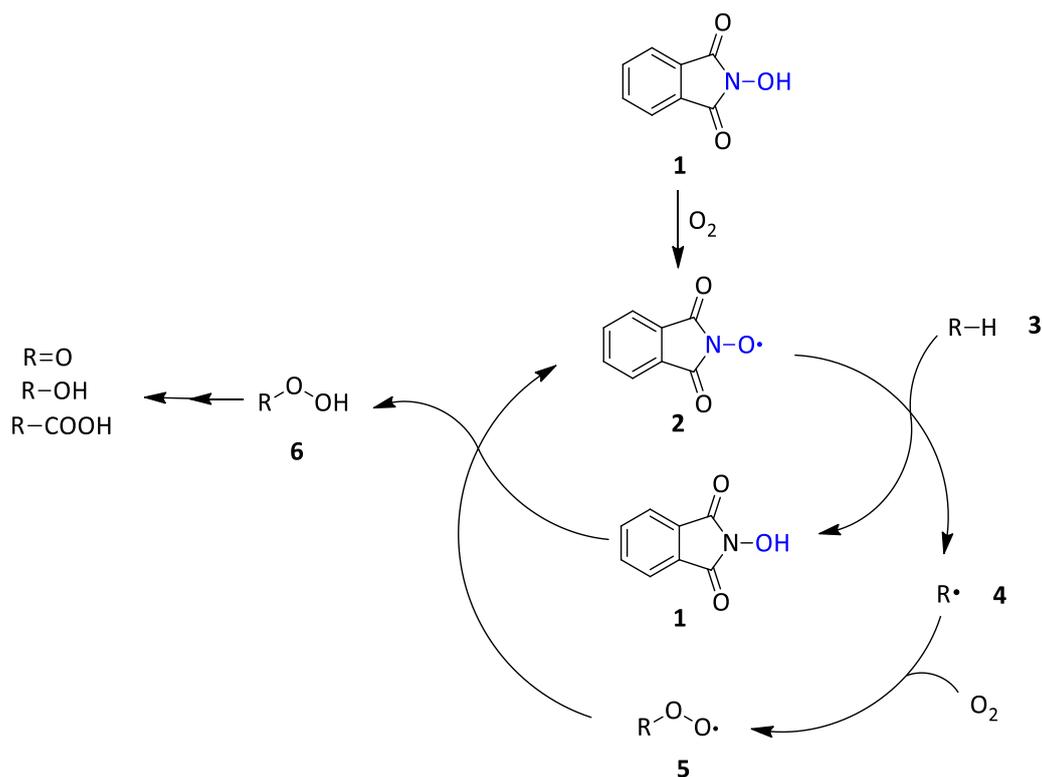


Abbildung 1-12: Mechanismus der NHPI-katalysierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

Metallhaltige Additive (Metall = Mn, Co, Cu, V, Fe etc.) können in der NHPI-katalysierten aeroben Oxidation organischer Substrate einen fördernden Einfluss auf bestimmte Zielgrößen (z. B. Umsatz, Ausbeute, Selektivität) ausüben.<sup>[96,97]</sup> Geeignete Metallsalze bzw. die enthaltenen Metalle begünstigen beispielsweise die Zersetzung der im Katalysezyklus gebildeten intermediären Hydroperoxide und beschleunigen damit die Autoxidation (Abbildung 1-12).<sup>[98,99]</sup> Solche Metalle (z. B. Co(II) aus  $Co(OAc)_2$ ) können auch mit Sauerstoff unter Bildung eines labilen Metall-Sauerstoff-Komplexes (z. B. Superoxocobalt(III)) reagieren, wobei eine Reduktion von Sauerstoff durch das Metall erfolgt. In weiteren Schritten kommt es schließlich zur Bildung des PINO-Radikals, indem der Metall-Sauerstoff-Komplex das Wasserstoffatom des *N*-Hydroxyimids abstrahiert.<sup>[96,98,100]</sup>

*N*-Hydroxyimide mit einem *N*-heteroaromatischen Ringsystem können zudem über das freie Elektronenpaar des Heteroatoms mit geeigneten Metallen Komplexe bilden. Durch die Komplexierung wird der elektronenziehende Effekt auf die *N*-Hydroxy-Funktionalität verstärkt und folglich die Geschwindigkeit der Radikalbildung erhöht. So wie verschiedene organische Liganden in der Lage sind, die katalytische Aktivität von klassischen Metallkomplexen zu modulieren, fungiert also bei diesem katalytischen System das Metallion als "Ligand", der die Wirksamkeit des Organokatalysators verbessert.<sup>[100]</sup>

## 2 Motivation und Zielsetzung

Im Arbeitskreis Thiel wurden in verschiedenen Arbeiten cyclometallierte Komplexe der späten Übergangsmetalle Ruthenium, Iridium, Palladium sowie Platin dargestellt und untersucht.<sup>[20,26,49–51,101,102]</sup> Dabei wurden unter anderem unterschiedlich substituierte Derivate von 2,4'-Bipyrimidin und 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (Abbildung 2-1) als Liganden eingesetzt.



Abbildung 2-1: 2,4'-Bipyrimidin (links) sowie 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (rechts) als Grundstruktur der eingesetzten Liganden.

Bei Umsetzung dieser chelaten Ligandensysteme mit Komplexvorstufen der oben genannten Übergangsmetalle werden die Metallzentren bevorzugt kinetisch kontrolliert in der  $N,N'$ -„Tasche“ der Liganden koordiniert. Von einer Cyclometallierung des Liganden kann also nicht gesprochen werden, da keine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung gebildet wird. Durch Veränderungen sowohl in der Ligandenstruktur (Einführung der Substituenten) sowie in der Reaktionsführung (Variation der Lösungsmittel oder Zugabe weiterer Reagenzien) ist es jedoch möglich, cyclometallierte Komplexe zu erreichen.

Da, wie in der Einleitung beschrieben, insbesondere die mehrfach cyclometallierten Komplexe von Iridium in der Oxidationsstufe +III in der Literatur aufgrund ihrer interessanten photochemischen Eigenschaften erforscht wurden,<sup>[1,28,36,103]</sup> entstand im Arbeitskreis Thiel die Idee, inspiriert von *Tris*(2-phenylpyridin)iridium(III), mehrfach cyclometallierte Komplexe mit 2,2'-bipyridin- und 2-phenylpyridinähnlichen Liganden darzustellen. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von *Florian Schön* 2016<sup>[49]</sup> im Rahmen seiner Diplomarbeit, *Nelly Nunheim* 2018<sup>[50]</sup> im Rahmen ihrer Bachelorarbeit und teilweise von *Marko Leist* im Rahmen seiner Dissertation<sup>[51]</sup> durchgeführt. Dabei konnten sie feststellen, dass die eingesetzten Liganden mit der  $N,N'$ -Koordinationstasche am Metallzentrum binden. Eine Roll-Over-Cyclometallierung der Liganden und somit dreifach cyclometallierte Komplexe konnten dabei nicht erzielt werden. Abbildung 2-2 zeigt die in den genannten Vorarbeiten synthetisierten Komplexe.

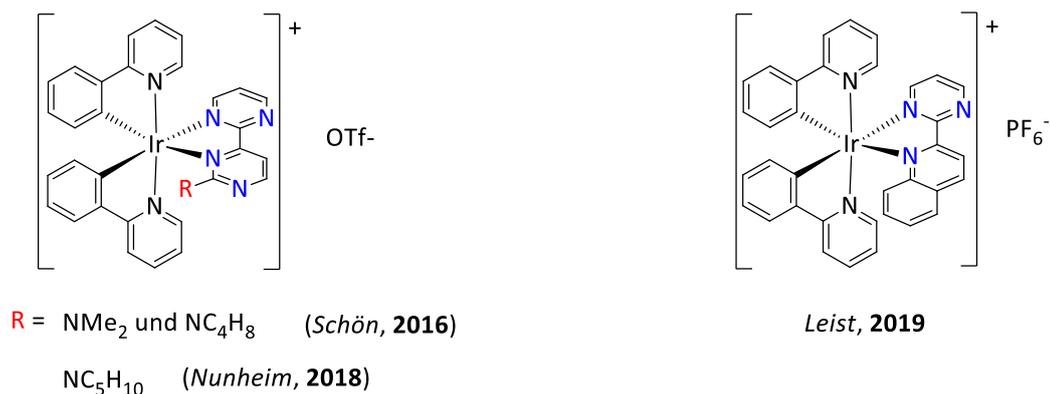


Abbildung 2-2: Im Arbeitskreis Thiel bereits dargestellte zweifach cyclometallierte ionische Ir(III)-Komplexe.

Das primäre Ziel dieser Arbeit besteht darin, dem *Tris*(2-phenylpyridinato-*C*<sup>2</sup>,*N*)iridium(III) ähnliche, dreifach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe (Abbildung 2-3) mit derivatisierten Liganden der in Abbildung 2-1 gezeichneten Grundstruktur zu synthetisieren und diese auf ihre photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

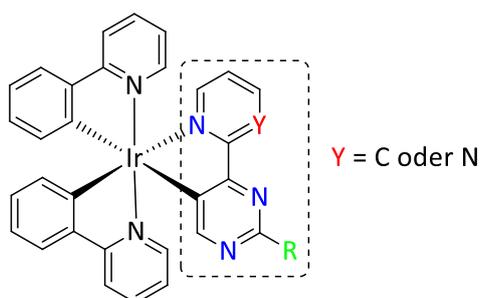
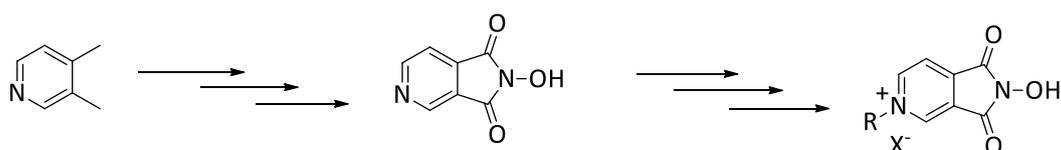


Abbildung 2-3: Struktur der angestrebten dreifach cyclometallierten Ir(III)-Komplexe.

Zudem sollen eventuell für katalytische Umsetzungen wie die Transferhydrierung interessante Komplexe untersucht werden. Die für all diese Zielsetzungen erreichten Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

Im kleineren Zusatzteil dieser Arbeit werden weiterführende Untersuchungen zur von NHPI und ähnlichen Molekülen katalysierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff durchgeführt. Dazu sollen ausgehend von 3,4-Dimethylpyridin NHPI-ähnliche ionische Katalysatoren nach Schema 2-1 synthetisiert und untersucht werden.



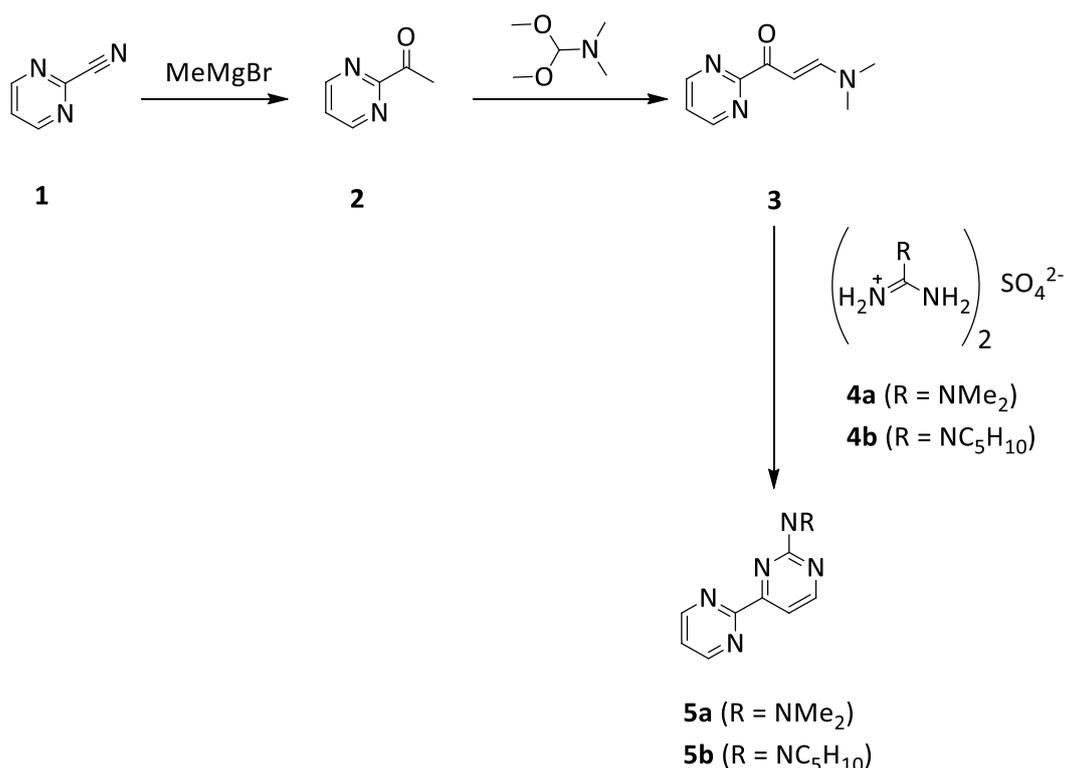
Schema 2-1: Angestrebte Route zur Darstellung NHPI-ähnliche ionischer Katalysatoren.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Ligandensynthese

##### 3.1.1 Darstellung der Bipyrimidinliganden **5a** und **5b**

Die Synthesen der funktionalisierten 2,4'-Bipyrimidinderivate **5a** und **5b** erfolgten in Anlehnung an literaturbekannte Synthesevorschriften ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Pyrimidincarbonitril (**1**) nach der in Schema 3-1 gezeigten Syntheseroute.<sup>[101,104–107]</sup> Da die Mechanismen der einzelnen Schritte in der Literatur ausreichend diskutiert wurden, werden im Folgenden nur die spektroskopischen Daten zur Charakterisierung der synthetisierten Liganden und deren Vorstufen wiedergegeben. Die genauen Synthesevorschriften, die von den Literaturmethoden in einzelnen Details abweichen können, werden im experimentellen Teil dieser Arbeit mit Hinweis auf die entsprechenden Literaturvorschriften (Abschnitt 6.3) ausführlich wiedergegeben.



Schema 3-1: Syntheseroute der aminosubstituierten 2,4'-Bipyrimidine.<sup>[104]</sup>

##### 3.1.1.1 Darstellung von 2-Acetylpyrimidin (**2**).

Die Synthese von 2-Acetylpyrimidin erfolgte in Anlehnung an einer Patentschrift von *Nowak et al.*<sup>[105]</sup> durch Umsetzung von 2-Cyanopyrimidin mit Methylmagnesiumbromid in trockenem THF unter Schutzgasatmosphäre. Nach abgeschlossener Aufarbeitung wurde die

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindung mit einer Ausbeute von 35 % als gelber Feststoff erhalten. Die Analyse des erhaltenen Produkts mittels Elementaranalyse (Tabelle 3-1) und  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestätigten dessen Reinheit.

Tabelle 3-1: Elementaranalyse von Verbindung **2**.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	C /%	H /%	N /%	S /%
berechnet	59.01	4.95	22.94	0.00
gemessen	59.29	4.97	23.18	0.00

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3-1) erscheinen die Wasserstoffatome H1 und H3 am weitesten tieffeldverschoben als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 9.02 ppm, während das Proton H2 wie zu erwarten als Triplet bei 7.72 ppm aufspaltet. Die drei aliphatischen H-Atome der Methylgruppe (H6) sind als Singulett bei 2.67 ppm zu erkennen.

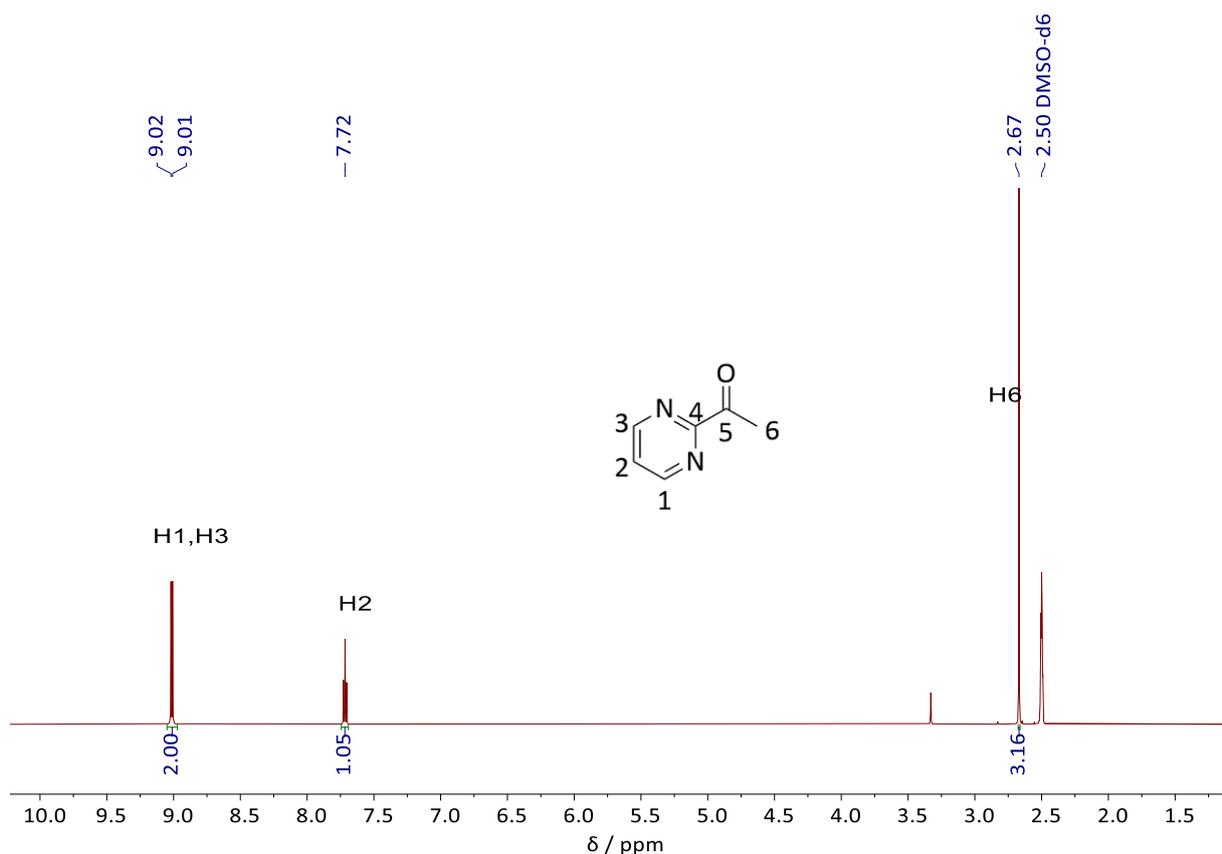
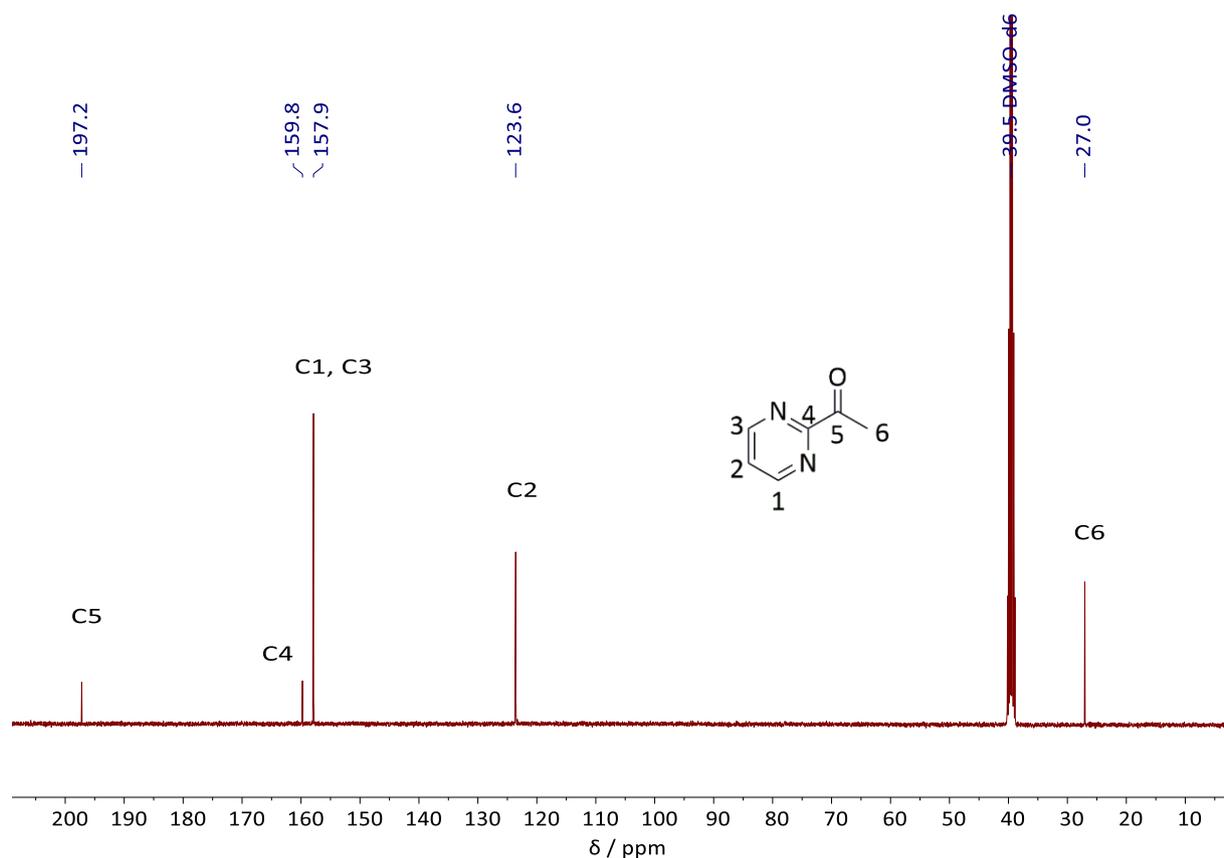


Abbildung 3-1: NMR-Spektrum von Verbindung **2** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, RT).

Auffällig im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3-2) ist das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms C5, welches weit tieffeldverschoben bei  $\delta = 197.2$  ppm erscheint.

Abbildung 3-2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2** (DMSO- $\text{D}_6$ , 101 MHz, RT).

### 3.1.1.2 Darstellung von (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyrimidin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**)

(*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyrimidin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**) wurde nach einer Patentschrift von *T. Breitschneider et al.*<sup>[106]</sup> durch Umsetzung von **2** mit Dimethylformamid -dimethylacetal in einer Kondensationsreaktion dargestellt und analysenrein als brauner Feststoff erhalten, wie u.a. die in Tabelle 3-2 aufgeführte Elementaranalyse zeigt.

Tabelle 3-2: Elementaranalyse der Verbindung **3**.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	61.00	6.26	23.71	0.00
Messwerte	60.76	6.19	23.57	0.00

Das in DMSO- $\text{d}_6$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** wird in Abbildung 3-3 wiedergegeben. Die zwei Methylgruppen des Aminosubstituenten spalten als zwei distinkte Singulets bei  $\delta = 3.17$  ppm bzw.  $\delta = 32.90$  ppm auf. Das H-Atom H7 an der C-H-aziden  $\beta$ -Position des Michael-Systems erfährt eine so starke Entschirmung, dass es bei 7.80 ppm sogar

## Ergebnisse und Diskussion

weiter tieffeldverschoben als das aromatische H2 erscheint (7.56 ppm). Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3** wird im Anhang dieser Arbeit abgebildet (Abbildung 8-8).

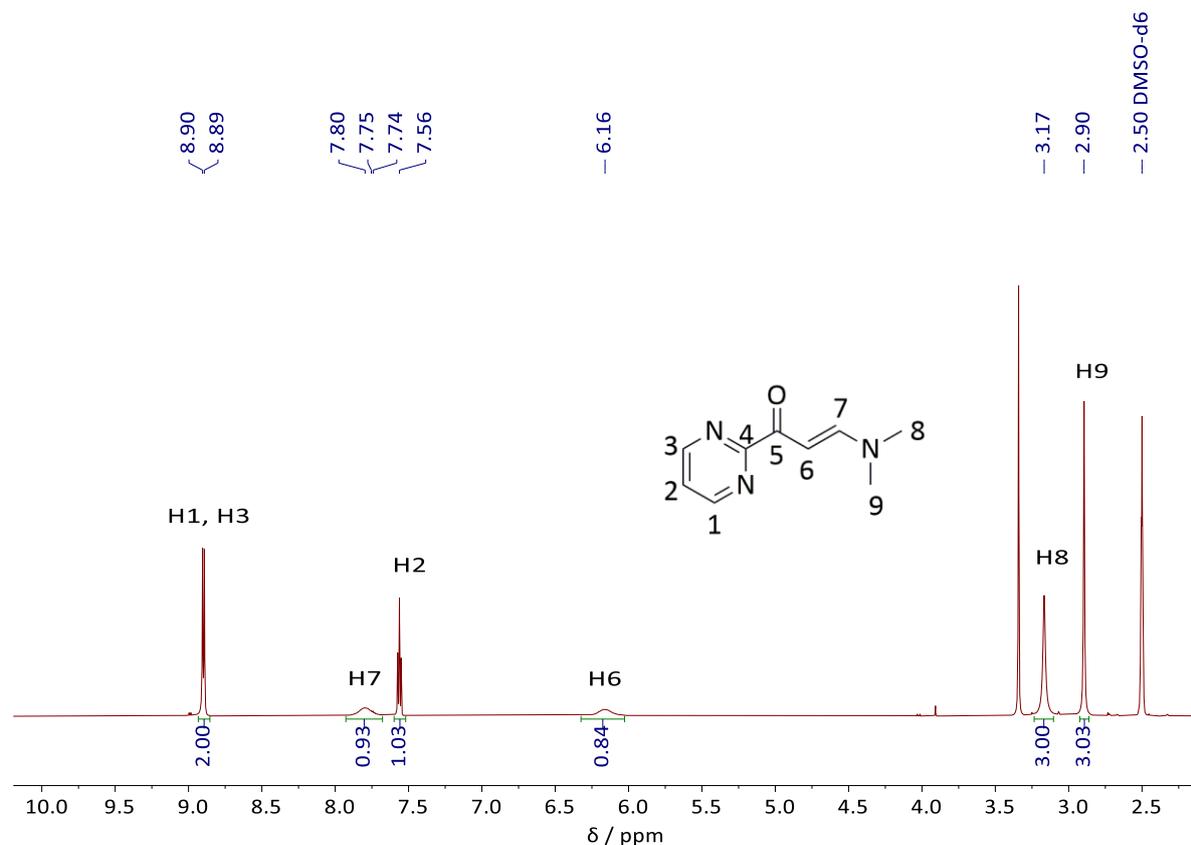
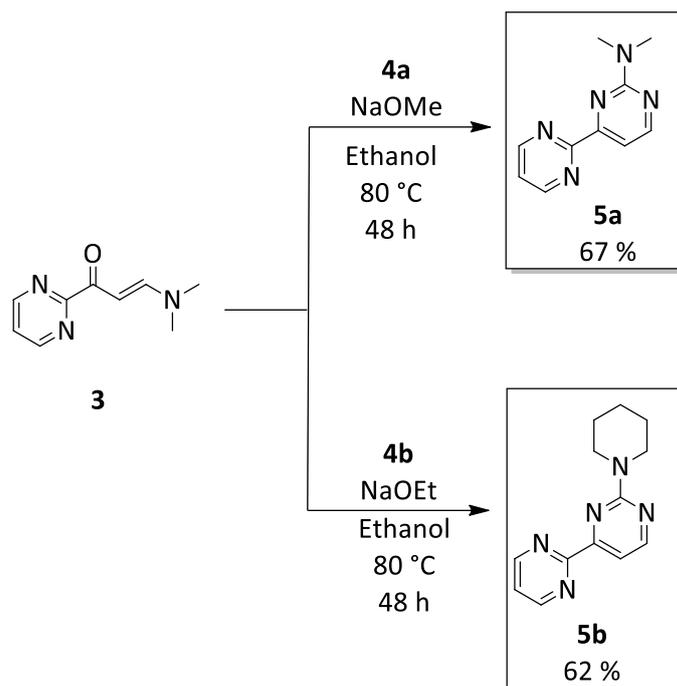


Abbildung 3-3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, RT).

### 3.1.1.3 Synthese der Liganden **5a** und **5b**.

Die Umsetzung von Verbindung **3** mit dem kommerziell erworbenen *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat **4a** in siedendem, trockenem und entgastem Ethanol in Anwesenheit von Natriummethanolat ergab nach Aufarbeitung den Liganden 2'-(*N,N*-Dimethylamino)-2,4'-bipyrimidin **5a** analysenrein mit einer Ausbeute von 67 % (Schema 3-2). Der Ligand 2'-(Piperidin-1-yl)-2,4'-bipyrimidin **5b** konnte seinerseits durch Reaktion von **3** mit Piperidin-1-ylguanidiniumsulfat **4b** in Anwesenheit von Natriumethanolat ebenfalls in siedendem, trockenem und entgastem Ethanol mit einer Ausbeute von 85 % erhalten werden.

Schema 3-2: Darstellung der Liganden **5a** und **5b**.

Die erfolgreichen Synthesen der beiden Liganden wurden wie bei ihren Vorstufen unter anderem NMR-spektrometrisch belegt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** erscheinen die H-Atome H1 und H3 im nicht-substituierten Pyrimidinring am weitesten tieffeldverschoben als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 9.01 ppm, während das sich zwischen den H-Atomen H1 und H3 befindende Proton H2 als Triplet bei  $\delta = 7.62$  ppm zu finden ist. Die zwei H-Atome H6 und H7 im aminosubstituierten Ring spalten beide als Dubletts bei jeweils  $\delta = 7.44$  ppm bzw.  $\delta = 8.55$  ppm auf.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist der Ligand **5b** wie **5a** vier Signale im aromatischen Bereich auf. Die zwei breiten Signale im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 3.92$  ppm sowie bei  $\delta = 1.65$  ppm sind auf die Wasserstoffatome im Piperidinring zurückzuführen (Abbildung 3-4).

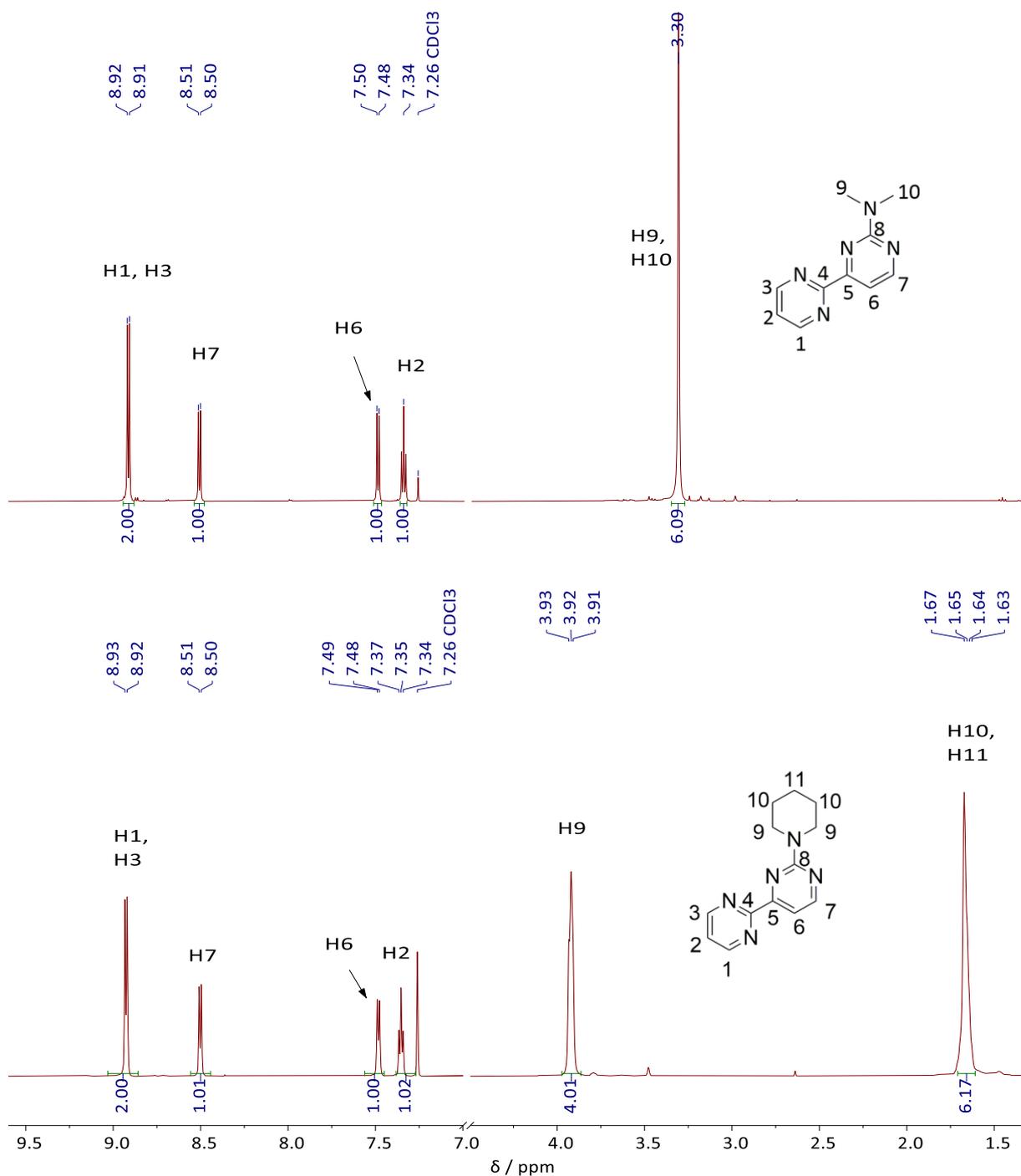
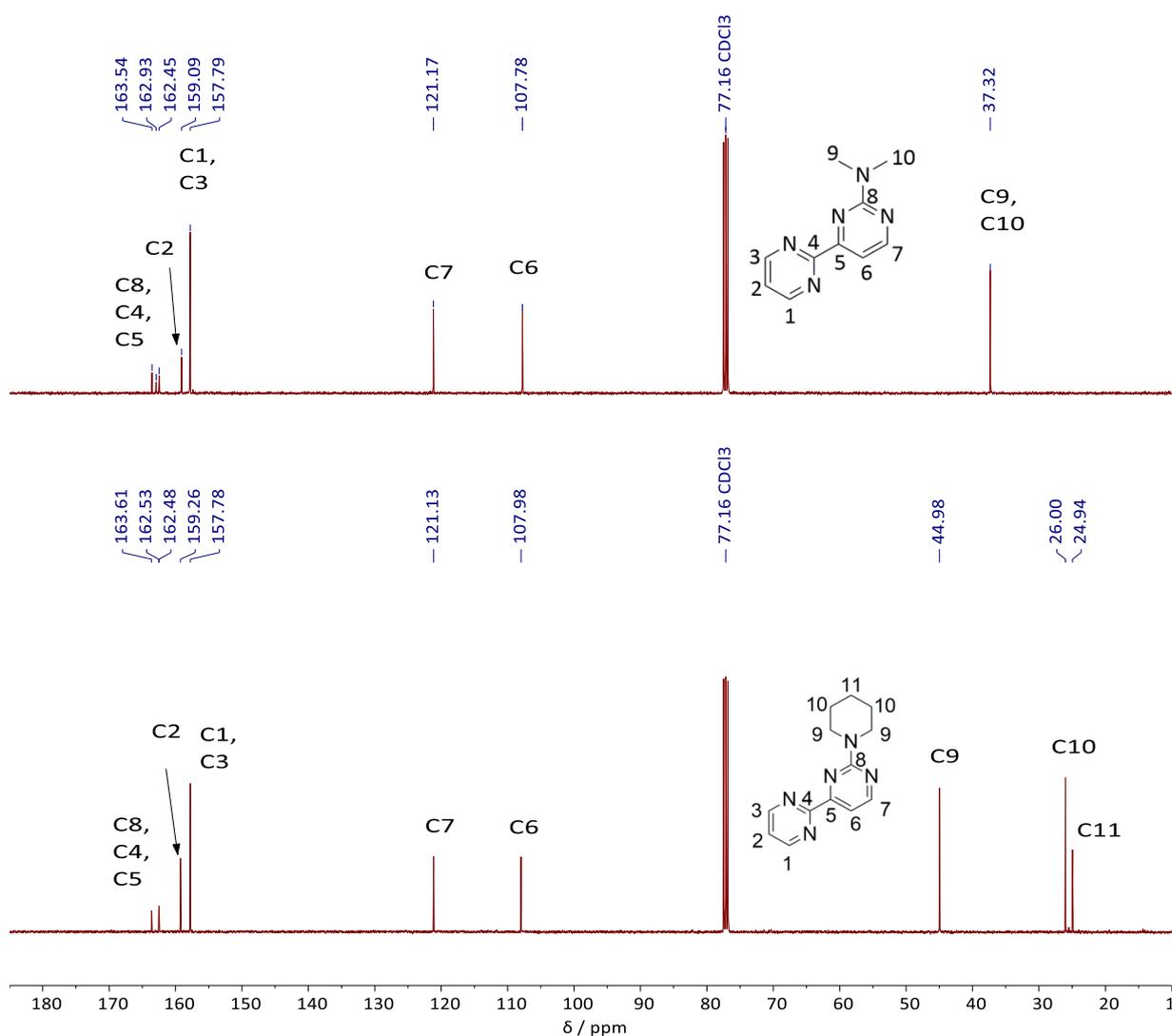


Abbildung 3-4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Liganden **5a** (oben) und **5b** (unten) (beide in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT).

Wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Liganden bis auf die nicht-aromatischen C-Atome nahezu deckungsgleich. Während die C-Atome des Dimethylaminosubstituenten im Liganden **5a** ein Signal bei  $\delta = 37.3$  ppm ergeben, werden für den Piperidinylrest im Liganden **5b** drei Signale beobachtet. Die C-Atome C10 in direkter Nachbarschaft zum elektronegativeren Stickstoffatom erfahren eine stärkere Entschirmung als die C-Atome C11 und das noch weiter entfernte C12 (Abbildung 3-5).

Abbildung 3-5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Liganden **5a** und **5b** (beide  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, RT).

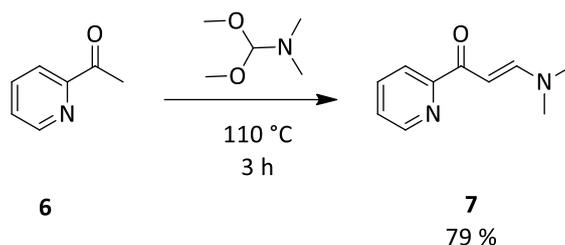
Die in Tabelle 3-3 wiedergegebenen, elementaranalytisch bestimmten prozentualen Anteile der Elemente stimmten mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Tabelle 3-3: Elementaranalyse des Liganden **5a** und **5b**.

Verbindung		C /%	H /%	N /%	S /%
<b>5a</b> ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ )	Theoriewerte	59.69	5.51	34.80	0.00
	Messwerte	59.86	5.56	34.00	0.00
<b>5b</b> ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5$ )	Theoriewerte	64.71	6.27	29.02	0.00
	Messwerte	64.62	6.43	28.58	0.00

### 3.1.2 Darstellung der Liganden **8a** und **8b**

Die funktionalisierten Derivate von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (Liganden **8a** und **8b**) wurden nach der gleichen Strategie wie die Liganden **5a** und **5b** ausgehend vom kommerziell günstig erhältlichen 2-Acetylpyridin (**6**) synthetisiert.<sup>[101]</sup> Durch Umsetzung von diesem mit Dimethylformamid-dimethylacetal wurde (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**7**) analysenrein als gelber Feststoff erhalten.<sup>[106]</sup>



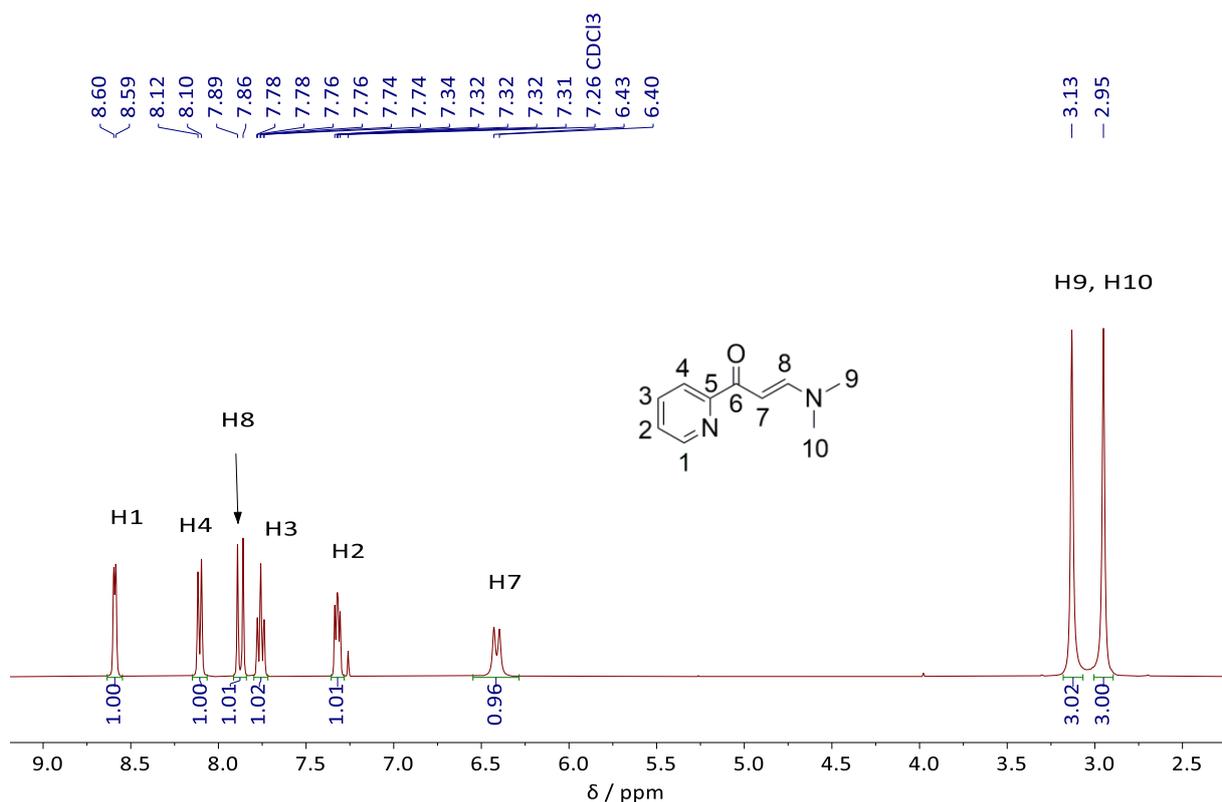
Schema 3-3: Synthese von (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**7**).

Folgende Werte lieferte die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes.

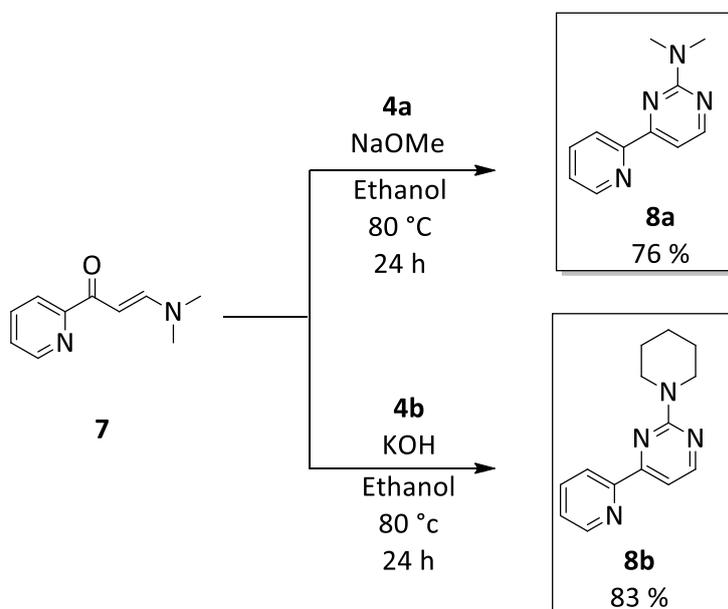
Tabelle 3-4: Elementaranalyse von **7**.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	68.16	6.86	15.90	0.00
Messwerte	68.23	6.89	15.97	0.00

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7** spalten alle aromatischen H-Atome aufgrund fehlender Symmetrie im Gegensatz zu Verbindung **3** einzeln auf (Abbildung 3-6). Die beiden Methylgruppen H9 und H10 des Aminosubstituenten befinden sich bei 3.13 bzw. 2.95 ppm. Alle weiteren H-Atome erfahren aufgrund der elektronenarmen aromatischen Struktur des Pyridingerüsts sowie der Doppelbindung zwischen den C-Atomen C7 und C8 eine starke Entschirmung und befinden sich weit im tiefen Feld zwischen 8.60 und 6.40 ppm. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hierzu wird im Anhang abgebildet (Abbildung 8-10).

Abbildung 3-6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT).

Die Umsetzungen von **7** mit den beiden Guanidiniumsalzen **4a** und **4b** führten zu den Liganden **8a** und **8b** mit einer Ausbeute von 76 % bzw. 83 % (Schema 3-4).

Schema 3-4: Darstellung der Liganden **8a** und **8b** ausgehend von 3-Dimethylamino-1-pyridin-2-yl-propenon (**7**).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Liganden **8a** und **8b** wurden mit Ausbeuten von 76 % bzw. 83 % synthetisiert. Die aufgenommenen NMR-Spektren belegen den Erhalt und die Reinheit beider Verbindungen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8a** (oberes Spektrum in Abbildung 3-7) erscheint das Singulett beider Methylgruppen am Aminosubstituenten bei  $\delta = 3.27$  ppm. Alle weiteren aromatischen Wasserstoffatome spalten aufgrund nicht-vorhandener Symmetrie einzeln auf. Dabei erfährt das Proton H1 in direkter Nachbarschaft des Stickstoffatoms im Pyridinring die stärkste Entschirmung und spaltet als Dublett bei  $\delta = 8.67$  ppm auf. Im Liganden **8b** verhalten sich die aromatischen H-Atome ähnlich. Im aliphatischen Bereich werden die Protonen des Piperidiny substituenten beobachtet. Die vier Wasserstoffatome in direkter Nähe zum Stickstoffatom erscheinen bei  $\delta = 3.89$  ppm weiter tieffeldverschoben als die übrigen sechs, die als breites Multipllett bei  $\delta = 1.66$  ppm aufspalten.

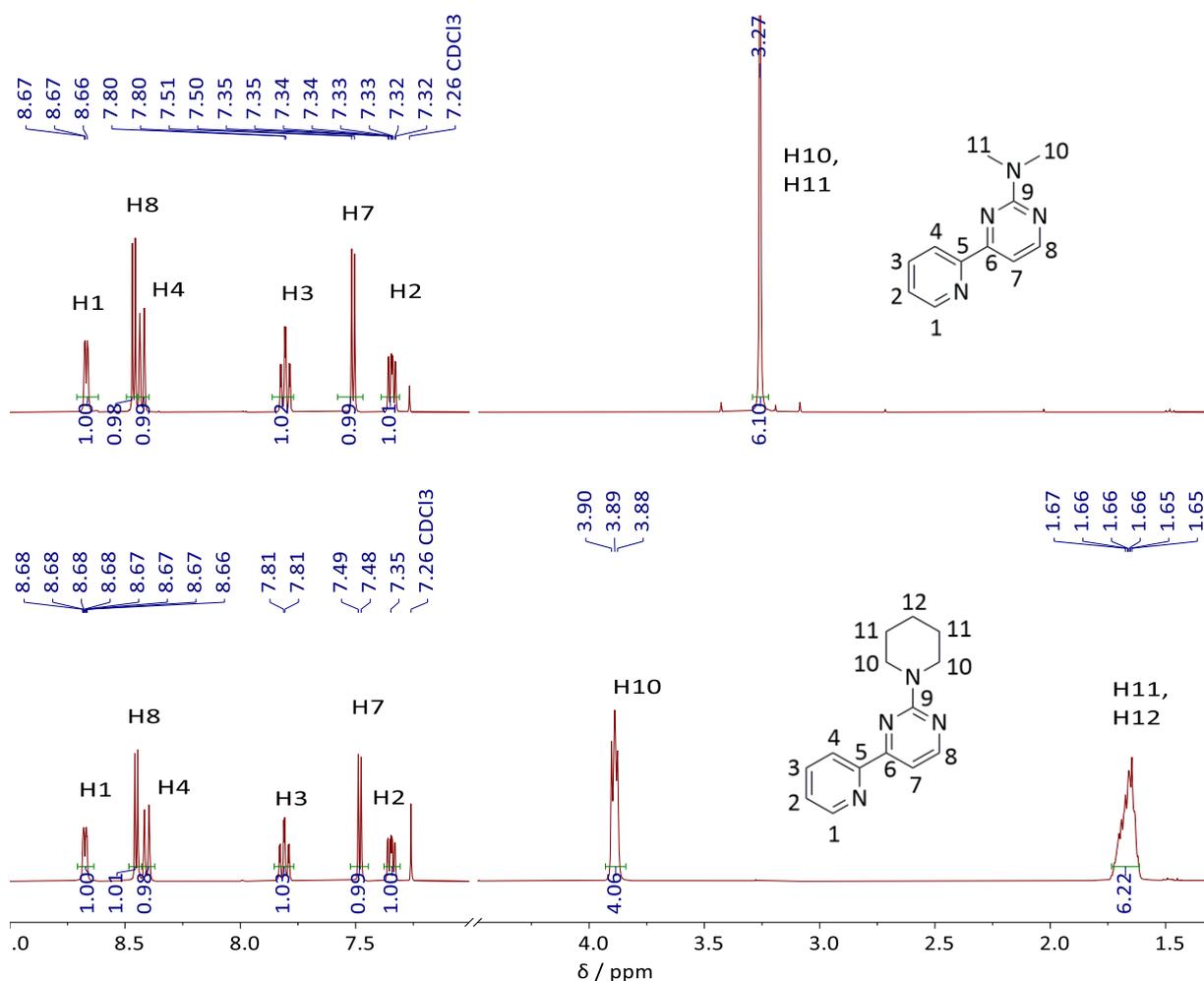


Abbildung 3-7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8a** (oben) und **8b** (unten) (beide in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT).

Genau wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen bis auf die nicht-aromatischen C-Atome nahezu deckungsgleich (Abbildung 3-8). Während die C-Atome

des Dimethylaminosubstituenten im Liganden **8a** ein Signal bei  $\delta = 37.2$  ppm ergeben, werden für den Piperidinylnrest im Liganden **8b** drei Signale beobachtet. Die C-Atome C10 in direkter Nachbarschaft zum elektronegativeren Stickstoffatom erfahren eine stärkere Abschirmung als die Atome C11 und das noch weiter entfernte C12.

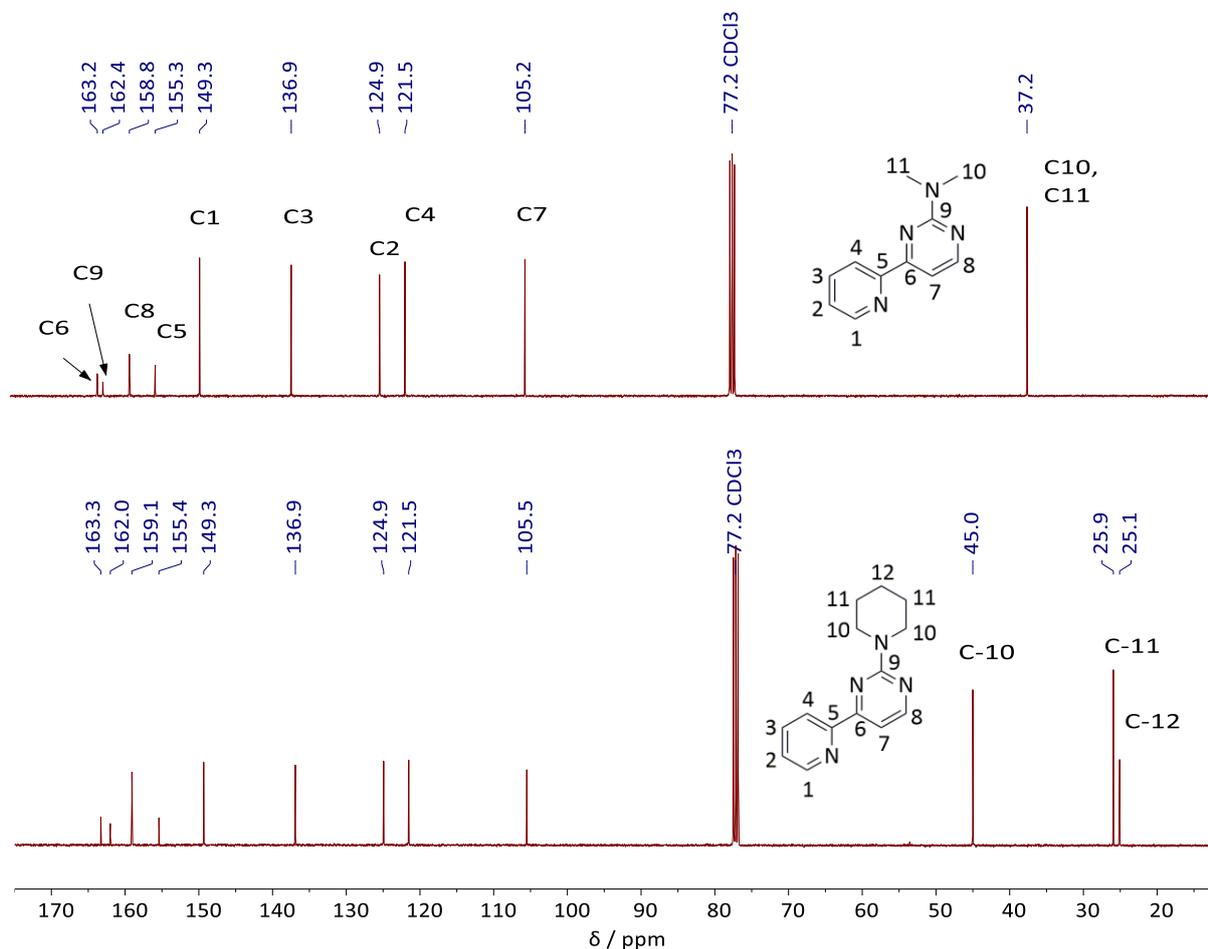


Abbildung 3-8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Liganden **8a** (oben) und **8b** (unten) (beide in CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, RT).

Die Charakterisierung der beiden Liganden mittels CHNS-Elementaranalyse bestätigte ebenfalls deren Reinheit, wie Tabelle 3-5 zeigt.

Tabelle 3-5: Elementaranalysen von **8a** und **8b**.

Verbindung		C /%	H /%	N /%	S /%
<b>8a</b> (C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> )	Theoriewerte	65.98	6.04	27.98	0.00
	Messwerte	66.03	5.98	27.91	0.00
<b>8b</b> (C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> )	Theoriewerte	69.97	6.71	23.31	0.00
	Messwerte	69.47	6.71	22.81	0.00

## 3.2 Synthese mehrfach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe

### 3.2.1 Rückblick auf Vorarbeiten im Arbeitskreis Thiel

Wie bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.3.3) und der Aufgabenstellung (Kapitel 2) erwähnt, wurde schon seit 2016 in Vorarbeiten im Arbeitskreis Thiel versucht, dreifach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe mit unterschiedlich funktionalisierten Liganden auf Basis von 2,4'-Bipyrimidin und 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin darzustellen.<sup>[49–51]</sup> Durch Variation der Reaktionsbedingungen sowie der Substituenten am Liganden, um durch sterische und elektronische Effekte den Roll-Over-Prozess zu begünstigen, konnten jedoch nur die in Abbildung 3-9 gezeigten ionischen, zweifach cyclometallierten Komplexe ausgehend von *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ , in dieser Arbeit **9**) erhalten werden, in denen die Liganden mit der *N,N'*-Koordinationsstasche am Iridiumzentrum gebunden sind.

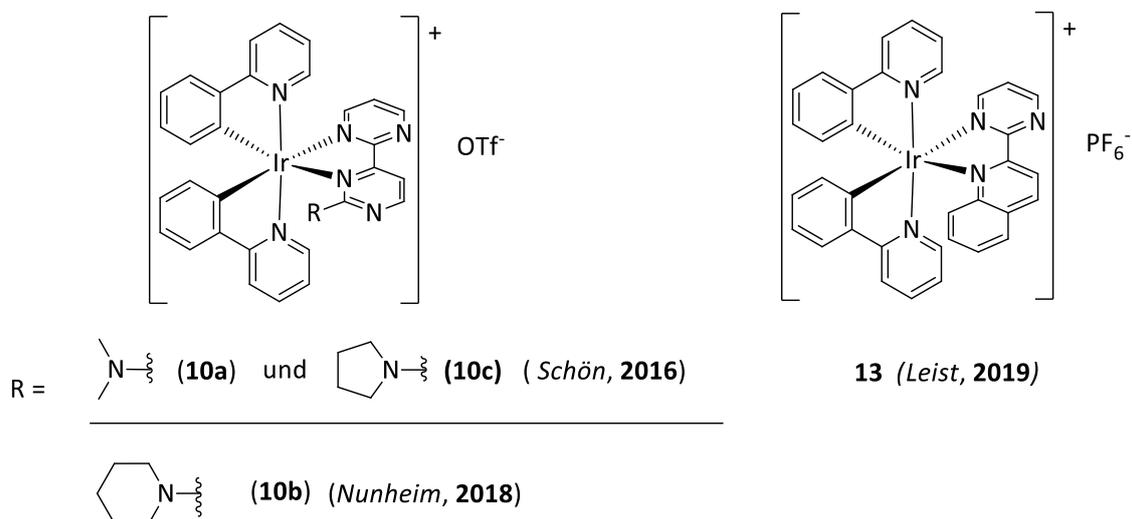


Abbildung 3-9: von Schön<sup>[49]</sup>, Nunheim<sup>[50]</sup> und Leist<sup>[51]</sup> erhaltene *N,N'*-koordinierte Komplexe.

Um eine Roll-Over-Cyclometallierung realisieren zu können, braucht es unter anderem eine basische Funktionalität, um das Wasserstoffatom am *ortho*-C-Atom abzuspalten und somit ein anionisches Kohlenstoffdonoratom zu generieren.<sup>[20]</sup> Des Weiteren spielen die elektronischen und sterischen Einflüsse im zu cyclometallisierenden Liganden eine große Rolle, um bei Liganden mit einer *N,N'*-Bindungstasche die *N,N'*-Koordinationsstasche zu erschweren. So unternahm Schön bereits 2016 im Rahmen seiner Diplomarbeit die ersten Ansätze zur Darstellung dreifach cyclometallisierter Ir(III)-Komplexe mit den Liganden **5a** und **5c**, wobei letzterer den sterisch anspruchsvolleren Pyrrolidinyl-Substituenten trug.<sup>[49]</sup> Dabei setzte er ohne erfolgreiche Cyclometallierung den  $\mu$ -dichloridoverbrückten Komplex **9** mit diesen

Liganden in Anwesenheit verschiedener Zusatzreagenzien mit basischer Funktionalität um.<sup>[49]</sup> Eine Übersicht der von ihm getesteten Bedingungen liefert Tabelle 3-6.

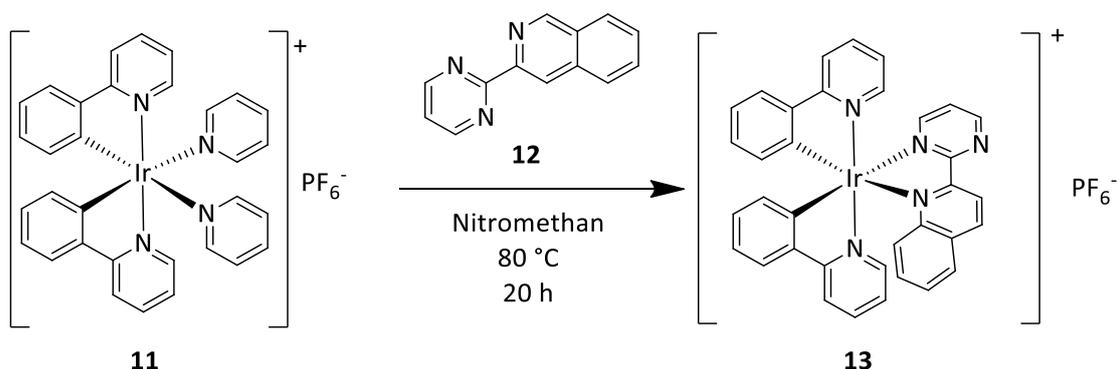
Tabelle 3-6: Von Schön getestete Reaktionen zur Darstellung eines *tris*-cyclometallierten Ir(III)-Komplexes mit **5a** und **5c**.

Reagenz (Menge)	Lsgm.	T /°C	t/h	Beobachtung
Kaliumcarbonat (10 äq.)	2-Ethoxyethanol	100	18	<i>N,N'</i> -Koordination
Silberacetat (2 äq)	Chloroform	70	18	Ir(ppy) <sub>2</sub> OAc ( <b>17</b> )
Thaliumethanolat	THF	25	18	Nicht-identifizierter Komplex*

\*Mehr dazu im Abschnitt 3.2.4

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen verfolgte *Nunheim* während ihrer Bachelorarbeit 2018 dasselbe Ziel mit dem noch raumbeanspruchenderen Liganden **5b**. Auch ihr gelang trotz verschiedener Reaktionsbedingungen eine Cyclometallierung des eingesetzten Liganden nicht. Stattdessen beobachtete sie ebenfalls die Bildung des kationischen *N,N'*-koordinierten Komplexes oder anderer Produkte aus den Nebenreaktionen mit den eingesetzten Reagenzien.

Einen weiteren Ansatz verfolgte *Leist*, der den von *Nunheim* erhaltenen Komplex **11** mit 2-(Pyrimidin-2-yl)chinolin (**12**) in Nitromethan bei 80 °C umsetzte und wie *Schön* und *Nunheim* zuvor auch nur einen ionischen zweifach cyclometallierten Komplex **13** (Schema 3-5) erhielt.<sup>[51]</sup>



Schema 3-5: Von *Leist* synthetisierter Komplex **13**.

Die folgende Tabelle 3-7 fasst die von *Nunheim* getesteten Bedingungen zur Darstellung dreifach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe mit dem Liganden **5b** zusammen.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-7: Von *Nunheim* getestete Reaktionen.<sup>[50]</sup>

Reagenz (Menge)	Lsgm.	T / °C	t/h	Beobachtung
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.0 äq.)	1,2-Dichlorbenzol	120	18	Ir(ppy) <sub>2</sub> OAc ( <b>17</b> )
AgOAc (2.0 äq)	2-Methoxyethanol	70	1	<b>9</b> + <b>5b</b> + <b>17</b>
AgOAc (2.0 äq)	2-Ethoxyethanol	100	16	<i>N,N'</i> -Koordination
Ag <sub>2</sub> O (2.0 äq.)	Nitromethan	22	2	-
Ag <sub>2</sub> O (2.0 äq.)	Nitromethan	80	3	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AgOTf (je 2.0 äq.)	1,2-Dichlorbenzol	170	6	<i>N,N'</i> -Koordination
Et <sub>3</sub> N /AgOTf (je 2.0 äq.)	1,2-Dichlorbenzol	85	3	<i>N,N'</i> -Koordination
Et <sub>3</sub> N /AgOTf (je 2.0 äq.)	1,2-Dichlorbenzol	85	17	<i>N,N'</i> -Koordination
AgPF <sub>6</sub> (2 äq.)	Pyridin (py)	115	18	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ( <b>11</b> )

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitergehende Untersuchungen vorgenommen, die zur Darstellung weiterer ionischer, zweifach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe und schließlich zur erfolgreichen dreifachen Cyclometallierung führten. Die dabei verfolgten Ansätze sowie die detaillierten Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 3.2.2 Zur Struktur von *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) (**9**).

*Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) ([Ir(ppy)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>, **9**) ist ein seit langem literaturbekannter Komplex, der mit seiner dimeren Struktur eine hohe Symmetrie sowie eine helikale Chiralität aufweist. Schon 1984 beschrieben *Sprouse et al.* die Synthese und präsentierten die NMR-, UV-Vis- sowie emissionsspektroskopischen Daten dieses Komplexes in seiner racemischen Form.<sup>[108]</sup> Ein ähnlicher dimerer Ir(III)-Komplex mit Benzo[*h*]chinolin war schon 1974 von *Nonoyama* beschrieben worden.<sup>[109]</sup> *McGee* und *Mann* berichteten 2007, dass **9** in der Raumgruppe P 21/*n* kristallisiert, wobei die asymmetrische Einheit auf einem Inversionszentrum liegt.<sup>[110]</sup> Dabei fanden sie heraus, dass die Phenylpyridinringe ungeordnet waren und sowohl die  $\Lambda$  (Lambda)- als auch die  $\Delta$  (Delta)-Orientierungen in einem Verhältnis von 50:50 in der asymmetrischen Einheit ergaben. Sie zogen daraus den Schluss, dass die absolute Struktur des Moleküls nicht bestimmt werden kann, da dimere Einheiten mit den Konfigurationen  $\Lambda\Delta$  und  $\Delta\Lambda$  oder auch  $\Lambda\Lambda$  und  $\Delta\Delta$  denselben Raum zu 50 % beanspruchen können.<sup>[110]</sup> Die Strukturaufklärung der reinen  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Enantiomere mittels

Röntgenstrukturanalyse gelang *P. J. Lusby et al.*<sup>[111]</sup> nach erfolgreicher Isolierung. Abbildung 3-10 zeigt die gezeichneten Strukturen dieser Enantiomere.

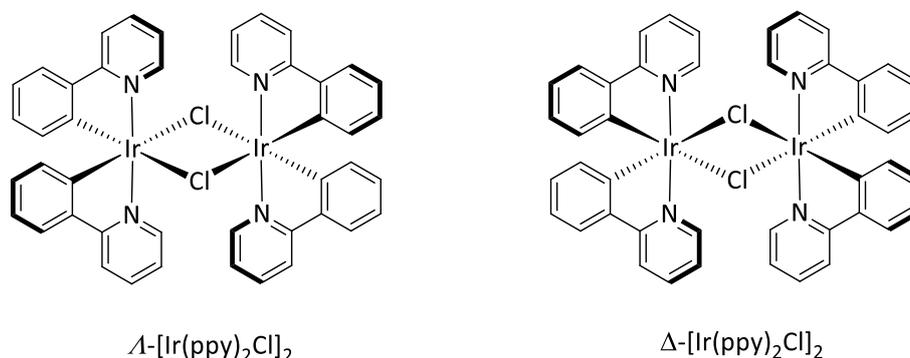


Abbildung 3-10:  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Enantiomere von [Ir(ppy)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>.<sup>[111]</sup>

Neben diesen beiden Enantiomeren ( $\Lambda$  und  $\Delta$ ) ist eine *meso*-Struktur möglich.<sup>[112]</sup> Diese ist den von *Dr. Marc H. Prosenc* durchgeführten DFT-Rechnungen zufolge um 25.7 kJ/mol energetisch instabiler als die racemische Mischung der beiden reinen Enantiomere in Abbildung 3-10. Abbildung 3-11 zeigt die berechneten Strukturen der *rac*- und *meso*-Isomere von **9**.

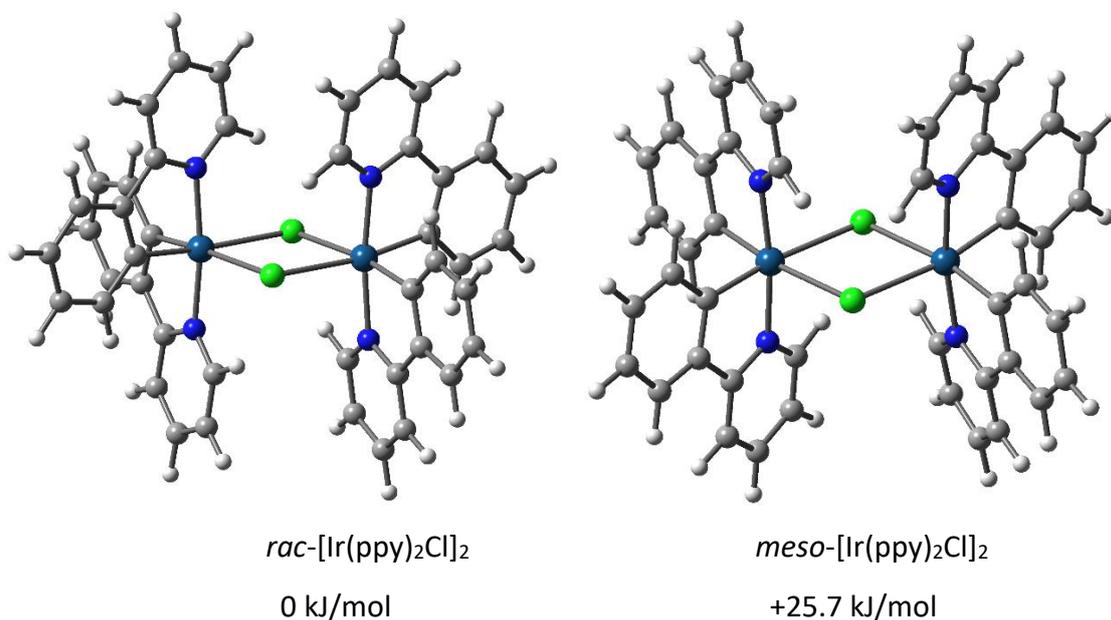
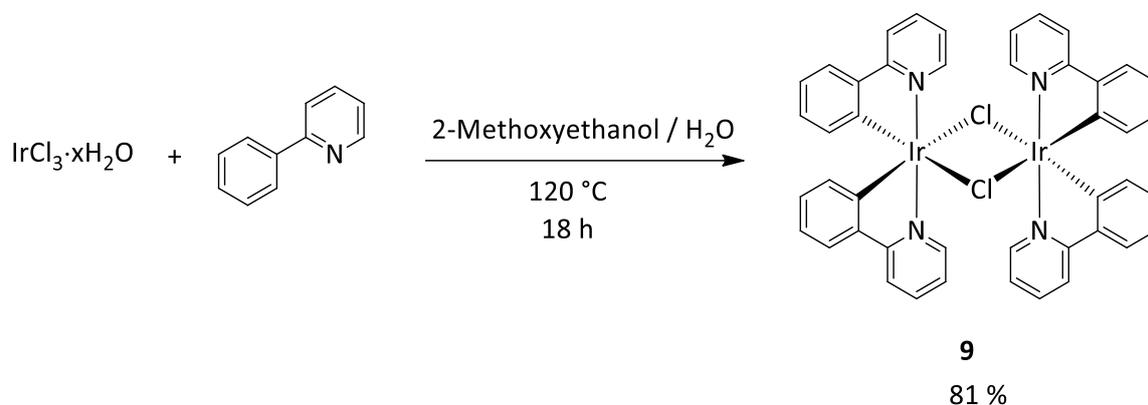


Abbildung 3-11: Mit DFT-B3LYP-Def2-TZVP Berechnete Strukturen der *rac*- und *meso*-Isomere von **9** (grün: Cl, dunkelblau: N, hellblau: Ir, grau: C, hellgrau: H).

Auch in dieser Arbeit konnte der synthetisierte  $\mu$ -dichloridoverbrückte Komplex **9** kristallisiert und röntgenkristallographisch analysiert werden. Die Synthese von **9** erfolgte ausgehend von Iridium(III)chlorid-Hydrat mit 2-Phenylpyridin in einem Gemisch von 2-Methoxyethanol und

## Ergebnisse und Diskussion

Wasser (3:1 v/v) bei 120 °C (Schema 3-6).<sup>[108]</sup> Der Komplex **9** wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % analysenrein erhalten.



Schema 3-6: Darstellung von *Tetrakis(2-phenylpyridin-C,N)(μ-dichlorido)diiridium (9)*.<sup>[108]</sup>

Die Elementaranalyse des isolierten Produktes wird in folgender Tabelle 3-8 wiedergegeben.

Tabelle 3-8: Elementaranalyse des Komplexes **9**.

$C_{44}H_{32}C_4bN_4Ir_2$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	49.29	3.01	5.23	0.00
Messwerte	49.21	3.00	5.15	0.00

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **9** in Dichlormethan wurden Einkristalle erhalten. Die durchgeführte röntgendiffraktometrische Analyse zeigte eine Überlagerung zweier dimerer Formen (in einem Verhältnis von 50:50), die durch Drehung um 180° ineinander überführbar sind (Abbildung 8-1 im Anhang). Dieses Gemisch kann in Anlehnung an *McGee* und *Mann*<sup>[110]</sup> und im Einklang mit dem berechneten Energieunterschied zwischen der *rac*- und *meso*-Formen als eine Überlagerung zweier *rac*-Strukturen betrachtet werden.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieses Komplexes stimmen mit den Literaturdaten überein und weisen einen Signalsatz der koordinierten 2-Phenylpyridinliganden auf.<sup>[108]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 3-12) sind lediglich acht Signale zu beobachten, die zum einen die C-H-Aktivierung und die Bildung einer Ir-C-Bindung belegen sowie von der Symmetrie des Moleküls herrühren. Auffällig weiterhin ist die große Tieffeldverschiebung der koordinierten Kohlenstoffatome C11, die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 3-13) bei einer chemischen Verschiebung von 168.4 ppm erscheinen. Diese starke Entschirmung spricht für den starken

Elektronenzug durch das Iridiumzentrum, welcher in der vergleichsweise kurzen und starken Ir-C-Bindung resultiert.<sup>[110,111]</sup>

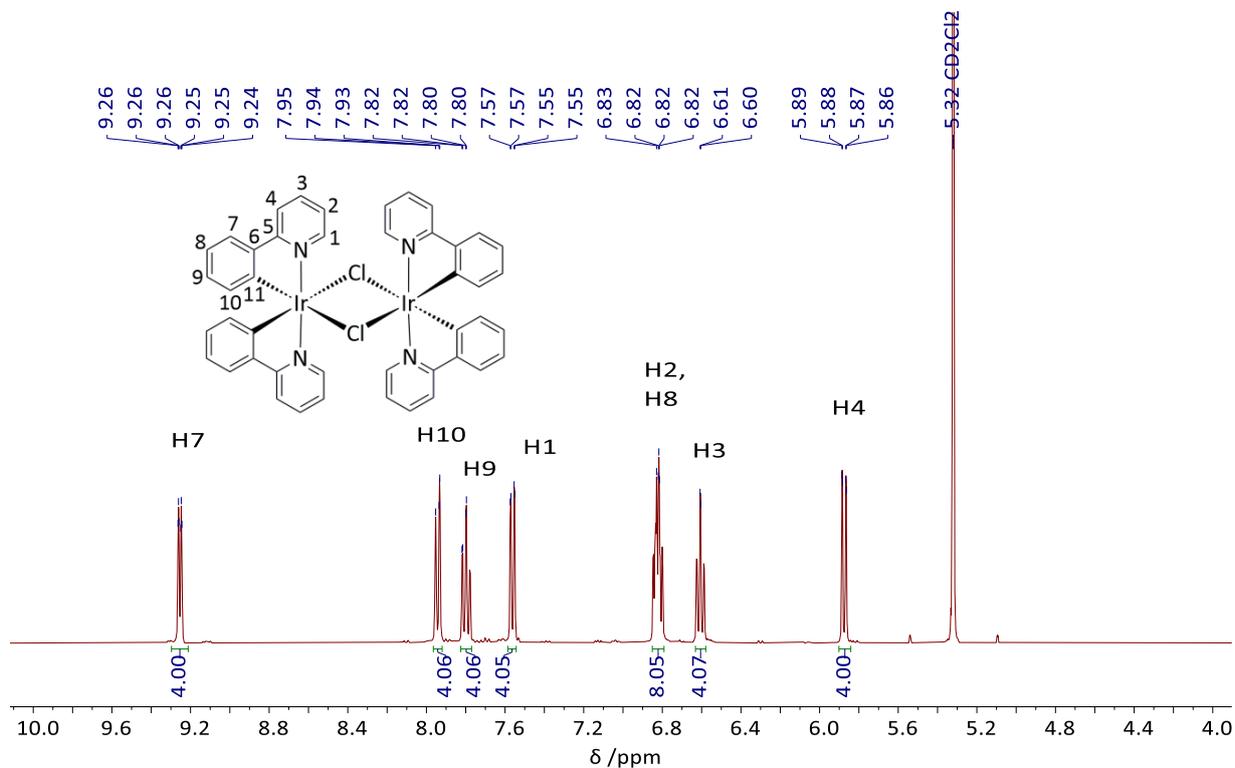


Abbildung 3-12. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, RT).

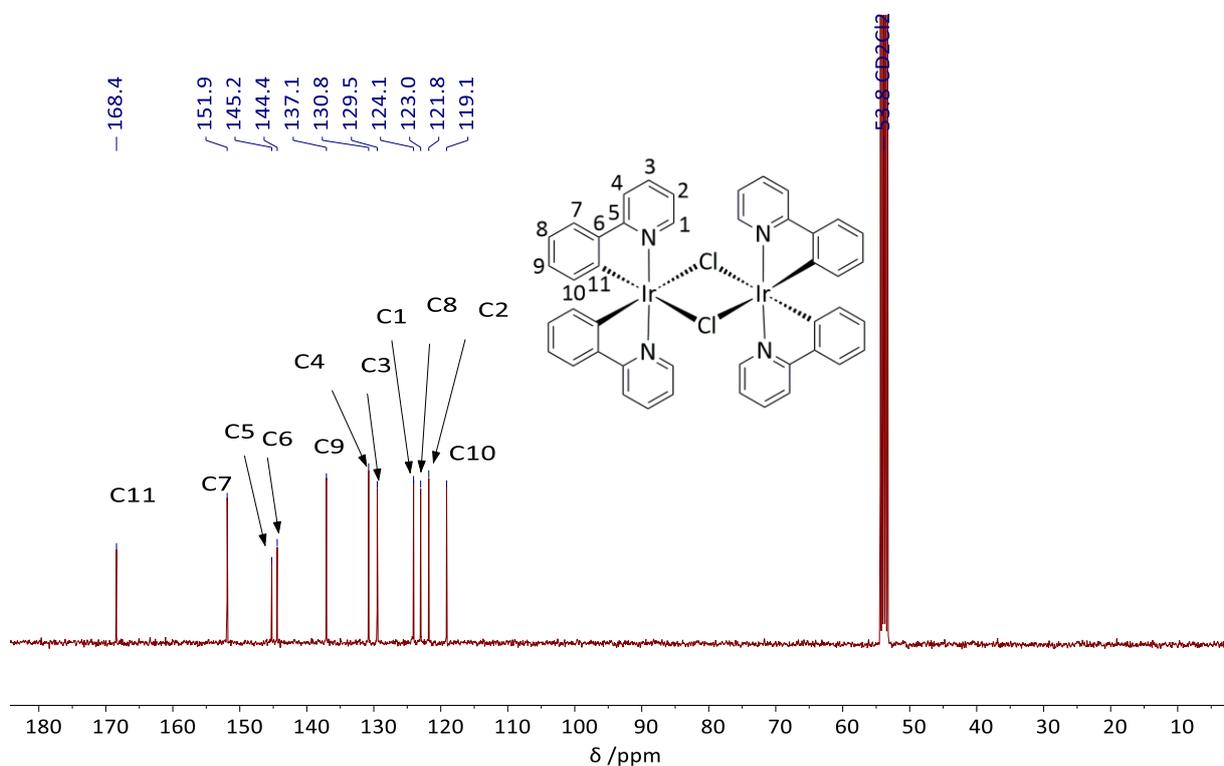


Abbildung 3-13. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **9** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz, RT).

Untersuchungen von **9** mittels ESI-Massenspektrometrie belegten die oben beschriebene zügige Spaltung der dimeren Struktur. Das detektierte Fragment mit dem höchsten Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) besitzt dabei den  $m/z$ -Wert von 1037.14. Dies entspricht der Mutterstruktur nach Verlust eines verbrückenden Chloridoliganden, wodurch eine einfach positiv geladene Spezies entsteht (Abbildung 3-14). Die sehr geringe Intensität des Signals dieser Spezies ist ein weiteres Indiz für die schnelle Fragmentierung, die durch die Schwäche der Iridium-Chlor-Bindungen zu erklären ist.

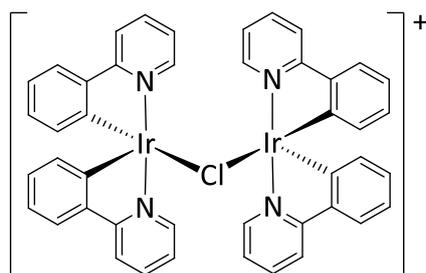


Abbildung 3-14: Fragment von **9** mit  $m/z = 1037.14$ .

Die Fragmente mit  $m/z$ -Werten 542.14 sowie 583.18 sind Addukte mit einem bzw. zwei koordinierten Acetonitrilmolekülen. Diese Lösungsmittelmoleküle werden ihrerseits sukzessive abgespalten, um das stabile Fragment mit  $m/z = 501.14$  zu bilden (Abbildung 3-15). Einen Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Isotopenmuster des Fragments mit  $m/z = 1037.14$  liefert Abbildung 3-16.

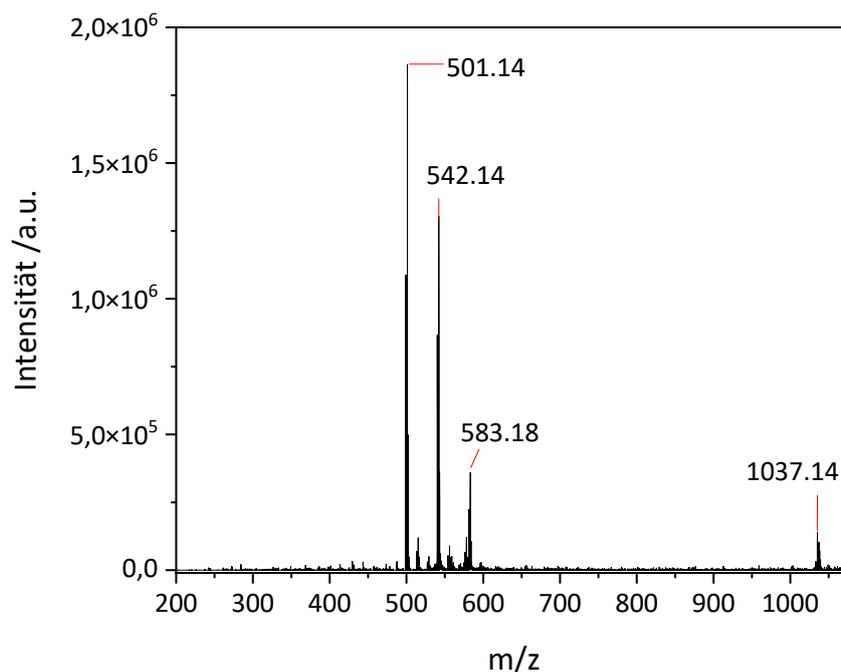


Abbildung 3-15: ESI-MS-Übersichtsspektrum von **9** im positiven Modus.

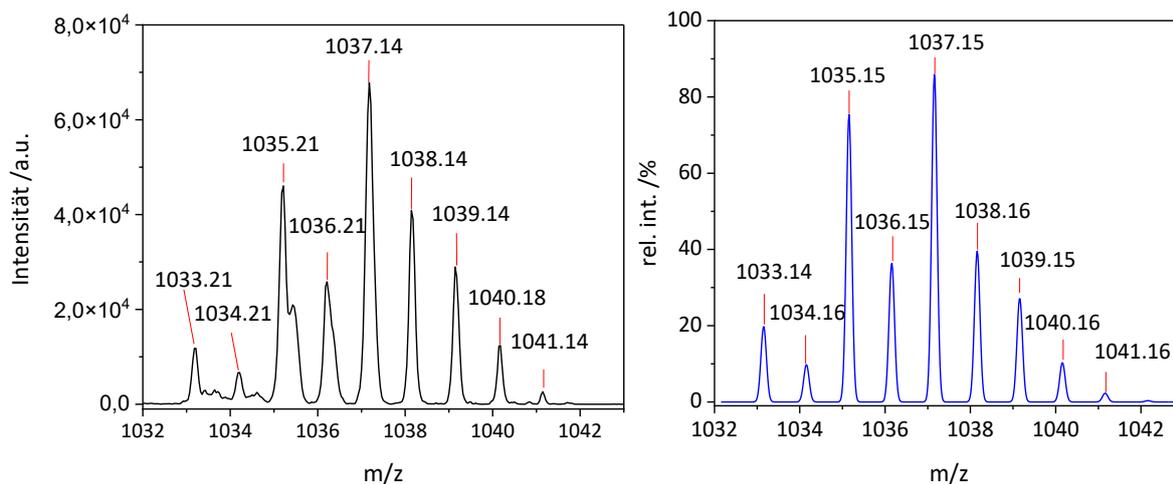
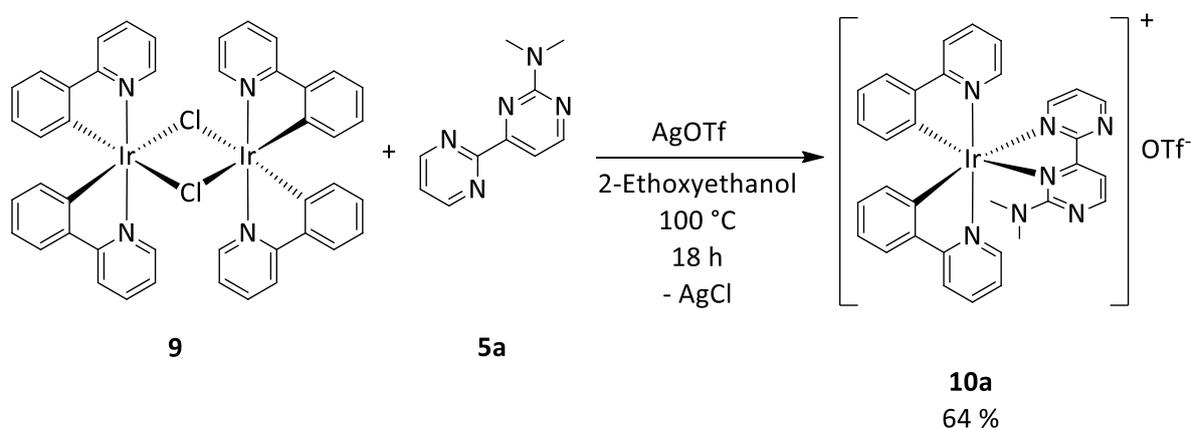


Abbildung 3-16: Gemessenes Isotopenmuster des Fragments mit  $m/z = 1037.18$  (links) sowie das simulierte Spektrum desselben (rechts).

### 3.2.3 Zweifach cyclometallierte $N,N'$ -koordinierte Komplexe

Wie in den oben genannten Vorarbeiten<sup>[49–51]</sup> beschrieben, führt die Umsetzung der Komplexe des Typs von **9** mit einem zweizähligen  $N,N'$ -Donorliganden in Anwesenheit eines Chlorid-abstrahierenden Reagenzes wie Silbertriflat zur kinetisch begünstigten Komplexbildung des eingesetzten Liganden mit der  $N,N'$ -Koordinationsstasche.<sup>[113]</sup> Wird zusätzlich eine Base zur Deprotonierung dazugegeben, kann es bei hohen Temperaturen unter Luftausschluss zur Bildung dreifach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe kommen.<sup>[114]</sup> Der von Schön festgestellte zweifach cyclometallierte Komplex **10a** mit 2'-( $N,N$ -Dimethylamino)-2,4'-bipyrimidin (in dieser Arbeit **5a**) konnte in dieser Arbeit nach Schema 3-7 reproduziert und weitgehender charakterisiert werden.



Schema 3-7: Synthese von **10a**.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Charakterisierung dieses Komplexes erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie, ESI-MS sowie der Elementaranalyse. Tabelle 3-9 zeigt die gemessenen prozentualen Anteile der Elemente im Vergleich zu den theoretisch berechneten Werten.

Tabelle 3-9: Elementaranalyse des Komplexes **10a**.

$C_{33}H_{27}N_7F_3SO_3Ir$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	46.58	3.20	11.52	3.77
Messwerte	46.45	3.16	11.24	3.67

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3-17) sind neben den sechs Protonen der beiden Methylsubstituenten 21 aromatische Wasserstoffatome zu beobachten, die genau der Struktur mit dem  $N,N'$ -koordinierten Liganden entsprechen.

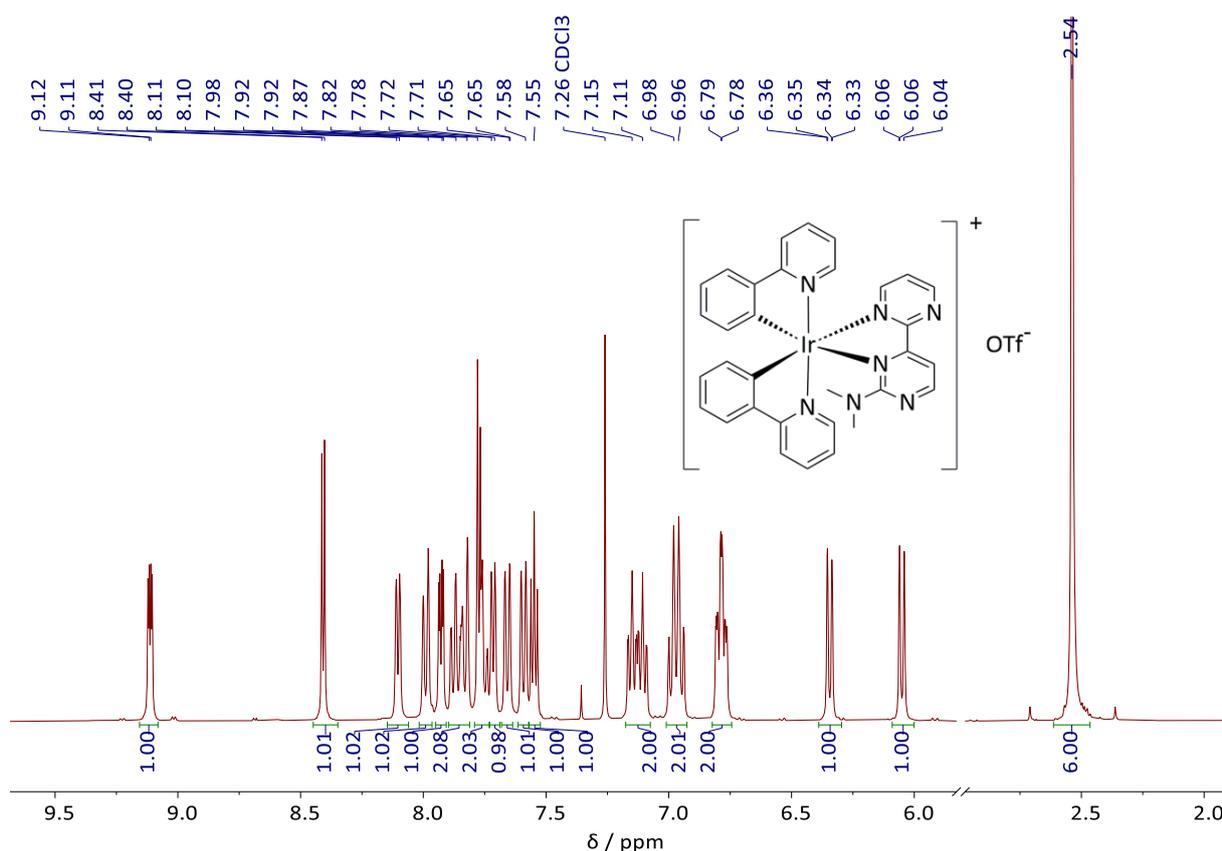


Abbildung 3-17:  $^1H$ -NMR-Spektrum von **10a** ( $CDCl_3$ , 400 MHz, RT)

Diese Gesamtzahl der aromatischen H-Atome wird bei der Unterscheidung zwischen zweifach und dreifach cyclometallierten Komplexen in den nächsten Abschnitten von Bedeutung sein. Das Signal der beiden Methylgruppen erscheint als scharfes Singulett bei  $\delta = 2.54$  ppm deutlich weiter hochfeldverschoben als im freien Liganden ( $\delta = 3.30$  ppm). Im Gegensatz dazu

erfährt das entsprechende Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3-18) eine Tieffeldverschiebung um mehr als 2.0 ppm von 37.3 auf 39.6 ppm.

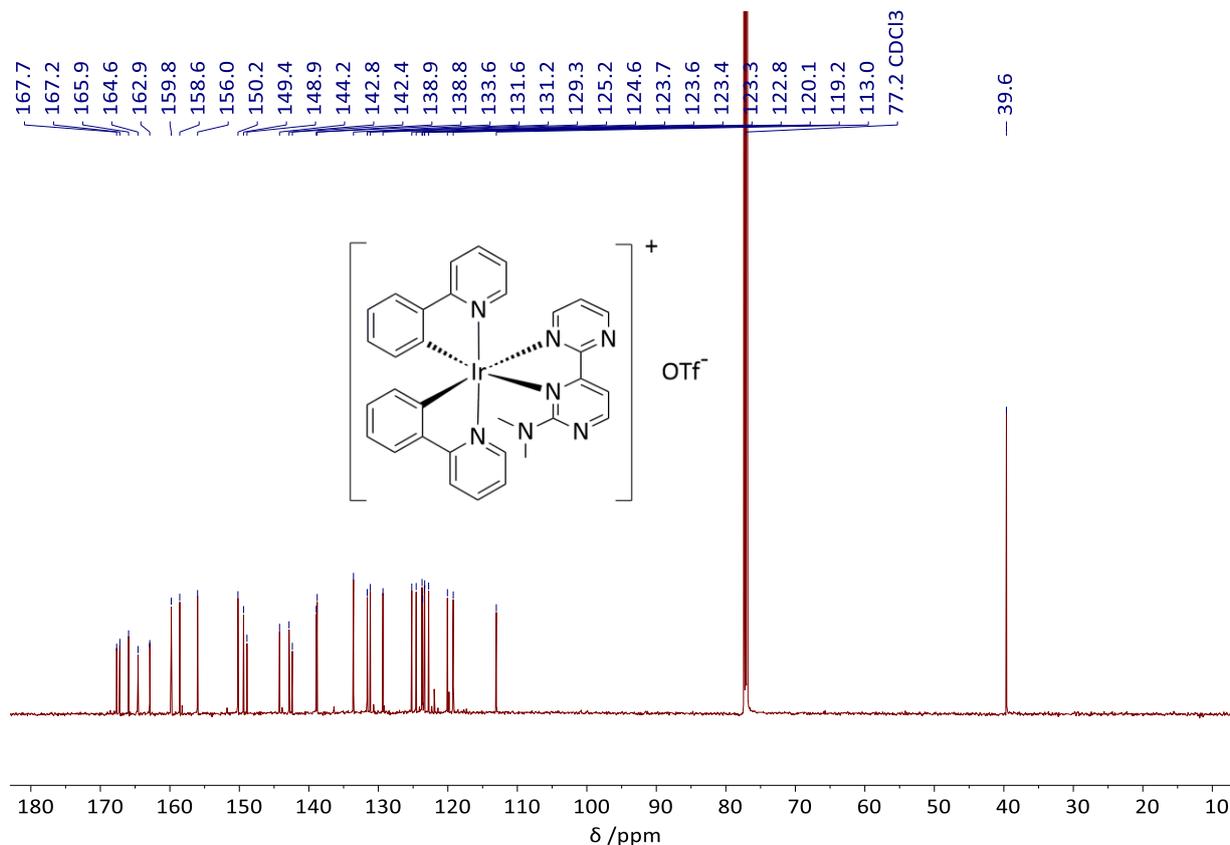


Abbildung 3-18:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10a** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz).

Im ESI-Massenspektrum erscheint der Peak des Komplexkations bei  $m/z = 702.18$ , was seiner Molekülmasse entspricht. Im negativen Modus wird das Triflat-Anion bei  $m/z = 148.86$  beobachtet. Bei Fragmentierung des Komplexkations wird in nur sehr geringem Ausmaß der Ligand **5a** abgespalten und durch die Lösungsmittelmoleküle ersetzt (Abbildung 3-19 oben). Im unteren Teil der Abbildung 3-19 werden das gemessene und das simulierte Isotopenmuster des Komplexkations miteinander verglichen.

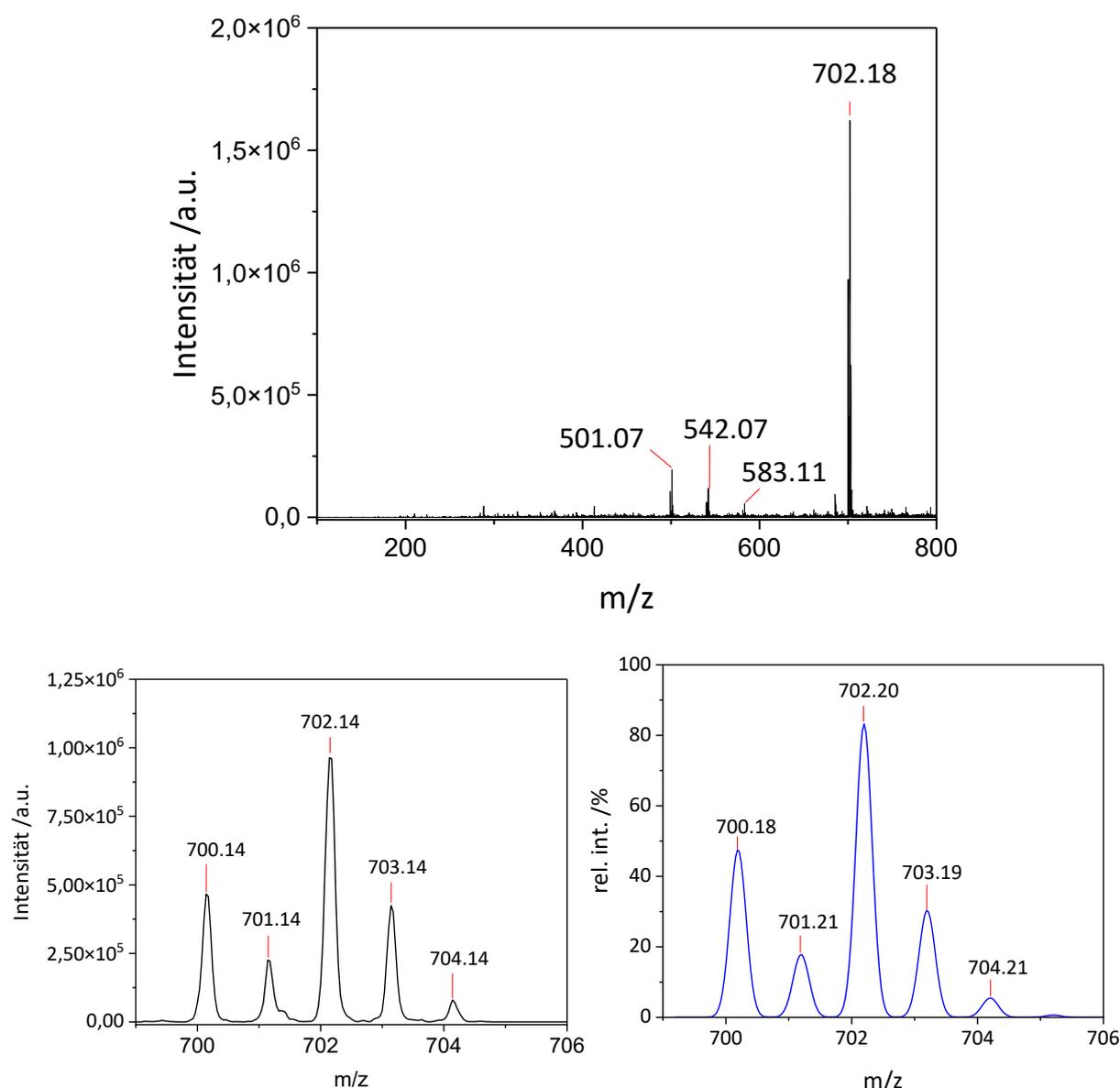


Abbildung 3-19: Gemessenes Übersichtsspektrum des Komplexations von **10a** (oben), das isolierte Isotopenmuster (unten links) sowie das simulierte Isotopenmuster davon (unten rechts).

Zur Kristallisation von **10a** wurde der Komplex in heißem Benzol gelöst und die Lösung zum Abkühlen stehen gelassen. Daraus bildeten sich rote Kristalle, die röntgendiffraktometrisch analysiert wurden. Die erhaltene Struktur zeigt neben zwei im Kristall eingebauten Benzolmolekülen das Komplexation mit dem *N,N'*-koordiniertem Bipyrimidinliganden und das Triflatgegenion (s. Abbildung 8-2 im Anhang). Zur besseren Übersicht zeigt die folgende Abbildung 3-20 nur den kationischen Teil des Komplexes ohne Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome.

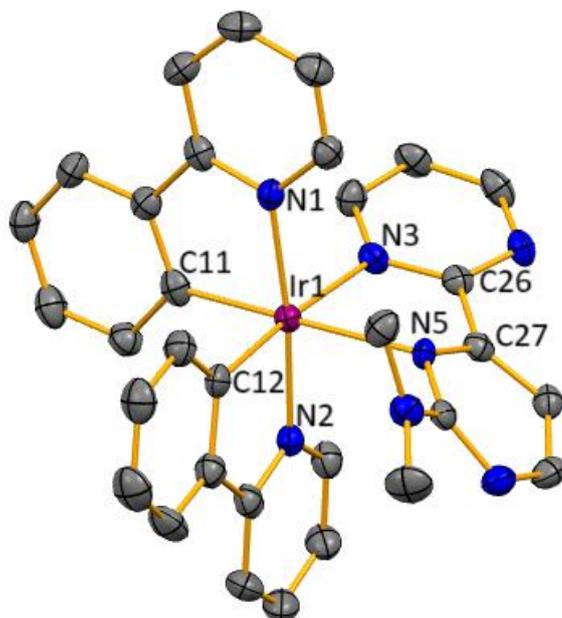


Abbildung 3-20: Struktur von **10a** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Diese Struktur mit den beiden Stickstoffatomen der 2-Phenylpyridinliganden in *trans*-Positionen zueinander steht im Einklang mit der von *Dr. Marc H. Prosenc* auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechneten, energetisch günstigsten Struktur des Komplexations (Abbildung 3-21 links). Der Energieunterschied zwischen der *trans*- und der *cis*-Struktur beträgt demnach 18 kJ/mol.

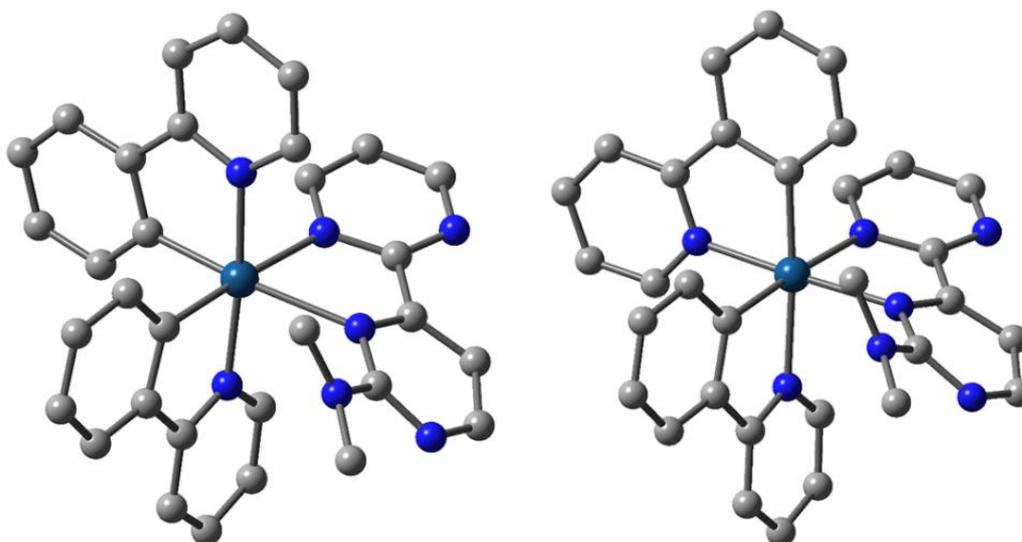


Abbildung 3-21: Mit DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechnete energetisch günstigste *trans*-Struktur (links) und die instabilere *cis*-Struktur des Komplexations von **10a** (dunkelblau: N, hellblau: Ir, grau: C).

Eine Auswahl der ermittelten Bindungslängen und -winkel wird in Tabelle 3-10 wiedergegeben. An diesen Daten lässt erkennen, dass die Ir-C-Bindungen kürzer und somit stärker sind als die

## Ergebnisse und Diskussion

Ir-N-Bindungen. Aufgrund des sterischen Anspruchs des Dimethylamino-substituenten in der Nachbarschaft von N5 am Bipyrimidinliganden ist außerdem die Bindung Ir1-N5 mit 2.277 Å etwas länger als alle weiteren Ir-N-Bindungen.

Tabelle 3-10: Ausgewählte Strukturparameter zur Kristallstruktur von **10a**.

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Ir-N1	2.066(4)	N1-Ir-N2	173.39(13)
Ir-N2	2.054(3)	N1-Ir-N3	84.72(13)
Ir-N3	2.152(3)	N1-Ir-N5	103.55(13)
Ir-N5	2.277(4)	N3-Ir-N5	80.33(17)
Ir-C11	2.017(5)	N2-Ir-N3	75.48(12)
Ir-C12	2.025(4)	C11-Ir-N5	170.87(16)
C26-C27	1.488(6)	C12-Ir-N3	174.22(14)

Da *Nunheim* den homologen Komplex **10b** mit dem Liganden **5b** im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisiert und analysenrein charakterisiert hatte,<sup>[50]</sup> wurde auf dessen Darstellung in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Die Komplexe **14a** und **14b** wurden nach Schema 3-22 durch Umsetzung von **9** mit den Derivaten von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin **8a** und **8b** unter ähnlichen Bedingungen wie bei **10a** dargestellt und analysenrein erhalten.

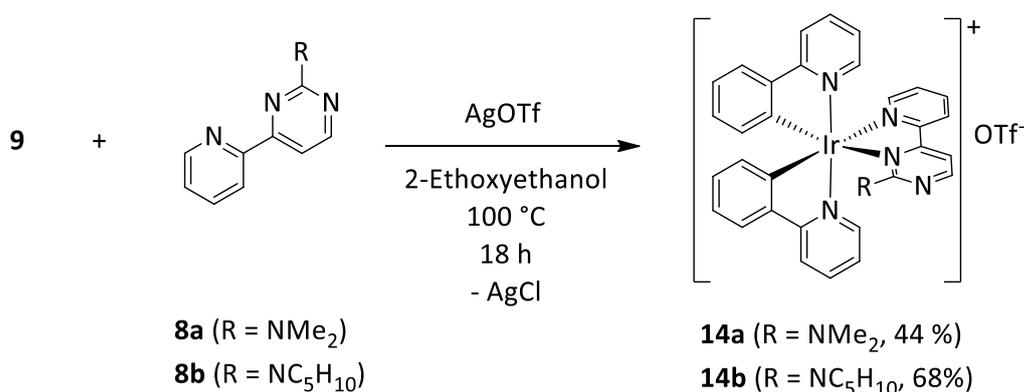


Abbildung 3-22: Darstellung der Komplexe **14a** und **14b**.

Die folgende Tabelle 3-11 gibt die CHNS-Elementaranalysen beider Komplexe wieder.

Tabelle 3-11: Elementaranalysen der Komplexe **14a** und **14b**.

Verbindung		C /%	H /%	N /%	S /%
<b>14a</b> (C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Ir)	Theoriewerte	48.05	3.32	8.89	3.77
	Messwerte	47.84	3.57	8.44	3.46
<b>14b</b> (C <sub>37</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Ir)	Theoriewerte	49.93	3.62	9.44	3.60
	Messwerte	49.92	3.38	9.25	3.50

Beide Komplexe konnten durch Kristallisation aus heißem Benzol als Einkristalle erhalten und so röntgenkristallographisch analysiert werden. Wie bei **10a** geht aus den ermittelten Strukturparametern hervor, dass die Ir-N-Bindungen in beiden Komplexen länger sind als die Ir-C-Bindungen. Zudem sind ebenfalls die Bindungen zwischen den Iridiumzentren und den N-Atomen N4 mit den Aminosubstituenten im Vergleich zu den übrigen Ir-N-Bindungen am längsten. Dies ist hier ebenso auf die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und den Phenylringen der 2-Phenylpyridinliganden zurückzuführen. Die vergleichbaren Bindungslängen und -winkel in den beiden Komplexen unterscheiden sich indes nur geringfügig. Abbildung 3-23 zeigt die Strukturen der Komplexkationen von **14a** und **14b** im Festkörper ohne Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome.

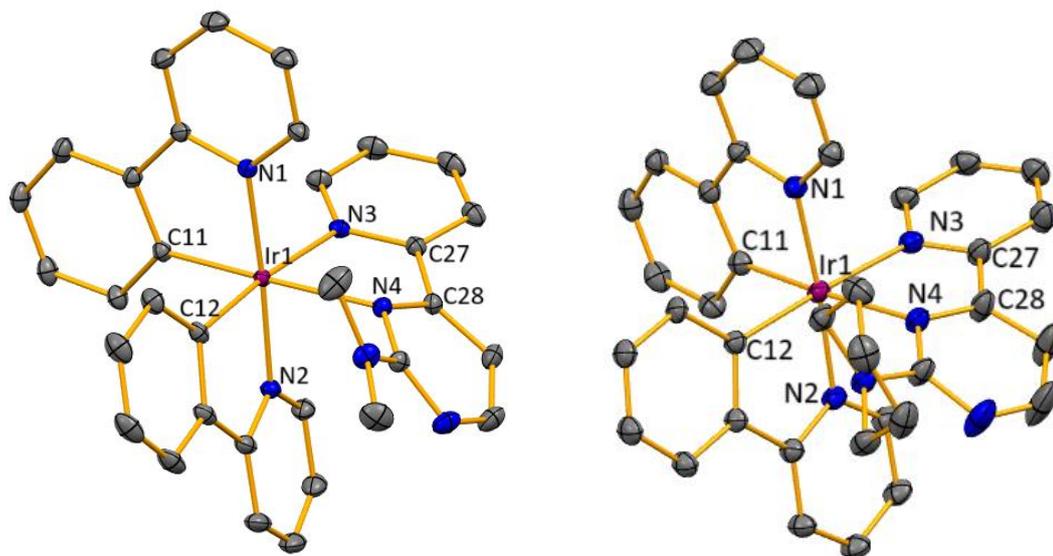


Abbildung 3-23: Perspektivische Ansichten der Kristallstrukturen der Komplexe **14a** (links) und **14b** (rechts) (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Gegenionen und H-Atome der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet).

Tabelle 3-12 liefert eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungslängen und -winkel in den beiden Komplexen.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **14a** und **14b**.

Bindung	Bindungslängen / Å		Winkel	Bindungswinkel / °	
	<b>14a</b>	<b>14b</b>		<b>14a</b>	<b>14b</b>
Ir1-N1	2.0476(8)	2.0459(18)	N1-Ir1-N2	176.53(3)	175.79(7)
Ir1-N2	2.0491(8)	2.0459(18)	N1-Ir1-N3	86.81(3)	86.04(7)
Ir1-N3	2.1385(8)	2.1423(18)	N1-Ir1-N4	101.44(3)	100.75(7)
Ir1-N4	2.2673(8)	2.242(2)	N3-Ir1-N4	76.14(3)	76.22(7)
Ir1-C11	1.9967(9)	1.997(2)	N2-Ir1-N3	96.14(3)	97.89(7)
Ir1-C12	2.0131(9)	2.016(2)	C11-Ir1-N4	173.95(3)	172.96(7)
C27-C28	1.4751(14)	1.477(3)	C12-Ir1-N3	173.80(4)	177.11(7)

Die aufgenommenen NMR-Spektren (Abbildung 3-24 und Abbildung 3-25) belegen weiterhin die *N,N'*-Koordination der angebrachten Liganden. Die aromatischen Bereiche in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beider Komplexe sind mit 22 H-Atomen weitgehend ähnlich.

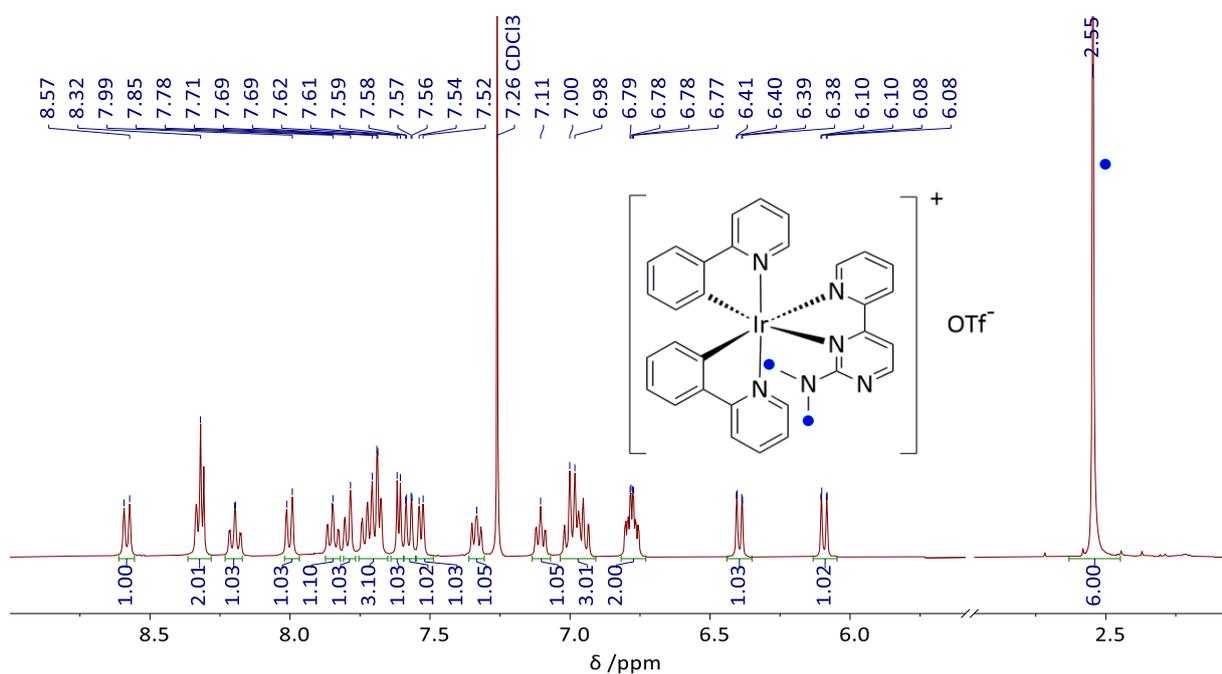


Abbildung 3-24: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Komplex **14a** (CDCl<sub>3</sub>, 400.1 MHz, RT).

Das Signal der beiden Methylgruppen von **14a** (in der Abbildung 3-24 mit blauem Punkt markiert) erscheint hier als scharfes Singulett bei 2.55 ppm deutlich weiter hochfeldverschoben als im freien Liganden (3.27 ppm). Diese Beobachtung trifft genauso wie bei **10a** (Abbildung 3-17) auch bei **14b** (Abbildung 3-25) zu, wo ebenfalls die Signale des

Piperidiny substituenten eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden **8b** erfahren.

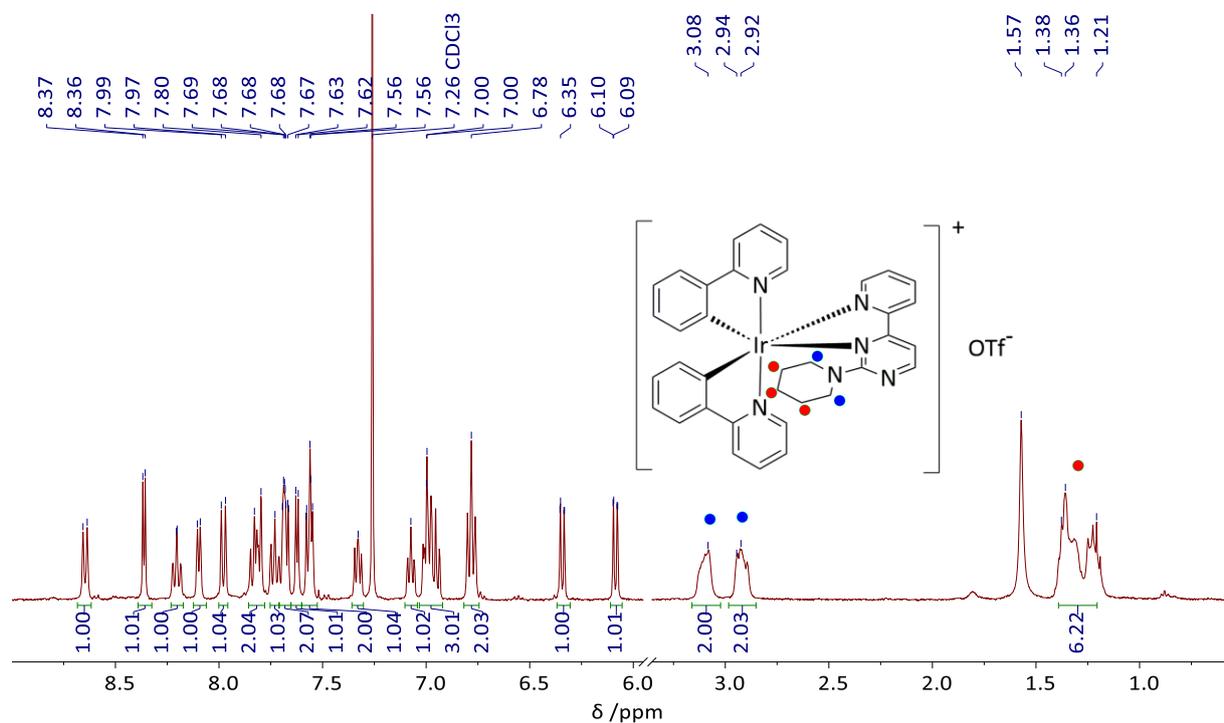


Abbildung 3-25.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Komplex **14b** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aller drei Komplexe (Abbildung 3-18 und Abbildung 3-26) lässt sich erkennen, dass die chemischen Verschiebungen der direkt am Amin-N-Atom gebundenen C-Atome durch die Komplexierung im Gegensatz zu den H-Atomen, die sie tragen, eher tieffeldverschoben werden. Tabelle 3-13 gibt die Änderungen der chemischen Verschiebungen der H- und C-Atome der Aminosubstituenten in den freien Liganden gegenüber ihren Lagen in den Komplexen wieder.

Tabelle 3-13: Änderungen der chemischen Verschiebung der H- und C-Atome der Aminosubstituenten der freien Liganden gegenüber den Komplexen.

		Im freien Liganden /ppm	Im Komplex /ppm
H-Verschiebung (Abnahme)	<b>10a</b>	3.30	2.57
	<b>14a</b>	3.27	2.55
	<b>14b</b>	3.94–3.81	3.15–2.85
		1.74–1.56	1.42–1.15
C-Verschiebung (Anstieg)	<b>10a</b>	37.3	39.6
	<b>14a</b>	37.2	39.7
	<b>14b</b>	45.0	49.2
		25.9	25.5
		25.1	24.2

## Ergebnisse und Diskussion

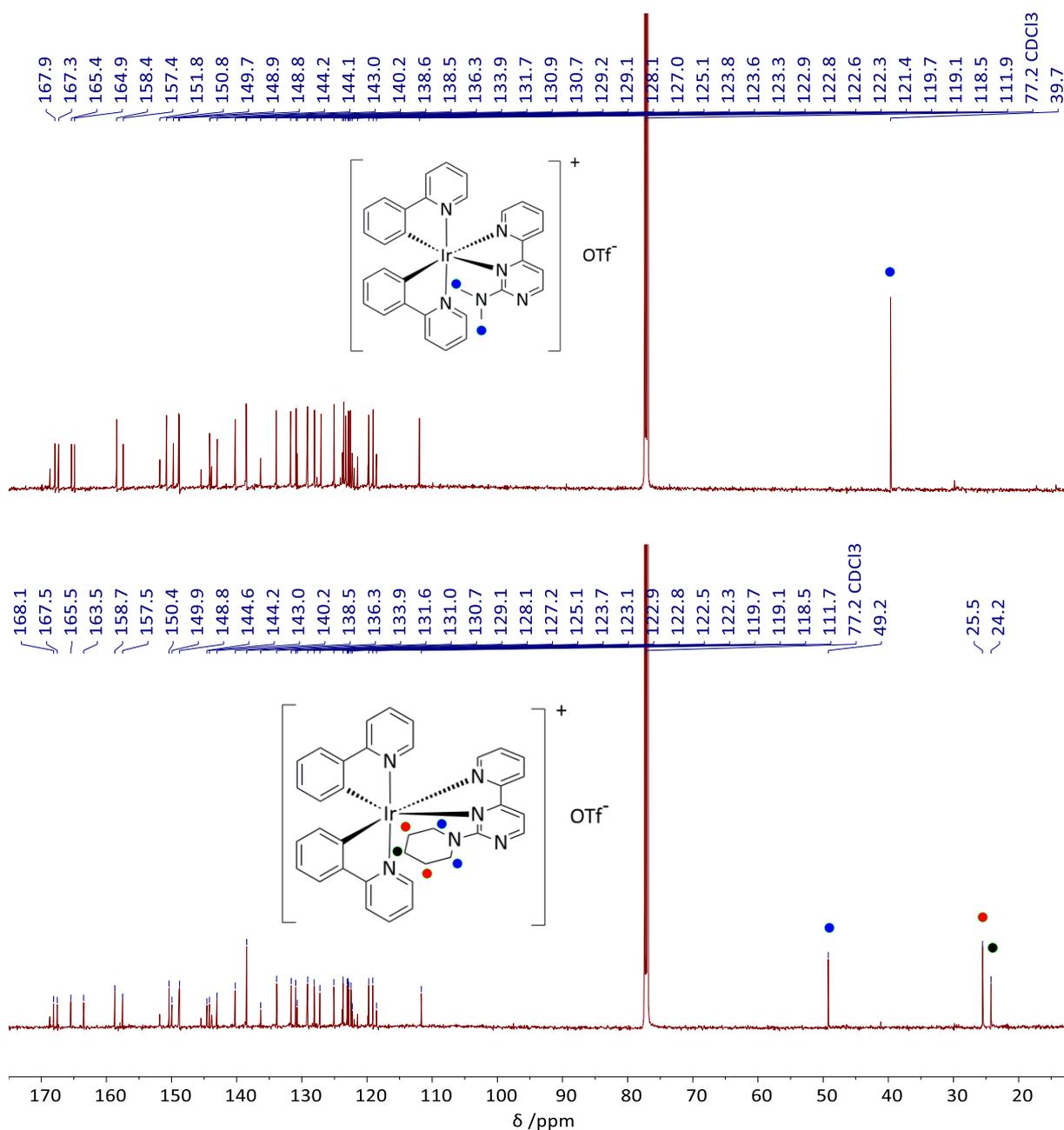


Abbildung 3-26:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **14a** (oben) und **14b** (unten) (beide in  $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz, RT).

Weiterhin wurden die Komplexe massenspektrometrisch untersucht. Die aufgenommenen ESI-Massenspektren der beiden Komplexe zeigen im positiven Modus die zu erwartenden Molekülpeaks der jeweiligen Komplexkationen mit  $m/z = 701.18$  für **14a** sowie  $m/z = 741.14$  für **14b** (Abbildung 3-27). Das Triflatanion wurde ebenfalls im negativen Messmodus bei  $m/z = 148.86$  detektiert.

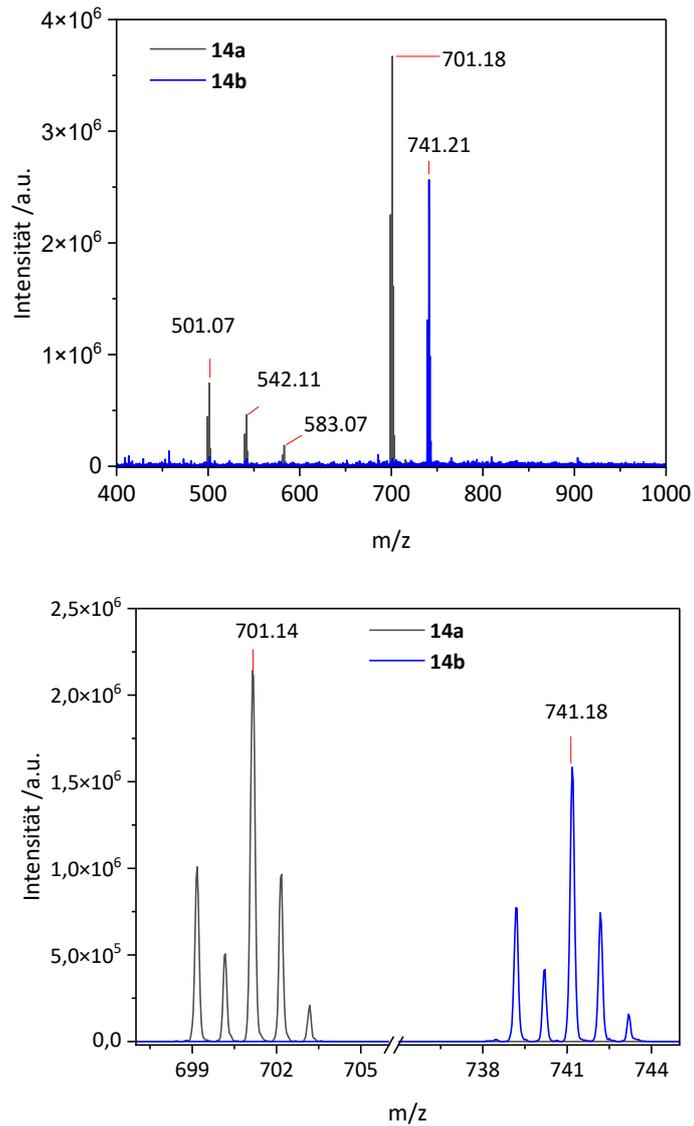


Abbildung 3-27: Oben: ESI-MS-Übersichtsspektren der Komplexe **14a** (schwarz) und **14b** (blau) im positiven Modus. Unten: die isolierten Isotopenmuster der Komplexkationen von **14a** (schwarz) und **14b** (blau).

### 3.2.4 Der $\mu$ -dihydroxidoverbrückte dimere Iridium(III)-Komplex **15**

#### 3.2.4.1 Literaturübersicht

Der in Abbildung 3-28 gezeigte Komplex *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dihydroxido)diiridium(III) **15** wurde erstmals 1994 von *R. J. Watts et al.*<sup>[115]</sup> beschrieben. In ihrem Artikel berichteten die Autoren über Komplexe des Typs  $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{S})_2](\text{OTf})$  mit 2-Phenylpyridin bzw. 2-(*p*-Tolyl)pyridin als Liganden L. Diese Komplexe wurden durch Umsetzung von  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  mit Silbertriflat in einem Lösungsmittel S (S =  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. MeCN) erhalten.

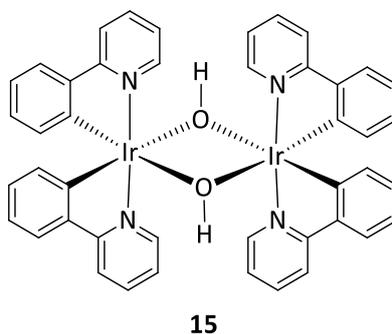
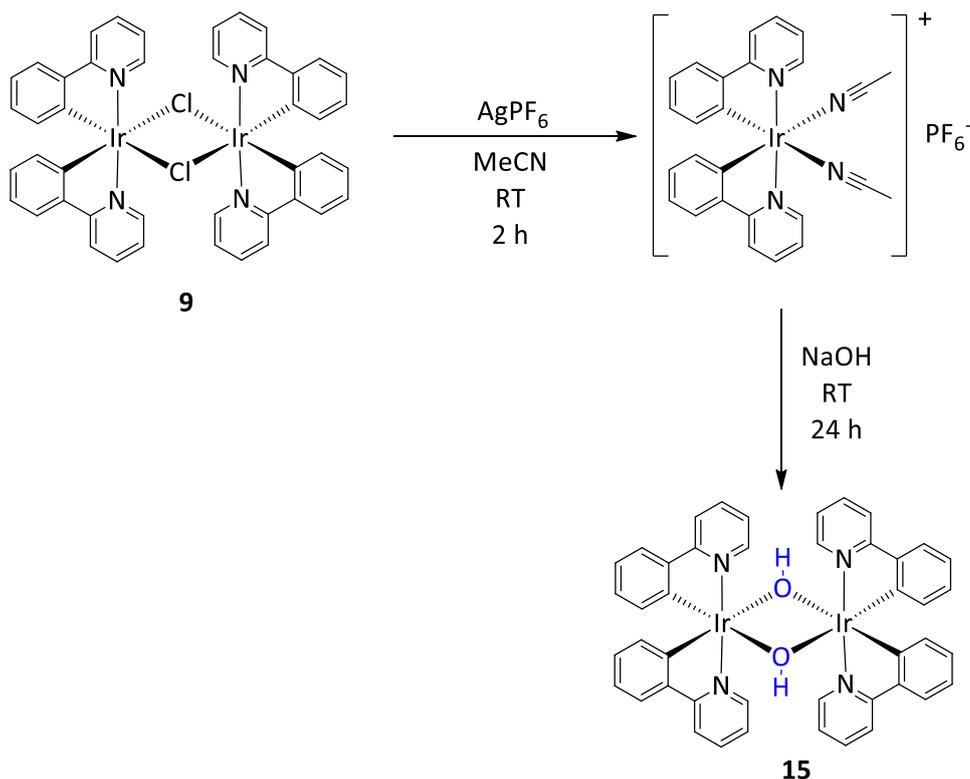


Abbildung 3-28: Struktur von **15**, gezeichnet in Anlehnung an die Struktur des Ausgangskomplexes **9**.

Die Umsetzung des Komplexes  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})$  mit 2.0 Äq. Natriummethanolat oder Natriumethanolat im entsprechenden Alkohol lieferte einen dinuklearen Komplex, der durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, CHNS-Elementaranalyse sowie IR-Spektroskopie als  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  charakterisiert wurde. Dabei beobachteten sie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 3.77 ppm, welches sie dem verbrückenden OH-Liganden zuordneten.<sup>[115]</sup> Die Umsetzung von diesem Komplex mit Trifluormethansulfonsäure in deuteriertem Methanol lieferte den Ausgangskomplex  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})$ . Eine weitere Verwendung des dinuklearen OH-verbrückten Komplexes wurde in ihrer Publikation nicht beschrieben.<sup>[115]</sup>

Eine erste Anwendung von diesem Komplex **15** wurde 2007 von *McGee* und *Mann* entdeckt.<sup>[110]</sup> Sie benutzten ihn als Zwischenstufe zur selektiven Darstellung von Komplexen des Typs *mer*- $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3$ . Die Synthese von **15** erfolgte dabei ausgehend vom  $\mu$ -chloridoverbrückten Ir-Komplex **9** über einen in-situ gebildeten ionischen *bis*-Acetonitril-Komplex, wie folgendes Schema 3-8 zeigt.



Schema 3-8: Darstellung von **15** nach *McGee* und *Mann*.<sup>[110]</sup>

Die Charakterisierung von **15** durch *McGee* und *Mann* erfolgte nur durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Sie stellten fest, dass das in deuteriertem Aceton aufgenommene Spektrum den Daten von *Watts et al.*<sup>[115]</sup> entspricht. In einem in deuteriertem Dichlormethan aufgenommenen Spektrum wird neben den acht aromatischen Signalen der 2-Phenylpyridinliganden kein weiteres Signal angegeben, welches dem verbrückenden OH-Liganden zuzuordnen wäre.<sup>[110]</sup>

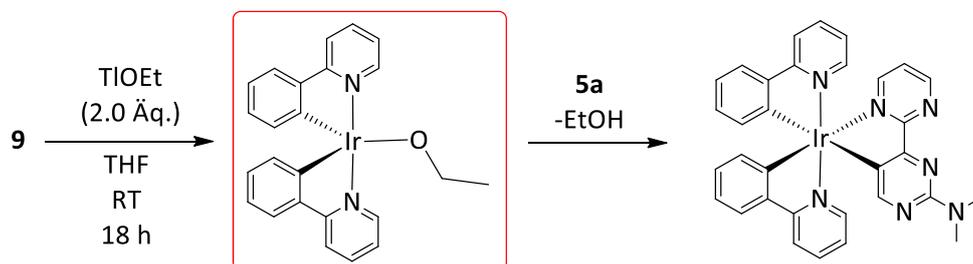
Eine weitere Synthese wurde 2010 durch *Schubert et al.* beschrieben.<sup>[116]</sup> Sie erhielten den Komplex **15** als reaktiven Vorläufer zur Darstellung von phosphoreszierenden Iridium-Komplexen mit 1-Aryl- und 4-Aryl-funktionalisierten 1*H*-[1,2,3]-Triazolen.<sup>[116]</sup> Die Synthese von **15** erfolgte durch Umsetzung von **9** mit Natriumhydroxid in Wasser unter Rückfluss. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen braunen Feststoffs in deuteriertem Dichlormethan zeigte neben den von *McGee* und *Mann* gefundenen aromatischen Signalen auch ein Signal bei  $-1.45$  ppm, welches auf zwei H-Atome integrierte. Dies war ein Indiz für die Protonen in den verbrückenden OH-Liganden. Weitere Analysen durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und CHNS-Elementaranalyse bestätigten weiterhin das Vorliegen dieses Komplexes. Anschließend

verwendeten sie den Komplex **15** im weiteren als Vorläufer zur Darstellung eines Methacrylat-basierten Copolymers.<sup>[117]</sup>

Weitere Erwähnungen des  $\mu$ -Dihydroxidoverbrückten Komplexes **15** stammen bislang von *Godbert et al.*<sup>[118,119]</sup> 2016 berichteten sie von einer neuen Methode zur Synthese wasserlöslicher lumineszierender Ir(III)-Komplexe über **15** als Zwischenstufe.<sup>[118]</sup> Dabei wurde **15** durch Umsetzung vom  $\mu$ -dichloridoverbrückten Komplex **9** mit einem Überschuss von Kaliumhydroxid in einem Gemisch von THF und 2-Ethoxyethanol (1:1) bei Raumtemperatur erhalten. Die Analyse des Produkts durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in deuteriertem Chloroform zeigte neben den aromatischen H-Atomen ein Singulett bei -1.62 ppm, welches auf 2 Wasserstoffatome integriert und somit den verbrückenden OH-Liganden zugeordnet werden können. Ein Jahr später verwendeten *Godbert et al.* den Komplex **15** ebenfalls als Zwischenstufe zur Synthese eines Metallogelators basierend auf dem cyclometallierten Ir-Komplex  $[(ppy)_2Ir(bppy)](EtOCH_2CO_2)$ .<sup>[119]</sup>

### 3.2.4.2 Darstellung des $\mu$ -dihydroxidoverbrückten Komplexes **15** in dieser Arbeit.

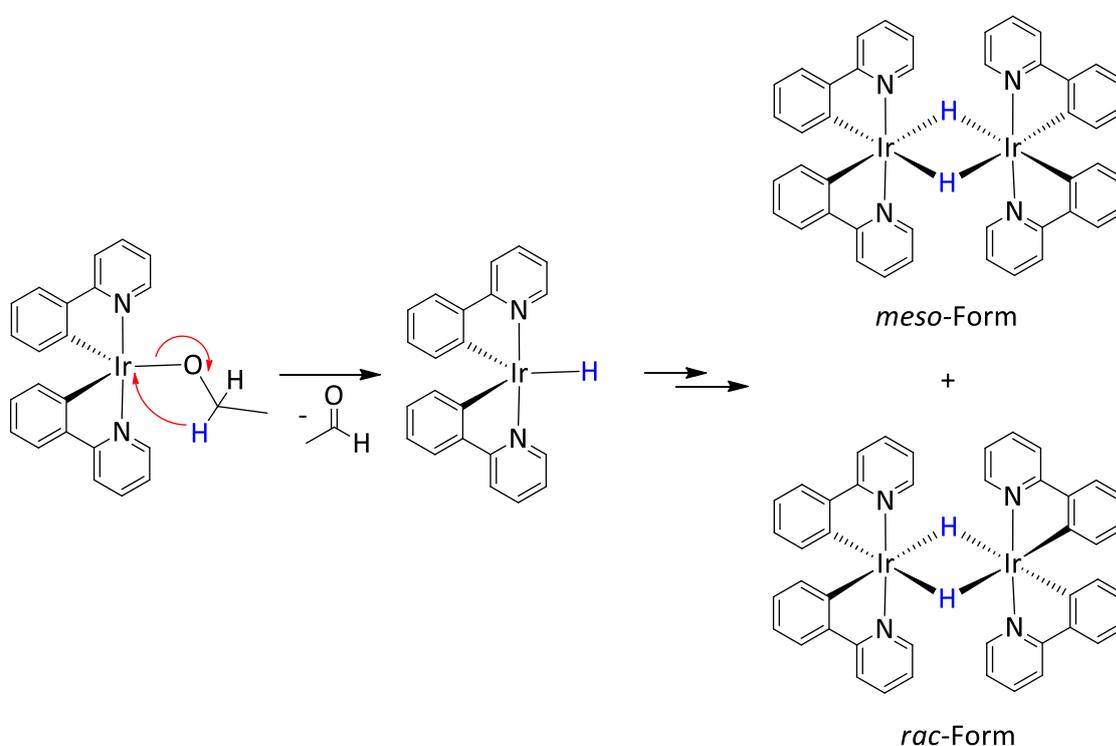
In Tabelle 3-6 im Abschnitt 3.2.1 wurde bereits ein „nicht-identifizierter Komplex“ erwähnt, der 2016 von *Schön* im Rahmen seiner Diplomarbeit erhalten wurde.<sup>[49]</sup> Durch Einführung eines basischen nicht-chelatisierenden Liganden (z.B. Ethanolat-Ligand) nach Schema 3-9 sollte als Zwischenstufe eine koordinierte basische Funktionalität (Ethanolat) erreicht werden, welche im darauffolgenden Schritt den hinzukommenden zweizähligen Liganden **5a** deprotonieren und somit eine Cyclometallierung ermöglichen könnte.



Schema 3-9: von *Schön* angestrebte Synthese eines Ethanolat-Komplexes (rot umrahmt) und die angedachte anschließende Umsetzung mit dem Liganden **5a** zu einem *tris*-cyclometallierten Komplex.

Das nach Filtration des Reaktionsgemisches entstandene orangefarbene Rohprodukt wies im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben acht aromatischen Signalen ein Singulett bei -1.57 ppm auf. Darüber hinaus konnte, wenn auch mit sehr geringer Intensität, ein weiterer Signalsatz mit ebenfalls acht Signalen im aromatischen Bereich und einem Singulett bei -2.22 ppm erkannt werden.<sup>[49]</sup>

Während es klar war, dass die jeweils acht Signale im aromatischen Bereich den zweimal acht H-Atomen der koordinierten 2-Phenylpyridinliganden entsprechen könnten, konnte die Ursache der so weit im negativen ppm-Bereich hochfeldverschobenen Singulets nicht eindeutig geklärt werden. Eine naheliegende Vermutung war eine infolge einer Koordination des Ethanolatliganden am Iridiumzentrum mögliche  $\beta$ -H-Eliminierung, die letztendlich aus Stabilitätsgründen zur Bildung eines  $\mu$ -dihydridoüberbrückten dinuklearen Komplexes führen würde (Schema 3-10).<sup>[49]</sup> Dieser Hydridokomplex würde wie der oben beschriebene Chloridokomplex eine helikale Chiralität aufweisen und könnte somit sowohl in racemischer als auch in *meso*-Form vorhanden sein. Auf diese Tatsache wurde die Existenz zweier Signalsätze im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zurückgeführt.



Schema 3-10: Mögliche Bildung eines H-verbrückten Dimers.<sup>[49]</sup>

Weitergehende Untersuchungen zur eindeutigen Charakterisierung des vermeintlichen  $\mu$ -dihydridoüberbrückten dinuklearen Komplexes erfolgten in *Schöns* Arbeit nicht.<sup>[49]</sup> Um diese mögliche  $\beta$ -H-Eliminierung zu vermeiden und gleichzeitig eine schwach koordinierende Base an das Iridiumzentrum zu koordinieren, setzte *Nunheim* statt des Ethanolats Kalium-*tert*-butanolat ein. Sie beobachtete bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten von Letzterem mit dem  $\mu$ -dichloridoüberbrückten Komplex **9** in THF bei 60 °C über 18 h keine Reaktion.<sup>[50]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion

Angesichts dieser beiden Beobachtungen galt es, die gezeigten Reaktivitäten und entstehende Produkte näher zu untersuchen. Zunächst wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, den von Schön vermuteten  $\mu$ -dihydridoverbrückten dinuklearen Komplex zu reproduzieren. Wegen der hohen Toxizität der Thalliumverbindungen<sup>[120]</sup> wurde jedoch entschieden, statt Thalliummethanolat das deutlich weniger bedenkliche Kaliummethanolat unter gleichen Bedingungen wie in Schema 3-9 einzusetzen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts (Abbildung 3-29) zeigte zusätzlich zu den Signalen des Edukts **9** genau die gleichen Signalsätze der vermeintlichen Hydridspezies in einem Verhältnis von ca. 1:1.

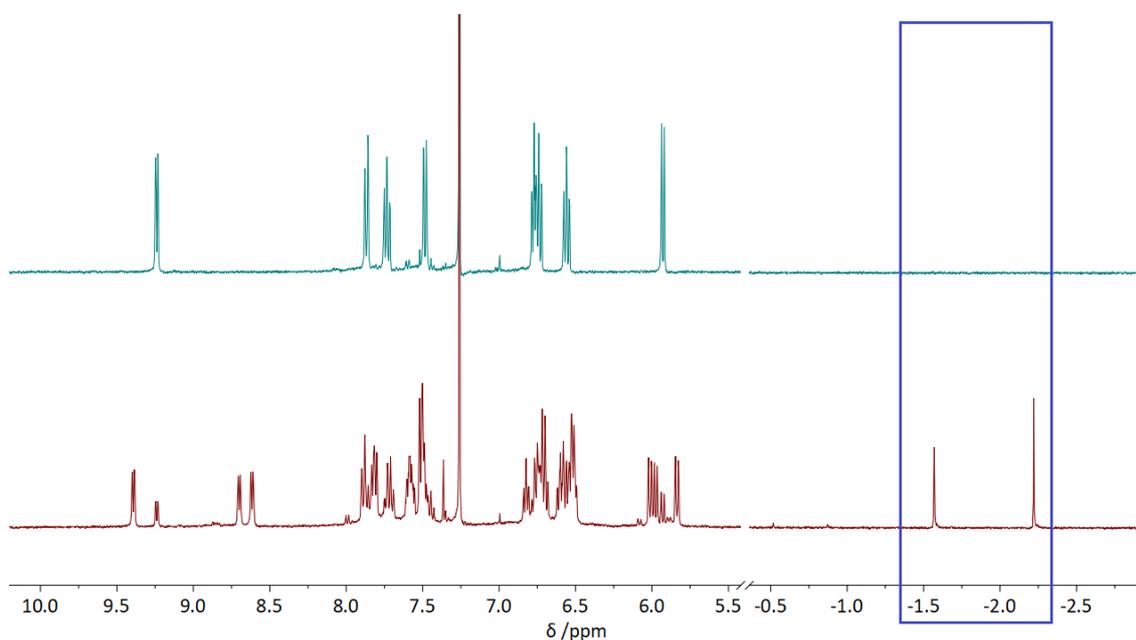
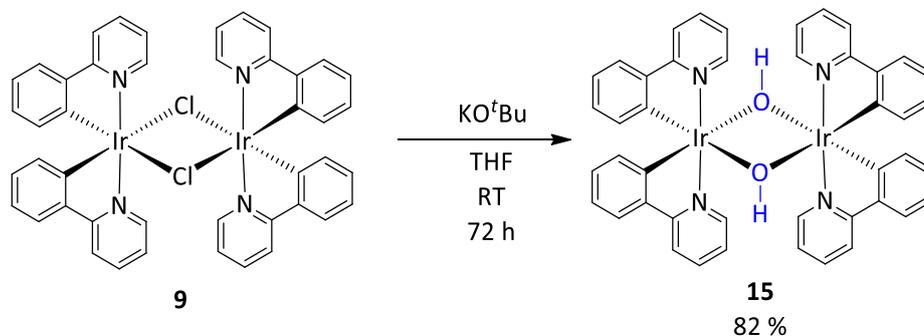


Abbildung 3-29: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Edukts **9** (oben) mit dem erhaltenen Rohprodukt aus der Umsetzung von **9** mit Kaliummethanolat (2.0 Äq.).

Bei der Umsetzung von 3.0 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat anstelle von Kaliummethanolat mit **9** in trockenem und entgastem THF bei 25 °C über 3 Tage (Schema 3-11) wurde hingegen nur ein Produkt erhalten. Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte eindeutig einen einzigen Signalsatz mit einem weit tieffeldverschobenen Singulett bei  $\delta = -1.58$  ppm und acht aromatische Signale (Abbildung 3-30). Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wies insgesamt elf Signale auf (Abbildung 3-31). Durch Vergleich dieser Spektren sowie der elementaranalytisch bestimmten Zusammensetzung des orangefarbenen feinen Pulvers konnte letztlich geklärt werden, dass das vorliegende Produkt der in der Literatur (Abschnitt 3.2.4.1) beschriebene  $\mu$ -dihydroxidoverbrückte dinukleare Komplex **15** ist.<sup>[117,118]</sup> Der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fehlende und in der Abbildung 3-29 vorhandene Signalsatz (mit Singulettssignal bei  $\delta = -2.22$  ppm) könnte demnach dem ungünstigen *meso*-Isomer des dimeren Komplexes **15** zugeordnet

werden. Anders als bei **9** konnten von **15** keine Einkristalle ausreichender Qualität erhalten werden, um eine röntgenkristallographische Analyse durchzuführen. Der Klarheit halber wird in dieser Arbeit eine *rac*-Struktur angenommen, da sie der energetisch stabileren Struktur des vorausgegangenen Edukts entspricht (s. Abbildung 3-11).



Schema 3-11: Mehrfach reproduzierte Darstellung des  $\mu$ -dihydroxidoverbrückten Komplexes **15**.

Das Signal bei  $\delta = -1.58$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** (Abbildung 3-30) ist den zwei H-Atomen der verbrückenden Hydroxidoliganden zuzuordnen. Aufgrund der im Molekül vorhandenen Symmetrie ergeben sich für diesen Komplex wie beim Ausgangskomplex **9** insgesamt acht weitere aromatische Signale, die jeweils auf vier H-Atome integrieren.

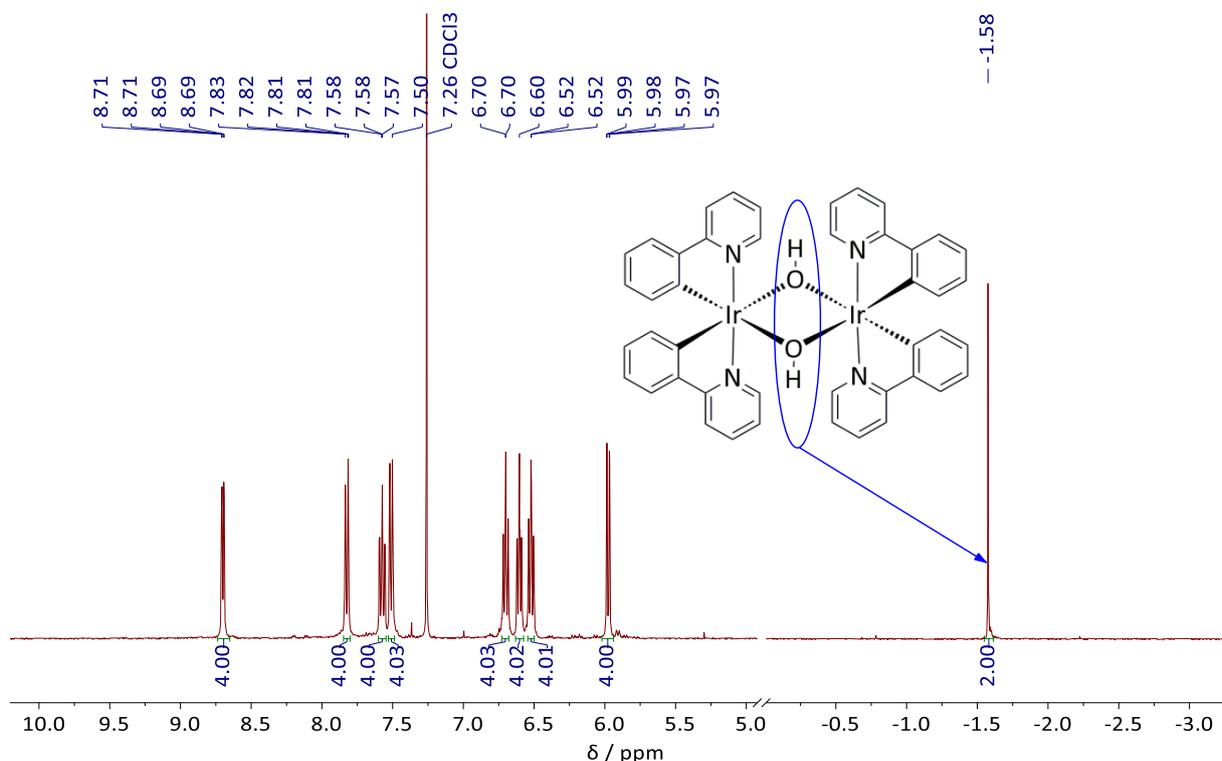


Abbildung 3-30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, RT).

## Ergebnisse und Diskussion

Dies wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3-31) bestätigt, in dem nur elf Signale zu sehen sind, die genau den elf aromatischen Kohlenstoffatomen der 2-Phenylpyridinliganden entsprechen.

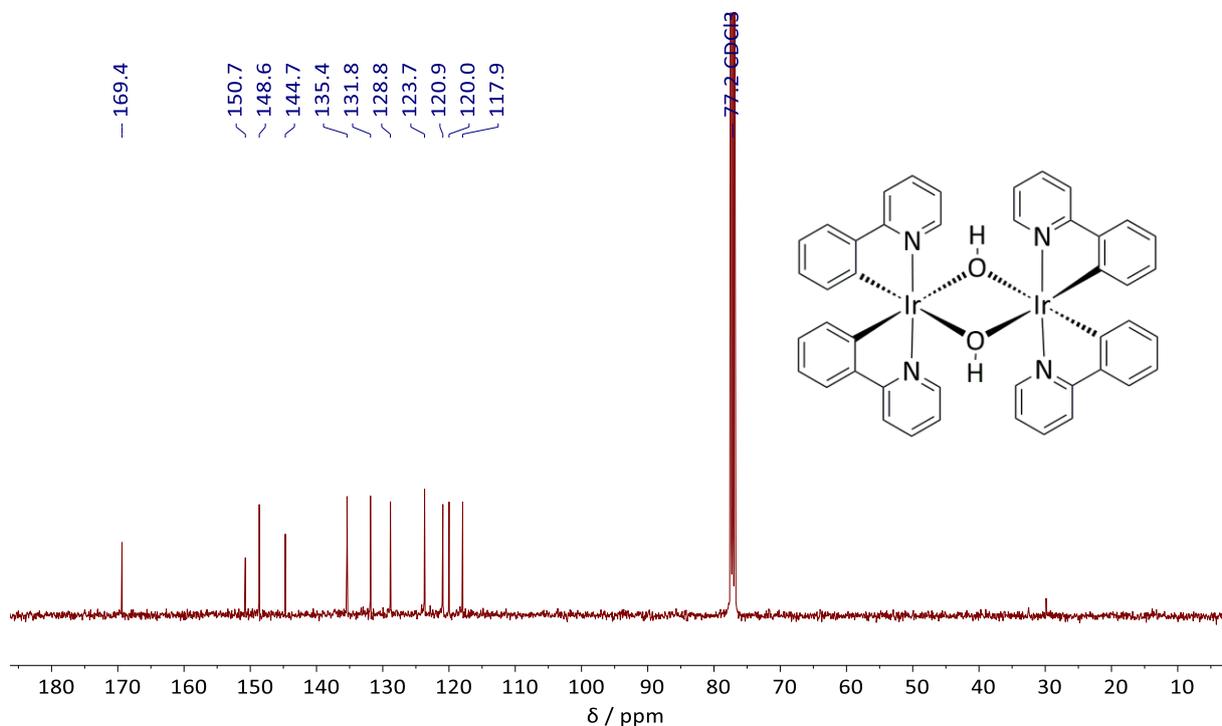
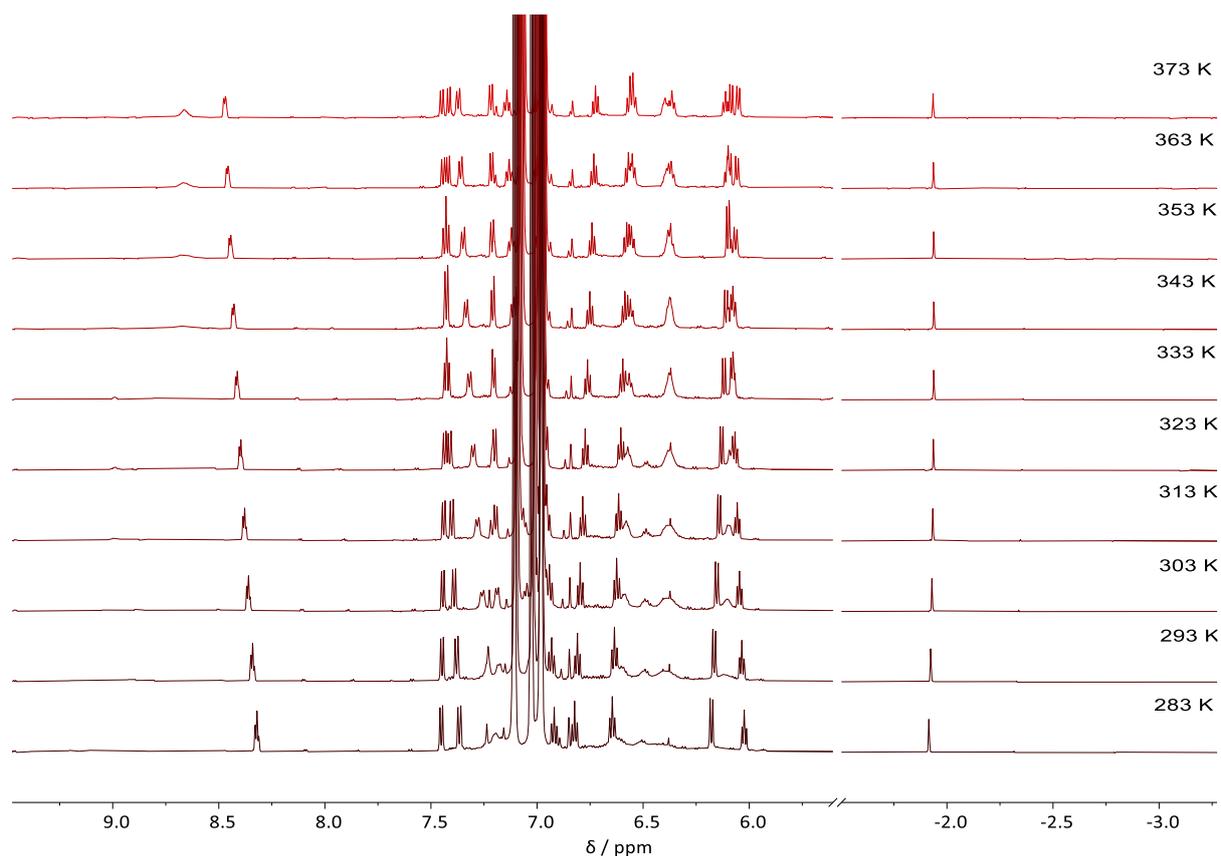
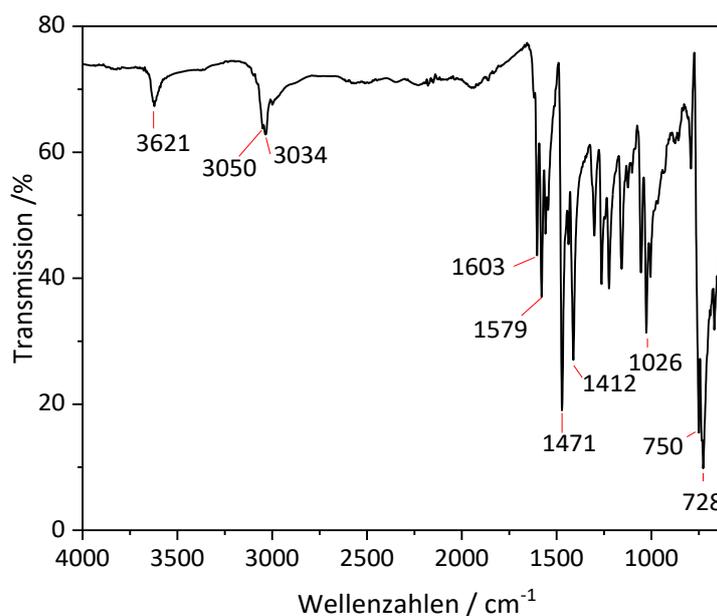


Abbildung 3-31:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, RT).

Die in deuteriertem Toluol aufgenommenen temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen zudem erkennen, dass das Signal bei  $\delta = -1.58$  ppm auch bei höheren Temperaturen unverändert scharf bleibt, während die übrigen aromatischen Signale mehrfach aufspalten. Dies könnte eine Indiz dafür sein, dass die dimere Struktur bei hohen Temperatur aufbricht und möglicherweise eine asymmetrische Spezies bildet. Dies wäre beispielweise für die Katalyse von Nutzen und wird im Kapitel 3.4.1 im Rahmen der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen weiter thematisiert. Abbildung 3-32 zeigt die von 10 °C (283 K) bis 100 °C (373 K) in Temperaturabständen von 10 °C aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Komplexes **15**.

Abbildung 3-32: VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** (Toluol- $\text{d}_8$ ).

Die OH-Verbrückung konnte auch mittels IR-Spektroskopie verdeutlicht werden (Abbildung 3-33). Dabei lässt sich eine Bande bei  $3621\text{ cm}^{-1}$  erkennen, die der Valenzschwingung der O-H-Bindung zugeordnet werden kann.<sup>[121]</sup>

Abbildung 3-33: FT-AT-IR-Spektrum von Komplex **15**.

## Ergebnisse und Diskussion

Auch die Elementaranalyse lieferte zu den Theoriewerten passende prozentuale Anteile der enthaltenen Elemente, wie in folgender Tabelle 3-14 wiedergegeben.

Tabelle 3-14: Elementaranalyse des  $\mu$ -dihydroxidoverbrückten dinuklearen Komplex **15**.

$C_{44}H_{34}N_4Ir_2O_2$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	51.05	3.31	5.41	0.00
Messwerte	51.06	3.48	5.23	0.00

Die Analyse des Komplexes **15** mittels ESI-MS (Abbildung 3-34) lässt erkennen, dass der Komplex unter den Messbedingungen ähnlich wie der dichloridoverbrückte Komplex **9** umgehend fragmentiert und das Lösungsmittel Acetonitril koordiniert. Aus diesem Grund werden drei Signale festgestellt, die auf die entstehenden Fragmente zurückzuführen sind. Das Fragment mit dem Masse-Ladungsverhältnis von 501.14 ist der Struktur **15-F1** zuzuordnen, während die zwei weiteren Fragmente mit  $m/z = 542.18$  sowie  $m/z = 583.18$  den weiteren Acetonitriladdukten **15-F1(MeCN)** bzw. **15-F1(MeCN)<sub>2</sub>** entsprechen.

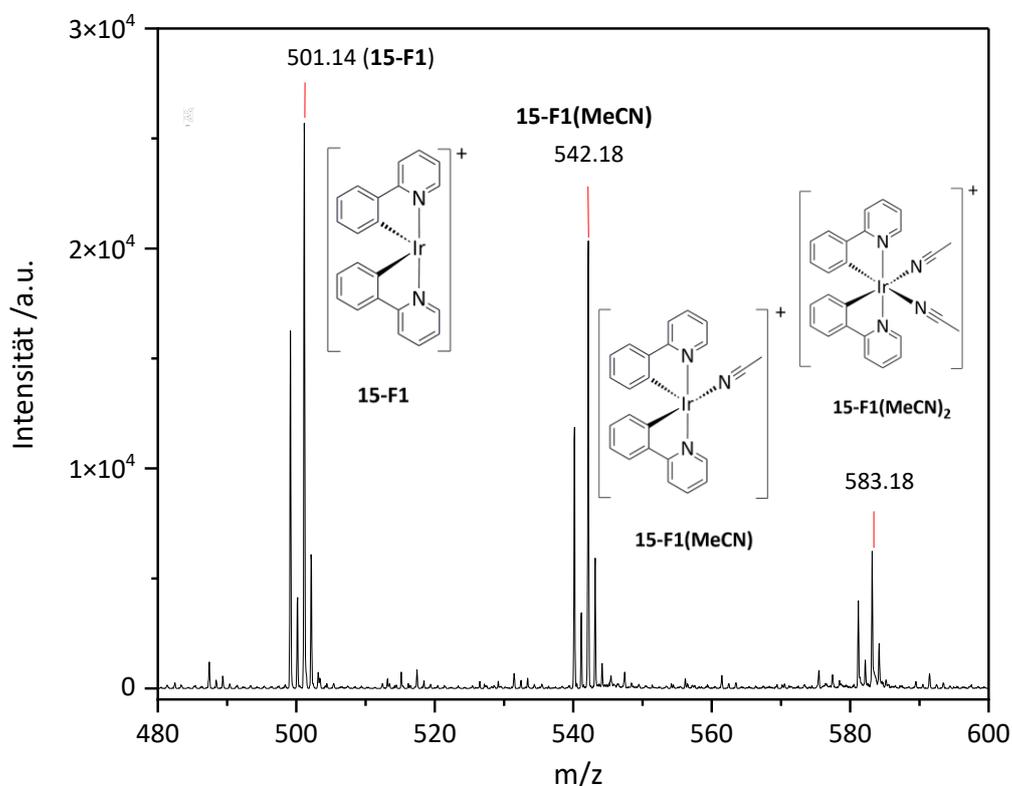


Abbildung 3-34: ESI-MS-Übersichtsspektrum von **15** mit den beobachteten Fragmenten im positiven Modus.

Die gemessenen Isotopenmuster dieser Fragmente stimmen mit den simulierten Signalen überein, wie die nachfolgende Abbildung 3-35 am Beispiel des Fragments mit  $m/z = 501.14$  veranschaulicht.

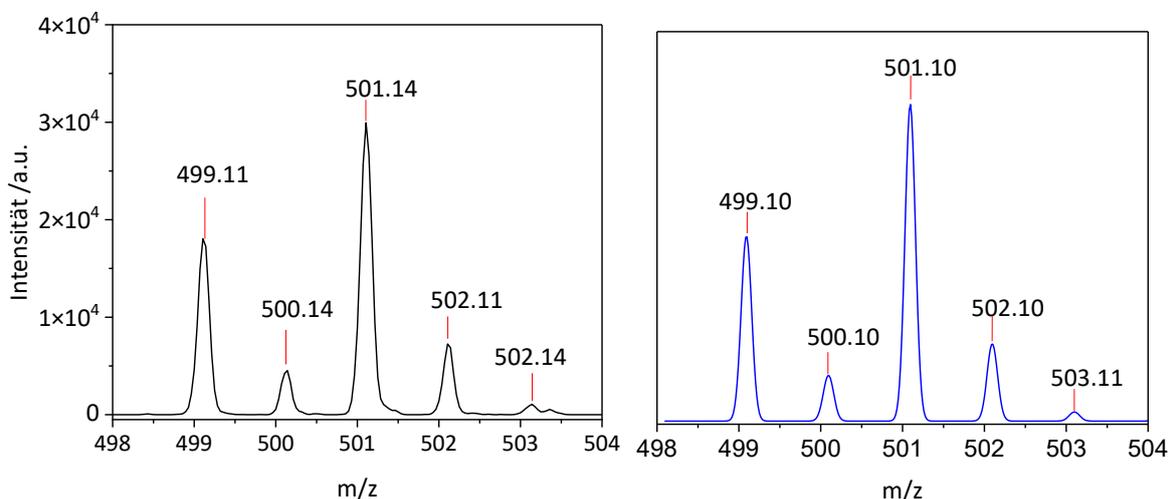
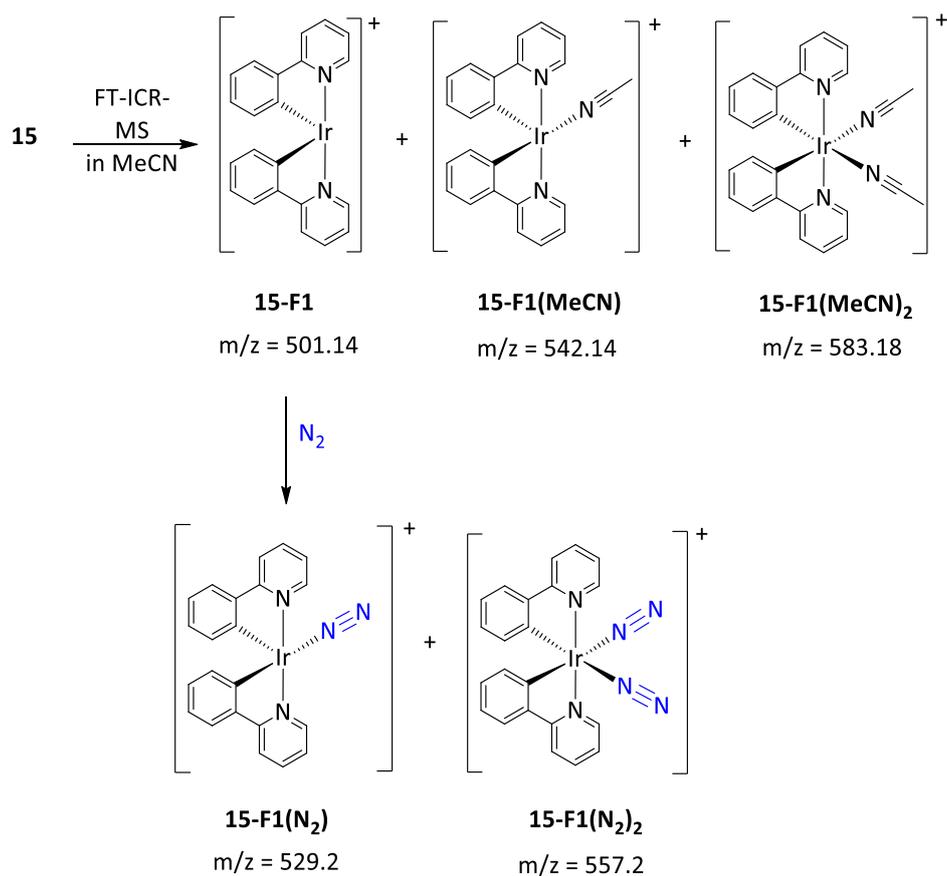


Abbildung 3-35: Gemessenes (unten links) und simuliertes (unten rechts) Spektrum des Fragments **15-F1** mit  $m/z = 501.14$ .

Der Komplex **15** wurde darüber hinaus durch die Fourier-Transform-Ionenzyklotron-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) untersucht, um das Fragmentationsverhalten sowie die Möglichkeit der Stickstoffanlagerung in der Gasphase genauer zu erörtern. Diese sehr sensible Methode erlaubt die massenspektrometrische Untersuchung der Ionen unter hoher Auflösung.<sup>[122]</sup> Bei der FT-ICR-MS-Messung wurden zunächst die gleichen Fragmente wie bei der ESI-MS-Messung beobachtet. Durch Einführung von Stickstoffgas wurden weiterhin die Reaktionen der detektierten Ionen mit dem Stickstoffmolekül untersucht. Da das Fragment mit dem  $m/z$ -Wert von 501.14 zwei freie Koordinationsstellen für eine komplette oktaedrische Geometrie besitzt, reagierte es mit dem eingeführten Stickstoffgas und bildete nacheinander die in Schema 3-12 gezeichneten Addukte mit den  $m/z$ -Werten von 529.2 und 557.2, die aus der Anlagerung von einem bzw. zwei Stickstoffmolekülen resultierten. Abbildung 3-36 zeigt die gemessenen  $m/z$ -Werte sowie die Isotopenmuster der nach der Fragmentierung von **15** gebildeten Stickstoffaddukte.



Schema 3-12: Beobachtete FT-ICR-MS-Fragmente von **15** sowie die Stickstoffaddukte des Fragmentes **15-F1**.

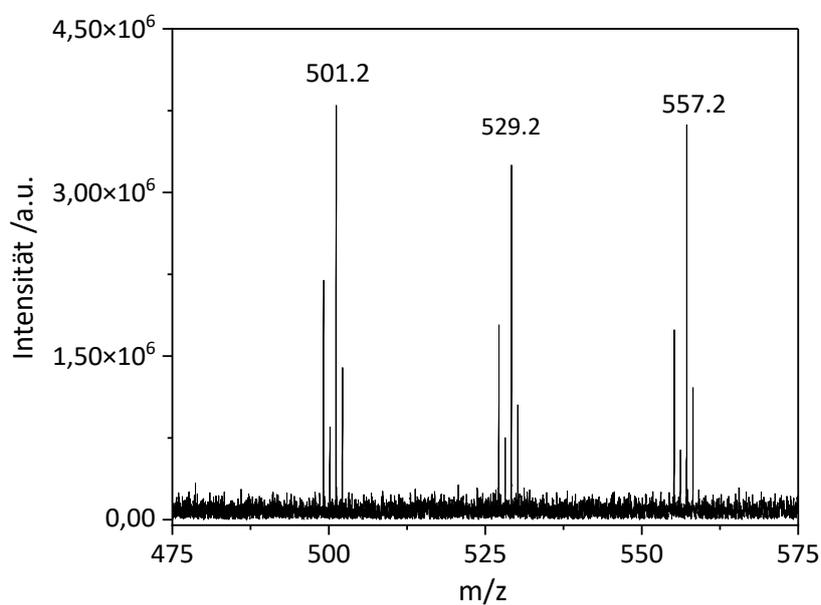
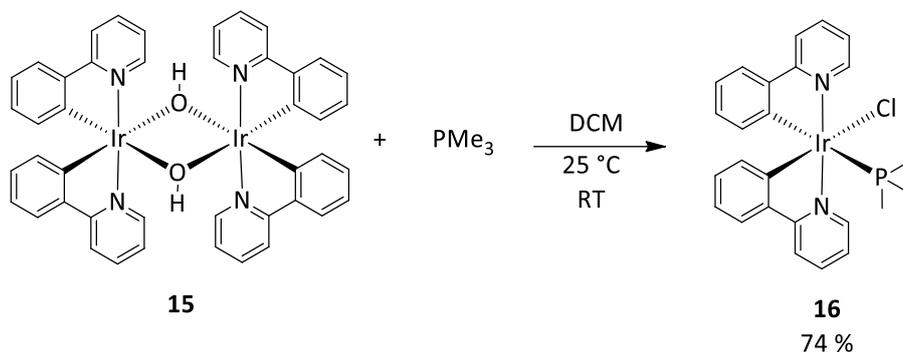


Abbildung 3-36: Gemessene m/z-Werte und Isotopenmuster der beobachteten N<sub>2</sub>-Addukte der Fragmente von **15** in der Gasphase.

Bei der Umsetzung von **15** mit 2.1 Äq. Trimethylphosphan in Dichlormethan bei 25 °C gemäß Schema 3-13 konnte die dimere Struktur ebenfalls aufgebrochen werden. Dabei wurde ein

Hydroxidoligand durch einen Trimethylphosphanliganden und der zweite durch ein wahrscheinlich vom Lösungsmittel stammendes Chlorid substituiert.



Schema 3-13: Reaktion von **15** mit 2.1 Äq. Trimethylphosphan in Dichlormethan.

Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene gelbe Rohprodukt wurde aus Benzol kristallisiert und röntgenkristallographisch analysiert. Abbildung 3-37 gibt eine perspektivische Ansicht der Struktur von **16** im Festkörper wieder.

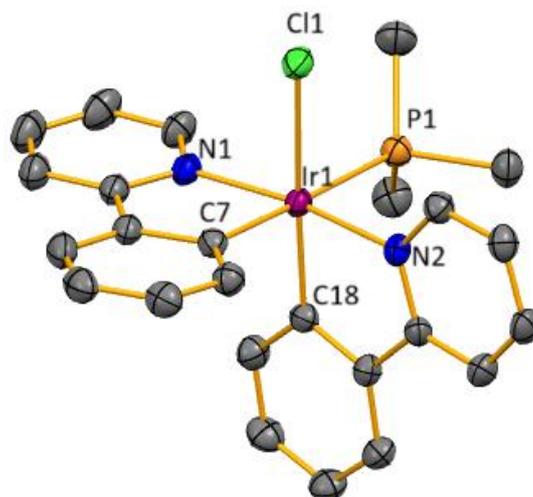


Abbildung 3-37: Kristallstruktur von **16** (Lösungsmittelmoleküle und H-Atome ausgeblendet zur besseren Übersicht, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

Die festgestellte Bindungslänge zwischen dem Iridium- und dem Chloratom (Ir1-Cl1) beträgt 2.4819 Å. Die Ir-P-Bindung ist mit 2.3727 Å etwas kürzer als im analogen Komplex eines Triphenylphosphanliganden mit einer Ir-P-Bindungslänge von 2.428 Å.<sup>[123]</sup> Diese Verkürzung der Ir-P-Bindung in **16** ist auf die sterisch weniger anspruchsvollen Methylsubstituenten, die eine Annäherung des P-Atoms ans Iridiumzentrum erleichtern, zurückzuführen. Tabelle 3-15 fasst die wichtigen Strukturparameter zusammen.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **16**.

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Ir1-Cl1	2.4818(7)	N1-Ir1-Cl1	88.20(7)
Ir1-P1	2.3727(8)	N1-Ir1-N2	170.33(10)
Ir1-N1	2.065(2)	N1-Ir1-C7	79.61(10)
Ir1-N2	2.043(2)	N1-Ir1-C18	95.66(10)
Ir1-C7	2.055(3)	N1-Ir1-P1	100.07(7)
Ir1-C18	2.001(3)	C7-Ir1-P1	178.29(8)

Aufgrund der Aufhebung jeglicher Symmetrie durch die Spaltung des Dimers und die Substitution der Hydroxidoliganden mit je einem Phosphan- und einem Chloridoliganden können in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Signale aller aromatischen Kerne einzeln beobachtet werden (Abbildung 3-38 und Abbildung 3-39).

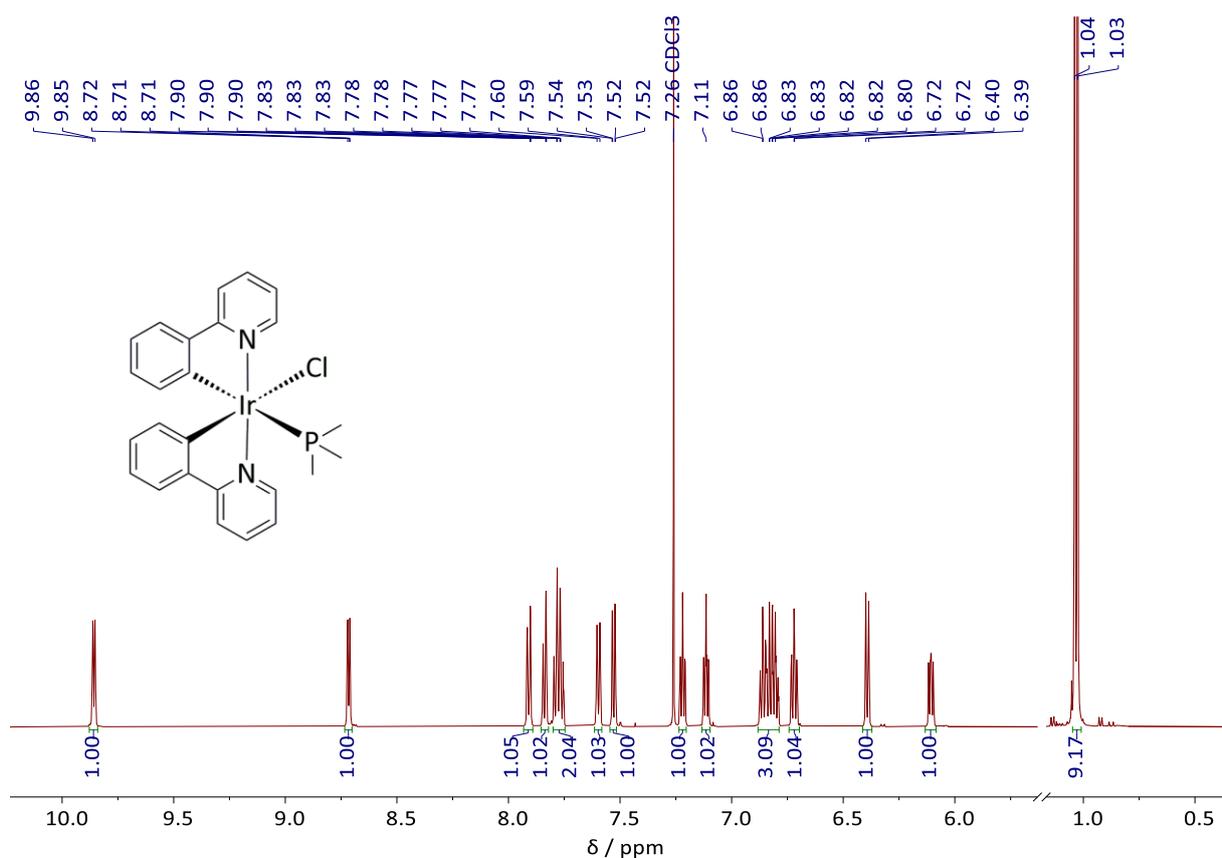
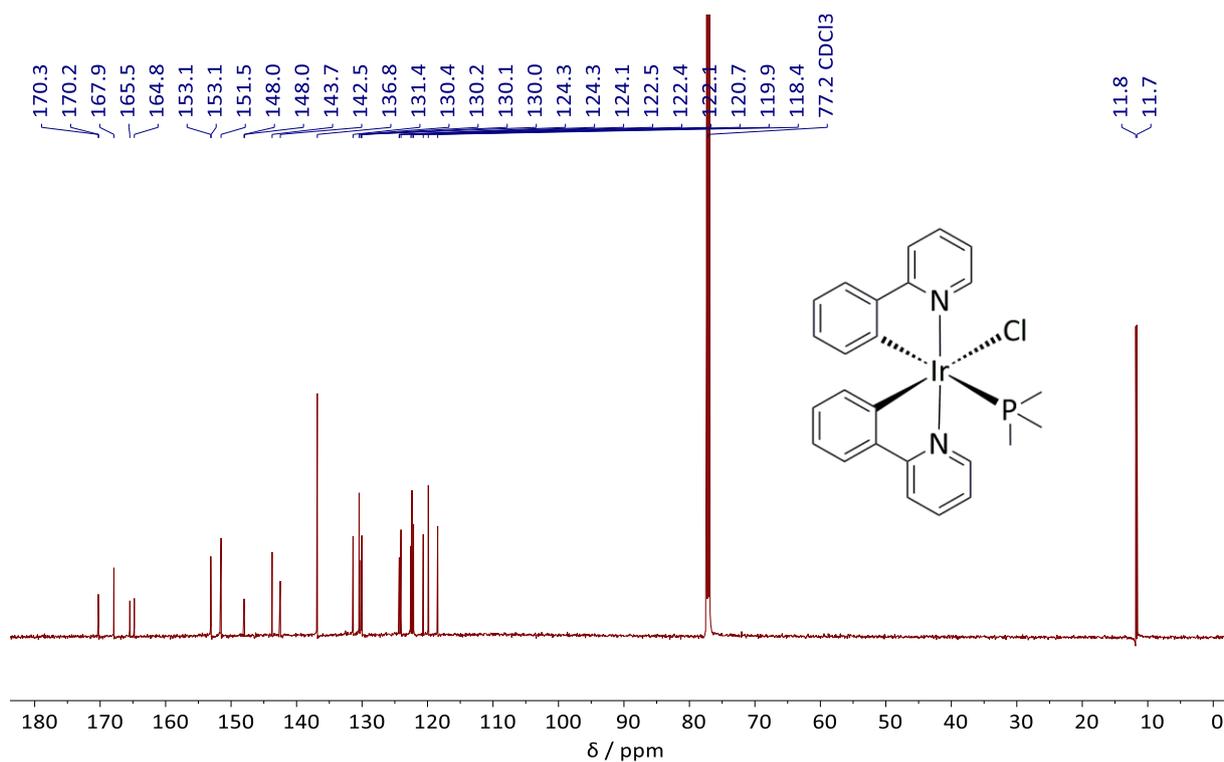
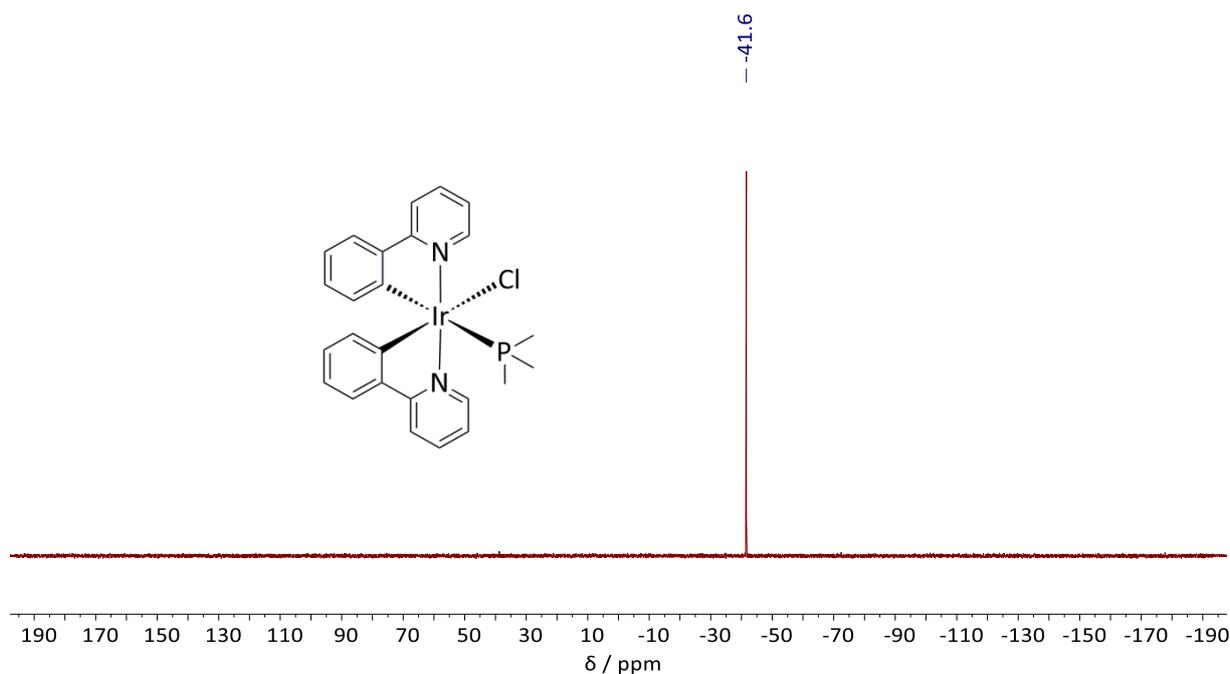


Abbildung 3-38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Phosphancomplexes **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, RT).

Abbildung 3-39:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, RT)

Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum wird das einzige Signal des Phosphorkerns bei  $-41.6$  ppm beobachtet (Abbildung 3-40). Verglichen mit der chemischen Verschiebung von nicht koordiniertem Trimethylphosphan mit  $-62$  ppm<sup>[124]</sup> wird der entschirmende Effekt des elektronenarmen Iridiumzentrums dabei verdeutlicht.

Abbildung 3-40:  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Phosphankomplexes **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz, RT).

## Ergebnisse und Diskussion

---

Durch die Elementaranalyse (Tabelle 3-16) konnte des Weiteren die Reinheit des dargestellten Komplexes **16** bestätigt werden.

Tabelle 3-16: Elementaranalyse des Komplexes **16**.

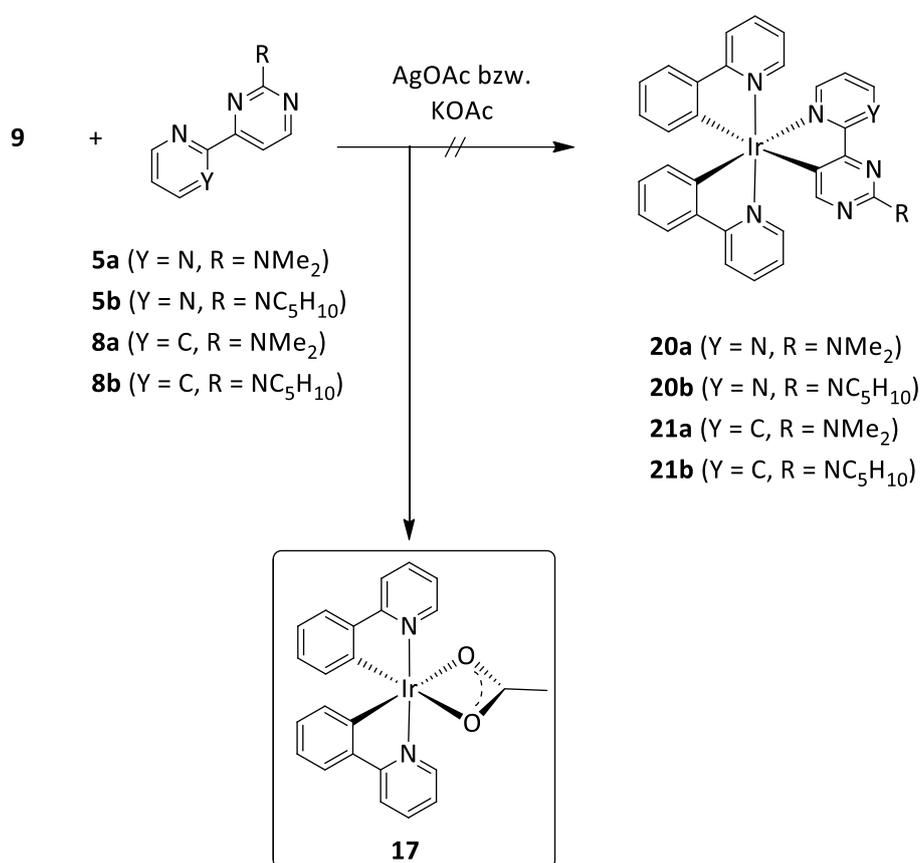
$C_{25}H_{25}N_2IrPCl$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	49.05	4.12	4.58	0.00
Messwerte	48.90	4.10	4.39	0.00

Die im Unterkapitel 3.2.4 vorgestellten Komplexen **15** und **16** sowie der dimere dichloridoverbrückte Komplex **9** wurden in der katalytischen Transferhydrierung an verschiedenen Acetophenonderivaten getestet. Die dabei erzielten Ergebnisse werden in einem separaten Abschnitt (Abschnitt 3.4) behandelt.

3.2.5 Ansätze zur Darstellung *tris*-cyclometallierter Iridium(III)-komplexe

Aufbauend auf den in vorigen Abschnitten beschriebenen Erkenntnissen wurden weitere Ansätze zur Realisierung dreifach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe verfolgt.

Die Umsetzungen des Komplexes **9** mit den Liganden **5a** und **5c** in Anwesenheit von Kalium- oder Silberacetat nach Schema 3-14 hatten, wie in Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 zusammengefasst, je nach Bedingungen entweder zur Koordination des Acetatliganden oder zur Bildung *N,N'*-koordinierter Komplexe **10b** und **10c** geführt.<sup>[49,50]</sup> Diese Beobachtungen konnten auch unter geänderten Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit reproduziert werden. Der dabei gebildete Acetatokomplex **17** wurde analysenrein isoliert und umfassend charakterisiert.



Schema 3-14: Umsetzung von **9** mit den Liganden **5a**, **5b**, **8a** und **8b** in Anwesenheit von Silber- bzw. Kaliumacetat in 1,2-Dichlorbenzol bei 80 °C nach 72 h.

Die Charakterisierung des Komplexes **17** erfolgte neben der Elementaranalyse anhand NMR- und IR-spektroskopischer Methoden sowie der Röntgenstrukturanalyse. Tabelle 3-17 gibt die elementaranalytisch ermittelten prozentualen Anteile des hellgelben Komplexes **17** wieder.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-17: Elementaranalyse des Acetatokomplexes **17**.

C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> IrO <sub>2</sub>	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	51.51	3.42	5.01	0.00
Messwerte	51.28	3.44	4.81	0.00

Die in deuteriertem Chloroform aufgenommenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren spiegeln, wie bei der Ausgangsverbindung **9**, die Symmetrie des Komplexes wider. Der aromatische Bereich des im deuterierten Chloroform aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Abbildung 3-41) zeigt zwischen  $\delta = 8.87$  ppm und  $\delta = 6.07$  ppm acht Signale, die zu den zwei 2-Phenylpyridinliganden gehören.<sup>[125]</sup> Das Signal des Acetatliganden erscheint als Singulett bei  $\delta = 2.02$  ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 3-42) sind die elf Signale der in jedem aromatischen Liganden vorhandenen elf C-Atome zu sehen. Das Signal bei 168.3 ppm steht dabei für das am Iridiumzentrum gebundene C-Atom, welches am stärksten entschirmt wird, während die Methylgruppe des Acetatliganden bei  $\delta = 26.2$  ppm erscheint.

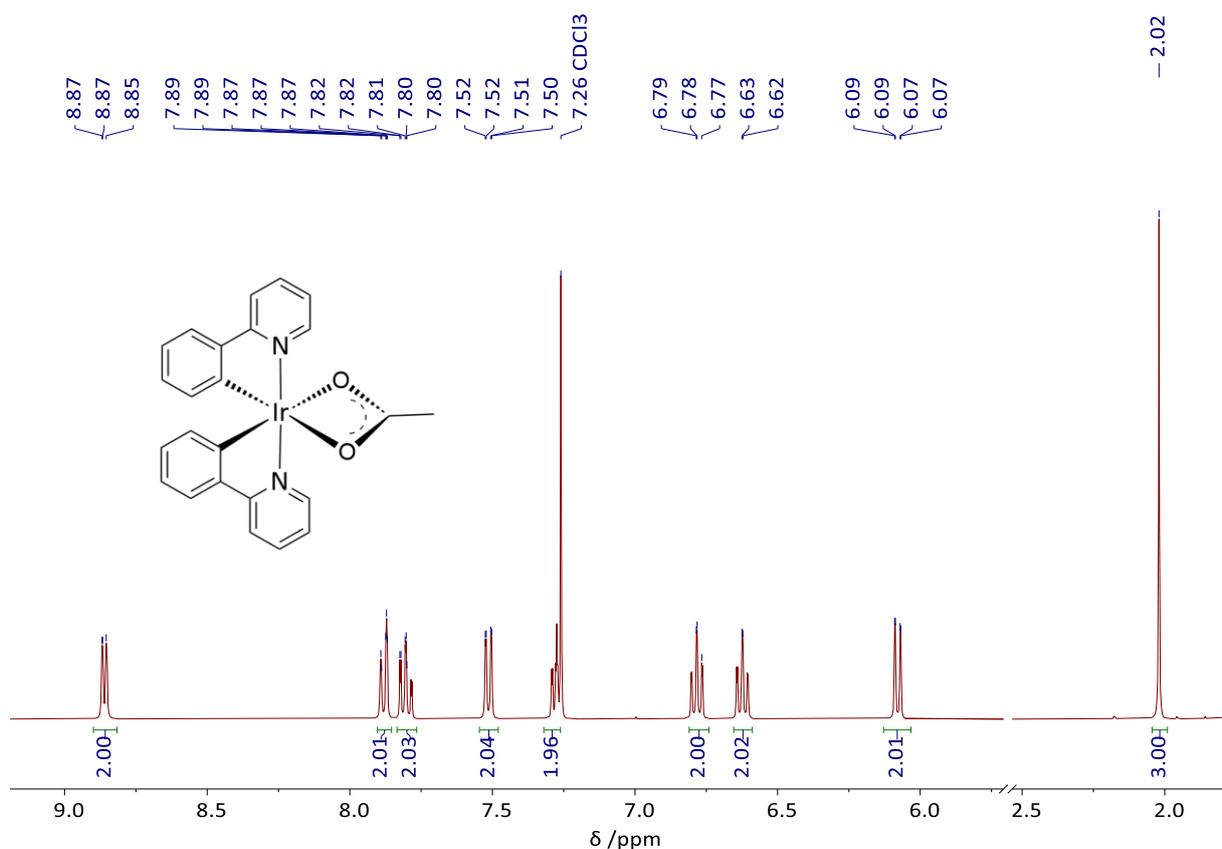


Abbildung 3-41: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, RT).

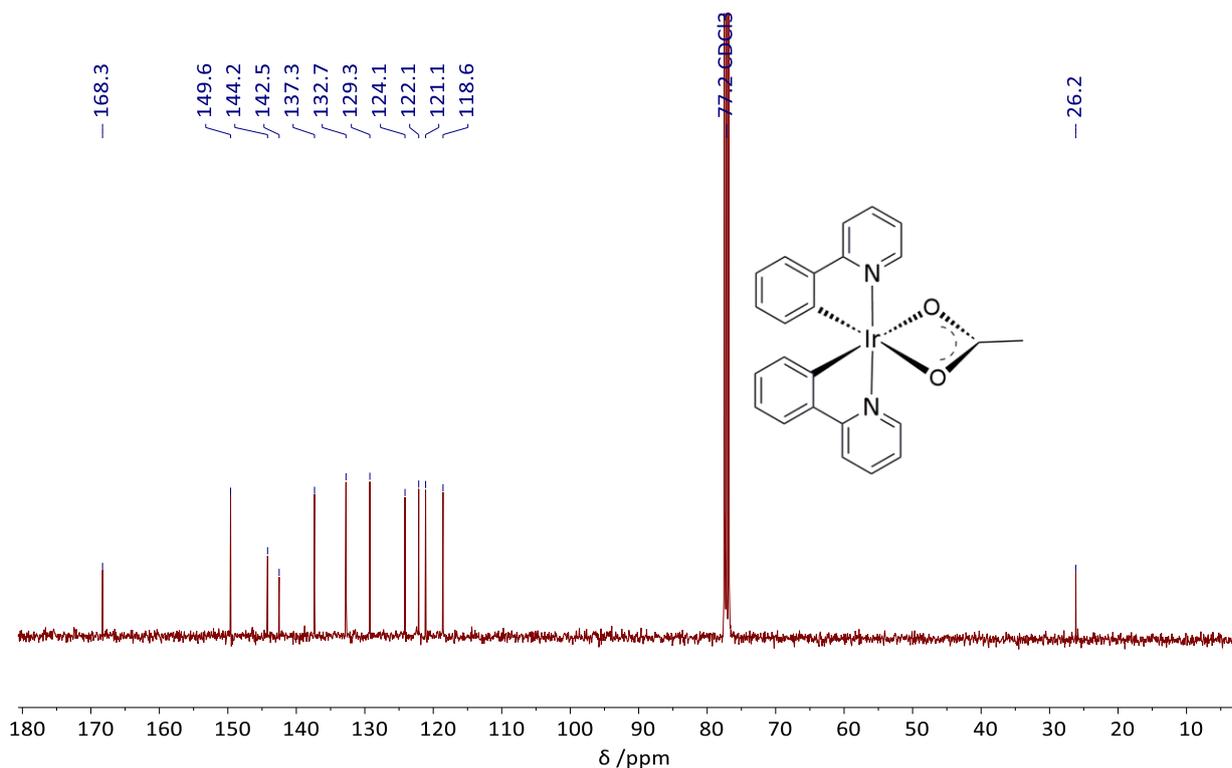


Abbildung 3-42:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **17** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).

Die durch langsame Übersättigung einer Lösung von **17** in Dichlormethan erhaltenen hellgelben Kristalle wurden röntgenkristallographisch untersucht. Die Ir-N- sowie die Ir-C-Bindungen sind beide deutlich kürzer als die Ir-O-Bindung mit einer für sie typischen Länge von 2.239(4) Å.<sup>[125,126]</sup> Abbildung 3-43 zeigt die Festkörperstruktur von **17**. Eine Auswahl charakteristischer Strukturparameter dieses Komplexes gibt Tabelle 3-18 wieder.

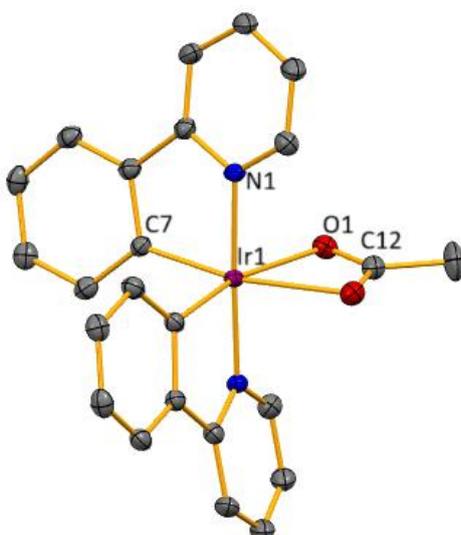


Abbildung 3-43: Röntgenkristallstruktur von **17** (H-Atome ausgeblendet zur besseren Übersicht, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-18: Strukturparameter von Komplex **17**.

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Ir1-N1	2.020(3)	O-Ir1-O	58.68(18)
Ir1-O1	2.239(4)	C-C12-O	119.1(9)
Ir1-C7	1.977(5)	C7-Ir1-C7	87.8(3)
O1-C12	1.272(6)	Ir1-O1-C12	91.1(4)

Das Infrarotspektrum des Komplexes **17** (Abbildung 3-44) zeigt neben den üblichen C-H-Schwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Schwingungen des symmetrisch gebundenen Acetatliganden bei  $1523\text{ cm}^{-1}$  für antisymmetrische bzw.  $1409\text{ cm}^{-1}$  für symmetrische Streckschwingungen der C-O-Bindungen.<sup>[125,127]</sup>

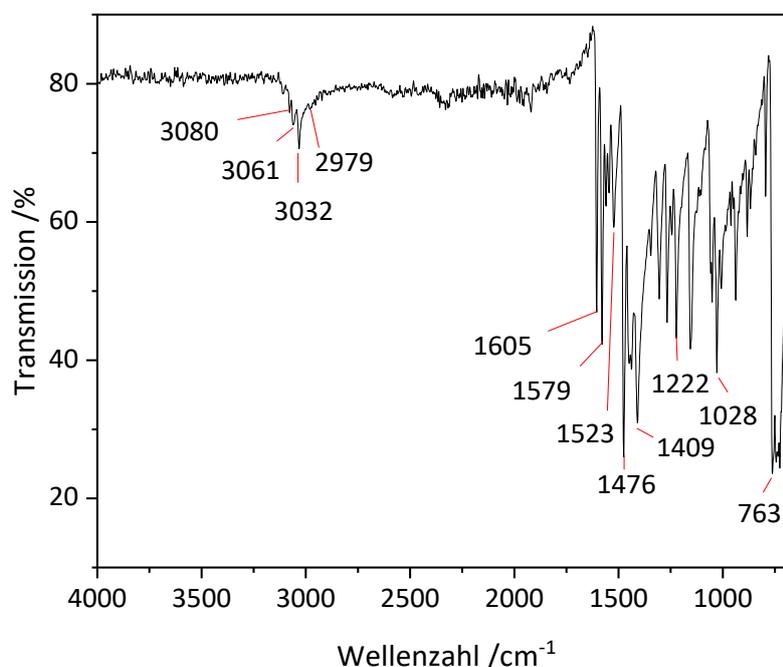
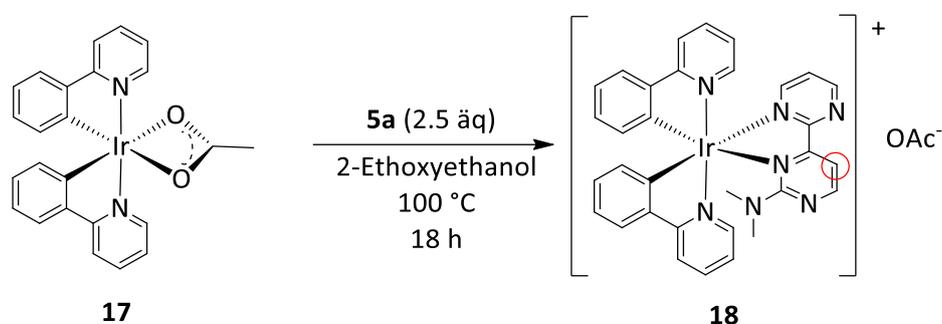


Abbildung 3-44: AT-IR-Spektrum von **17**.

Der Komplex **17** besitzt aufgrund des Chelateffekts des bidentat gebundenen Acetatliganden eine beachtliche Stabilität. Unter strengen Bedingungen kann das anionische Acetat jedoch abgespalten und durch einen stärker koordinierenden Liganden ersetzt werden. Bei der Reaktion mit einem Überschuss des Liganden **5a** in 2-Ethoxyethanol bei  $100\text{ °C}$  (Schema 3-15) wurde nach 18 h eine vollständige Umsetzung von **17** beobachtet. Das Rohgemisch zeigte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale des kationischen  $N,N'$ -koordinierten Komplexes **10a** und des nicht

reagierten überschüssigen Liganden, wie Abbildung 3-45 veranschaulicht. Das benötigte Gegenion ist wohl das dabei abgespaltene Acetat, welches unter den vorliegenden Bedingungen die zur Roll-Over-Cyclometallierung notwendige Deprotonierung des in Schema 3-15 rot eingekreisten Kohlestoffatoms nicht herbeizuführen vermochte.



Schema 3-15: Umsetzung des Acetatokomplexes **17** mit dem Liganden **5a**.

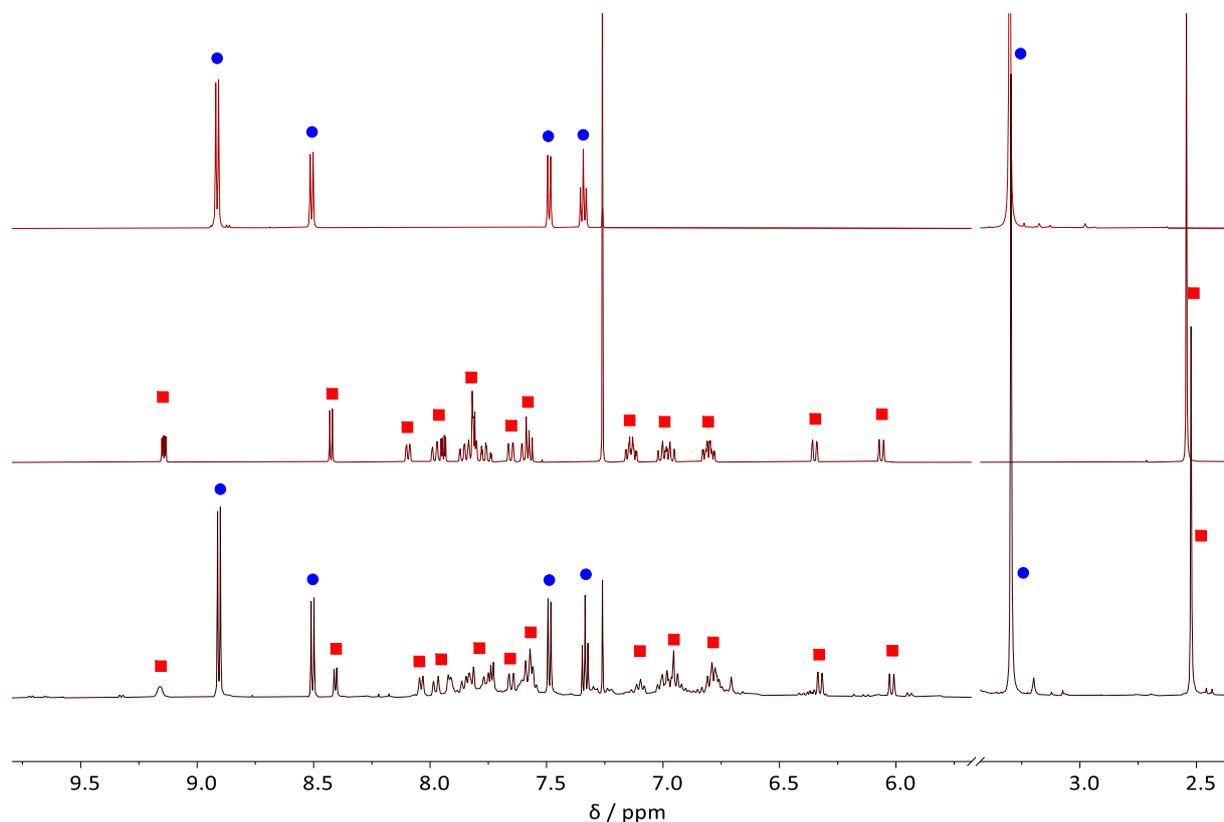
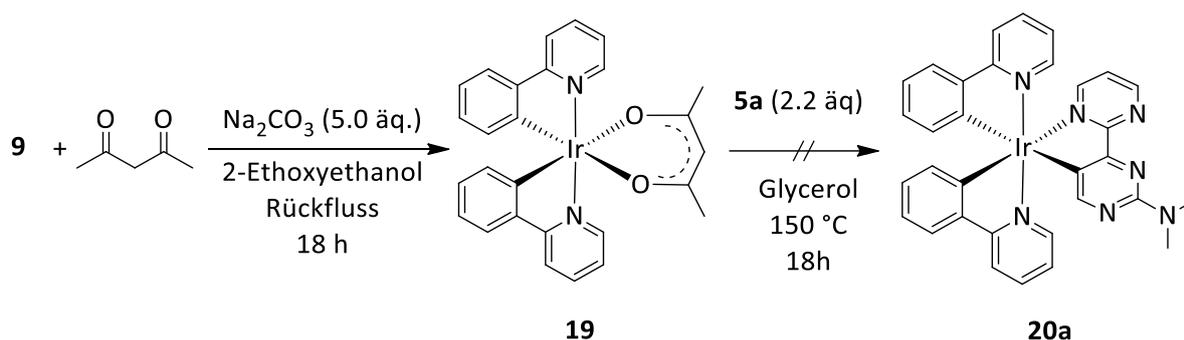


Abbildung 3-45: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Rohproduktes aus der Umsetzung von **17** mit dem Liganden **5a** (unten) mit den Spektren desselbigen Liganden (oben, Signale mit blauen Punkten markiert) und des  $N,N'$ -koordinierten Komplexes **10a** (Mitte, Signale mit roten Quadraten markiert). (Alle in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, RT).

Eine dem Acetat ähnliche, jedoch stärkere Base ist das Acetylacetonat (pKs-Wert der korrespondierenden „Säure“ Acetylaceton beträgt 8.93, während die stärkere Essigsäure einen pKs-Wert von 4.75 besitzt).<sup>[128,129]</sup> Dies könnte dazu führen, dass das Acetylacetonat die

## Ergebnisse und Diskussion

beabsichtigte Deprotonierung erzielt. Dieser Überlegung folgend wurde der Acetylacetonatokomplex **19** dargestellt, um ihn anschließend mit den cyclometallisierenden Liganden umzusetzen (Schema 3-16). Der Komplex **19** wurde nach einer Literaturvorschrift von *Lamansky et al.* synthetisiert.<sup>[45]</sup> Die darauf folgende Umsetzung von **19** mit dem Liganden **5a** führte statt zur Bildung des gewünschten Komplexes **20a** wie beim Acetatokomplex auch zur *N,N'*-Koordinierung, wie ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Rohproduktes mit denen der Komplexe **10a** und **19** eindeutig zeigt (Abbildung 3-46).



Schema 3-16: Darstellung des dreifach cyclometallierten Komplexes **20a** über den Acetylacetonatokomplex **19**. Das obere Spektrum mit den blau markierten Signalen bildet den aromatischen Bereich des isolierten Intermediates **19** ab. Bei Betrachtung des unteren Spektrums lässt sich erkennen, dass es sich aus den Signalen des im Überschuss vorliegenden Liganden (grün markiert), des Edukts **19** sowie des *N,N'*-koordinierten Kations von **10a** (rot markiert, mittleres Spektrum) zusammensetzt.

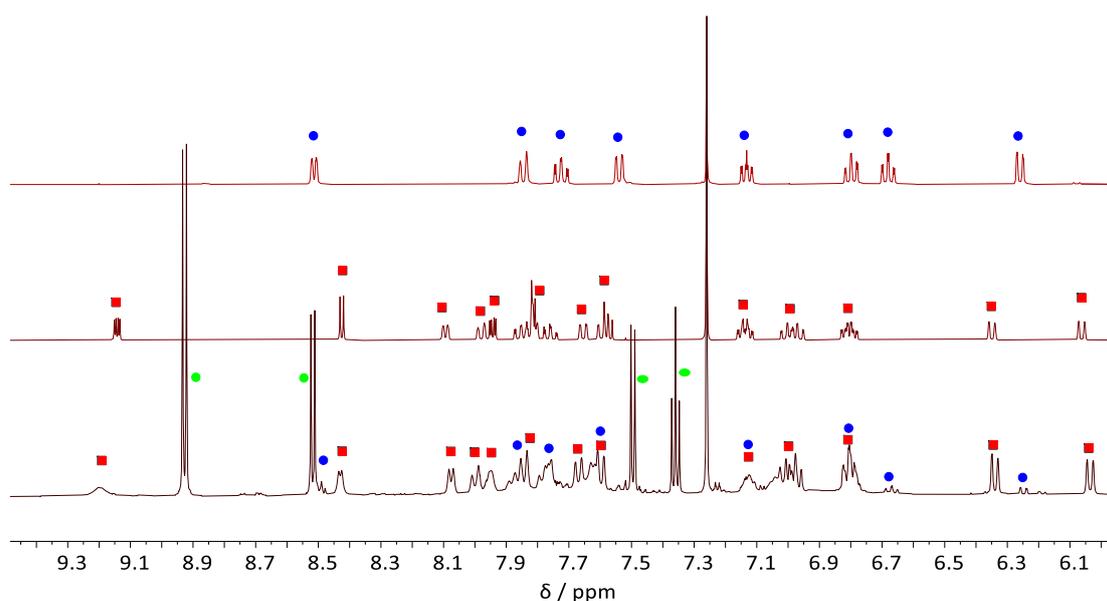
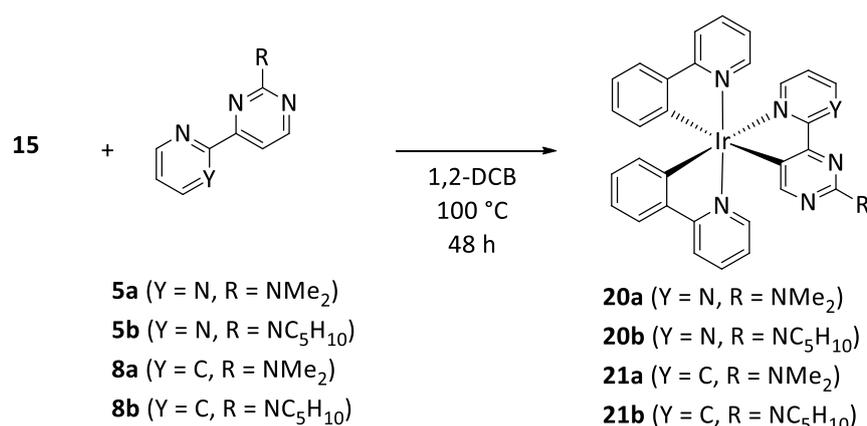


Abbildung 3-46: Vergleich der aromatischen Signale des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums des Rohproduktes mit denen von **19** und **10a** (alle in CDCl<sub>3</sub>, bei 400.1 MHz und RT).

Im Weiteren wurden Umsetzungen des dichloridoverbrückten Dimers **9** mit dem Liganden **5a** in Anwesenheit von Triethylamin bzw. der Hünig-Base *N*-Ethyl-diisopropylamin<sup>[130]</sup> durchgeführt. Diese ergaben jedoch wie im Falle von Acetaten lediglich die *N,N'*-koordinierten ionischen Komplexe. Die erfolgreiche Synthese *tris*-cyclometallierter Iridium(III)-komplexe gelang schließlich in Anlehnung an die Methode von *McGee* und *Mann*<sup>[110]</sup> Sie berichteten in ihrer 2007 erschienenen Veröffentlichung von erfolgreicher Synthese dreifach cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe durch Umsetzung von **15** mit chelaten *C,N*-Donorliganden in 1,2-Dichlorbenzol bei 100 °C. Dabei erhielten sie Komplexe mit meridionaler statt facialer Konformation.<sup>[110]</sup> Nach ähnlichem Schema vorgehend (Schema 3-17) wurden die Umsetzungen der Liganden **5a** und **5b** sowie **8a** und **8b** mit dem  $\mu$ -Hydroxidoverbrückten Komplex **15** durchgeführt und die Bildung der vier Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b** zunächst NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



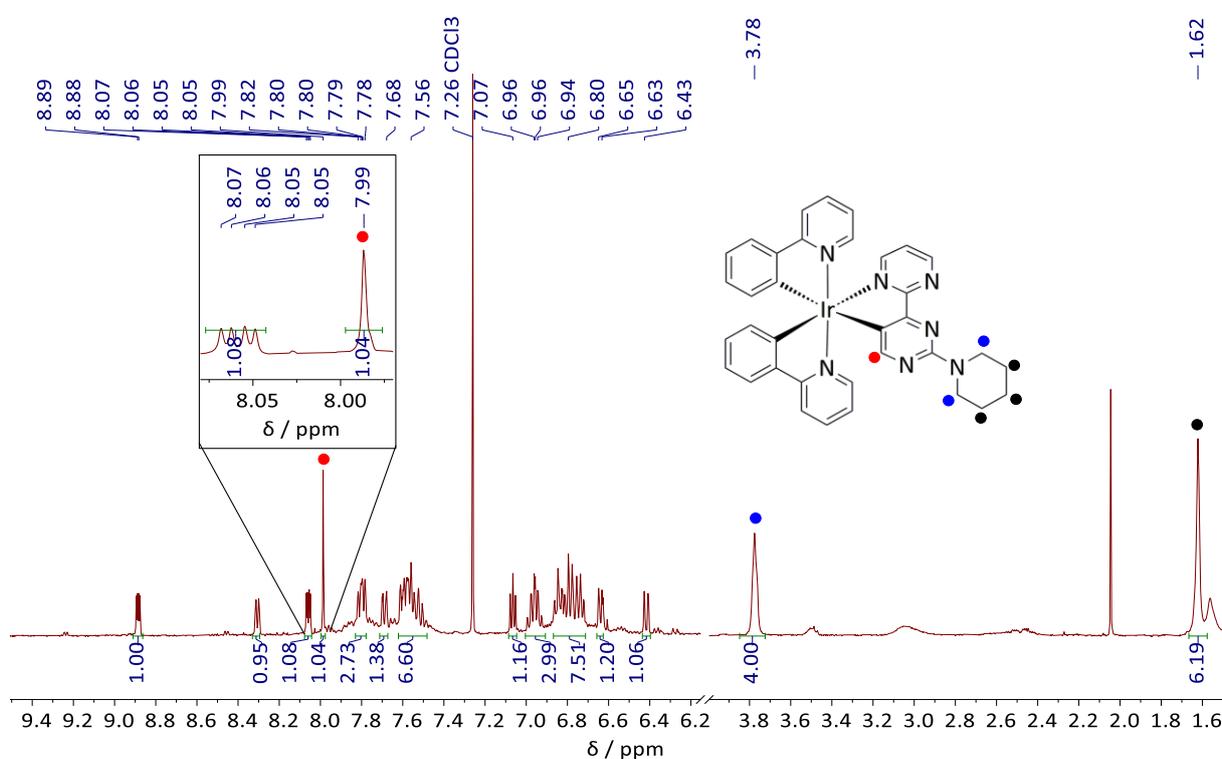
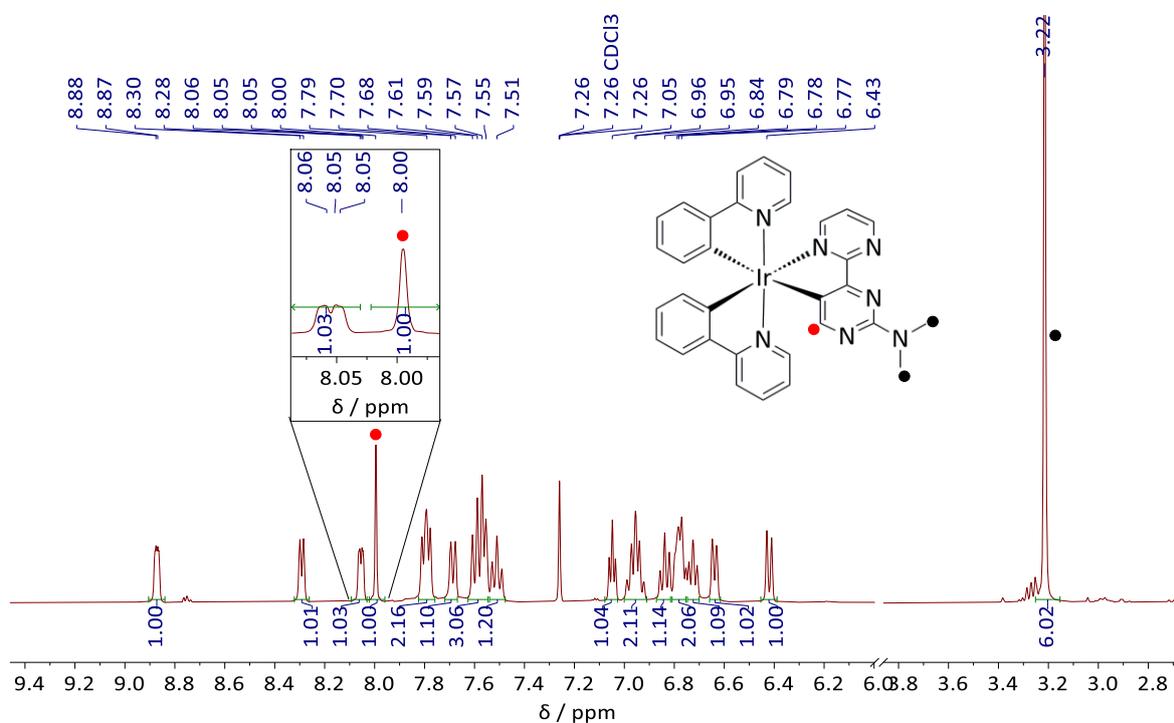
Schema 3-17: Erfolgreicher Syntheseweg *tris*-cyclometallierter Ir(III)-Komplexe **20a-b** und **21a-b**.

Das gemeinsame Hauptmerkmal all dieser vier Komplexe und zugleich ein wesentlicher Unterschied zu den in vorigen Abschnitten beschriebenen zweifach cyclometallierten Komplexen lässt sich dabei am ehesten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erkennen. Das mit dem anionischen Donorkohlenstoffatom benachbarte C-Atom in 6'-Position des substituierten Pyrimidinrings trägt ein Proton (rot markiert in Abbildung 3-47), welches aufgrund seiner isolierten Position als Singulettsignal zu erwarten ist.

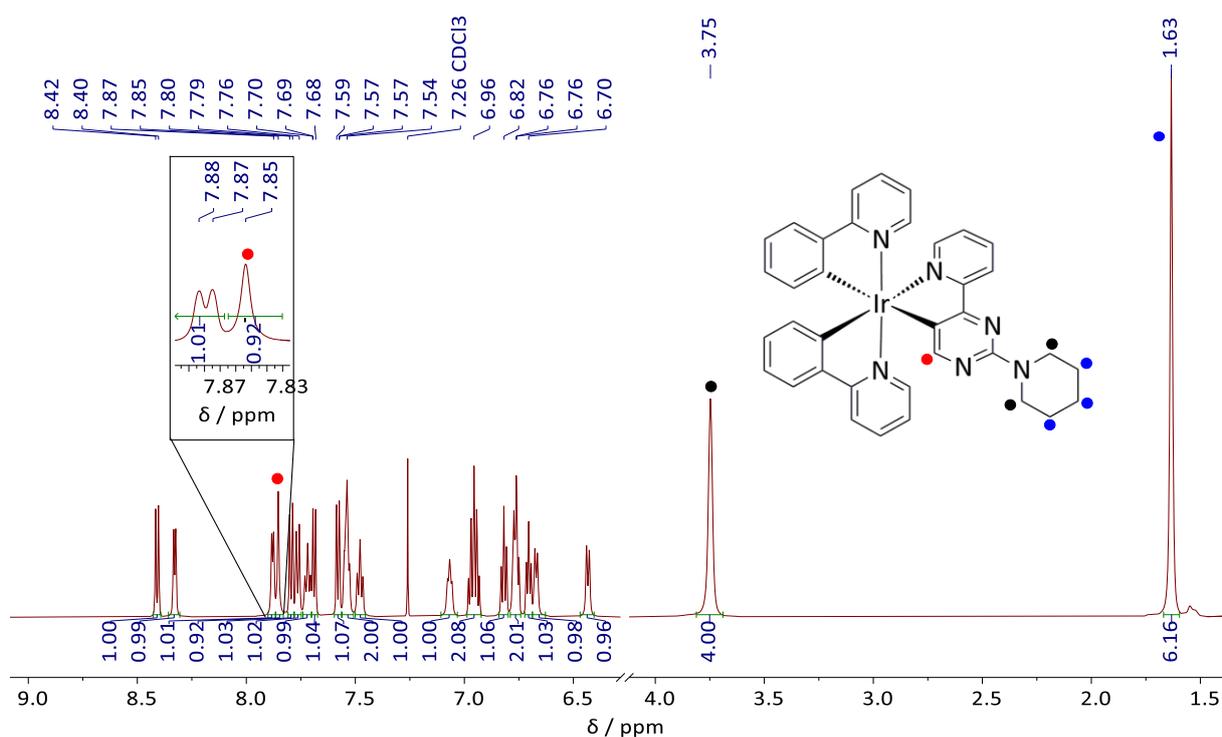
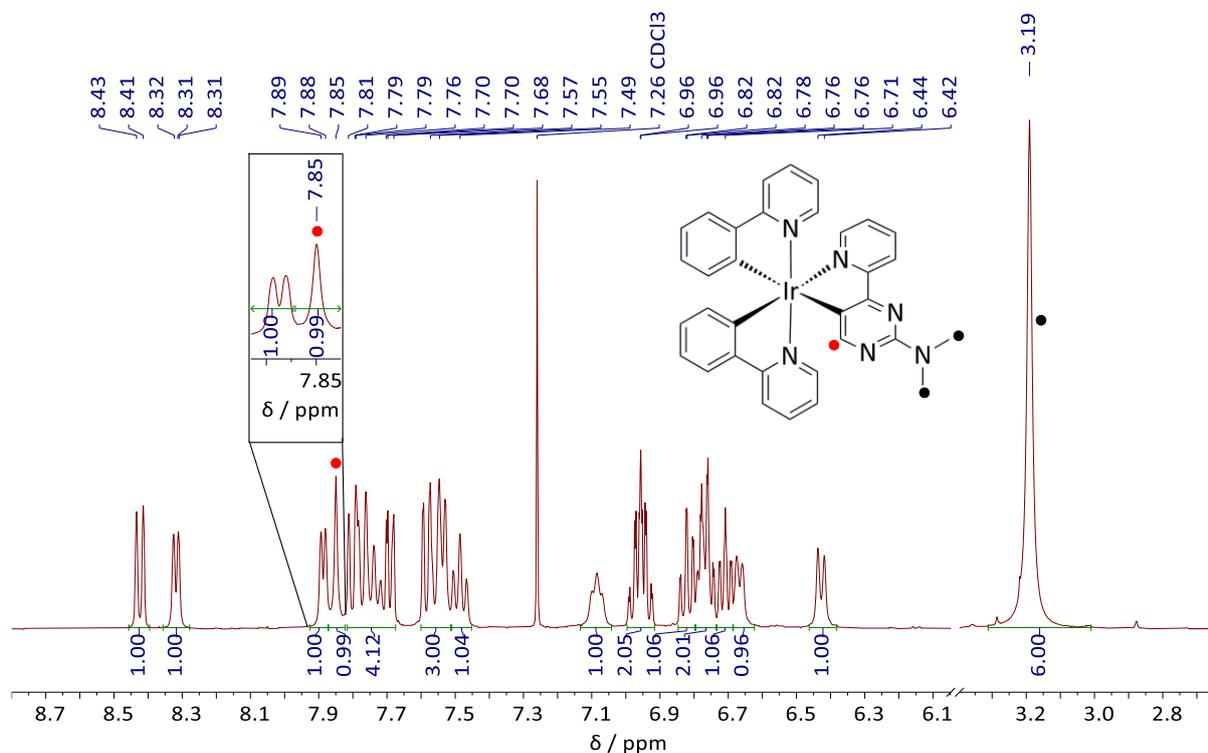
Abbildung 3-47 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes **20a**. Das betreffende Singulettsignal befindet sich dabei deutlich erkennbar bei einer Verschiebung von 8.00 ppm. Zudem ergeben sich wegen der im Zuge der Cyclometallierung eintretenden Deprotonierung insgesamt 20 aromatische H-Atome, eines weniger als beim zweifach cyclometallierten Pendant **10a**. Die beiden Komplexe **20a** und **20b** konnten aufgrund erschwelter Aufreinigung

## Ergebnisse und Diskussion

und kleiner Ansatzgrößen nicht in ausreichender Reinheit isoliert werden. Ähnlich wie bei **20a** befindet sich das charakteristische Singulettsignal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produktes bei  $\delta = 7.99$  ppm (Abbildung 3-48)



Die Komplexe **21a** und **21b** konnten hingegen isoliert und weitgehend analytisch charakterisiert werden. Beide Verbindungen weisen insgesamt 21 aromatische H-Atome auf und das charakteristische rot markierte H-Atom erscheint bei  $\delta = 7.85$  ppm (Abbildung 3-49 und Abbildung 3-50).



## Ergebnisse und Diskussion

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Komplexe (Abbildung 3-51 und Abbildung 3-52) weisen zudem die zu erwartenden Signale aller aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome auf.

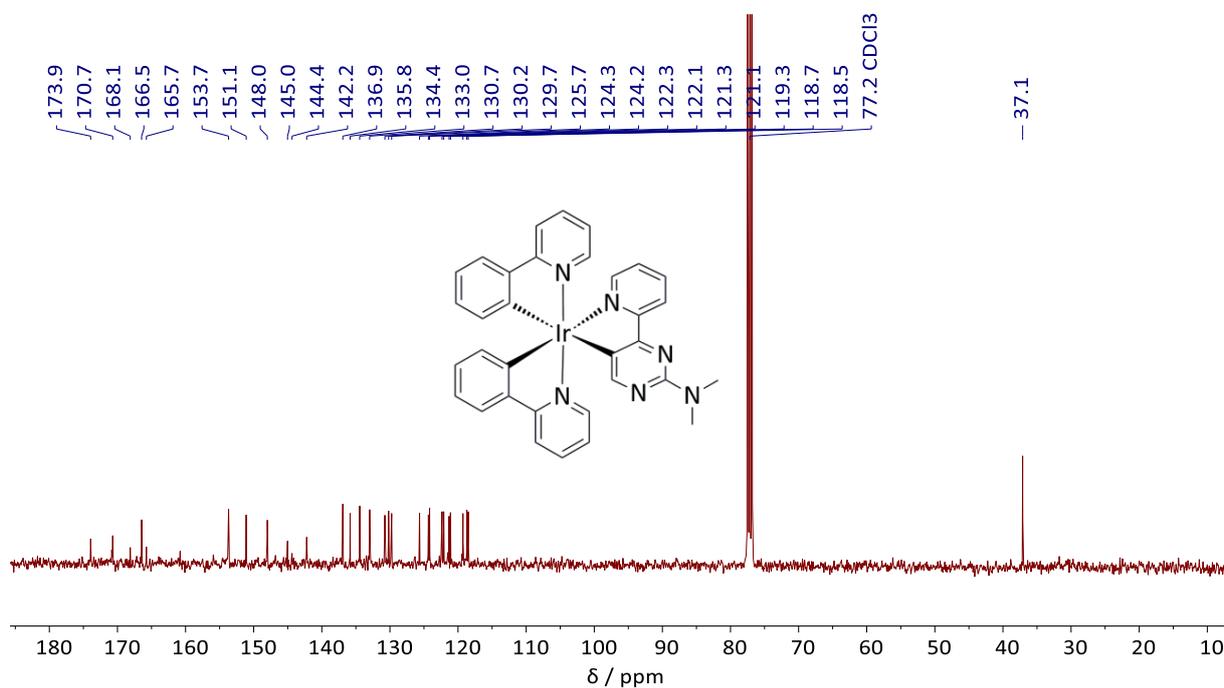


Abbildung 3-51:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **21a** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz, RT).

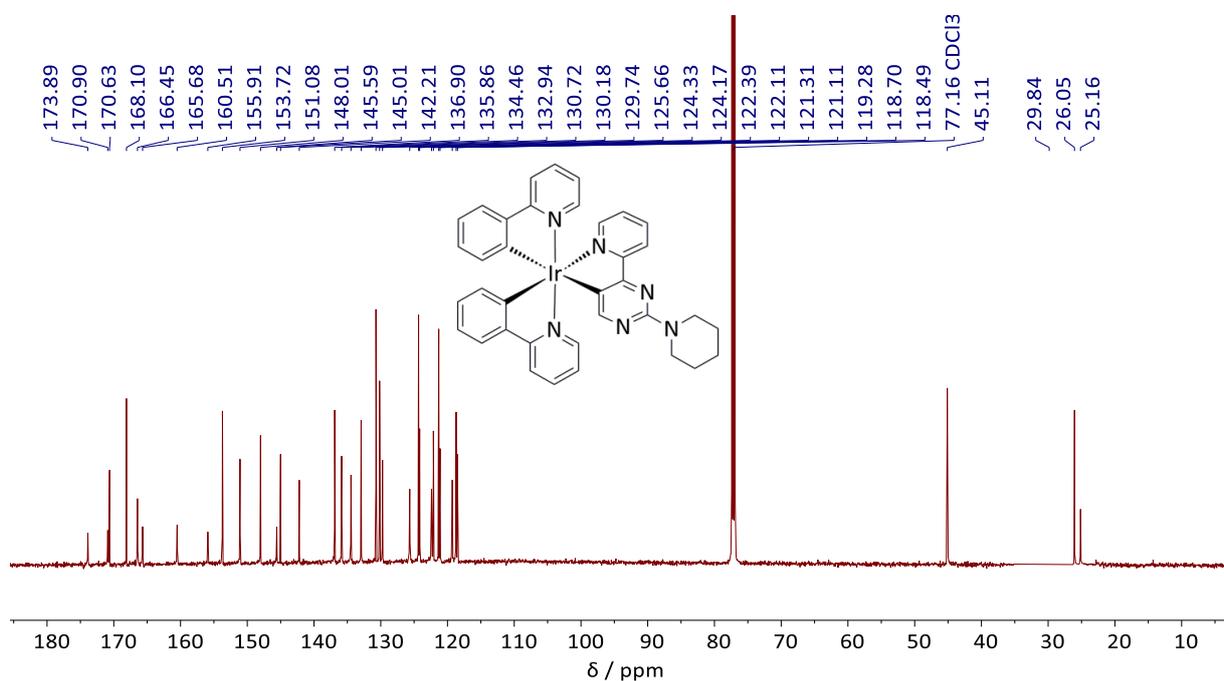


Abbildung 3-52:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **21b** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz, RT).

Zur Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Komplexe wurden Kristallisationsansätze vorbereitet. Von den drei Komplexen **20a**, **20b**, und **21a** konnten allerdings keine Einkristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch analysiert werden konnten. Bei Komplex **21b** gelang dies durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung

und die gewonnenen roten Kristalle wurden analysiert. Abbildung 3-53 zeigt die Struktur des Komplexes **21b** im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber werden die Wasserstoffatome sowie die im Einkristall eingebauten Lösungsmittelmoleküle ausgeblendet.

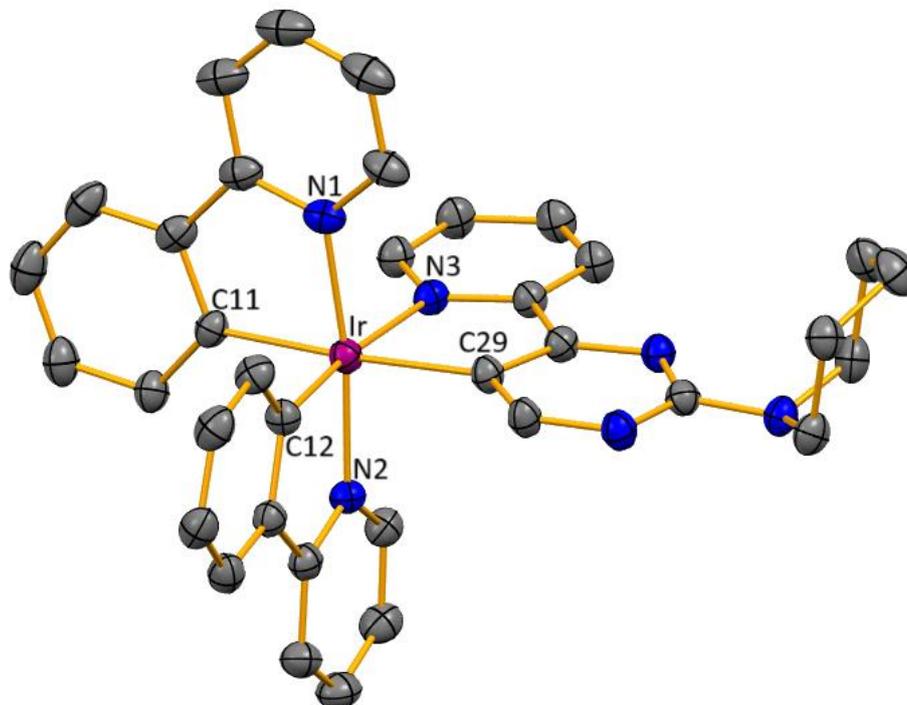


Abbildung 3-53: Kristallstruktur von **21b** (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet).

Tabelle 3-19 gibt einige charakteristische Strukturparameter von **21b** wieder. Auffällig dabei ist, dass die Bindung zwischen dem Iridiumzentrum und dem Stickstoffatom N3 im cyclometallierten Liganden **8b** mit 2.148 Å deutlich länger als die beiden Bindungen Ir-N1 und Ir-N2 ist.

Tabelle 3-19: Strukturparameter der Verbindung **21b**.

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Ir-N1	2.043(3)	N1-Ir-N2	172.41(12)
Ir-N2	2.036(3)	C11-Ir-C29	174.48(13)
Ir-N3	2.148(3)	C12-Ir-N3	172.41(12)
Ir-C11	2.058(3)	N1-Ir-C29	98.16(13)
Ir-C12	1.991(3)	N1-Ir-C11	79.97(14)
Ir-C29	2.085(3)	C12-Ir-N3	172.49(12)

## Ergebnisse und Diskussion

---

Von den zwei Komplexen **21a** und **21b** wurden kristalline Proben elementaranalytisch analysiert. Die ermittelten Werte beider Komplexe stimmen unter Berücksichtigung von Dichlormethan als Lösungsmittel mit den theoretischen Werten überein (Tabelle 3-20).

Tabelle 3-20: Elementaranalyse der Komplexe **21a** und **21b**.

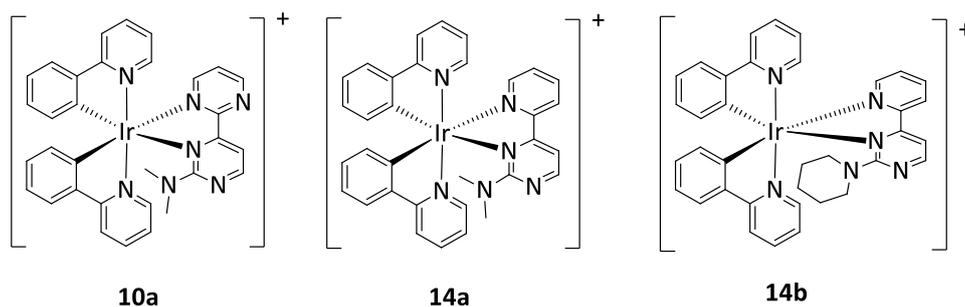
Komplex	$C_{33}H_{27}N_2Ir$	C /%	H /%	N /%	S /%
<b>21a</b> ( $C_{33}H_{27}N_6Ir$ )	Theoriewerte	56.64	3.89	12.01	0.00
	Messwerte	50.42	3.43	10.06	0.00
	$C_{33}H_{27}N_6Ir \cdot 1.45 DCM$	50.28	3.66	10.21	0.00
<b>21b</b> ( $C_{36}H_{31}N_6Ir$ )	Theoriewerte	58.44	4.22	11.36	0.00
	Messwerte	55.31	4.04	10.41	0.00
	$C_{36}H_{31}N_6Ir \cdot 0.65 DCM$	55.36	4.09	10.57	0.00

### 3.3 Photophysikalische Eigenschaften der *bis*- sowie *tris*-cyclometallierten Ir(III)-Komplexe

Die dargestellten und umfassend charakterisierten *bis*- sowie *tris*-cyclometallierten Ir(III)-Komplexe wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften mittels Absorptions- sowie Emissionsspektroskopie untersucht. In diesem Unterkapitel werden zunächst die Ergebnisse der ionischen, zweifach cyclometallierten Komplexe und anschließend die der ungeladenen *tris*-cyclometallierten Homologa beschrieben sowie Vergleiche zwischen den beiden Klassen gezogen.

#### 3.3.1 Absorptions- und Emissionsverhalten der ionischen Ir(III)-Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der drei zweifach cyclometallierten ionischen Komplexe **10a**, **14a** und **14b** (Abbildung 3-54) wurden aufgenommen. Dazu wurden jeweils Stammlösungen mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  M in wasserfreiem und entgastem Acetonitril hergestellt, auf  $5 \cdot 10^{-6}$  M verdünnt und unter inerten Bedingungen vermessen.



Alle mit OTf<sup>-</sup> als Gegenion

Abbildung 3-54: Dargestellte zweifach cyclometallierte Ir(III)-Komplexe.

Die UV-Vis-Spektren dieser drei kationischen Komplexe werden in Abbildung 3-56 gezeigt. Alle drei Komplexe besitzen ein starkes Absorptionsmaximum bei 250 nm und schwache Absorptionsmaxima bei 370 nm. Die jeweiligen Maxima mit den dazugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten werden Tabelle 3-21 wiedergegeben. Ähnliche in der Literatur beschriebene Komplexe zeigen vergleichbares Absorptionsverhalten.<sup>[36,44,131]</sup> Beispielsweise zeigt der ähnlich aufgebaute Komplex  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N},\text{N}'\text{-bipy})]\text{PF}_6$  (Abbildung 3-55) ähnliche Absorptionsbanden mit den nahezu gleichen Absorptionsmaxima.<sup>[36,132]</sup> Die von *Costa et al.* beobachteten intensiven Absorptionsbanden bei ca. 260 nm konnten demnach den spinierlaubten  $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ -Übergängen zwischen den Liganden zugeordnet werden, während die

## Ergebnisse und Diskussion

weniger intensiven Banden zwischen 350 und 450 nm zu den Charge-Transfer-Übergängen der Typen  $^1\text{MLCT}$  und  $^1\text{LLCT}$  gehören. Diese Beobachtungen treffen in den Fällen der Komplexe **10a**, **14a** und **14b** ebenfalls zu.<sup>[36]</sup>

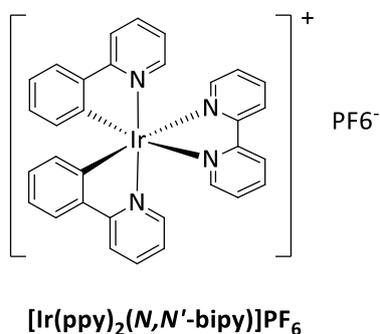


Abbildung 3-55: Struktur eines von *Costa et al.* untersuchten ionischen zweifach cyclometallierten Ir(III)-Komplexes.<sup>[36]</sup>

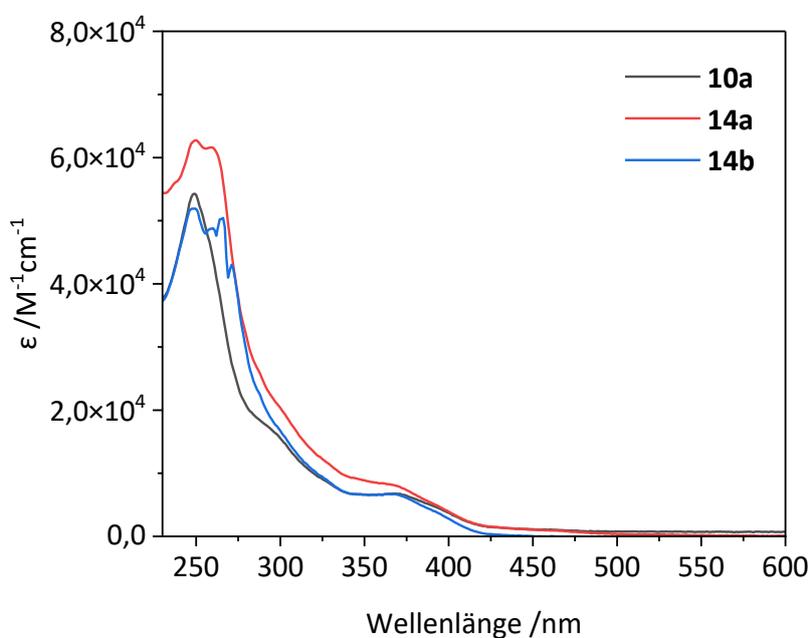


Abbildung 3-56: UV/Vis-Spektren der Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

Tabelle 3-21: Absorptionsmaxima der Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

<b>10a</b>		<b>14a</b>		<b>14b</b>	
$\lambda_{max.}$ /nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{max.}$ /nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{max.}$ /nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
249	54290	250	62756	249	51914
368	6796	259	61624	259	48810
		368	8080	266	50438
				271	43012
				368	6690

Die Emissionsspektren dieser Komplexe (Abbildung 3-57) wurden an denselben Lösungen und unter den gleichen Bedingungen wie die UV-Vis-Spektren bei einer Anregungswellenlänge ( $\lambda_{ex.}$ ) von 350 nm aufgenommen. Während der Komplex **10a** mit dem Bipyrimidinliganden eine schwache Emission mit einem Maximum bei 492 nm aufwies, zeigten die Komplexe **14a** und **14b** deutlich intensivere und schärfere Emissionsbanden im blauen Bereich mit Maxima bei 456 nm bzw. 457 nm. Auch hier können wie bei den Absorptionsspektren Ähnlichkeiten zu dem oben vorgestellten Komplex  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N},\text{N}'\text{-bipy})]\text{PF}_6$  festgestellt werden. Auffällig sind vor allem die breiten, wenig aufgelösten Profile der Emissionsbanden aller Komplexe, die dem von  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N},\text{N}'\text{-bipy})]\text{PF}_6$  ähneln.<sup>[36,132]</sup> Ein solches Emissionsverhalten wurde wiederholt bei ionischen *bis*-cyclometallierten Ir(III)-Komplexen beschrieben.<sup>[36,44,133]</sup> Das Profil einer Emissionsbande variiert dabei in Abhängigkeit von der Ausprägung des Charge-Transfer-Charakters dieses emittierenden Tripletzustandes. Breite und kaum aufgelöste Banden wie bei den Komplexen **10a**, **14a** und **14b** deuten eher auf einen ausgeprägten CT-Charakter hin.<sup>[36,132]</sup>

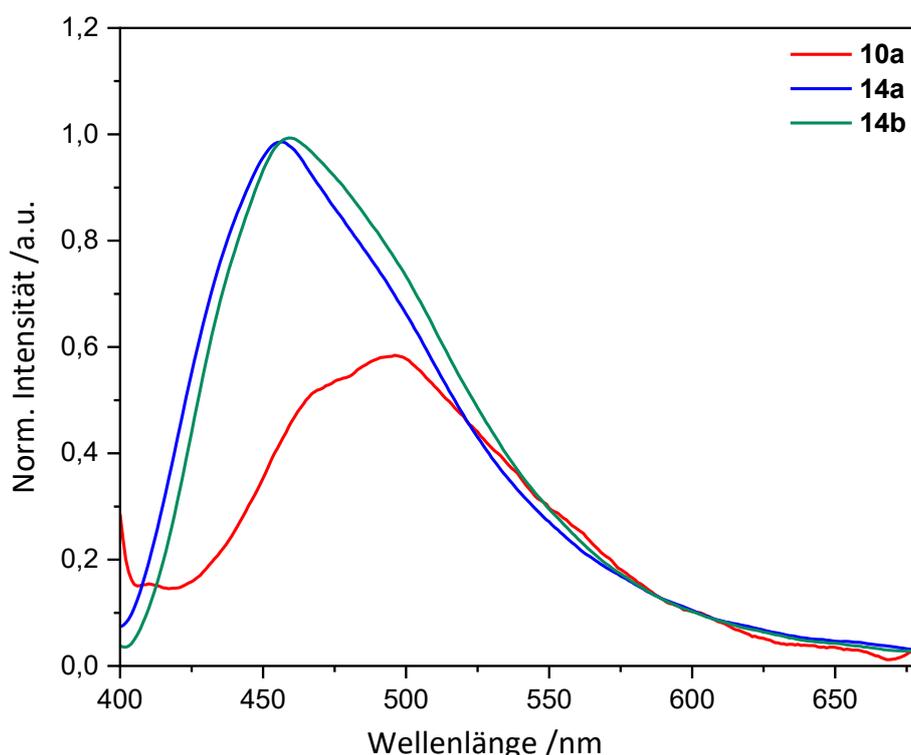


Abbildung 3-57: Emissionsspektren der Komplexe **10a**, **14a** und **14b** in entgastem, wasserfreiem Acetonitril bei RT bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Die Phosphoreszenzlebensdauern und die Quantenausbeuten dieser Komplexe wurden ebenfalls gemessen. Zur Bestimmung der Lebensdauern wurde die TCSPC-Methode (TCSPC:

*Time correlated single photon counting*) verwendet.<sup>[134,135]</sup> Diese Methode basiert klassischerweise auf der Detektion einzelner Phasen eines periodischen Lichtsignals, der Messung der Detektionszeiten innerhalb der Signalperioden und der Rekonstruktion der Wellenform aus den einzelnen Zeitmessungen.<sup>[135,136]</sup> Die gemessenen Lebensdauerkurven (Abbildung 8-28 und Abbildung 8-29 im Anhang) wurden mit folgender Multiexponentialfunktion angepasst.<sup>[137]</sup>

$$I(t) = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (3-1)$$

wobei  $\tau_i$  die Lebensdauer mit einer relativen Amplitude von  $\alpha_i$  darstellt und  $\alpha_0$  der Versatz entlang der Intensitätsachse ist. Die durchschnittliche Lebensdauer ( $\tau_{av.}$ ) wurde gemäß Gleichung 3-2 berechnet.

$$\tau_{av.} = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i \alpha_i \cdot \tau_i} \quad (3-2)$$

Die charakteristischen Lebensdauern der emittierenden Zustände sowie die durchschnittlichen Lebensdauer der Komplexe **10a**, **14a** und **14b** sind in Tabelle 3-23 wiedergegeben. Dabei zeigt sich wie einleitend diskutiert, dass sich der energetisch am niedrigsten liegende, emittierende Zustand aus Beiträgen mit <sup>3</sup>MLCT-, <sup>3</sup>LC- und seltener <sup>3</sup>LLCT-Charakter zusammensetzen kann.<sup>[36]</sup> Die kurzen Lebensdauern im Nanosekundenbereich sind auch typisch für ähnliche ionische Iridium(III)-Komplexe mit ausgeprägtem <sup>3</sup>MLCT-Charakter.<sup>[44,132]</sup> Die Heterogenität des emittieren Tripletzustandes wurde bei den Komplexen **10a** und **14b** beobachtet, wo jeweils zwei Zustände festgestellt wurden. Der Zustand A1 besitzt dabei jeweils einen geringen Anteil 10.9 % bei **10a** sowie 5.6 % bei **14b** (Tabelle 3-22). Der als A2 bezeichnete Zustand mit einem größeren Anteil von 89.1 % bzw. 94.4 % besitzt mit hoher Wahrscheinlichkeit der Literatur entsprechend den <sup>3</sup>MLCT-Charakter. Komplex **14a** emittiert hingegen aus einem homogenen Zustand mit 100 %-igem <sup>3</sup>MLCT-Charakter. Die für hier untersuchte Komplexe erhaltenen durchschnittlichen Lebensdauern sind deutlich kleiner als die der vergleichbaren Komplexe von *Lowry et al.*<sup>[138]</sup> sowie von *Costa et al.*<sup>[36,132]</sup> Während der Komplex  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N},\text{N}'\text{-bipy})]\text{PF}_6$  (Abbildung 3-55) eine

Lebensdauer von 430 ns in Lösung bei 25 °C aufweist, liegen die Werte der Komplexe **10a**, **14a** und **14b** im einstelligen Nanosekundenbereich.

Tabelle 3-22: Lebensdauer der an der Photolumineszenz beteiligten Zustände sowie die durchschnittlichen Photolumineszenzlebensdauern der Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

Komplex	A1 /%	$\tau_1$ /ns	A2 /%	$\tau_2$ /ns	$\tau_{av.}$ /ns
<b>10a</b>	10.9 ± 0.2	7.23 ± 0.02	89.1 ± 0.3	0.97 ± 0.01	3.96 ± 0.14
<b>14a</b>	100 ± 1	4.05 ± 0.01	-	-	4.05 ± 0.04
<b>14b</b>	5.62 ± 0.39	3.28 ± 0.16	94.4 ± 0.4	5.48 ± 0.04	5.40 ± 0.19

Zur Bestimmung der relativen Quantenausbeuten wurde *bis*(2-phenylpyridinato)acetylacetonatiridium(III) als Referenzsubstanz kommerziell erworben und eingesetzt. Dieser Komplex besitzt in entgaster Dichlormethanlösung eine Quantenausbeute von  $\Phi_R = 0.34\%$ .<sup>[139]</sup> Unter Berücksichtigung von diesem Wert lässt sich die relative Quantenausbeute einer anderen Probe gemäß folgender Formel ermitteln.<sup>[140]</sup>

$$\Phi_P = \Phi_R \cdot \left(\frac{I_P}{I_R}\right) \cdot \left(\frac{1 - 10^{-A_R}}{1 - 10^{-A_P}}\right) \cdot \left(\frac{n_P}{n_R}\right)^2 \quad (3-3)$$

Dabei sind:

$\Phi_P$  und  $\Phi_R$  die Quantenausbeuten der Probe bzw. der Referenzsubstanz;

$I_P$  und  $I_R$  die Intensitäten der integrierten Photolumineszenzspektren (Flächen unter den Emissionskurven) für die Probe bzw. die Referenzsubstanz;

$A_P$  und  $A_R$  die Absorption der Lösungen der Probe bzw. der Referenzsubstanz bei der Anregungswellenlänge;

sowie  $n_P$  und  $n_R$  die Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel.

Da die Spin-Bahn-Kopplung im schweren Iridiumkern in Komplexen einen nahezu vollständigen Übergang aus dem angeregten Singulettzustand in den emittierenden Triplettzustand (*engl.: intersystem crossing*) bewirkt, wird eine hundertprozentige Besetzung desselbigen emittierenden Triplettzustandes angenommen. Demnach betrüge die Quantenausbeute 1 (100 %), wenn alle angeregten Moleküle durch Lichtemission in den

Singulettgrundzustand zurückfallen würden. Da es jedoch andere Vorgänge gibt, die wie beispielsweise die Bindungsdissoziation im angeregten Zustand die Lichtemission unterdrücken (*engl.*: Quenching),<sup>[141]</sup> werden neben der Photolumineszenzlebensdauer ( $\tau$ ) und der relativen Quantenausbeute ( $\Phi$ ) die Abklingraten der strahlenden sowie der nichtstrahlenden Übergänge der angeregten Zustände in den Singulettgrundzustand definiert. Die Rate der strahlenden Übergänge ( $K_r$ ) wird als Produkt der tatsächlichen relativen Quantenausbeute mit dem Kehrwert der Lumineszenzlebensdauer definiert.<sup>[141]</sup>

$$K_r = \Phi \cdot \frac{1}{\tau} \quad (3-4)$$

Entsprechend wird die Rate der nichtstrahlenden Übergänge als Produkt des Restbetrages der Gesamtbesetzung mit dem Kehrwert der Lumineszenzlebensdauer definiert.

$$K_{nr} = (1 - \Phi) \cdot \frac{1}{\tau} \quad (3-5)$$

Als Lösungsmittel dienten entgastes Dichlormethan (Brechungsindex  $n_R = 1.42$ ) für den Referenzkomplex und entgastes Acetonitril für die zu analysierenden Proben (Brechungsindex von Acetonitril  $n_p = 1.34$ )<sup>[142]</sup> Die ermittelten relativen Quantenausbeuten der drei ionischen *bis*-cyclometallierten Komplexe sind mit Werten unter 1.0 % vergleichsweise niedrig. *Lowry et al.* stellten für den ähnlichen Komplex mit 2,2'-Bipyridin als *N,N'*-koordiniertem Liganden eine Quantenausbeute von 7.07 % bei einer Photolumineszenzlebensdauer von 269 ns fest.<sup>[138]</sup> Beide Werte liegen deutlich über den für die Komplexe **10a**, **14a** und **14b** ermittelten Werten. Tabelle 3-23 fasst die charakteristischen Parameter zur Photolumineszenz dieser drei Komplexe inklusive der Quantenausbeuten und der Abklingkonstanten zusammen.

Tabelle 3-23: Charakteristische Parameter zur Photolumineszenz der Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

Komplex	$\lambda_{em,max.} / \text{nm}$	$\tau_{av.} / \text{ns}$	$\phi_{rel.} / \%$	$K_r / \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$K_{nr} / \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
<b>10a</b>	492	$3.96 \pm 0.14$	$0.07 \pm 0.01$	$17.2 \pm 2.3$	$252 \pm 43$
<b>14a</b>	456	$4.05 \pm 0.04$	$0.54 \pm 0.05$	$134 \pm 14$	$246 \pm 30$
<b>14b</b>	457	$5.40 \pm 0.19$	$0.44 \pm 0.04$	$81.9 \pm 11.1$	$188 \pm 31$

3.3.2 Absorptions- und Emissionsverhalten der *tris*-cyclometallierten Ir(III)-Komplexe

Zur Untersuchung der Absorptions- und Emissionsverhalten der *tris*-cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe wurden ebenfalls jeweils Stammlösungen mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  M in wasserfreiem und entgastem Acetonitril hergestellt, auf  $5 \cdot 10^{-6}$  M verdünnt und unter inerten Bedingungen vermessen. Aufgrund der nicht hinreichenden Reinheit der Komplexe **20a** und **20b** werden die dafür erhaltenen Werte hier unter Vorbehalt und nur vergleichend zur Diskussion hinzugezogen. Alle vier Komplexe weisen neben scharfen und intensiven Absorptionsbanden im ultravioletten Bereich um 260 nm schwächere und breitere Banden oberhalb von 350 nm auf (Abbildung 3-58), die wie bei den zweifach cyclometallierten kationischen Komplexen auf spinerlaubte  $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ -Übergänge zwischen den Liganden bzw. auf die Charge-Transfer-Übergänge der Typen  $^1\text{MLCT}$  und  $^1\text{LLCT}$  zurückzuführen sind.<sup>[36]</sup>

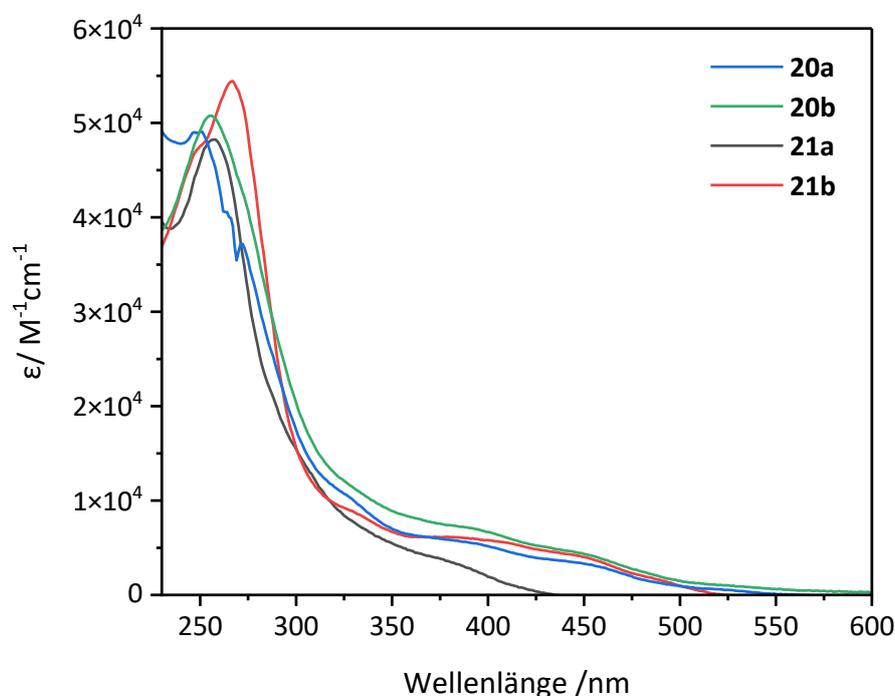
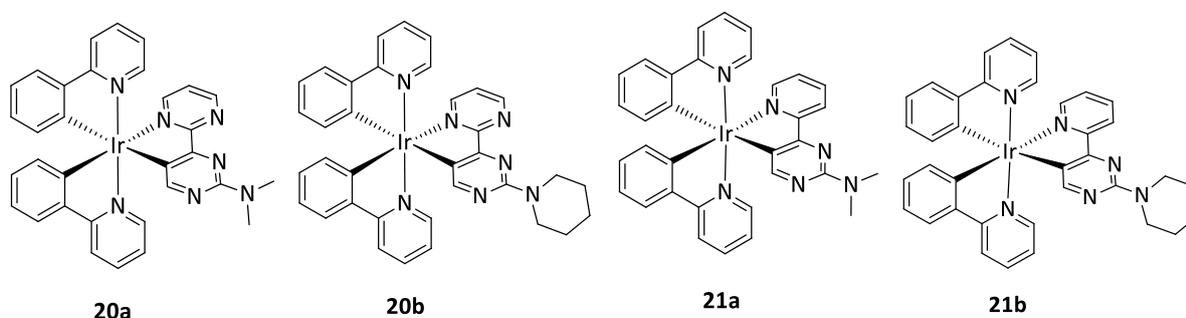


Abbildung 3-58: UV/Vis-Spektren der *tris*-cyclometallierten Komplexe **20a** und **20b** sowie **21a** und **21b**.

Zur Analyse der Photolumineszenz dieser Komplexe wurden dieselben Lösungen unter den gleichen Bedingungen wie die UV-Vis-Spektren bei einer Anregungswellenlänge ( $\lambda_{ex.}$ ) von 350 nm verwendet. Abbildung 3-59 zeigt die normierten Emissionsspektren der vier Komplexe. Dabei lässt sich erkennen, dass die Emissionsmaxima dieser dreifach cyclometallierten Komplexe im Vergleich zu den oben beschriebenen *bis*-cyclometallierten Homologa weiter rotverschoben sind. Während die Komplexe **14a** und **14b** blau emittieren ( $\lambda_{em.,max.}$  = 456 bzw. 457 nm), liegen die Emissionsmaxima für den Komplex **21a** im grünen Bereich (496 nm mit einer „Schulter“ bei 517 nm) und für den Komplex **21b** sogar im roten Bereich des sichtbaren Lichtes bei 661 nm (mit einer schwachen Emission im Grünen bei 513 nm). Die Komplexe **20a** und **20b** emittieren beide grün ( $\lambda_{em.,max.}$  = 515 bzw. 527 nm). Diese Werte stimmen mit dem Emissionssmaximum des facialen *Tris*[2-phenylpyridinato-*C*<sup>2</sup>,*N*]iridium(III) bei 519 nm<sup>[39]</sup> sowie zahlreicher anderer ähnlicher Komplexe<sup>[46,143]</sup> weitgehend überein und zeigen zudem die Möglichkeit feiner Änderungen der emittierten Farben durch Ligandendesign auf.

*Mills et al.* stellten fest, dass die Abnahme der Elektronendichte im Liganden zu einer Blauverschiebung, d.h. Verschiebung der Emissionsmaxima zu den kleineren Wellenlängen, führt.<sup>[144]</sup> Diese Beobachtung trifft im Hinblick auf die unterschiedlich substituierten Liganden bei allen vier Komplexen zu. Die Aminosubstituenten üben sowohl einen positiven induktiven (+I) als auch einen positiven mesomeren Effekt (+M) aus und erhöhen somit die Elektronendichte im substituierten Ring. Der induktive Effekt des Dimethylaminosubstituenten in den Komplexen **20a** und **21a** fällt jedoch weniger ausgeprägt als der des Piperidinylnsubstituenten in **20b** und **21b** aus. Dementsprechend sind die Elektronendichten in den ersteren Komplexen geringer und ihre Emissionmaxima bei kleineren Wellenlängen als bei den Letzteren.

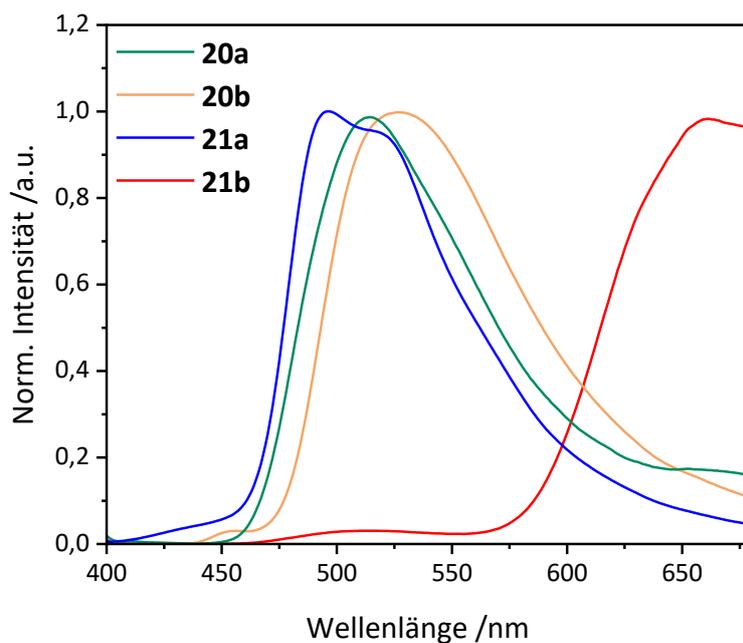


Abbildung 3-59: Normierte Emissionsspektren der Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b** in entgastem, wasserfreiem Acetonitril bei RT bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Die charakteristischen Lebensdauern der emittierenden Zustände sowie die durchschnittlichen Lebensdauern der Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b** sind in Tabelle 3-24 wiedergegeben. Dabei zeigt sich ähnlich wie bei den zweifach cyclometallierten Komplexen, dass der energetisch am niedrigsten liegende, emittierende Zustand heterogen ist und bei einigen Komplexen sogar Beiträge mit allen drei Charakteren ( $^3\text{MLCT}$ -,  $^3\text{LC}$ - und  $^3\text{LLCT}$ ) vorhanden sind. Dies ist der Fall bei den Komplexen **20a** und **21a** mit dem weniger sterisch anspruchsvollen Dimethylaminosubstituenten. Bei beiden überwiegt der als A2 bezeichnete Zustand mit einem Anteil von mehr als 94,1 % bzw. 91,4 %. Die Komplexe mit dem sterisch anspruchsvolleren Piperidinylsubstituenten sind hingegen anders. Während der Komplex **20b**, bei dem der Zustand A2 ein Anteil von 99,4 % besitzt, einen nahezu homogenen Charakter aufweist, emittiert **21b** aus einem vollkommen homogenen Triplettzustand mit einer Lebensdauer von 756 nm.

Die hohen Phosphoreszenzlebensdauern sind im Vergleich zu den ionischen *bis*-cyclometallierten Komplexen ebenfalls auffällig. Während bei den Letzteren Lebensdauern im einstelligen Nanosekundenbereich gemessen wurden, reichen sie für die *tris*-cyclometallierten Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b** bis in den Microsekundenbereich (**21a** mit  $\tau_{av.} = 2,2 \mu\text{s}$ ). Diese langen Lebensdauern sind typisch und unter anderem bedeutend für die Effizienz dieser Verbindungsklasse bei der Herstellung photoaktiver Komponenten.<sup>[28,145]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-24: Lebensdauer der an der Photolumineszenz beteiligten Zustände sowie die durchschnittlichen Photolumineszenzlebensdauern der Komplexe **20a**, **20b** und **21a** und **21b**.

Komplex	A1 /%	$\tau_1$ /ns	A2 /%	$\tau_2$ /ns	A3 /%	$\tau_3$ /ns	$\tau_{av.}$ /ns
<b>20a</b>	3.00	11.0	94.1	553	2.95	1.27	552
	$\pm 0.05$	$\pm 11.0$	$\pm 0.6$	$\pm 21$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$	$\pm 70$
<b>20b</b>	0.63	2.74	99.4	847	-	-	847
	$\pm 0.01$	$\pm 0.11$	$\pm 0.4$	$\pm 21$			$\pm 68$
<b>21a</b>	4.64	203	91.4	2215	3.97	4.96	2205
	$\pm 0.10$	$\pm 11$	$\pm 0.3$	$\pm 20$	$\pm 0.04$	$\pm 0.05$	$\pm 74$
<b>21b</b>	100	756	-	-	-	-	756
	$\pm 3$	$\pm 36$					$\pm 148$

Die ermittelten Werte für die Emissionsmaxima, die relativen Quantenausbeuten sowie die Abklingraten der strahlenden und nicht strahlenden Zustände sind in Tabelle 3-25 zusammengefasst. Der Komplex **21a** weist mit 8.27 % den höchsten Wert von allen untersuchten Komplexen auf.

Tabelle 3-25: Charakteristische Parameter zur Photolumineszenz der Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b**.

Komplex	$\lambda_{em,max.}$ /nm	$\phi_{rel.}$ /%	$K_r / \cdot 10^4 s^{-1}$	$K_{nr} / \cdot 10^6 s^{-1}$
<b>20a</b>	515	$1.06 \pm 0.01$	$1.91 \pm 0.43$	$1.79 \pm 0.63$
<b>20b</b>	527	$1.86 \pm 0.19$	$2.19 \pm 0.39$	$1.16 \pm 0.30$
<b>21a</b>	496 (517)	$8.27 \pm 0.83$	$3.75 \pm 0.50$	$0.42 \pm 0.07$
<b>21b</b>	661	$0.93 \pm 0.01$	$1.23 \pm 0.36$	$1.31 \pm 0.64$

### 3.4 Katalytische Transferhydrierung von Ketonen

Wie in der Einleitung beschrieben, ist die katalytische Transferhydrierung von Carbonylverbindungen ein wichtiges und vielfach erforschtes Verfahren für die Synthese. Auch im Arbeitskreis Thiel wurden im Laufe der Jahre verschiedene Katalysatoren entwickelt und getestet, um die Effizienz dieses Verfahrens zu optimieren.<sup>[51,64,78,101,146]</sup> Basierend auf den in vorangegangenen Arbeiten gesammelten Erkenntnissen wurden in dieser vorliegenden Arbeit die Komplexe **9**, **15** und **16** auf ihre katalytische Aktivität in der Transferhydrierung von Ketonen mit 2-Propanol als Wasserstoffquelle getestet. Insbesondere wurde der  $\mu$ -hydroxidoverbrückte dinukleare Komplex **15** anschließend wegen seiner intrinsischen Basizität in der basenfreien katalytischen Transferhydrierung von Ketonen getestet, um festzustellen, ob die verbrückende OH-Funktionalität in der Tat die Rolle der sonst notwendigen Base in der katalytischen Transferhydrierung erfüllen kann. Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Testreaktionen an verschiedenen Substraten präsentiert.

#### 3.4.1 Testreaktionen mit den dimeren Komplexen **9** und **15**.

Zunächst wurde der  $\mu$ -dihydroxidoverbrückte Komplex **15** (Abbildung 3-60) nach der allgemeinen Katalysemethode (Abschnitt 6.4.1) als Katalysator zur Hydrierung verschiedener Derivate von Acetophenon eingesetzt.

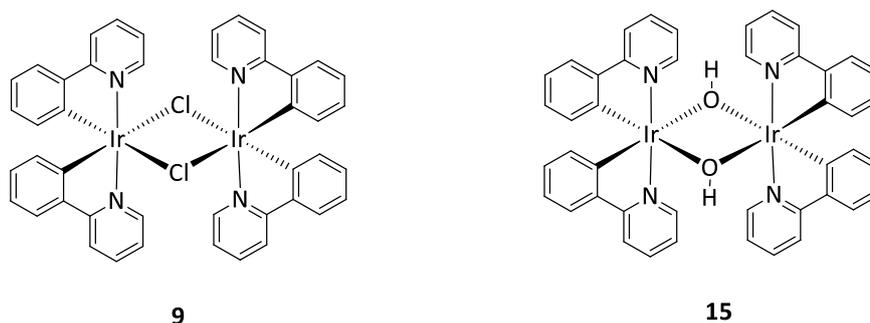
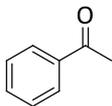
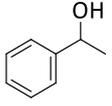
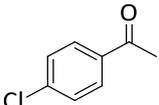
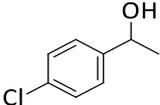
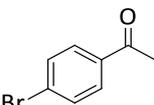
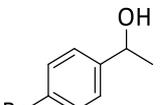
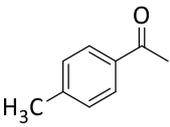
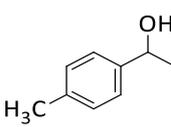
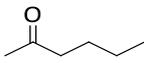
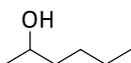


Abbildung 3-60: Katalysatoren **9** und **15**.

Der erwartete intrinsische basische Effekt der verbrückenden Hydroxidoliganden konnte schnell beobachtet werden, da die entsprechenden Alkohole der eingesetzten Ketone bereits nach kurzer Zeit detektiert wurden. Tabelle 3-26 fasst die erhaltenen Ausbeuten an fünf verschiedenen Substraten zusammen, bei denen hohe bis quantitative Umsätze bereits nach 30 Minuten erreicht wurden (Gleichgewichtsreaktionen).

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-26: Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung verschiedener Derivate von Acetophenon mit Katalysator **15** (1.0 mmol Substrat; 1.0 mol-% **15**; 1.0 mmol Cyclohexan als interner GC-Standard; 10 mL, Propan-2-ol, 82 °C).

Substrat	Produkt	Ausbeute/ % nach			
		15 min	30 min	45 min	60 min
		69	90	94	97
		66	97	99	99
		98	>99	>99	>99
		79	91	93	94
		51	66	76	83

Auch bei Verwendung von nur 0.5 mol-% statt 1.0 mol-% von Katalysator **15** konnten ähnlich hohe Ausbeuten beobachtet werden, was für eine hohe Aktivität dieses Komplexes spricht. Mechanistisch liegt es nahe, dass die dimere Struktur des Komplexes zunächst durch 2-Propanol in monomere Einheiten aufgebrochen wird (Abbildung 3-61). Das Sauerstoffatom von 2-Propanol koordiniert währenddessen mit einem Elektronenpaar an das Iridiumzentrum (**I**), wodurch die Elektronendichte an diesem Sauerstoffatom reduziert und der saure Charakter seines H-Atoms erhöht wird. Dieses kann nun durch einen am Iridiumzentrum ebenfalls noch koordinierten basischen OH-Liganden abgespalten werden. Nach Eliminierung eines Wassermoleküls entsteht ein Isopropanolatokomplex (**II**), welcher nach  $\beta$ -H-Eliminierung einen Hydridokomplex (**III**) generiert, der die katalytisch aktive Spezies darstellt. Somit entstehen aus einem Molekül des Komplexes **15** zwei Äquivalente des eigentlichen Katalysators **III**. Der Katalysezyklus folgt in der Folge einem monohydridischen Mechanismus.<sup>[76,77]</sup>

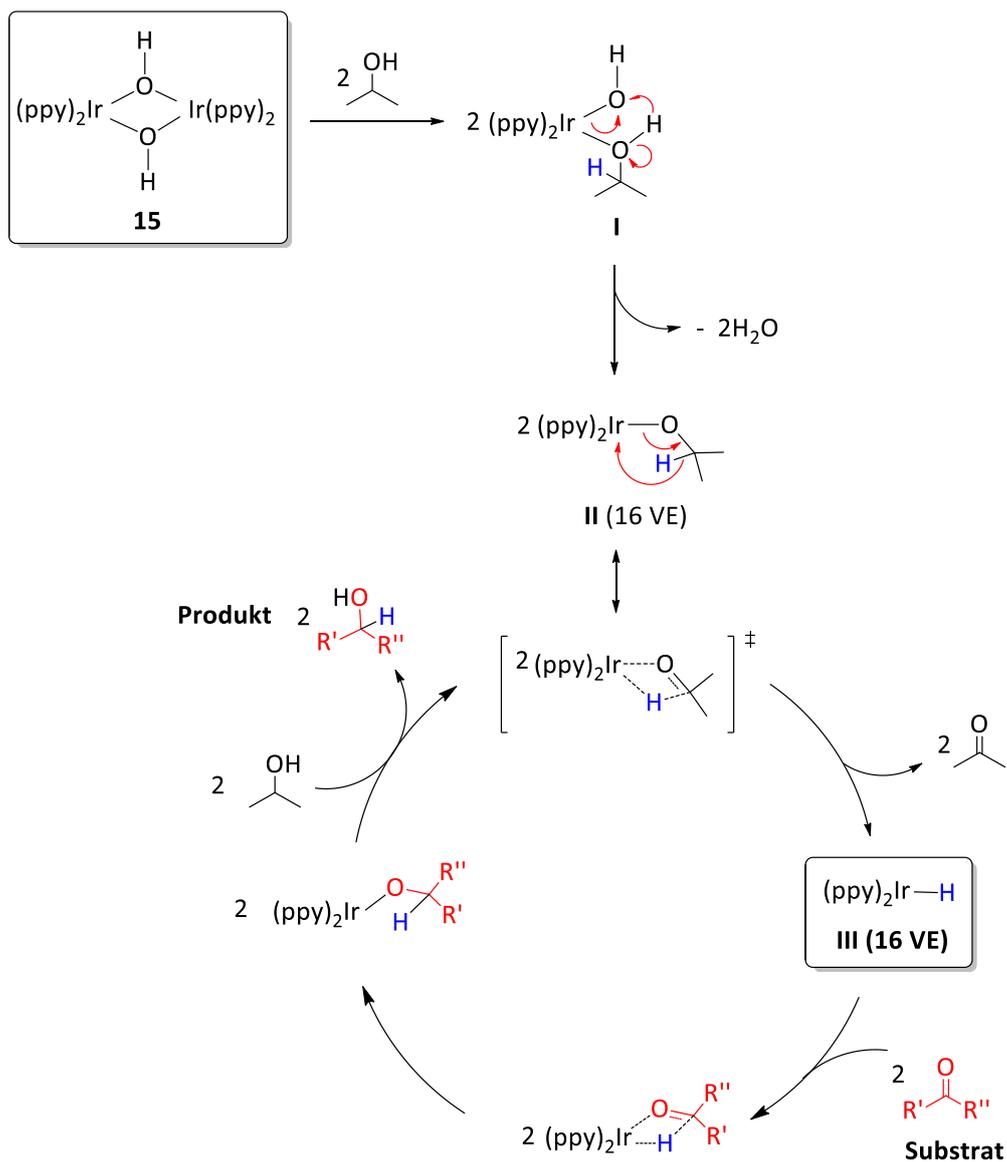


Abbildung 3-61: Postulierter Mechanismus der vom dimeren Komplex **15** katalysierten basenfreien Transferhydrierung.

Abbildung 3-62 zeigt graphisch die zeitlichen Verläufe der durch **15** katalysierten Transferhydrierung der in Tabelle 3-26 gezeigten Substrate.

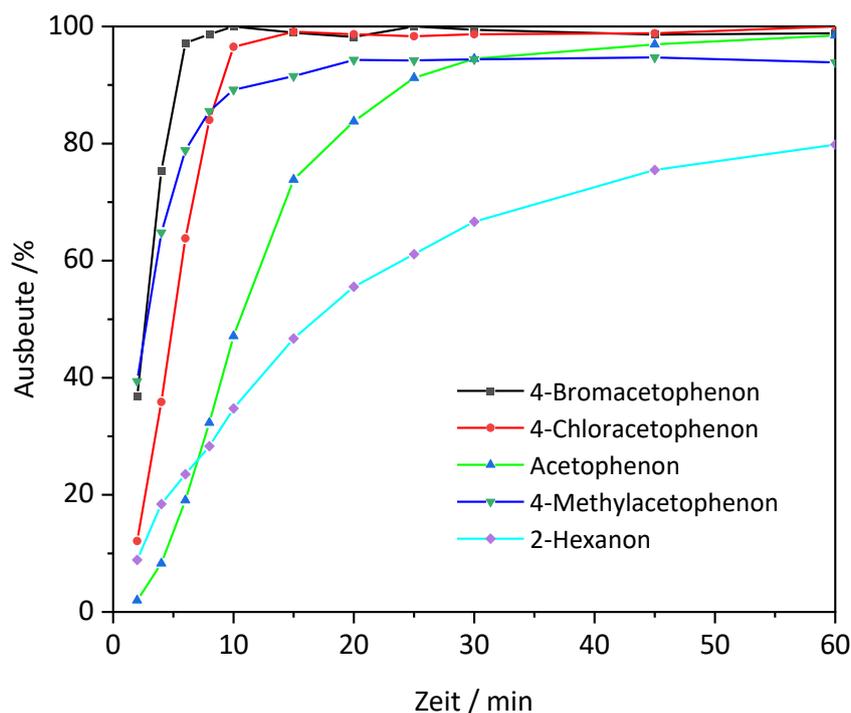


Abbildung 3-62: Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung verschiedener Derivate von Acetophenon mit Katalysator **15** (1.0 mmol Substrat; 0.5 mol-% **15**; 1.0 mmol Cyclohexan als interner GC-Standard; 10 mL 2-Propanol, 82 °C).

Im Gegensatz zu Komplex **15** wies der  $\mu$ -dichloridoverbrückte Komplex **9** ohne Zugabe einer Base keinerlei Aktivität auf (Abbildung 3-63). Bei Zugabe katalytischer Mengen von Kaliumhydroxid konnten jedoch ebenfalls in kurzer Zeit ähnlich hohe Ausbeuten an entsprechenden Alkoholen wie mit **15** erzielt werden. Dabei ist auffällig, dass die Ausbeuten mit dem Katalysator **9** anfangs deutlich niedriger als mit dem  $\mu$ -dihydroxidoverbrückten Komplex **15** sind. Dies legt nahe, dass die katalytisch aktive Spezies (**III**, Abbildung 3-61) durch die zugesetzte Base erst gebildet werden muss, was in einer anfänglichen Verzögerung der Umsetzung resultiert.<sup>[147]</sup> Diese Aktivierungsphase dauert jedoch nur kurz, da die Ausbeuten bereits nach ca. 10 Minuten denen mit Komplex **15** ähnlich sind, wie Abbildung 3-63 am Beispiel von 4-Methylacetophenon veranschaulicht.

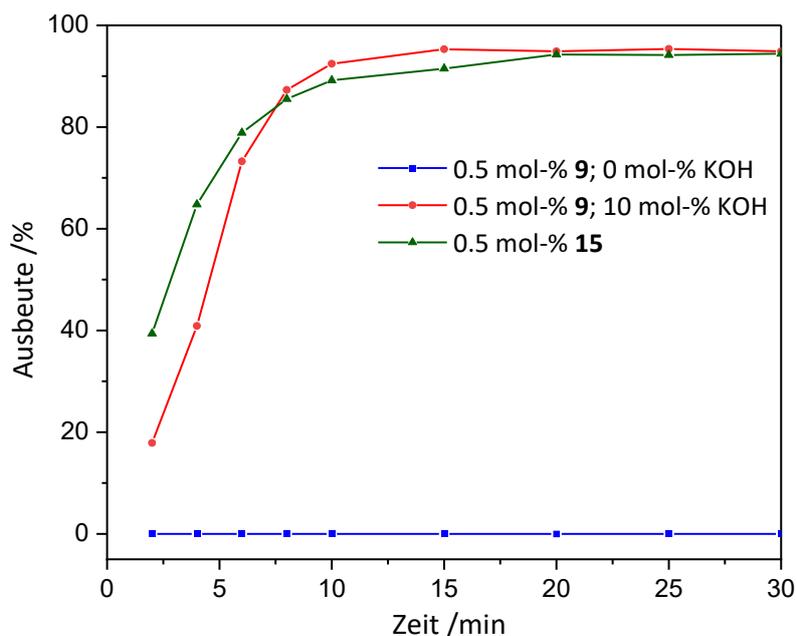
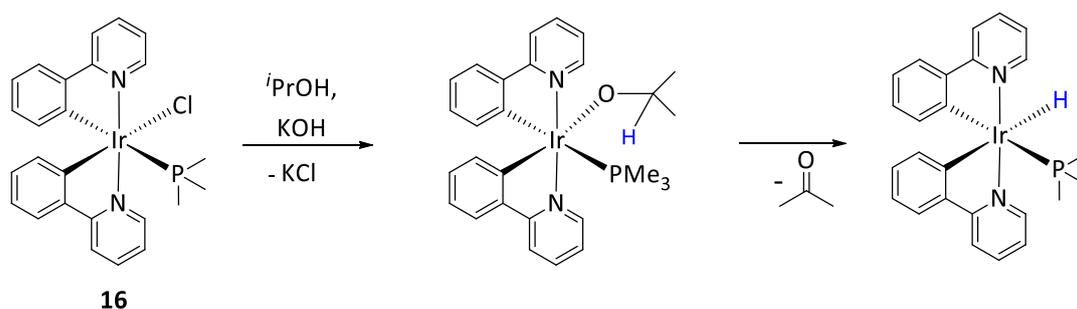


Abbildung 3-63: Vergleich der Ausbeuten der katalytischen Transferhydrierung von 4-Methylacetophenon mit den Katalysatoren **9** und **15** (1.0 mmol Substrat; 1.0 mmol Cyclohexan als interner GC-Standard; 10 mL 2-Propanol, 82 °C).

### 3.4.2 Testreaktionen mit Phosphankomplex **16**

Der Phosphankomplex **16** besitzt mit dem Chloridoliganden einen in der basen-vermittelten katalytischen Transferhydrierung ausnutzbaren Vorteil, da dieser als gute Abgangsgruppe im katalytischen Verlauf durch das Isopropanolat substituiert werden kann, wodurch die katalytisch aktive Hydridospezies entsteht (Schema 3-18).



Schema 3-18: Bildung der katalytisch aktiven Spezies von Komplex **16**.

Die Katalyse in diesem Fall erfolgt nach dem monohydridischen *inner-sphere*-Mechanismus, wie folgende Abbildung ersichtlich macht. Dabei ist die katalytisch aktive Spezies ein 18 Valenzelektronenkomplex (II, Abbildung 3-64). Dies kann zum einen die beobachteten geringeren Ausbeuten bei der Transferhydrierung von Acetophenon im Vergleich zu denen mit den Katalysatoren **9** und **15** erklären, da ein 18 VE-Komplex weniger reaktionsfreudig ist als ein 16 VE-Spezies. Zudem bringt der raumbeanspruchende Trimethylphosphan einen

## Ergebnisse und Diskussion

sterischen Einfluss mit, welcher die notwendige Koordination des zu hydrierenden Substrates erschwert.

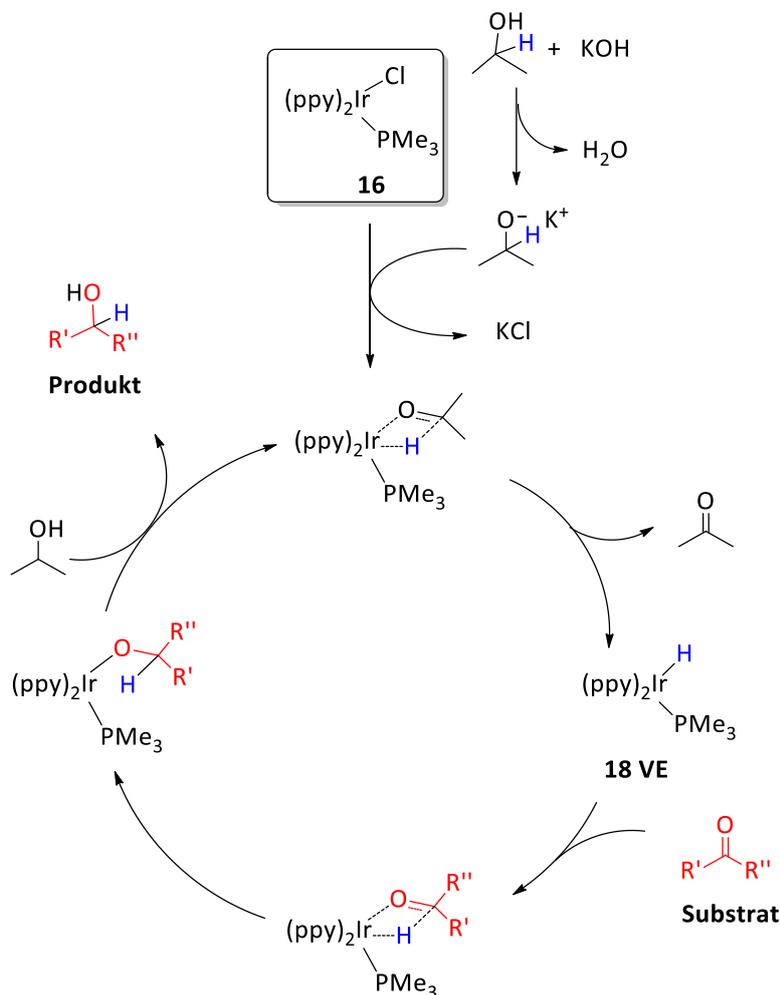


Abbildung 3-64: Plausibler Mechanismus der von **16** katalysierten Transferhydrierung mit 2-Propanol.<sup>[61,73,76]</sup>

Tabelle 3-27 fasst die erzielten Ausbeuten nach sechs Stunden Reaktionszeit bei Einsatz von 0.5 mol-% von Katalysator **16** und 10 mol-% von KOH zusammen.

Tabelle 3-27: Ausbeuten bei der Transferhydrierung von Acetophenon mit **16** (0.5 mol-% **16**, 0 bzw. 10 mol-% KOH, 10 mL 2-Propanol, 82 °C).

Zeit /h	Ausbeute /%	
	ohne KOH	mit 10 mol-% KOH
0.5	0	4
1	0	5
2	0	10
4	0	22
6	0	34

## 4 Zusatzteil zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff

### 4.1 Hintergrund

Dieser Zusatzteil enthält die im Nachgang meiner Masterarbeit mit dem Titel „Heterogenisierung des Radikalstarters *N*-Hydroxyphthalimid“<sup>[148]</sup> aus dem Jahre 2020 parallel zu dem in den vorangegangenen Kapiteln behandelten Hauptthema gesammelten Erkenntnisse über die von NHPI-ähnlichen Katalysatoren vermittelten Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff. In dieser 2020 eingereichten Masterarbeit war es gelungen, den auf Kieselgel immobilisierten Radikalstarter (Abbildung 4-1) zu synthetisieren und in der katalytischen Oxidation von Cumol zu testen.<sup>[148]</sup>

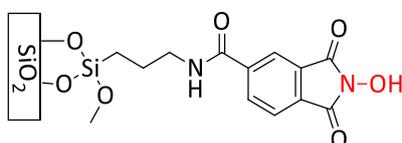


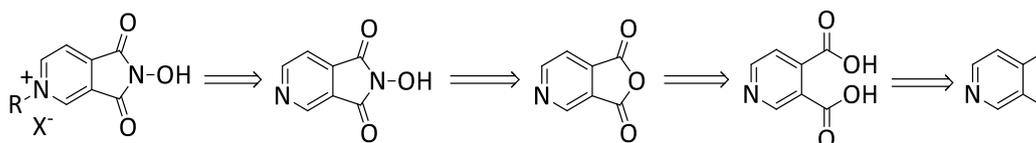
Abbildung 4-1: Struktur des auf Kieselgel immobilisierten NHPI-Derivates.<sup>[148]</sup>

Dieser „Katalysator“ zeigte jedoch unter den in der genannten Arbeit getesteten Bedingungen keine Aktivität, wie Tabelle 4-1 zeigt.

Tabelle 4-1: Eingesetzte Bedingungen für die Oxidation von Cumol mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von **22**. Die berechnete Beladung des Katalysators beträgt 0.93 mmol/g.

Menge von <b>22</b> /mg (/mol-%)	T /°C	Lsgm.	Dauer /h	Art der O <sub>2</sub> -Zufuhr	Umsatz /%
40 (0.18)	80	Benzonitril	24	Luftballon	<1
200 (0.90)	80	Benzonitril	24	Luftballon	<1
200 (0.90)	70	Acetonitril	48	Luftballon	<1
400 (1.80)	70	Acetonitril	48	Luftballon	<1
200 (0.90)	70	Acetonitril	60	Autoklav (5 bar)	<1
200 (0.90) + AIBN (5.0 mol-%)	70	Acetonitril	48	Luftballon	2

Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse in der Synthese und Untersuchung NHPI-ähnlicher (ionischer) Katalysatoren basierend auf 3,4-Dimethylpyridin vorgestellt. Das dabei verfolgte Syntheschema kann anhand folgender retrosynthetischer Analyse (Schema 4-1) veranschaulicht werden.

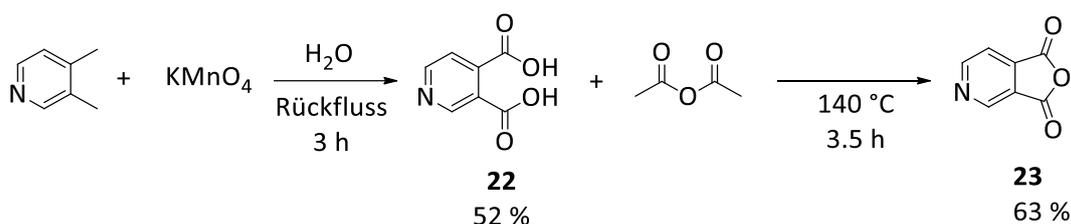


Schema 4-1: Retrosynthetische Analyse zur Darstellung NHPI-ähnlicher Systeme beginnend mit 3,4-Dimethylpyridin.

## 4.2 Katalysatorsynthese

### 4.2.1 Darstellung von *N*-Hydroxycinchomeronimid (NHCl, **24**)

Zur Synthese von *N*-Hydroxycinchomeronimid (**24**, IUPAC-Name: 2-Hydroxy-1*H*-pyrrolo[3,4-*c*]pyridin-1,3(2*H*)dion) wurde 3,4-Dimethylpyridin im ersten Schritt mit Kaliumpermanganat in Wasser zu Pyridin-3,4-dicarbonsäure (**22**) oxidiert. Durch Umsetzung von **22** mit Essigsäureanhydrid als Reaktand und Lösungsmittel zugleich<sup>[149]</sup> wurde anschließend das Anhydrid **23** in einer Ausbeute von 63 % als farbloser kristalliner Feststoff synthetisiert (Schema 4-2).



Schema 4-2: Darstellung von Pyridin-3,4-dicarbonsäure (**22**) sowie des Anhydrids **23**.

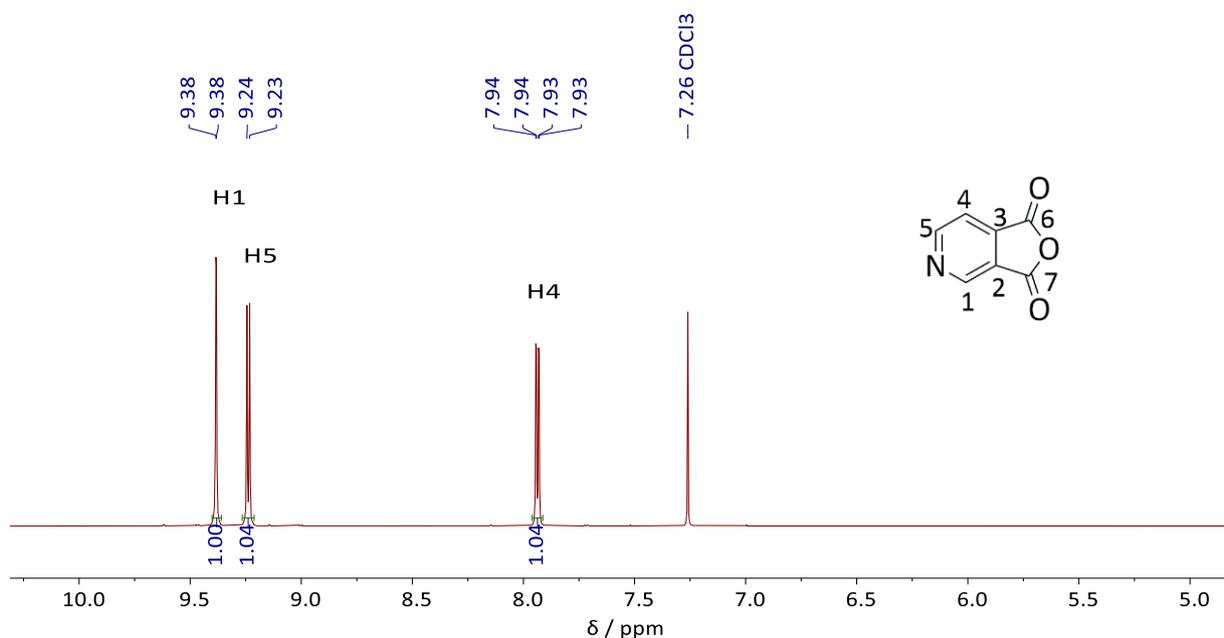
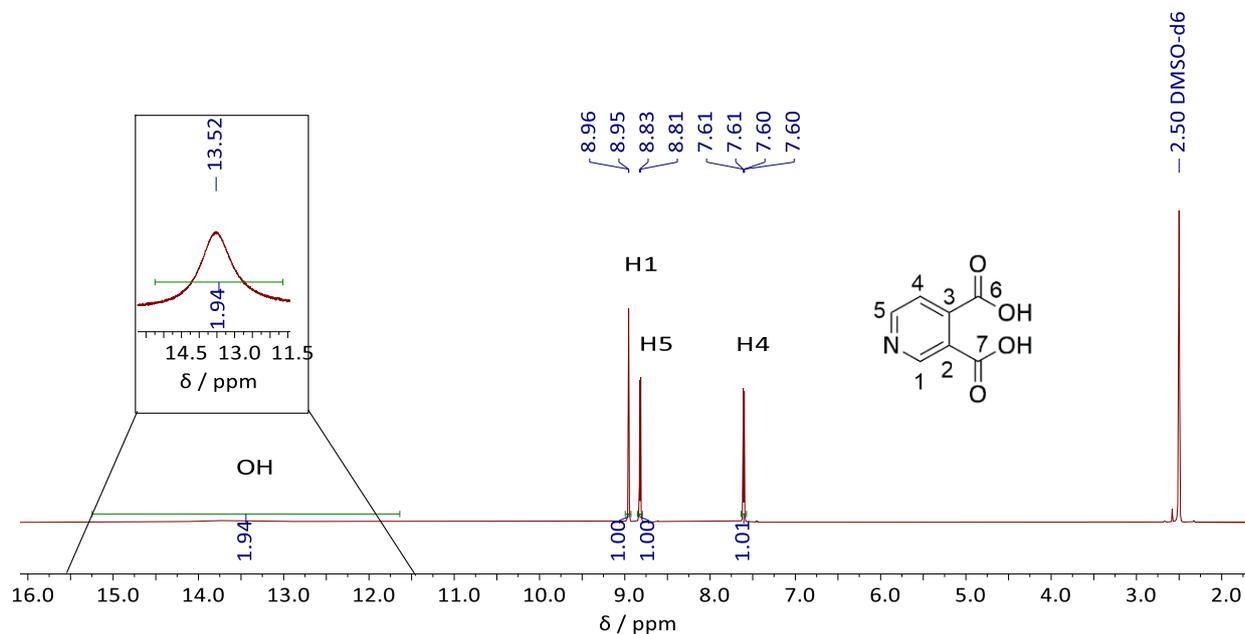
Die Elementaranalysen beider Verbindungen bestätigen deren Reinheit und werden in Tabelle 4-2 wiedergegeben.

Tabelle 4-2: Elementaranalyse von **22** und **23**.

Verbindung		C / %	H / %	N / %
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> ( <b>22</b> )	Theoriewerte	50.31	3.02	8.38
	Messwerte	50.29	3.01	8.50
C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ( <b>23</b> )	Theoriewerte	56.39	2.03	9.93
	Messwerte	56.23	2.28	9.47

Das in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 4-2) der Dicarbonsäure **22** zeigt die zwei sauren Protonen als breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 13.52 ppm. Diese sind im nach der Dehydratisierung isolierten und in DMSO

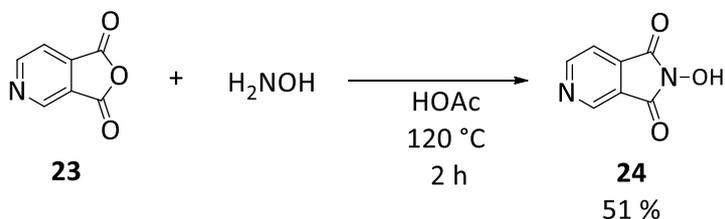
unlöslichen Anhydrid **23** wie zu erwarten nicht mehr zu sehen (Abbildung 4-3). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen sind im Anhang (Abbildung 8-13 und Abbildung 8-14) abgebildet.



Durch Umsetzung des Anhydrids **23** mit zwei Äquivalenten einer 50 %-igen wässrigen Hydroxylaminlösung in konzentrierter Essigsäure unter Rückfluss wurde **24** nach zwei Stunden als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 51 % erhalten (Schema 4-3). Da bei dieser Reaktion

## Ergebnisse und Diskussion

Wasser mit der Hydroxylaminlösung hinzugesetzt wird, nimmt dieses auch an der Reaktion teil und bewirkt in einer Konkurrenzreaktion die Hydrolyse eines Teils des Anhydrids zur Dicarbonsäure, während der andere Teil zeitgleich mit Hydroxylamin zum gewünschten Produkt **24** reagiert.



Schema 4-3: Synthese von NHCI (**24**).

Tabelle 4-3 gibt die Elementaranalyse der Verbindung **24** wieder.

Tabelle 4-3: Elementaranalyse von NHCI (**24**).

C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C / %	H / %	N / %
Theoriewerte	51.23	2.46	17.07
Messwerte	51.10	2.44	17.01

Das in deuteriertem DMSO aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 4-4) zeigt das Singulettsignal des Hydroxylprotons der Literatur entsprechend bei 11.06 ppm.<sup>[100]</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hierzu befindet sich im Anhang (Abbildung 8-15).

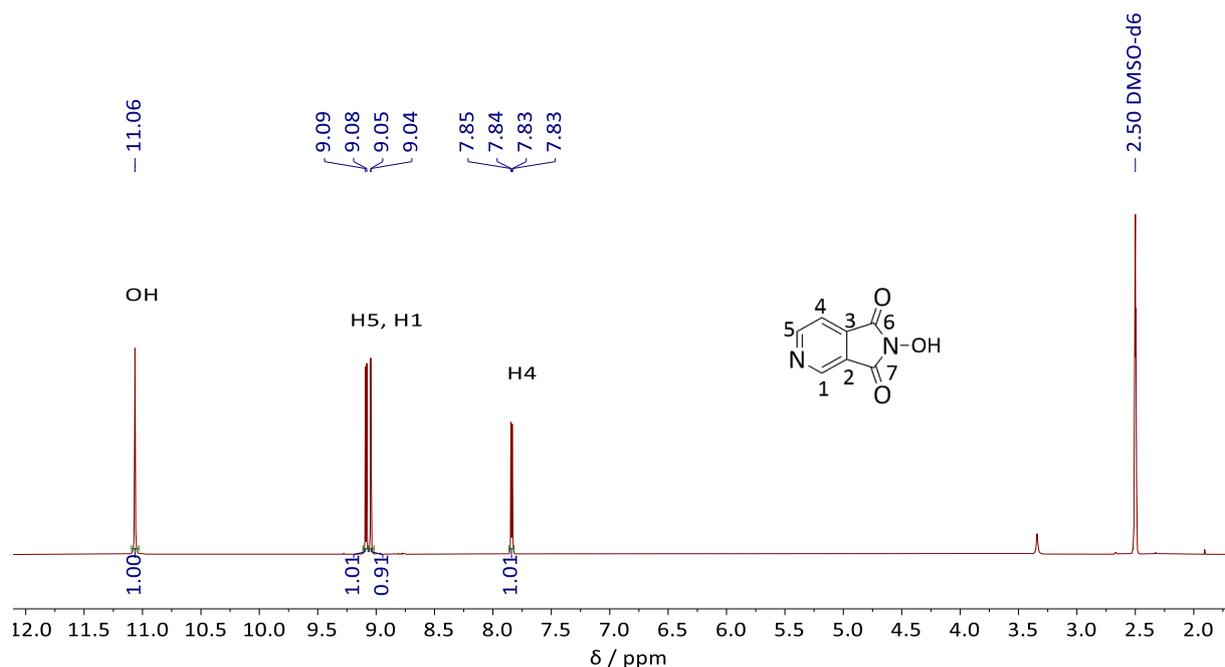
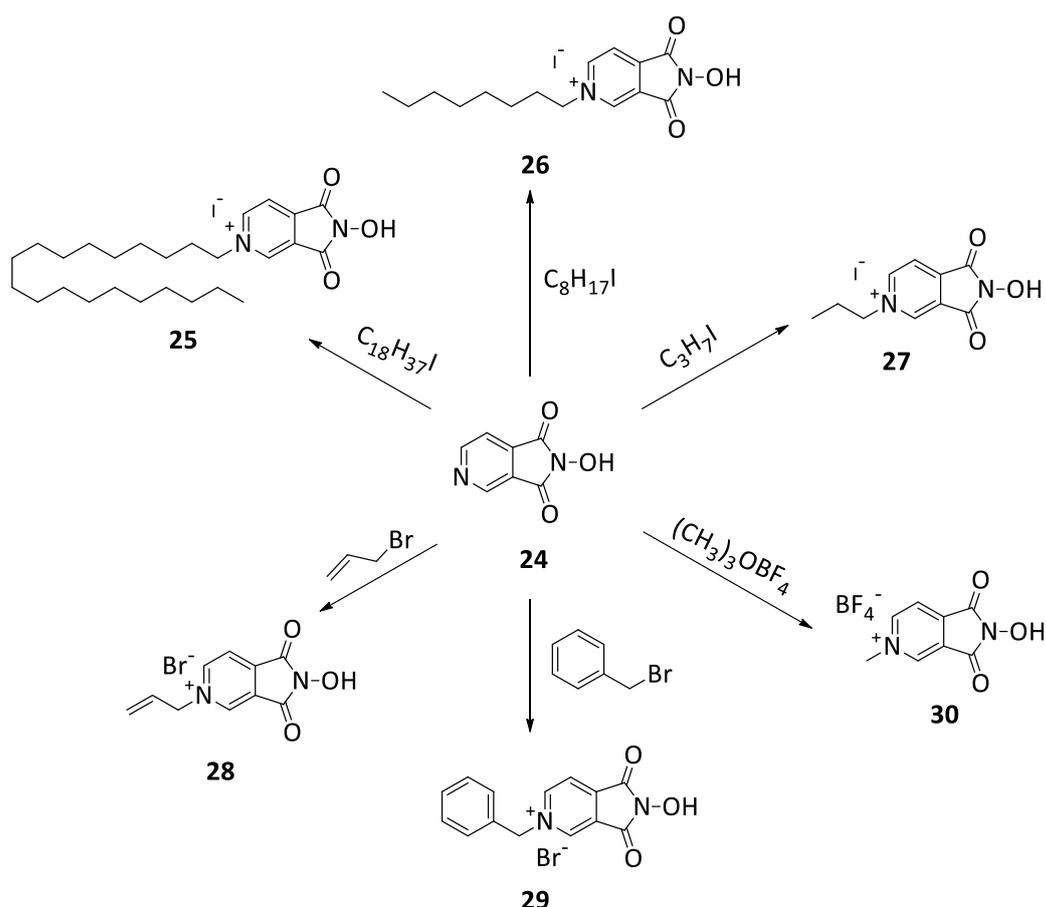


Abbildung 4-4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400.1 MHz, RT).

### 4.3 Funktionalisierung von NHCI

Die Funktionalisierung von NHCI (**24**) hatte zum Ziel, ionische Derivate (ionische Flüssigkeiten) von diesem zu synthetisieren, die aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften die aerobe Oxidation nach dem Vorbild von NHPI in Zweiphasensystemen oder gar in wässrigen Milieus katalysieren können. Durch Anbringen unterschiedlich langer (hydrophober) Seitenketten an das aromatische Stickstoffatom könnten Katalysatoren synthetisiert werden, die einerseits einen ionischen hydrophilen „Kopf“ und andererseits eine hydrophobe Seitenkette besitzen. Zur Realisierung dieses Ziels sollte zunächst NHCI mit gängigen Alkylierungsreagenzien (z.B. Halogenalkane) umgesetzt werden (Schema 4-4). Da die nach diesem Schritt gebildeten Halogenidanionen selbst in Oxidationsreaktionen zu unerwünschten elementaren Halogenen oxidiert werden können, sollten sie im zweiten Schritt gegen andere Anionen ausgetauscht werden, die nicht an der katalytischen Reaktion teilnehmen würden.



Schema 4-4: Angestrebte Funktionalisierungen von NHCI vor Halogenidaustausch (Ausnahme bei **30**).

Die Alkylierung von **24** zur Darstellung der Verbindungen **25**, **26** und **27** erfolgte zunächst nach dem Vorbild von *Ciesá et al.*<sup>[150]</sup> Dazu wurden der zu funktionalisierende Aromat **24** und der

jeweilige Iodalkan in Acetonitril vorgelegt und unter Rückfluss 24 h lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel nach leichtem Abkühlen entfernt und die festen Rückstände mit Diethylether gewaschen. Diese Methode führte jedoch nicht zum Erfolg. In allen drei Fällen blieb ein gelber Feststoff zurück, der sich nach NMR-spektroskopischer Analyse als reines NHCl (**24**) erwies. Die entsprechenden nicht reagierten Iodalkane hingegen lösten sich während des Waschprozesses in Diethylether und konnten nach dessen Entfernung zurückerhalten werden. Auch abweichende Ansätze in Dimethylformamid oder gar in ohne Lösungsmittel nach *Fang et al.*<sup>[151]</sup> schlugen fehl. Bei diesen Alkylierungen ist ein elektrophiler Angriff des partiell positiv geladenen Alkyl-C-Atoms an das freie Elektronenpaar des aromatischen N-Atoms von NHCl entscheidend (Abbildung 4-5). Aufgrund des elektronenziehenden *N*-Hydroxyimidkopfs wird jedoch die Elektronendichte am N-Atom des Pyridinrings herabgesetzt. Zudem schieben die Alkylreste „R“ wegen ihres positiven induktiven Effets (+I-Effekt) Elektronen auf das partiell positiv geladene Zentrum und schwächen somit dessen Elektrophilie. All dies erschwert einen elektrophilen Angriff und erklärt die nicht erfolgreiche Alkylierung des NHCl.

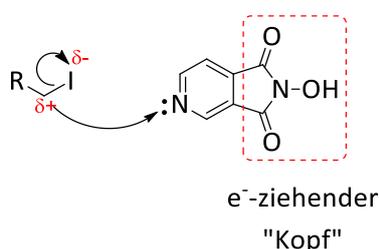


Abbildung 4-5: Erschwerter elektrophiler Angriff des Alkyl-C-Atoms an das Pyridin-*N*-Atom des NHCl.

Anders verhält es sich bei der Derivatisierung mit Allylbromid und Benzylbromid. Bei beiden Reagenzien ist die Elektrophilie des angreifenden C-Atoms viel stärker ausgeprägt als bei den linearen gesättigten Alkylresten und beide sind deshalb reaktiver.<sup>[129]</sup> Die erfolgreiche Umsetzung beider Verbindungen mit NHCl in Acetonitril zu den ionischen Derivaten **28** und **29** wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 4-6). Auffällig bei beiden Verbindungen ist die Tieffeldverschiebung aller Protonensignale im Vergleich zum nicht derivatisierten NHCl. Die Bildung des Kations am Pyridin-*N*-Atom setzt die Elektronendichte im restlichen Teil des NHCl-Moleküls so herab und entschirmt somit die H-Kerne. So befindet sich beispielsweise das Signal des Hydroxyimidprotons im Allylderivat **28** bei  $\delta = 11.74$  ppm und im Benzylderivat **29** bei 11.73 ppm, während es im freien NHCl bei  $\delta = 11.06$  ppm erscheint.

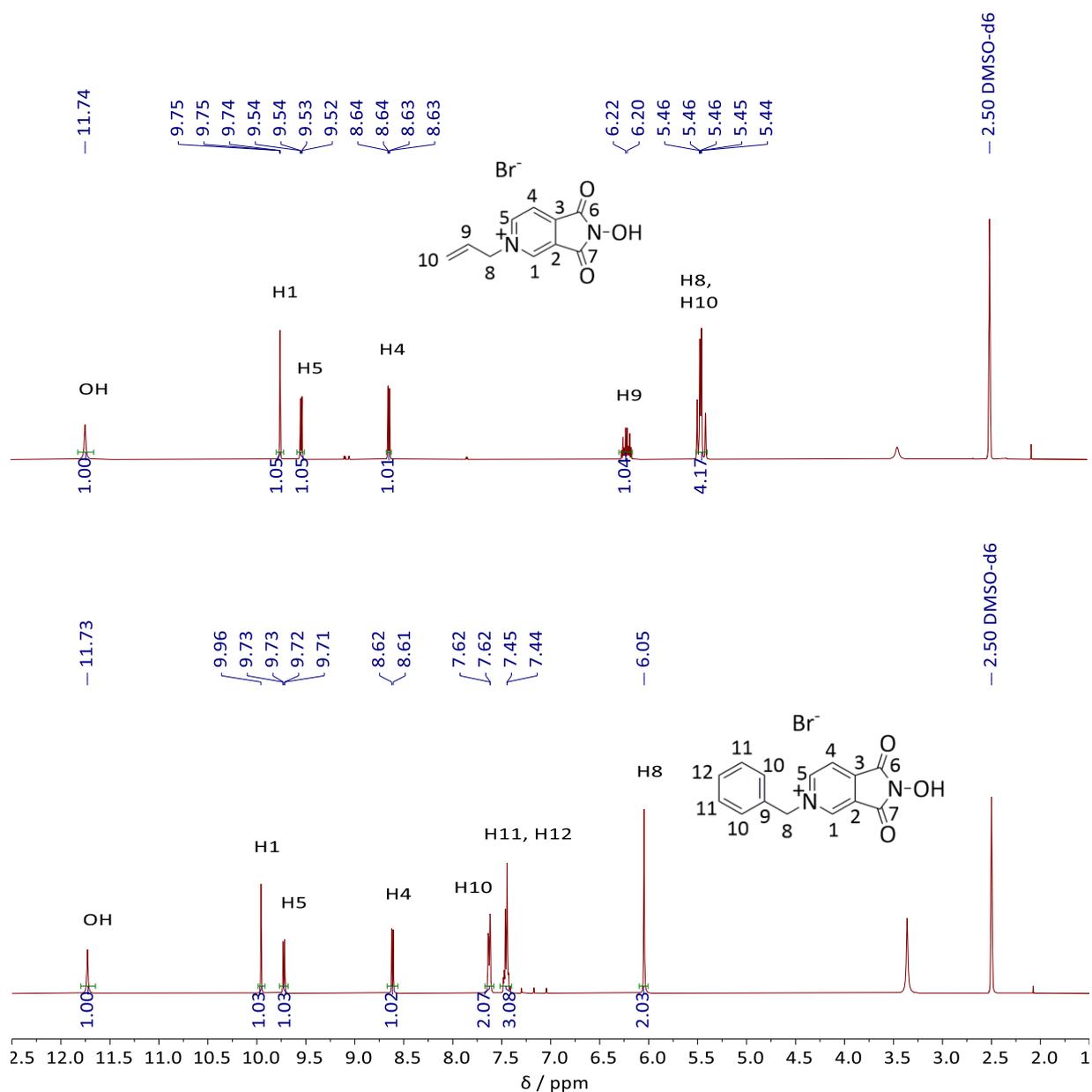


Abbildung 4-6: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **28** (oben) und **29** (unten); DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz, RT.

Im Anschluss wurden Anionenaustauschreaktionen durch Umsetzung von **28** und **29** mit Kaliumhexafluorophosphat sowie Natriumtetrafluorborat unternommen.<sup>[152]</sup> Die Elementaranalysen erhaltener Produkte wiesen jedoch große Abweichungen zu den theoretisch erwarteten Werten auf, sodass die Produkte in den späteren katalytischen Reaktionen nicht eingesetzt wurden.

Die Synthese des methylierten Derivates **30** mittels Trimethyloxoniumtetrafluorborat, auch bekannt als Meerwein-Salz, wurde in Anlehnung an Methoden von *Frutos et al.* sowie *Nakamura et al.* unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt (Schema 4-5).<sup>[153]</sup>



Schema 4-5: Methylierung von NHCl.

Wie bei den Verbindungen **28** und **29** sind auch bei **30** alle Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verglichen mit den Eduktsignalen aus denselben Gründen weiter tieffeldverschoben (Abbildung 4-7). Das Singulettsignal der angebondenen Methylgruppe befindet sich dabei bei  $\delta = 4.47$  ppm. Die abschließende Isolierung eines reinen Produktes scheiterte jedoch an der Aufreinigung des erhaltenen Rohproduktes, welches stets als Gemisch des methylierten Produktes und des Edukts **24** (rot markierte Signale) war.

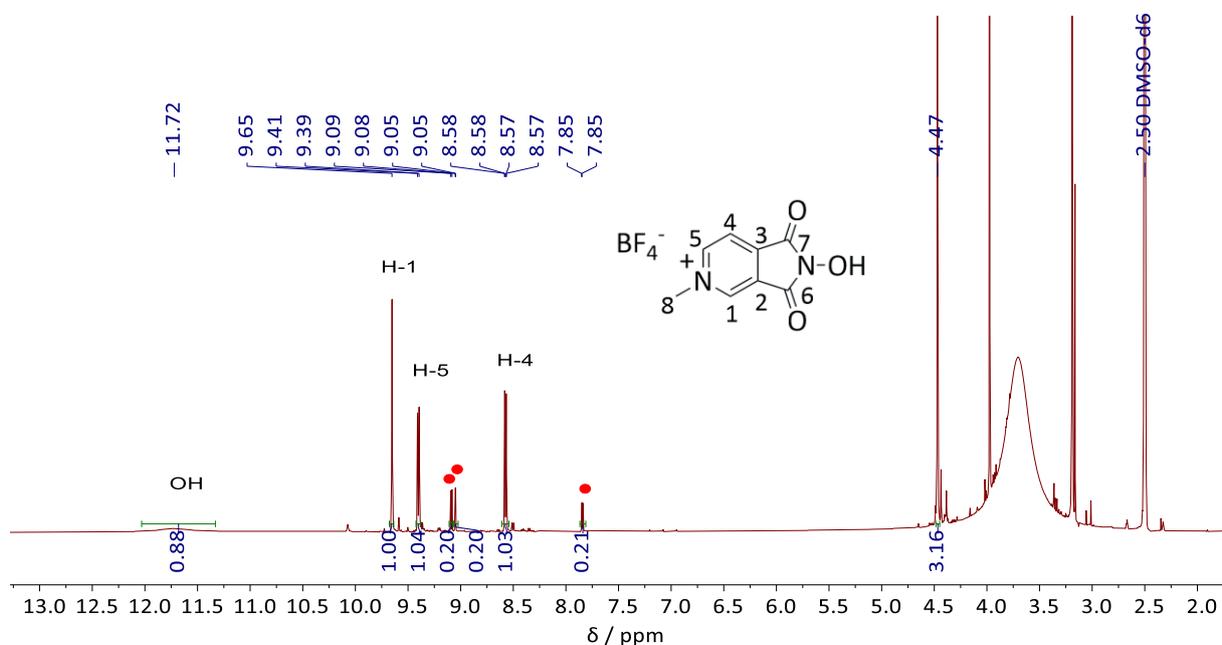
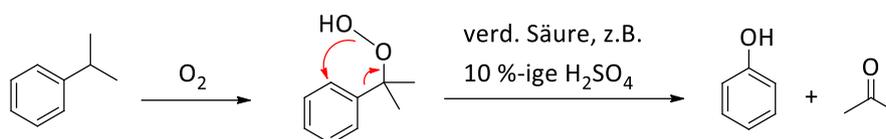


Abbildung 4-7:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches bei der Synthese von **30** (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, RT).

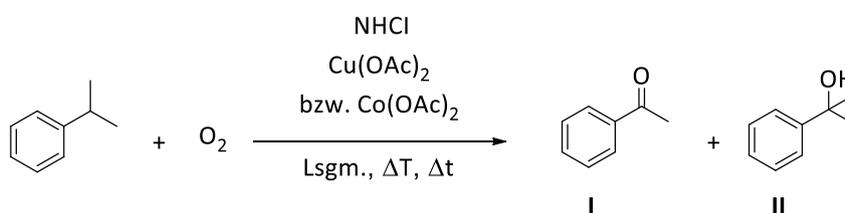
#### 4.4 Von NHCI (**24**) katalysierte aerobe Oxidationsreaktionen an Cumol

Bereits im Jahre 1944 schrieben *Hock* und *Lang* über die Autoxidation von Isopropylbenzol (Trivialname: Cumol), die „bei erhöhter Temperatur und kurzweiliger Belichtung recht rasch verläuft.“<sup>[154]</sup> Unter milden Bedingungen sind Autoxidationsreaktionen jedoch langsam.<sup>[155]</sup> Die Autoxidation von Cumol führt zur Bildung von Cumolhydroperoxid, welches unter Einwirkung verdünnter Säuren zu Phenol und Aceton umgesetzt werden kann.<sup>[154]</sup> Mit dieser Erkenntnis begann die großtechnische Produktion des vielfach benötigten Phenols, die als Hock'sche Phenolsynthese, Cumolhydroperoxidverfahren oder Hock-Verfahren bekannt wurde (Schema 4-6). Mit dieser Methode wurde bis in den 1990er Jahren mehr als 90 % des gesamten weltweiten Bedarf an Phenol, einem wichtigen Baustein in der Synthese von u.a. zahlreichen Wirkstoffen gedeckt.<sup>[156]</sup>



Schema 4-6: Autoxidation von Isopropylbenzol und Bildung von Phenol und Aceton unter Einwirkung einer verdünnten Säure auf das intermediäre Cumolhydroperoxid.<sup>[154]</sup>

Ohne Katalysator und unter Normalbedingungen verläuft der erste Schritt dieses Schemas wie einleitend vorgestellt (Abschnitt 1.4.4) sehr langsam. Mit NHPI als Katalysator führten *Ishii et al.*<sup>[93,96]</sup> aerobe Oxidation an verschiedenen Kohlenwasserstoffderivaten u.a. Cumol durch<sup>[93,96]</sup> und setzten das intermediäre Cumolhydroperoxid unter Einwirkung von Metallsalzen als Cokatalysatoren selektiv zu Acetophenon und 2-Phenylpropan-2-ol um. Die in dieser Arbeit mit dem ähnlichen Katalysator NHCI (**24**) bei der Oxidation von Cumol nach Schema 4-7 erzielten Ergebnisse werden in Folgenden vorgestellt.



Schema 4-7: NHCI-katalysierte Oxidation von Cumol unter bzw. ohne Zugabe eines Metallsalzes.

Die katalytischen Testreaktionen zur Oxidation von Cumol wurden mit reinem Sauerstoff mit einer Reinheit von  $\geq 99.5\%$  vom Lieferanten *Air Liquide* durchgeführt. Dieser wurde zunächst in geeignete Luftballons gefüllt und über eine Kanüle in das mit Cumol, Lösungsmittel und dem

## Ergebnisse und Diskussion

entsprechenden Katalysatorsystem versetzte Reaktionsgefäß eingeführt. Um eine Ansammlung von Flüssigkeit (Reaktionsgemisch) in der Kanüle bei erhöhter Temperatur und Druckanstieg zu vermeiden, wurde die Hohnadel nur in dem Innenraum des Gefäß oberhalb der Reaktionsmischung positioniert. Zur Vermeidung eines zu hohen Drucks im geschlossenen Reaktionsgefäß wurde außerdem zunächst eine Temperatur von 70 °C gewählt, da diese unterhalb des Siedepunkts von Acetonitril liegt. Abbildung 4-8 veranschaulicht den dafür verwendeten Aufbau der Reaktionsapparatur.



Abbildung 4-8: Erster Modellaufbau bei der Oxidation von Cumol mit Sauerstoff.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels Gaschromatographie mit Cyclohexanon als internen Standard kontrolliert. Bei Einsatz von 5.0 mol-% des Katalysators **24** in Acetonitril bei 70 °C ohne Zusatz eines Kupfer- bzw. Cobaltsalzes wurde nach 24 h ein Umsatz von lediglich 4 % erzielt. Während die Ausbeute an Acetophenon (**I**) dabei ca. 1 % betrug, konnte keine Umsetzung zu 2-Phenylpropan-2-ol (**II**) beobachtet werden (Tabelle 4-4). Durch Zugabe von 2.5 mol-% Cobalt(II)acetat-tetrahydrat konnte der Umsatz im gleichen Zeitraum auf 33 % und bei Kupfer(II)acetat-monohydrat auf 55 % gesteigert werden. Dabei wurde stets Acetophenon als Hauptprodukt gebildet.

Tabelle 4-4: Umsätze und Ausbeuten der von NHCl katalysierte Oxidation von Cumol nach 24 h (70 °C, 10 mL Acetonitril, 1.0 mmol Cumol, 1.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mol-% NHCl und 2.5 mol-% des jeweiligen Salzes bei 2 und 3).

#	Katalysator	Umsatz /%	Ausbeute an I /%	Ausbeute an II /%
1	NHCl	4	1	0
2	NHCl + Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	33	14	11
3	NHCl + Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	55	35	14

Diese Ergebnisse zeigen, dass das katalytische System aus NHCl und Kupfer(II)acetat-monohydrat in der aeroben Oxidation von Cumol katalytisch aktiver ist als die Kombination von NHCl und Cobalt(II)acetat-tetrahydrat.

Die Abänderung des Versuchsaufbaus (Abbildung 4-9) eröffnete die Möglichkeit, die katalytischen Reaktionen bei einer höheren Temperatur (Siedepunkt von Acetonitril: 82 °C) durchzuführen. Die Temperatur kann Größen wie den Umsatz bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant beeinflussen.<sup>[157]</sup> Nach Arrhenius bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante und folglich der Geschwindigkeit einer Reaktion.<sup>[158]</sup> Durch die Wahl des Zweihalskolbens mit Rückflusskühler anstelle eines verschlossenen Vials als Reaktionsgefäß war es zudem möglich, die Hohnadel innerhalb der Reaktionsmischung zu platzieren. Der Sauerstoff strömte also aus dem Ballon über die Kanüle direkt in die Reaktionsmischung und stand dort als Oxidationsmittel zur Verfügung.

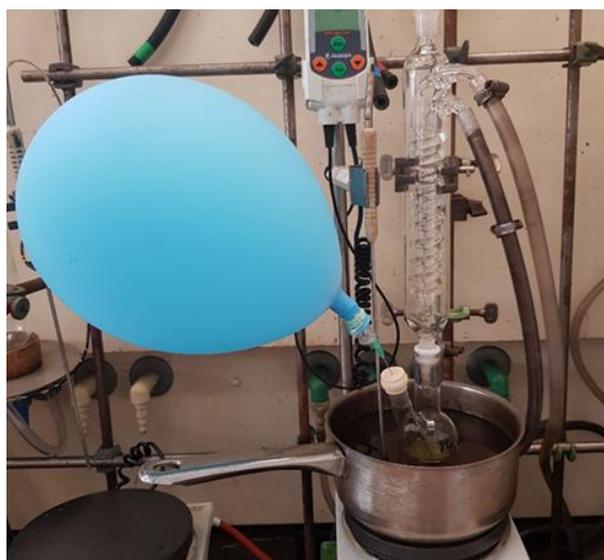


Abbildung 4-9: zweiter Modellaufbau bei der Oxidation von Cumol mit Sauerstoff.

Mit Ausnahme der Temperatur und möglicherweise der Sauerstoffkonzentration im Reaktionssystem blieben die Reaktionsbedingungen wie im ersten Modelaufbau gleich. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse zeigten, dass auch bei einer höheren Temperatur von 82 °C das Katalysatorsystem aus NHCl und dem Kupfersalz effektiver als das NHCl-Cobalt-System ist (Tabelle 4-5). Eine Umsatzsteigerung auf 63 % konnte bei Zusatz von Kupfer(II)acetat-monohydrat erzielt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-5: Umsätze und Ausbeuten der von NHCl katalysierten Oxidation von Cumol (82 °C, 10 mL Acetonitril, 1.0 mmol Cumol, 1.0 mmol Cyclohexanon, 5.0 mol-% NHCl und 2.5 mol-% des jeweiligen Salzes).

Katalysator	t /h	Ausbeute an I /%	Ausbeute an II /%	Umsatz %/
NHCl +	1	1	0	
Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2	2	0	
	3	3	0	
	4	3	0	
	5	3	4	
	6	4	3	
	24	4	4	18
	NHCl +	1	1	1
Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2	4	2	
	3	7	4	
	4	10	6	
	5	13	7	
	6	16	9	
	24	42	19	63

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zunächst aufbauend auf Erkenntnissen aus vorangegangenen Arbeiten von Schön<sup>[49]</sup>, Leist<sup>[51]</sup> und Nunheim<sup>[50]</sup> im Arbeitskreis Thiel Untersuchungen zur Darstellung mehrfach cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe mit den in Abbildung 5-1 gezeigten Bipyrimidinliganden **5a** und **5b** sowie den Pyridinylpyrimidinliganden **8a** und **8b** durchgeführt.

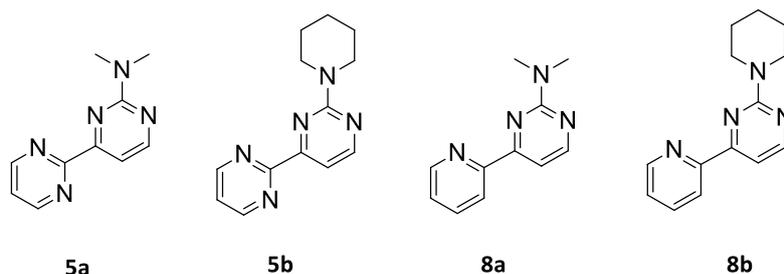
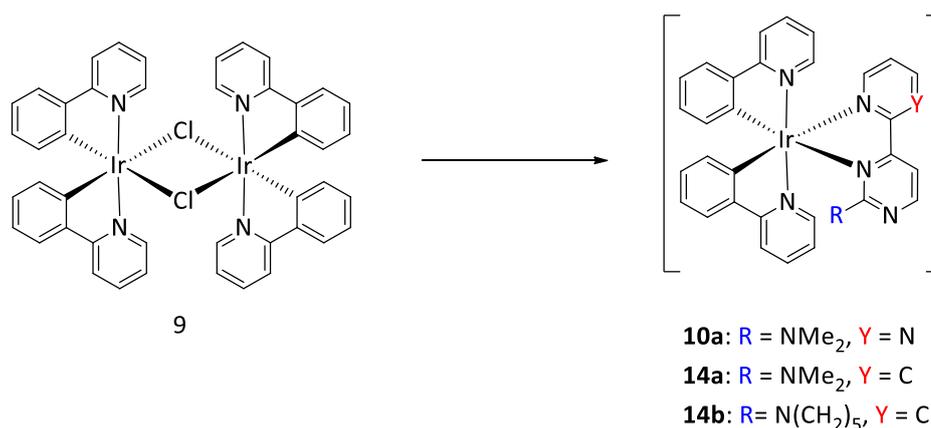


Abbildung 5-1: Dargestellte und eingesetzte Liganden.

Mit diesen Liganden wurden *bis*- und *tris*-cyclometallierte Ir(III)-Komplexe dargestellt und umfassend charakterisiert. Die ionischen Komplexe **10a**, **14a** und **14b** mit den *N,N'*-koordinierten Liganden **5a**, **8a** und **8b** wurden zunächst ausgehend von Iridium(III)chloridhydrat über den  $\mu$ -dichloridoverbrückten Komplex *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$ , **9**) synthetisiert (Schema 5-1).



Schema 5-1: Dargestellte und charakterisierte ionische Komplexe mit *N,N'*-koordinierten Liganden

Die Charakterisierung dieser Komplexe mittels umfangreicher analytischer Methoden ermöglichte Einblicke in die Struktur (Abschnitt 3.2.3) und insbesondere in ihre photophysikalischen Eigenschaften (Abschnitt 3.3.1). Die drei Komplexe **10a**, **14a** und **14b** zeigen allesamt ähnliche Absorptionsbanden bei ca. 260 nm, die auf spinerlaubte  $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ -

Übergänge zurückzuführen sind. Dazu kommen weniger intensive Banden zwischen 350 und 450 nm, die von CT-Übergängen der Typen  $^1\text{MLCT}$  und  $^1\text{LLCT}$  herrühren.<sup>[36]</sup> Die beobachtete Photolumineszenz zeigt Maxima zwischen 456 nm und 492 nm im blauen Bereich des sichtbaren Lichts. Der emittierende Zustand solcher Komplexe ist dabei der am energetisch niedrigsten liegende Triplettzustand mit einem überwiegenden  $^3\text{MLCT}$ -Charakter. Abbildung 5-2 zeigt übersichtlich die Absorptions- und Emissionsspektren der drei ionischen Komplexe.

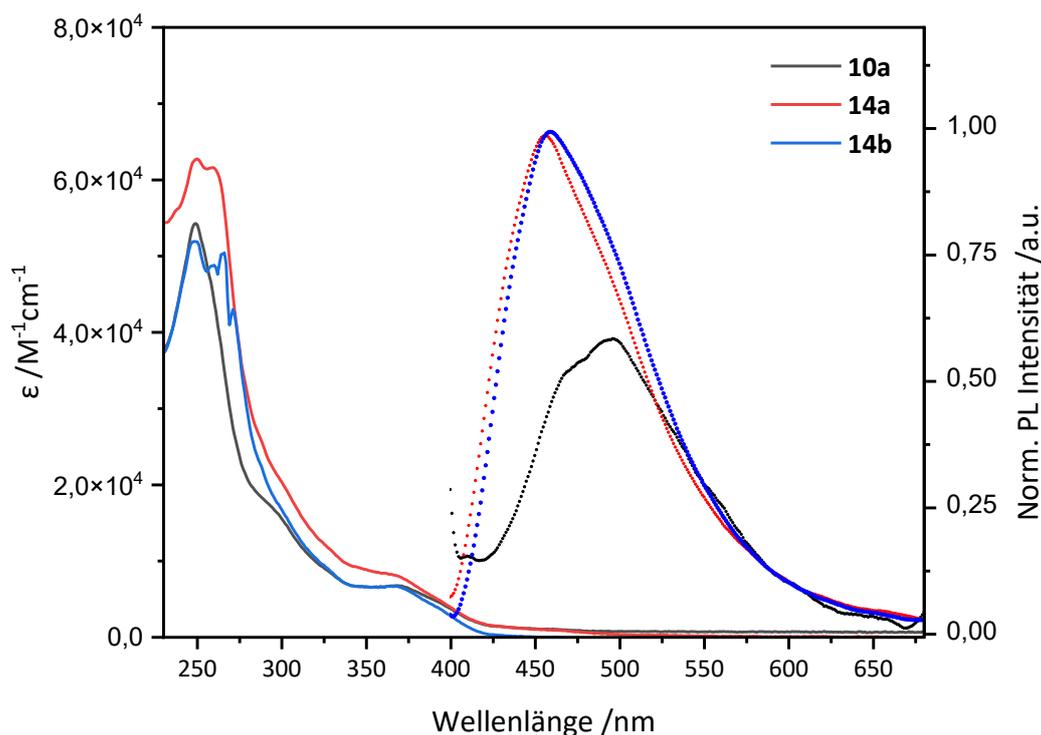
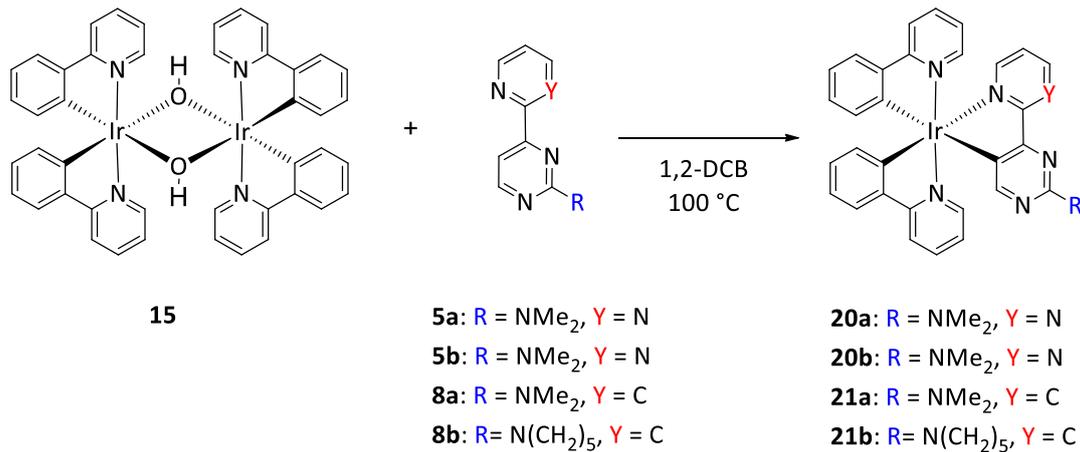


Abbildung 5-2: Absorptionsspektren (durchgezogene Kurven) sowie Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurven) der Komplexe **10a**, **14a** und **14b**.

Die Darstellung dreifach cyclometallierter Ir(III)-Komplexe gelang nicht durch Umsetzung des Komplexes **9** mit den zu cyclometallisierenden Liganden in Anwesenheit einer zugesetzten Base. Der Erfolg kam vielmehr über den  $\mu$ -dihydroxidoverbrückten Komplex *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dihydroxido)diiridium(III); ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2$ , **15**), der über eine eigene intrinsische Basizität verfügt. Diese intrinsische Basizität wurde in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen durch hohe Umsätze innerhalb kurzer Zeit belegt (Abschnitt 3.4). Die Synthese von **15** erfolgte durch Umsetzung von **9** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF. Die Reaktionen von **15** mit den Liganden **5a**, **5b**, **8a** und **8b** in 1,2-Dichlorbenzol bei 100 °C nach Schema 5-2 ergaben schließlich die Zielkomplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b**.

Schema 5-2: Dargestellte *tris*-cyclometallierte Komplexe.

Die erfolgreiche Synthese dieser Komplexe wurde zunächst mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Aufgrund der Struktur der C,N-koordinierten aminosubstituierten Liganden ergibt sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser vier Komplexe ein charakteristisches Singulettsignal, das nur bei einer C,N-Koordination existieren kann (Abschnitt 3.2.5). Für diese Komplexe wurden auch photophysikalische Untersuchungen durchgeführt. Alle Komplexe zeigen wie die zweifach cyclometallierten Homologa starke Absorptionsbanden bei 260 nm sowie schwache und breite Banden zwischen 350 und 450 nm (Abbildung 5-3). Diese Absorptionen sind auf <sup>1</sup>π → <sup>1</sup>π\*-Anregungen bzw. auf CT-Übergänge der Typen <sup>1</sup>MLCT und <sup>1</sup>LLCT zurückzuführen.<sup>[36]</sup>

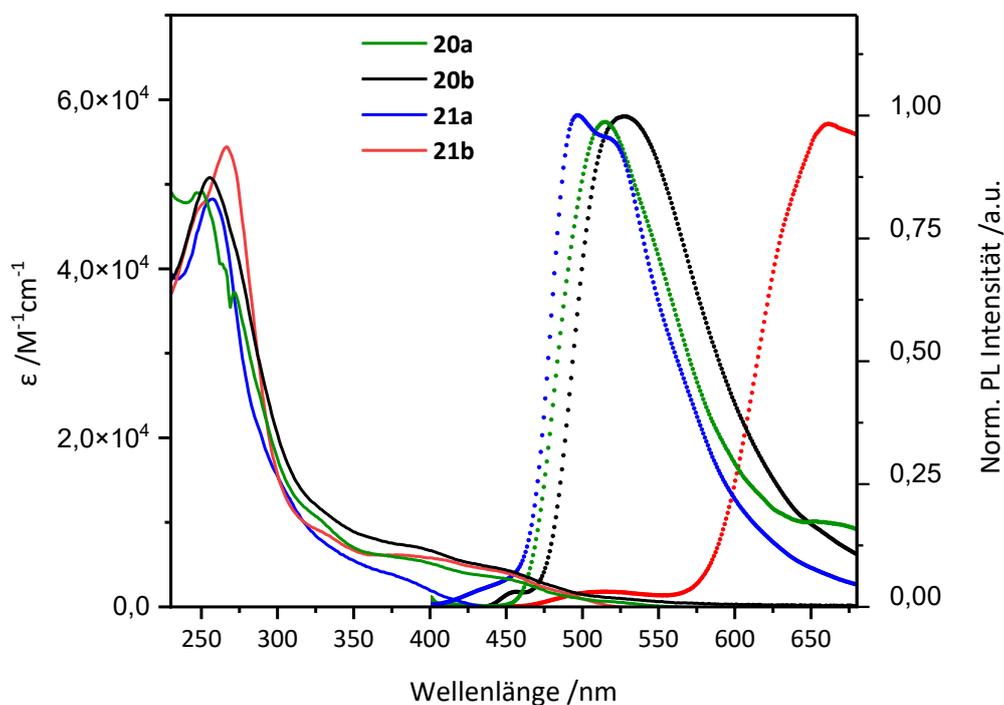
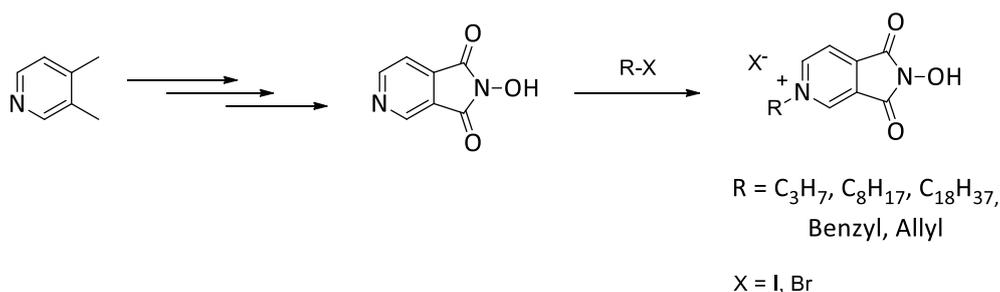
Abbildung 5-3: Absorptionsspektren (durchgezogene Kurven) sowie Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurven) der Komplexe **20a**, **20b**, **21a** und **21b**.

Abbildung 5-3 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der dargestellten *tris*-cyclometallierten Komplexe. Während die ionischen *bis*-cyclometallierten Komplexe „blaue“ Photolumineszenz zeigen, emittieren **20a**, **20b**, **21a** grünes Licht. Das Emissionsmaximum des Komplexes **21b** liegt sogar weit rotverschoben bei 661 nm. Durch Vergleich der Phosphoreszenzlebensdauern lässt sich außerdem erkennen, dass die dreifach cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe längerlebige Triplettzustände besitzen als ihre *N,N'*-koordinierten Homologa. Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht charakteristischer Daten zur Photolumineszenz der dargestellten cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe wieder.

Tabelle 5-1: Emissionsmaxima, durchschnittliche Phosphoreszenzlebensdauern und relative Quantenausbeuten der dargestellten *bis*- und *tris*-cyclometallierten Komplexe.

Komplex	$\lambda_{em.,max.}$ /nm	$\tau_{av}$ /ns	$\Phi_{rel.}$ /%
<b>10a</b>	492	$3.96 \pm 0.14$	$0.07 \pm 0.01$
<b>14a</b>	456	$4.05 \pm 0.04$	$0.054 \pm 0.05$
<b>14b</b>	457	$5.40 \pm 0.19$	$0.44 \pm 0.04$
<b>20a</b>	514	$552 \pm 70$	$1.06 \pm 0.11$
<b>20b</b>	528	$847 \pm 68$	$1.86 \pm 0.19$
<b>21a</b>	496	$2205 \pm 74$	$8.87 \pm 0.83$
<b>21b</b>	661	$756 \pm 148$	$0.93 \pm 0.01$

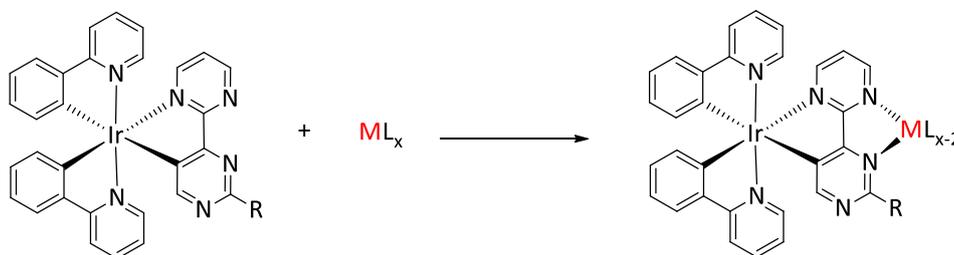
Im kleineren Zusatzteil wurden Versuche zur Darstellung NHPI-ähnlicher ionischer Flüssigkeiten als Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff unternommen (Kapitel 4). Dazu wurde zunächst *N*-Hydroxycinchomeronimid (NHCI, **24**) ausgehend von 3,4-Dimethylpyridin synthetisiert (Schema 5-3). Während die Funktionalisierung von NHCI durch Umsetzung mit Benzylbromid und Allylbromid gelang, schlug diese bei aliphatischen Iodalkanen fehl.



Schema 5-3: Synthese und versuchte Funktionalisierungen von NHCI.

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von  $\text{NHCl}$  in der Oxidation von Cumol mit molekularem Sauerstoff ergaben mäßige Umsätze von bis zu 63 % in Gegenwart von Kupfer- und Cobaltsalzen als Cokatalysatoren. Dabei wurde neben 2-Phenylpropan-2-ol auch Acetophenon als Hauptprodukt erhalten.

Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit eröffnen interessante Möglichkeiten für weiterführende Erforschung cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe, insbesondere derer mit Bipyrimidinliganden. Angesichts der Struktur der Komplexe **20a** und **20b** mit einer unbesetzten  $N,N'$ -Koordinationsstasche sollte es möglich sein, diese zur Darstellung mehrkerniger Komplexe durch Koordination eines zweiten Metalls einzusetzen. Dies könnte im Rahmen zukünftiger Arbeiten von Interesse sein, da solche Komplexe durch Zusammenspiel zweier Metallzentren in räumlicher Nähe zueinander Eigenschaften aufweisen können, die von der Natur des jeweiligen Metalls herrühren (kooperative Effekte).<sup>[159]</sup> Dadurch könnten multifunktionale Komplexe erzielt werden, die nicht nur photolumineszent sind (wegen des Iridiums), sondern auch beispielsweise im Falle von Metallen wie Platin oder Palladium als Katalysatoren für eine Reihe wichtiger Reaktionen wie Hydrierungen, Kreuzkupplungen u.v.m. genutzt werden können.



Schema 5-4: Mögliche Darstellung zweikerniger Komplexe ausgehend der *tris*-cyclometallierten Komplexe mit freier  $N,N'$ -Koordinationsstasche.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Vorbemerkungen

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung bei den Synthesen eingesetzt. Der Erwerb dieser erfolgte bei den Unternehmen *Sigma Aldrich*, *Fisher Scientific GmbH*, *abcr GmbH*, *TCl Deutschland GmbH* und *BLD Pharmtech GmbH*. Das für die jeweiligen Synthesen verwendete Tetrahydrofuran wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss mit Natrium und Benzophenon als Indikator und anschließendes Abdestillieren getrocknet. Trockenes *n*-Pentan, Diethylether, Toluol sowie Dichlormethan wurden einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma M. Braun entnommen und anschließend für 20 min unter Einleiten von Stickstoff entgast. Für die längere Aufbewahrung der getrockneten Lösungsmittel wurden diese über Molekularsieb 4 Å gelagert. Das verwendete Wasser wurde durch Ionentauscher deionisiert. Die deuterierten Lösungsmittel für die Aufnahme der NMR-Spektren wurden käuflich bei der Firma *Eurisotop*<sup>®</sup> erworben.

Bei der Synthese aller Verbindungen ist die jeweilige Literaturstelle im Diskussionsteil dieser Arbeit angegeben, auf welcher die angewendete Synthese beruht. Jedoch kann es zu Abweichungen bei den eingesetzten Mengen, Temperaturen, Reaktionszeiten oder der Aufarbeitung kommen.

### 6.2 Analytische Methoden

#### 6.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Kernspinresonanzspektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ...). an den Spektrometern Bruker AVANCE 400 und Bruker AVANCE 600 der Firma Bruker aufgenommen. Der interne Standard dabei waren Rest- $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Signale des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels. Der Referenzwert der chemischen Verschiebung zum jeweiligen Lösungsmittel ist in der Skala /ppm angegeben. Protonenentkoppelte Messungen erfolgten bei den Kernen  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ . Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde die Software *MestReNova* 6.0.2 der Firma *Mestrelab Research, S.L.* verwendet.

#### 6.2.2 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden entweder anhand eines KBr-Presslings mit der entsprechenden Probe mit einem „IR-Spektrometer FT/IR-6100“ der Firma *Jasco*, oder an einem „Spektrum 100“ FT-IR-Spektrometer mit ATR-Messzelle der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die

Auftragungen und Auswertungen wurden mit dem Programm *Origin 2023b* der Firma *OriginLab Corporation* erstellt.

### 6.2.3 Elementaranalysen

Die Messungen zur Bestimmung der prozentualen Gewichtsanteile der Verbindungen wurden am Fachbereich Chemie im analytischen Labor von Frau Birgitt Dusch und Frau Jana Ellmer durchgeführt. Die Messungen wurden mit dem Gerät „*vario Micro cube*“ der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

### 6.2.4 ESI-Massenspektrometrie

Die Messung der ESI-Massenspektren erfolgte an einem ESI-MS „*amaZon ETD*“ Quadrupol-Ionenfalleninstrument der Firma *Bruker Corporation*. Die dabei untersuchten Verbindungen wurden in Acetonitril auf eine Konzentration von ca.  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  gelöst. Anschließend wurden die Probelösungen mittels einer Spritzenpumpe in die ESI-Kammer eingespritzt und sowohl im positiven als auch im negativen ESI-Ionisationsmodus vermessen. Zur Steuerung des Instruments wurde die Software *trapControl 7.2*® *Bruker Corporation* und zur Auswertung der Messungen das Programm *Data Analysis 4.2*® *Bruker Corporation* verwendet. Die Simulation der theoretischen Massenspektren erfolgte mit dem Online-Tool „*enviPat Web*“ von der Firma „*Eawag*“.<sup>[160]</sup>

### 6.2.5 Ionenzyklotronmassenspektrometrie (ICR-MS)

Die FT-ICR-MS-Messungen wurden am „*customized Fourier-Transform ion cyclotron resonance mass spectrometer*“ Bruker Apex Ultra mit einer Hexapolkollisionszelle und einer IR-Photonendissoziationszelle einer mit Stickstoff gekühlten (9 K) am Lehrstuhl für physikalische Chemie der RPTU Kaiserslautern-Landau durchgeführt.<sup>[161]</sup>

### 6.2.6 Röntgenstrukturanalyse

Ausgewählte Einkristalle wurden anhand von Röntgenbeugungsmustern charakterisiert, wobei Festkörperstrukturen zu diesen Verbindungen erhalten werden konnten. Die hierbei verwendeten Geräte waren das Röntgendiffraktometer *Gemini S Ultra* der Firma *Oxford Diffraction*, sowie das *D8 Venture* der Firma *Bruker*. Die Strukturen wurden mittels der Software *SHELXS-97* und *SHELXL-97* gelöst. Durchgeführt wurden die Messungen von Dr. Harald Kelm, Dr. Yu Sun und Dr. Marc Prosenec. Die weitere Auswertung, bzw. die Erstellung der gezeigten Grafiken erfolgte mit der Software *Mercury 2023.2.0* der Firma *CCDC*.<sup>[162]</sup>

### 6.2.7 Gaschromatographie

Zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts bei der katalytischen Transferhydrierung wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht. Hierbei fand der Gaschromatograph *Clarus GC 580* der Firma *PerkinElmer* Verwendung. Eingebaut war dabei eine chirale Säule *FS-Enantio-SELECT beta 1* der Firma *Chromatographie Service GmbH*. Die verwendete Methode sah eine Starttemperatur von 60 °C vor, welche mit einer Rate von 4 K/min auf 280 °C erhöht wurde. Ausgewertet wurden die Chromatogramme mittels der Software *TotalChrome* der Firma *PerkinElmer*. Die Auftragungen der Ergebnisse erfolgte mittels *Origin 2023b* der Firma *OriginLab Corporation*.

Zur Bestimmung der Ausbeuten der jeweiligen katalytischen Umsetzung wurde die Methode von *K. Rome* und *A. McIntyre* verwendet.<sup>[163]</sup>

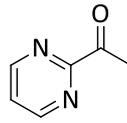
### 6.2.8 UV-Vis- sowie Photolumineszenzspektroskopie

Für jeden untersuchten Komplex wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  M in entgastem Acetonitril hergestellt. Für die spektroskopischen Messungen wurde die Konzentration durch weitere Verdünnung aller Proben auf  $5 \cdot 10^{-6}$  M eingestellt. Alle Messungen wurden in versiegelten inerten Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem *Cary-60*-Absorptionsspektrometer mit einem Scanbereich von 200 nm bis 800 nm gemessen. Das Datenintervall betrug 1 nm und die Integrationszeit für jeden Messpunkt war 0.1 s. Die „*steady state*“-Emissionsspektren wurden mit dem Gerät *Fluorolog 3 22τ*-Emissionsspektrometer von der Firma *Horiba Scientific* gemessen. Für alle Messungen wurde ein Datenintervall von 1 nm, eine Integrationszeit von 0.1 s, eine Emissions- und Anregungsspaltbreite von 5 nm, eine Anregungswellenlänge von 350 nm und ein Scanbereich von 365 nm bis 800 nm verwendet.

Die zeitaufgelösten Emissionsmessungen wurden mit dem *DeltaFlex (01-NL) s/n 10706* ebenfalls von der Firma *Horiba Scientific* durchgeführt. Die Anregungsquelle war eine *350-nm-Nano-LED*. Die Messungen wurden im Einzelphotonenzählmodus durchgeführt. Die Ansprechzeit des Instruments betrug  $\sim 1.3$  ns. Die IRF wurde mit in Wasser dispergiertem kolloidalem Siliziumdioxid aufgezeichnet.

## 6.3 Synthesevorschriften

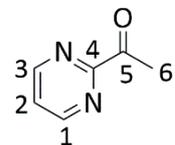
6.3.1 Synthese von 2-Acetylpyrimidin (**2**)**2**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (122.12 g.mol<sup>-1</sup>)

Die Synthese von 2-Acetylpyrimidin erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften.<sup>[49,104,105]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (3.0 M, 14.0 mL, 14.5 g, 42.0 mmol, 1.5 Äq.) und THF (30 mL) bei -5 °C zu einer Lösung von Pyrimidin-2-carbonitril (3.00 g, 28.0 mmol) in trockenem und entgastem THF (30 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Mischung für weitere 15 h gerührt und dabei auf RT auftauen gelassen. Die gelbe Suspension wurde bei 0 °C zu einer gesättigten Ammoniumchloridlösung (30 ml) gegeben und das Gemisch zu 4 M Salzsäure (20 mL) gegeben. Es wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und der pH-Wert wurde durch Zugabe einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung auf 6.5–7 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (5 x 30 mL) extrahiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde auf 7.75 eingestellt und mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Ethylacetat/ *n*-Hexan) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.20 g (9.83 mmol, 35 %) gelber kristalliner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 9.01 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, H1, H3), 7.72 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, H2), 2.67 (s, 3H, H6).



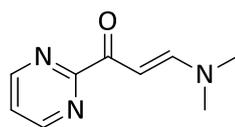
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz): δ (ppm) = 197.2 (C5), 159.8 (C4), 157.9 (C1, C3), 123.6 (C2), 27.04 (C6).

**Elementaranalyse:**

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	C /%	H /%	N /%	S /%
berechnet	59.01	4.95	22.94	0.00
gemessen	59.29	4.97	23.18	0.00

## Experimenteller Teil

### 6.3.2 Synthese von (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyrimidin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**)



**3**

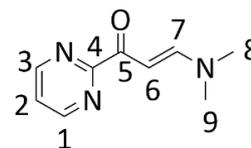
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (177.20 g.mol<sup>-1</sup>)

Diese Synthese wurde in Anlehnung an Literaturvorschriften durchgeführt.<sup>[49,101,104,106,107]</sup>

Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde **2** (2.35 g, 19.3 mmol) mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (6.68 mL, 5.99 g, 48.3 mmol) 3 h lang bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand mit Diethylether (30 mL) und *n*-Pentan (30 mL) gewaschen und das Rohprodukt getrocknet.

Ausbeute: 2.68 g (15.1 mmol, 78 %) rotbrauner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 8.90 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.84 Hz, H1, H3), 7.80 (s, 1H, H7), 7.56 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.84 Hz, H2), 6.16 (s, 1H, H7), 3.17 (s, 3H, H8), 2.90 (s, 3H, H9).

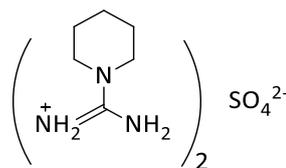


<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz): δ (ppm) = 183.3 (C5), 163.1 (C4), 157.4 (C1, C3), 154.9 (C7), 122.0 (C3), 91.9 (C6), 44.6 (C8), 37.2 (C9).

#### Elementaranalyse:

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	61.00	6.26	23.71	0.00
Messwerte	60.76	6.19	23.57	0.00

### 6.3.3 Synthese von Piperidin-1-ylguanidiniumsulfat (**4b**)



**4b**

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> (352.45 g.mol<sup>-1</sup>)

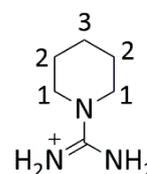
Verbindung **4b** wurde in Anlehnung an die Methode von *Bannard et al.* synthetisiert.<sup>[164]</sup>

2-Methyl-2-thiopseudoharnstoff-Hämisulfat (5.00 g, 17.8 mmol) und Piperidin (5.27 mL, 4.54 mg, 53.3 mmol, 3.0 äq.) wurden in Wasser (20 mL) gelöst und 20 h bei 100 °C refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (50 mbar, 70 °C) entfernt. Der Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen (50 mL), abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und abschließend getrocknet.

Ausbeute: 2.18 g (6.18 mmol, 35 %) farbloser Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 3.45–3.36 (m, 4H, H1), 1.75–1.56 (m, 6H, H2, H3).

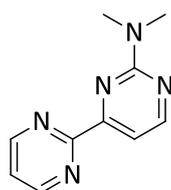
<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 156.6 (C5), 46.7 (C1), 24.7 (C2), 23. (C3).



#### Elementaranalyse:

C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	40.89	8.01	23.84	9.10
Messwerte	40.78	8.29	23.74	8.91

#### 6.3.4 Synthese von 2'-(N,N-Dimethylamino)-2,4'-bipyrimidin (**5a**)



**5a**

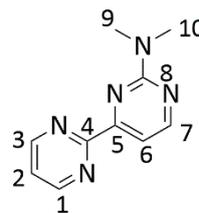


*N,N'*-Dimethylguanidiumsulfat **4a** (2.43 g, 8.74 mmol) und **3** (1.0 g, 5.64 mmol) wurden in trockenem Ethanol (60 mL) suspendiert. Natriummethanolat (914 mg, 16.9 mmol) wurde hinzugegeben und die Mischung 24 h lang wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach leichtem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde Wasser (25 mL) zugegeben und die Suspension mit Toluol (7 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

## Experimenteller Teil

Ausbeute: 763 mg (3.79 mmol, 67 %) brauner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 2H, H1, H3), 8.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, H7), 7.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, H6), 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 1H, H2), 3.30 (s, 6H, H9, H10).



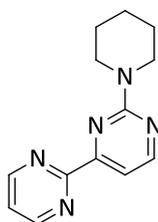
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 163.5 (C8), 162.9 (C4), 162.5 (C5), 159.1 (C2), 157.8 (C1, C3), 121.2 (C7), 107.8 (C6), 37.3 (C9, C10).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3037 (w), 2938 (w), 2861 (w), 2792 (w), 1579 (s), 1544 (s), 1517 (s), 1400 (s), 1343 (s), 1200 (s), 999 (s), 789 (s).

### Elementaranalyse:

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	59.69	5.51	34.80	0.00
Messwerte	59.86	5.56	34.00	0.00

### 6.3.5 Synthese von 2'-(Piperidinyl)-2,4'-bipyrimidin (**5b**)



**5b**

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub> (241.29 g.mol<sup>-1</sup>)

Diese Synthese wurde in Anlehnung an Literaturvorschriften durchgeführt.<sup>[50,51,104]</sup>

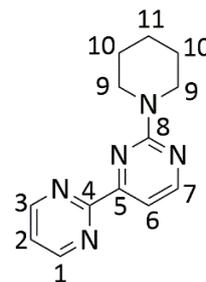
**3** (600 mg, 3.39 mmol, 1.0 äq.) und **4b** (2.39 mg, 6.77 mmol, 2.0 äq.) wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in trockenem Ethanol (40 mL) suspendiert, mit Natriumethanolat (922 mg, 13.5 mmol, 4.0 äq.) versetzt und anschließend für 48 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Wasser (25 mL) versetzt und die entstandene Suspension mit Toluol (5 × 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/ Ethylacetat 3:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 504 mg (2.09 mmol, 62 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.93 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 2H, H1, H3), 8.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H, H7), 7.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz, 1H, H6), 7.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 1H, H2), 3.98 – 3.83 (m, 4H, H9), 1.78 – 1.58 (m, 6H, H10, H11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 163.6 (C8), 162.5 (C4), 162.5 (C5), 159.3 (C2), 157.8 (C1, C3), 121.1 (C7), 107.98 (C6), 45.0 (C9), 26.0 (C10), 24.9 (C11) ppm.

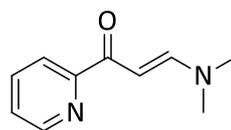
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3018 (w), 3002 (w), 2936 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1579 (s), 1541 (s), 1499 (s), 1404 (s), 1337 (s), 1256 (s), 982 (s), 791 (s).



#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	64.71	6.27	29.02	0.00
Messwerte	64.62	6.43	28.58	0.00

#### 6.3.6 Synthese von (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**7**)



**7**

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (176.22  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Verbindung **7** wurde ähnlich wie **3** in Anlehnung an Literaturvorschriften ausgehend von 2-Acetylpyridin synthetisiert.

#### Ansatzgröße:

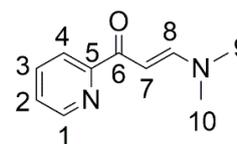
2-Acetylpyridin: 1.84 g; 15.0 mmol

*N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal: 3.72 g; 30.0 mmol

Ausbeute: 2.10 g (11.9 mmol; 79 %) gelber Feststoff

## Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, 1H, H1), 8.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, 1H, H8), 7.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H, H3), 7.35 – 7.29 (m, 1H, H2), 6.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, 1H, H7), 3.13 (s, 3H, H9), 2.95 (s, 3H, H10).

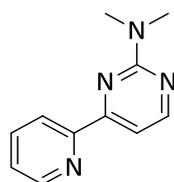


**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 186.9 (C6), 156.28 (C1), 154.8 (C7), 148.32 (C2), 136.8 (C3), 125.5 (C4), 122.1 (C5), 91.2 (C8), 45.2 (C9), 37.5 (C10).

### Elementaranalyse:

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	68.16	6.86	15.90	0.00
Messwerte	68.23	6.89	15.97	0.00

### 6.3.7 Synthese von 2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**8a**)



**8a**

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (200.24 g·mol<sup>-1</sup>)

Ligand **8a** wurde ähnlich wie **5a** ausgehend von **7** und **4a** nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[101]</sup>

**Ansatzgröße:** **7:** 1.50 g; 8.51 mmol, 1.0 äq.

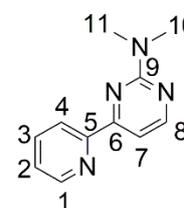
Natriummethanolat: 1.38 g, 25.5 mmol, 3.0 äq.)

**4a:** 2.84 g, 10.2 mmol; 1.2 äq.

Ethanol: (trocken, 35 mL)

Ausbeute: 1.30 g (6.49 mmol, 76 %) hellgelber kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.67 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 0.9 Hz, 1H, H1), 8.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 1H, H8), 8.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.80 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, H3), 7.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, H7), 7.34 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4.7 Hz, 1.2 Hz, 1H, H2), 3.27 (s, 6H, H10, H11).



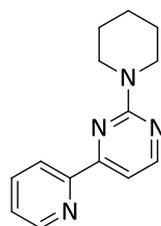
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 163.2 (C6), 162.4 (C9), 158.8 (C8), 155.3 (C5), 149.3 (C1), 137.0 (C3), 124.9 (C2), 121.5 (C4), 105.2 (C7), 37.2 (C10, C11).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2940 (s), 2870 (w), 2792 (w), 1591 (m), 1545 (s), 1404 (s), 1349 (s), 1212 (m), 990 (s), 779 (s).

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	65.98	6.04	27.98	0.00
Messwerte	66.03	5.98	27.91	0.00

#### 6.3.8 Synthese von 2-(Piperidin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**8b**)



**8b**

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (240.30  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Verbindung **8b** wurde ähnlich wie **8a** ausgehend von **7** und **4b** dargestellt.

**Ansatzgröße:** **7:** 417 mg (2.36 mmol, 1.0 äq.)

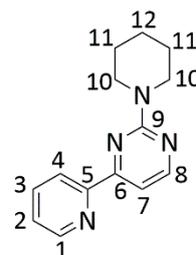
Natriummethanolat: 383 mg (7.09 mmol, 3.0 äq.)

**4b:** 1.00 g (2.84 mmol, 1.2 äq.)

Ethanol: (trocken, 30 mL)

Ausbeute: 470 mg, 1.96 mmol, 83 %) als hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, H1), 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H, H8), 8.41 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H, H4), 7.81 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H, H3), 7.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H, H7), 7.38 – 7.31 (m, 1H, H2), 3.94 – 3.85 (m, 4H, H10), 1.76 – 1.57 (m, 6H, H11, H12).



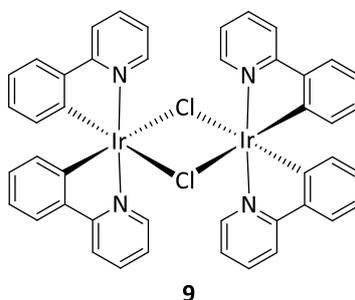
**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 163.3 (C6), 162.0 (C9), 159.1 (C8), 155.4 (C5), 149.3 (C1), 136.9 (C3), 124.9 (C2), 121.5 (C4), 105.5 (C7), 45.0 (C10), 25.9 (C11), 25.1 (C12).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w), 3008 (w), 2935 (m), 2850 (m), 1561 (s), 1543 (s), 1496 (s), 1431 (s), 1337 (s), 1249 (s), 986 (s), 778 (s).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	69.97	6.71	23.31	0.00
Messwerte	69.47	6.71	22.81	0.00

**6.3.9 Synthese von Tetrakis(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dichlorido)diiridium(III) (9)**



9

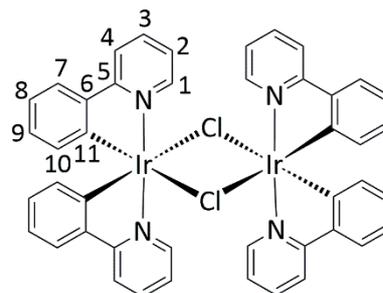
$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4$  (1072.09  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Dieser Komplex wurde in Anlehnung an die Methode von *Nonoyama et al.* sowie *S. Sprouse et al.* synthetisiert.<sup>[34,109]</sup>

Unter Luftausschluss wurde Iridium(III)chlorid-Hydrat (1.20 g, 3.78 mmol) in 2-Methoxyethanol/Wasser (80 mL, 3:1) vorgelegt und 2-Phenylpyridin (1.35 mL, 1.46 g, 9.42 mmol, 2.5 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde Wasser (50 mL) zugegeben, der gelbe Rückstand abfiltriert, mit Wasser (50 mL), Ethanol (50 mL) und Aceton (50 mL) gewaschen und abschließend getrocknet.

Ausbeute: 1.64 g (1.53 mmol, 81 %) gelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 9.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 0.9 Hz, 4H, H7), 7.94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H, H10), 7.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 4H, H9), 7.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1.4 Hz, 4H, H1), 6.87 – 6.78 (m, 8H, H8, H2), 6.61 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 4H, H3), 5.86 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 4H, H4).



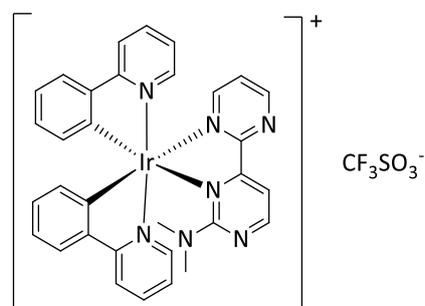
**$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 168.4 (C11), 151.6 (C7), 145.2 (C5), 144.4 (C6), 136.7 (C9), 130.5 (C4), 129.5 (C3), 124.1 (C1), 123.0 (C8), 121.8 (C2), 119.1 (C10).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3077 (w), 3057 (w), 3040 (w), 1605 (s), 1580 (s), 1478 (s), 1416, 1267 (m), 1030 (m), 755 (s), 726 (s).

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{C}_4\text{bN}_4\text{Ir}_2$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	49.29	3.01	5.23	0.00
Messwerte	49.21	3.00	5.15	0.00

#### 6.3.10 Synthese von **10a**



**10a**

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{IrN}_7\text{O}_3\text{S}$  (850.89  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Unter Stickstoffatmosphäre wurden **9** (102.5 mg, 95.6  $\mu\text{mol}$ , 1.0 äq.), **5a** (42.3 mg, 210  $\mu\text{mol}$ , 2.2 äq.) und Silbertriflat (49.1 mg, 191  $\mu\text{mol}$ , 2.0 äq.) in 2-Ethoxyethanol (15 mL) suspendiert und 18 h bei 100 °C gerührt. Die gelbe Suspension wurde über Nacht dunkelbraun. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel von Filtrat destillativ entfernt. Das zurückgebliebene Rohprodukt wurde aus Benzol als rote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 104 mg (122  $\mu\text{mol}$ , 64 %) rote Kristalle.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H), 8.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H), 7.99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H), 7.92 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 1H), 7.90 – 7.81 (m, 2H), 7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H), 7.55 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 1H), 7.18 – 7.08 (m, 2H), 6.97 (m, 2H), 6.82 – 6.75 (m, 2H), 6.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 1H), 6.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H), 2.54 (s, 6H).

## Experimenteller Teil

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 167.7, 167.3, 165.9, 164.6, 163.0, 159.8, 158.6, 156.0, 150.2, 149.6, 148.926, 144.3, 142.8, 142.4, 138.8, 138.8, 133.6, 131.6, 131.2, 129.3, 125.2, 124.6, 123.7, 123.6, 123.4, 123.4, 122.8, 120.0, 119.2, 113.1, 39.6.

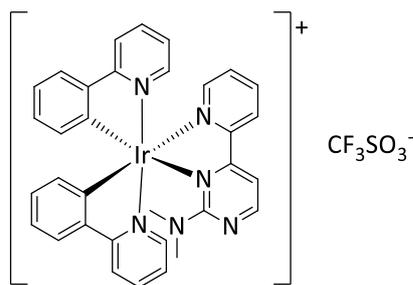
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3049 (w), 1608 (w), 1577 (m), 1549 (m), 1479 (m), 1402 (m), 1260 (s), 1147 (s), 1029 (s), 758 (s), 736 (s).

**ESI-MS (Acetonitril):**  $m/z$  = 702.14 (kationischer Teil), 148.86 ( $\text{OTf}^-$ ).

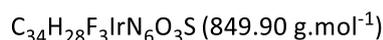
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{F}_3\text{SO}_3\text{Ir}$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	46.58	3.20	11.52	3.77
Messwerte	46.45	3.16	11.24	3.67

### 6.3.11 Synthese von **14a**



**14a**



Unter Luftausschluss wurden **9** (150 mg, 140  $\mu\text{mol}$ , 1.0 äq.), **8a** (63.8 mg, 319  $\mu\text{mol}$ , 2.28 äq.) und Silbertriflat (82.0 mg, 319  $\mu\text{mol}$ , 2.28 äq) in 2-Ethoxyethanol (15 mL) vorgelegt und die Mischung wurde 18 h lang bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Benzol auskristallisiert.

Ausbeute: 104 mg (122  $\mu\text{mol}$ , 44 %) gelbe Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.58 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 1H), 8.32 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2H), 8.19 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 1H), 8.00 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 1H), 7.85 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 7.79 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H), 7.75 – 7.66 (m, 3H), 7.61 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.8 Hz, 1H), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz,

1H), 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H), 7.36 – 7.31 (m, 1H), 7.13 – 7.08 (m, 1H), 7.03 – 6.92 (m, 3H), 6.82 – 6.73 (m, 2H), 6.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H), 6.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H), 2.55 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 168.0, 167.3, 165.4, 165.0, 158.4, 157.4, 150.8, 149.7, 148.9, 148.8, 144.2, 143.0, 140.2, 138.5, 138.5, 133.9, 131.7, 131.0, 129.1, 128.1, 127.1, 125.1, 123.6, 123.27, 122.9, 122.8, 122.6, 119.7, 119.1, 112.0, 39.7.

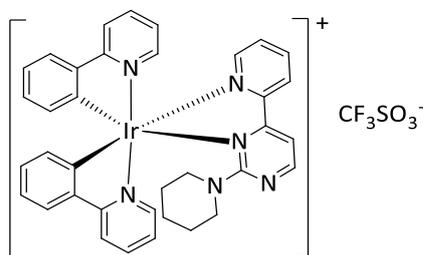
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3068 (w), 3030 (w), 1608 (w), 1586 (m), 1549 (m), 1477 (s), 1248 (s), 1027 (s), 757 (s).

**ESI-MS (Acetonitril):**  $m/z = 701.14$  (kationischer Teil), 148.86 (OTf).

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{F}_3\text{SO}_3\text{Ir}$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	48.05	3.32	9.89	3.77
Messwerte	47.60	3.42	9.49	3.60

#### 6.3.12 Synthese von **14b**



**14b**

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{IrN}_6\text{O}_3\text{S}$  (889.97  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Unter Luftausschluss wurden **9** (100 mg, 93.3  $\mu\text{mol}$ , 1.0 äq.), **8b** (50.8 mg, 212  $\mu\text{mol}$ , 2.28 äq.) und Silbertriflat (54.6 mg, 212  $\mu\text{mol}$ , 2.28 äq.) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) vorgelegt und die Mischung wurde 18 h lang bei 100°C gerührt. Die gelbe Suspension wurde über Nacht dunkelbraun. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Ausbeute: 112 mg (126  $\mu\text{mol}$ , 67 %) gelber kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H), 8.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz, 1H), 8.20 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1H), 7.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H), 7.86–7.78 (m, 2H), 7.73 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 7.70–7.65 (m, 2H), 7.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz, 1H), 7.59–7.53

## Experimenteller Teil

(m, 2H), 7.33 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H), 7.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1H), 7.04–6.92 (m, 3H), 6.78 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H), 6.34 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 3.16–3.03 (m, 2H), 2.98–2.85 (m, 2H), 1.42–1.16 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 168.1, 165.5, 163.5, 158.7, 157.5, 150.4, 148.9, 148.8, 144.2, 143.0, 140.2, 138.5, 133.9, 131.6, 131.0, 129.1, 128.1, 127.2, 125.1, 123.7, 123.1, 122.9, 122.8, 122.5, 119.7, 119.1, 111.7, 49.2, 25.5, 24.2.

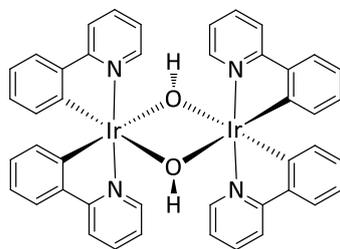
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3136 (w), 3113 (w), 3057 (w), 2951, 2864 (w,), 1607 (m), 1585 (m), 1545 (s), 1255 (s), 1146 (s), 1029 (s), 756 (s), 727 (s).

**ESI-MS (Acetonitril):**  $m/z = 741.18$  (kationischer Teil), 148.86 (OTf).

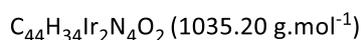
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{F}_3\text{SO}_3\text{Ir}$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	49.92	3.62	9.44	3.60
Messwerte	49.92	3.68	9.25	3.50

### 6.3.13 Synthese von *Tetrakis*(2-phenylpyridin-*C,N*)( $\mu$ -dihydroxido)diiridium(III) (**15**)



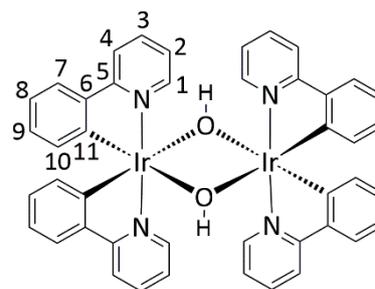
**15**



Unter Stickstoffatmosphäre wurde **9** (200 mg, 187 mol, 1.0 äq.) in trockenem THF (18 mL) vorgelegt und Kalium-*tert*-butanolat (66.3 mg, 561 mol, 3.0 äq.) zu der gelben Suspension hinzugegeben. Das Gemisch färbte sich umgehend orange. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 72 h bei 25 °C gerührt. Es wurde Wasser (30 mL) hinzugegeben und der ausgefallene orangene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Pentan (je 30 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (156 mol, 84 %) orangener Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.70 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 4H, H7), 7.82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H, H10), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H, H9), 7.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ ,  $^3J_d = 1.1$  Hz, 4H, H1), 6.70 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 4H, H8), 6.60 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 4H, H2), 6.52 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 4H, H3), 5.98 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 4H, H4), -1.58 (s, 2H; H-OH).



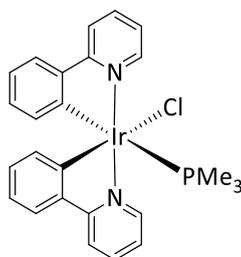
**$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 169.36 (C11), 150.74 (C7), 148.64 (C5), 144.71 (C6), 135.40 (C9), 131.85 (C4), 128.84 (C3), 123.69 (C1), 120.93 (C8), 119.99 (C2), 117.94 (C10).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3621 (w), 3050 (w), 3034 (w), 1603 (m), 1579 (m), 1471 (s), 1412 (s), 1026 (s), 726 (s).

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ir}_2\text{O}_2$	C /%	H /%	N /%
Theoriewerte	51.05	3.31	5.41
Messwerte	51.06	3.48	5.23

#### 6.3.14 Synthese von **16**



**16**

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClIrN}_2\text{P}$  ( $612.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Dieser Komplex wurde sowohl ausgehend von **9** als auch von **15** durch Umsetzung mit Trimethylphosphan in trockenem Dichlormethan erhalten.

**9** (101.2 mg,  $94.4 \mu\text{mol}$ ) bzw. **15** (50.0 mg,  $47.6 \mu\text{mol}$ ) wurde in trockenem Dichlormethan vorgelegt. Zur entstandenen Lösung wurde Trimethylphosphan (mit **9**: 15.1 mg,  $17.3 \mu\text{L}$ ,  $198 \mu\text{mol}$ ; mit **15**: 7.60 mg,  $8.71 \mu\text{L}$ ,  $99.9 \mu\text{mol}$ ) hinzugegeben und die Mischung bei RT für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: ausgehend von **9**: 98.0 mg (160  $\mu$ mol, 85 %) gelber Feststoff.

ausgehend von **15**: 43.2 mg ( 70.6  $\mu$ mol, 74 %) gelber Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.86 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 1H), 8.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.4$  Hz, 1H), 7.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H), 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 7.80–7.75 (m, 2H), 7.60 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H), 7.53 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 7.22 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.11 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz, 1.5 Hz, 1H), 6.88–6.79 (m, 3H), 6.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 6.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H), 6.11 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 1.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 9H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 170.3, 167.9, 165.5, 164.8, 153.1, 153.1, 151.5, 148.0, 148.0, 143.7, 142.5, 136.8, 131.4, 130.5, 130.2, 130.0, 124.3, 124.1, 122.5, 122.4, 122.1, 120.7, 119.9, 118.5, 11.8 .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3042 (w), 2930 (m), 2857 (m), 1606 (m), 1581 (m), 1475 (s), 1416 (s), 1059 (s), 1029 (s), 949 (s), 757 (s), 732 (s).

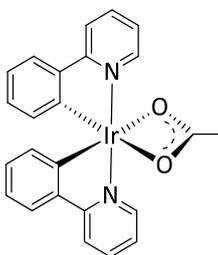
**$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):**  $\delta = -41.59$  ppm.

**ESI-MS (Acetonitril):**  $m/z = 577.18$  [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{IrP}\text{Cl}$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	49.05	4.12	4.58	0.00
Messwerte	48.90	4.10	4.39	0.00

#### 6.3.15 Synthese von **17**



**17**

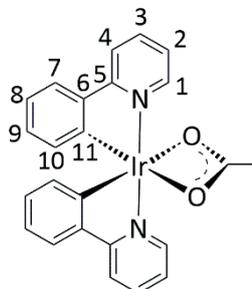
$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{IrN}_2\text{O}_2$  (559.64  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**9** (106 mg, 98.5  $\mu$ mol) und Silberacetat (36.5 mg, 217  $\mu$ mol, 2.20 Äq.) wurden in trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der

ausgefällene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde getrocknet.

Ausbeute: 104.2 mg (186.2  $\mu\text{mol}$ , 95 %) gelber Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 2H, H7), 7.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H, H10), 7.81 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , 1.5 Hz, 2H, H9), 7.51 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H1), 7.32 – 7.26 (m, 2H, H2), 6.78 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2H, H8), 6.62 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H8), 6.08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, H4), 2.02 (s, 3H, H13).



**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 168.3 (C11), 149.6 (C7), 144.2 (C5), 142.5 (C9), 137.3 (C4), 132.7 (C3), 129.3 (C1), 124.1 (C8), 122.1 (C2), 121.1 (C10), 118.57, 26.17 (C13).

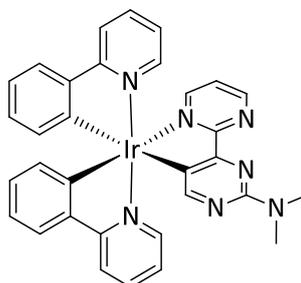
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3080 (w), 3061 (w), 3032 (w), 2979 (w), 1605 (m), 1579 (m), 1476 (s), 1409 (s), 1222 (m), 1028 (m), 763 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**ESI-MS (Acetonitril):**  $m/z = 501.14$   $[\text{M-OAc}]^+$

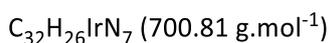
#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{IrO}_2$	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	51.51	3.42	5.01	0.00
Messwerte	51.28	3.44	4.81	0.00

#### 6.3.16 Synthese von **20a**



**20a**



Unter Stickstoffatmosphäre wurde **15** (94.8 mg, 91.6  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) und **5a** (40.5 mg, 201  $\mu\text{mol}$ , 2.2 Äq.) in trockenem 1,2-Dichlorbenzol (20 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter

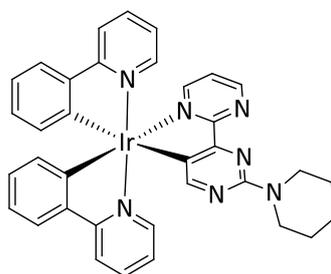
## Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM /n-Hexan (1/3 v/v) mit 2.5 vol-% Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 87.0 mg (124  $\mu$ mol, 68 %) roter Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8.90 – 8.84 (m, 1H), 8.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 1H), 8.09 – 8.03 (m, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.79 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H), 7.69 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H), 7.62 – 7.54 (m, 3H), 7.51 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H), 7.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz, 1H), 6.96 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H), 6.84 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1H), 6.81 – 6.69 (m, 3H), 6.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 1H), 6.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H), 3.22 (s, 6H).

### 6.3.17 Synthese von **20b**



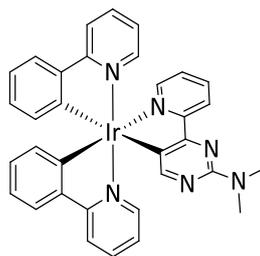
**20b**

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{IrN}_7$  (740.88  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Unter Stickstoffatmosphäre wurde **16** (45.0 mg, 43.5  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) und **5b** (23.1 mg, 95.6  $\mu$ mol, 2.2 Äq) in trockenem 1,2-Dichlorbenzol (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (Methanol/n-Hexan (2/8 v/v mit Triethylamin (2.5 %)) gereinigt.

Ausbeute: wegen signifikanter Verunreinigungen nicht bestimmbar.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.86 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H), 8.29 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1H), 8.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H), 7.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.59 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 7.56 – 7.54 (m, 2H), 7.52 – 7.48 (m, 1H), 7.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz, 1H), 6.97 – 6.91 (m, 2H), 6.83 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H), 6.79 – 6.74 (m, 2H), 6.73 – 6.70 (m, 1H), 6.62 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 6.41 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 3.78 (s, 4H), 1.62 (s, 6H).

6.3.18 Synthese von **21a****21a**C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>6</sub> (699.82 g·mol<sup>-1</sup>)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde **15** (51.2 mg, 49.5 μmol, 1.0 Äq.) und **8a** (21.8 mg, 109 μmol, 2.2 Äq.) in trockenem 1,2-Dichlorbenzol (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM/n-Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 58.1 mg (83.0 μmol, 84 %) roter Feststoff

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 1H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.82 – 7.66 (m, 4H), 7.61 – 7.45 (m, 4H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 7.00 – 6.91 (m, 2H), 6.82 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H), 6.79 – 6.74 (m, 2H), 6.73 – 6.65 (m, 2H), 6.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 1H), 3.18 (s, 6H).

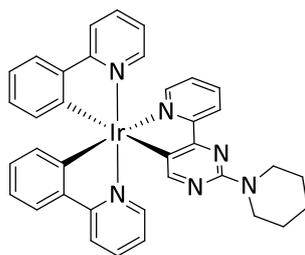
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):** δ (ppm) = 173.8, 170.6, 168.0, 166.3, 165.6, 153.6, 151.0, 147.9, 144.9, 144.2, 142.1, 136.8, 135.7, 134.3, 132.8, 130.6, 130.1, 129.6, 125.5, 124.2, 124.0, 122.2, 122.0, 121.2, 121.0, 118.4, 37.0.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3048 (w), 3031 (w), 3019 (w), 2927 (w), 2841 (w), 1602 (m), 1579 (m), 1540 (s), 1470 (s), 1380 (m), 1263 (m), 1165 (m), 1026 (m), 949 (m), 749 (s), 733 (s).

**Elementaranalyse:**

C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Ir	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	56.64	3.89	12.01	0.00
Messwerte	50.42	3.43	10.06	0.00
C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> N <sub>6</sub> Ir·1.45 DCM	50.28	3.66	10.21	0.00

6.3.19 Synthese von **21b**



**21b**



Unter Stickstoffatmosphäre wurde **15** (50.0 mg, 48.3  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) und **8b** (25.5 mg, 106  $\mu$ mol, 2.2 Äq) in trockenem 1,2-Dichlorbenzol (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM/*n*-Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 56.7 mg (76.6  $\mu$ mol, 80 %) roter kristalliner Feststoff

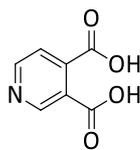
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 8.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H, H30), 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 7.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H), 7.69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1H), 7.58 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H), 7.56 – 7.52 (m, 2H), 7.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 7.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 1H), 6.96 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H), 6.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H), 6.79 – 6.74 (m, 2H), 6.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 1H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 1H), 6.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H), 3.75 (s, 4H), 1.63 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 173.88, 170.90, 170.63, 168.10, 166.45 (C30), 165.68, 160.50, 155.91, 153.72, 151.08, 148.01, 145.58, 145.01, 142.20, 136.90, 135.86, 134.46, 132.94, 130.72, 130.18, 129.73, 125.66, 124.33, 124.17, 122.39, 122.11, 121.31, 121.11, 119.28, 118.70, 118.49, 45.11 (C32), 26.05 (C33), 25.16 (C34).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3044 (w), 2989 (w), 2919 (w), 2849 (m), 1603 (m), 1534 (s), 1470 (s), 1413 (s), 1371 (s), 1241 (s), 1159 (s), 1025 (s), 750 (s), 729 (s).

**Elementaranalyse:**

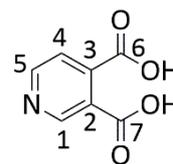
C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> N <sub>6</sub> Ir	C /%	H /%	N /%	S /%
Theoriewerte	58.44	4.22	11.36	0.00
Messwerte	55.31	4.04	10.41	0.00
C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> N <sub>6</sub> Ir·0.65 DCM	55.36	4.09	10.57	0.00

6.3.20 Synthese von Pyridin-3,4-dicarbonsäure (**22**)**22**C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> (167.12 g.mol<sup>-1</sup>)

Kaliumpermanganat (96.4 g, 0.61 mol, 5 Äq.) und Natriumcarbonat (32.3 g, 0.31 mol, 2.5 Äq.) wurden in Wasser (1 L) gelöst. Dazu wurde 3,4-Dimethylpyridin (13.06 mL, 21.4 g, 0.12 mol, 1 Äq.) sowie vier Siedesteine gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 140 °C (Badtemperatur) erhitzt und für 3 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Ölbad entnommen. Die Reaktionsmischung wurde etwa 30 min zum Abkühlen stehen gelassen. Anschließend wurde EtOH (60 mL) unter Rühren hinzugegeben. Der dunkelbraune Niederschlag wurde abfiltriert, um eine klare Lösung zu erhalten. Die farblose Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure (37 %, 60 mL) angesäuert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die Mischung für 5 min in einem Eisbad abgekühlt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (100 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 10.4 g (62.2 mmol, 52 %) farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 8.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1H, H1), 8.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, H4), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1H, H5).

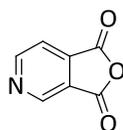


<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz): δ (ppm) = 167.67 (C7), 166.53 (C6), 152.76 (C1), 149.80 (C5), 141.46 (C2), 125.62 (C3), 121.68 (C4).

**Elementaranalyse:**

C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	C / %	H / %	N / %
Theoriewerte	50.31	3.02	8.38
Messwerte	50.29	3.01	8.50

6.3.21 Synthese von Pyridin-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**23**)



**23**

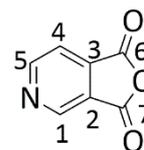
$C_7H_3NO_3$  (149.10  $g \cdot mol^{-1}$ )

Pyridin-3,4-dicarbonsäure (6.84 g, 40.9 mmol) wurde in Essigsäureanhydrid (27 mL, 314 mmol, 7.0 Äq.) vorgelegt und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die dunklen festen Rückstände wurden abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der braune Feststoff wurde abschließend säulenchromatographisch (Chloroform) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.85 g (25.8 mmol, 63 %), farblose Kristalle

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 9.38 (d,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 1H, H1), 9.24 (d,  $^3J_{HH} = 4.9$  Hz, 1H, H4), 7.94 (dd,  $^3J_{HH} = 4.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 1H, H5) ppm.

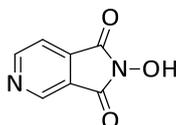
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 101 MHz)  $\delta$  (ppm) = 161.4 (C7), 161.3 (C6), 156.9 (C1), 147.8 (C5), 138.9 (C2), 125.4 (C3), 118.7 (C4).



Elementaranalyse:

$C_7H_3NO_3$	C /%	H /%	N /%
Theoriewerte	56.39	2.03	9.93
Messwerte	56.23	2.28	9.47

6.3.22 Synthese von 2-Hydroxy-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridin-1,3(2H)dion (**24**)



**24**

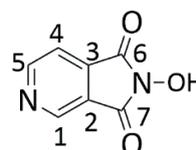
$C_7H_4N_2O_3$  (164.12  $g \cdot mol^{-1}$ )

Pyridin-3,4-dicarbonsäureanhydrid (3.83 g, 25.7 mmol, 1.0 äq.) und Hydroxylamin (3.15 mL 51.4 mmol, 50 %ige Lösung in  $H_2O$ , 2.0 Äq.) wurden in konzentrierte Essigsäure (30 mL) vorgelegt. Die Mischung wurde auf 120 °C erhitzt und für 2 h unter Rückfluss gerührt. Die zu

Beginn farblose Suspension wurde im Verlauf der Reaktionszeit zu einer klaren gelben Lösung. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und stehen gelassen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 2.15 g (13.1 mmol, 51 %), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz).  $\delta$  (ppm) = 11.06 (s, 1H, H-OH), 9.09 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 1H, H1), 9.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H, H4), 7.84 (dd,  $^3J_d = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H, H4).

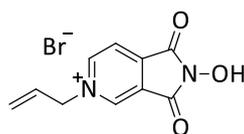


$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO - $d_6$ , 101 MHz  $\delta$  (ppm) = 163.4 (C7), 162.9 (C6), 156.2 (C1), 143.3 (C5), 136.7 (C2), 123.2 (C3), 116.7 (C4).

#### Elementaranalyse:

C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C / %	H / %	N / %
Theoriewerte	51.23	2.46	17.07
Messwerte	51.10	2.44	17.01

#### 6.3.23 Synthese von 5-Allyl-2-hydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridin-5-iumbromid (28)

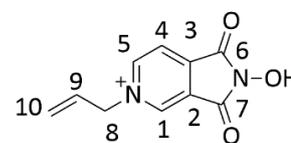


**29**

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (285.09 g·mol<sup>-1</sup>)

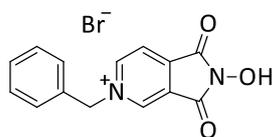
**24** (200 mg, 1.22 mmol) wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in trockenem Acetonitril (10 mL) vorgelegt und unter Rühren Allylbromid (160  $\mu\text{L}$ , 221 mg, 1.83 mmol, 1.2 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 70 °C 22 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der grünlich graue Rückstand mit Aceton gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 11.74 (s, 1H, H-OH), 9.75 (d,  $^3J_d = 1.0$  Hz, 1H, H1), 9.53 (dd,  $^3J_d = 6.1$  Hz,  $^4J_d = 1.1$  Hz, 1H, H5), 8.64 (dd,  $^3J_d = 6.0$  Hz,  $^4J_d = 0.8$  Hz, 1H, H4), 6.28 – 6.15 (m, 1H, H9), 5.50 – 5.38 (m, 4H, H8, H10).



## Experimenteller Teil

### 6.3.24 Synthese von 5-Benzyl-2-hydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridin-5-iumbromid (**29**)



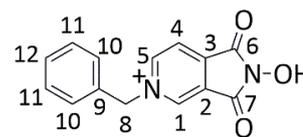
**29**

$C_{14}H_{11}BrN_2O_3$  (335.15  $g \cdot mol^{-1}$ )

Unter  $N_2$ -Atmosphäre wurden **24** (300 mg, 1.83 mmol) und Benzylbromid (263  $\mu L$ , 376 mg, 2.20 mmol, 1.20 Äq.) in trockenem Acetonitril (20 mL) vorgelegt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 90 °C 18 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 440 mg (1.3 mmol, 72 %) gelber Feststoff.

**$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 11.73 (s, 1H, H-OH), 9.96 (s, 1H, H1), 9.72 (dd, ,  $^3J_d = 6.2$  Hz,  $^4J_d = 1.1$  Hz, 1H, H5), 8.62 (d,  $^3J_d = 6.0$  Hz, 1H, H4), 7.66 – 7.59 (m, 2H, H10), 7.49 – 7.40 (m, 3H, H11, H12), 6.05 (s, 2H, H8).



**$^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 101 MHz)  $\delta$  (ppm) = 160.1 (C7), 159.9 (C6), 151.9 (C5), 143.4, 139.4 (C1), 134.0 (C2), 129.6 (C9), 129.3 (C10), 129.0 (C11), 128.7 (C12), 121.4 (C3), 64.3 (C8).**

## 6.4 Allgemeine Katalysevorschrift

### 6.4.1 Katalysevorschrift für die Transferhydrierung

Die katalytische Transferhydrierung erfolgte in 15 mL Rollrandgläsern mit einem Durchmesser von 2 cm. Der feste Katalysator wurde in das Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgefäß mit einem teflonüberzogenen 6–10 mm langen Magnetrührstab ausgestattet. Anschließend wurden 2-Propanol (10 mL), das zu hydrierende Substrat (1.0 mmol), der interne GC-Standard (Cyclohexan, 109  $\mu L$ , 1.0 mmol) und ggf. die Base (KOH) hinzugegeben. Die Zugabe fester Substrate erfolgte durch Einwaage und durch volumetrische Abmessung bei flüssigen Substraten mit einer Pipette der Firma *Eppendorf SE*. Die Rollrandgläser wurde mittels Bördelkappen verschlossen und anschließend in einem auf Reaktionstemperatur temperierten Aluminiumblock platziert und so die Reaktionen gestartet. Nach festen Zeitintervallen wurden mit Spritzen und Kanülen Proben (200  $\mu L$ ) zur Untersuchung des Umsatzes entnommen. Die Proben wurden zur Abtrennung des

Katalysators über kurze Aluminiumoxidsäulen filtriert, in geeignete GC-Gläschen überführt, mit Ethylacetat verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

#### 6.4.2 Katalysevorschrift zur aeroben Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

*N*-Hydroxycinchomeronimid (8.21 mg, 0.05 mmol, 5 Mol-%) und das Metallsalz (25.0  $\mu$ mol, 2.5 Mol-%) wurden vorgelegt. Anschließend wurde das Lösungsmittel (10 mL) hinzugegeben. Der interne Standard (Cyclohexanon; 1.00 mmol, 104  $\mu$ L) und das Substrat (1.00 mmol) wurden in die Mischung pipettiert und das Reaktionssystem im Anschluss an eine Sauerstoffquelle angeschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde bei vorgegebener Temperatur gerührt, während kontinuierlich Sauerstoff zudosiert wurde. In definierten Zeitabständen wurden Proben (200  $\mu$ L) entnommen und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid) aufgereinigt. Nach Verdünnung mit Ethylacetat wurden die Proben mittels GC qualitativ und quantitativ analysiert. Davon abweichende Vorgehensweisen bzw. die genauen Reaktionsbedingungen und Details zu den jeweils eingesetzten Komponenten (Reaktionsansatz) und zum Versuchsaufbau werden im entsprechenden Abschnitt 4.4 dargelegt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.
- [2] M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–89.
- [3] a) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; b) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451–489.
- [4] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 995–1023.
- [5] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544–1545.
- [6] A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272–3273.
- [7] G. E. Hartwell, R. V. Lawrence, M. J. Smas, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *0*, 912.
- [8] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139–144.
- [9] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215–1221.
- [10] a) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424; b) A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97–143; c) H. Rabaa, J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4327–4333; d) A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406–413; e) J. Vicente, I. Saura-Llamas, *Comments Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 39–72.
- [11] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Springer, **2007**.
- [12] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754–13755.
- [13] T. G. P. Harper, P. J. Desrosiers, T. C. Flood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2523–2528.
- [14] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249–7263.
- [15] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353–406.
- [16] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.
- [17] J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1839–1844.
- [18] A. C. Skapski, V. F. Sutcliffe, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *0*, 609–611.
- [19] a) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308–326; b) G. Minghetti, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics* **2003**, *22*, 4770–4777.
- [20] 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, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30–43.

- [21] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822–11833.
- [22] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, De Gruyter, **2015**.
- [23] E. Longhi, L. de Cola in *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, Wiley, **2017**.
- [24] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210–217.
- [25] a) M. R. Schreier, X. Guo, B. Pfund, Y. Okamoto, T. R. Ward, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1290–1300; b) S. Metz, S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7551–7553; c) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510; d) A. Singh, K. Teegardin, M. Kelly, K. S. Prasad, S. Krishnan, J. D. Weaver, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *776*, 51–59; e) K. Mori, Y. Kubota, H. Yamashita, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 3207–3213.
- [26] Yanik Becker, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [27] Z.-J. Yao, N. Lin, X.-C. Qiao, J.-W. Zhu, W. Deng, *Organometallics* **2018**, *37*, 3883–3892.
- [28] H. Yersin, *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*, Wiley-VCH, **2007**.
- [29] a) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304–4312; b) V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, I. Helzhynskyy, M. Chapran, D. Volyniuk, D. Tomkutė -Lukšienė, T. Malinauskas, V. Getautis, A. Tomkeviciene, J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11271–11278.
- [30] V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 1494–1495.
- [31] K. P. S. Zanoni, R. L. Coppo, R. C. Amaral, N. Y. Murakami Iha, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559–14573.
- [32] a) C. Caporale, M. Massi, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 71–91; b) X.-W. Wu, Y. Zheng, F.-X. Wang, J.-J. Cao, H. Zhang, D.-Y. Zhang, C.-P. Tan, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Chem.* **2019**, *25*, 7012–7022; c) A. Zamora, G. Viguera, V. Rodríguez, M. D. Santana, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *360*, 34–76.
- [33] S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 179–181.

- [34] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653.
- [35] F. Monti, A. Baschieri, L. Sambri, N. Armaroli, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1492–1505.
- [36] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300–8334.
- [37] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5., vollständig überarbeitete Auflage, De Gruyter, **2014**.
- [38] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 1431–1432.
- [39] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290–9299.
- [40] Y. You, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061–7084.
- [41] a) M. C. Goldberg, E. R. Weiner in *ACS Symposium Series*, **1989**; b) K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park in *Springer Series in Materials Science*, Springer, **2012**.
- [42] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. ed., Springer, **2006**.
- [43] a) D. Escudero, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 697–701; b) M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Guedel, M. Fortsch, H.-B. Büergi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545–550; c) A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377–7387; d) P.-N. Lai, C. H. Brysacz, M. K. Alam, N. A. Ayoub, T. G. Gray, J. Bao, T. S. Teets, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207; e) A. Kazama, Y. Imai, Y. Okayasu, Y. Yamada, J. Yuasa, S. Aoki, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 6905–6922.
- [44] K. P. S. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089–4099.
- [45] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704–1711.
- [46] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979.
- [47] J. Breu, P. Stössel, S. Schrader, A. Starukhin, W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1745–1752.
- [48] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2841–2847.
- [49] Florian Schön, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2016**.

- [50] Nelly F. Nunheim, Bachelorarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2018**.
- [51] Marko Leist, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [52] W. Gemoll, K. Vretska, *Griechisch-deutsches Schul- und Handwörterbuch*, 10. völlig neu bearbeitete Auflage, Oldenbourg; Verlag Holder-Pichler-Tempsky, **2006**.
- [53] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, WILEY-VCH, **2008**.
- [54] I. Chorkendorff, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, **2003**.
- [55] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehr- und Arbeitsbuch physikalische Chemie*, 7. wesentlich überarbeitete und erweiterte Auflage, WILEY-VCH, **2018**.
- [56] a) J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, G. J. Gatto, *Biochemie*, 7. Auflage, Springer, **2013**;  
b) K. Buchholz, V. Kasche, U. T. Bornscheuer, *Biocatalysts and enzyme technology*, Wiley-Blackwell, **2012**
- [57] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3531–3589.
- [58] a) S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2005**, *7*, 761; b) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chem.*, **2000**.
- [59] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- [60] a) G. Brieger, T. J. Nestruck, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567–580; b) J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3133–3146;
- [61] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069.
- [62] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- [63] a) B. Taleb, R. Jahjah, D. Cornu, M. Bechelany, M. Al Ajami, G. Kataya, A. Hijazi, M. H. El-Dakdouki, *Molecules* **2023**, *28*; b) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308;
- [64] P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844–4848.
- [65] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2931–2932.
- [66] a) S. Thakurta, *TTSR* **2020**, *04*; b) C. Malchau, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2022**; c) H. Alwaseem, C. J. Donahue, S. Marincean, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 575–578; d) X. Jin, B. Yin, Q. Xia, T. Fang, J. Shen, L. Kuang, C. Yang, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 71–92.
- [67] E. Knoevenagel, B. Bergdolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2857–2860.

- [68] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221–238; b) W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, *39*, 138–143; c) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 537–542;
- [69] J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, *0*, 544.
- [70] a) B. Pugin, H.-U. Blaser, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 953–962; b) C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498–2518; c) C. Malchau, T. Milbert, T. R. Eger, D. V. Fries, P. J. Pape, B. Oelkers, Yu Sun, S. Becker, M. H. Prosenc, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, e202102520; d) W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4041–4053; e) M. F. Ansari, Anshika, J.-B. Sortais, S. Elangovan, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*.
- [71] a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237; b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.
- [72] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [73] O. Saidi, J. M. J. Williams, *Top. Organomet. Chem.*, **2011**, *34*, 77–106.
- [74] Y. R. S. Laxmi, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611–612.
- [75] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5052–5058.
- [76] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944.
- [77] J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 105–111.
- [78] S. Brandstetter, Dissertation, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2023**.
- [79] U. Bornscheuer, *Katalytische Oxidationsreaktionen als Schlüsseltechnologie. Positionspapier*, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, Frankfurt am Main, **2015**.
- [80] H. Becker, K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Auflage, Wiley, **2009**.
- [81] H. Hussain, A. Al-Harrasi, I. R. Green, I. Ahmed, G. Abbas, N. U. Rehman, *RSC Adv* **2014**, *4*, 12882–12917.
- [82] a) T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073–2085; b) V. Chaudhary, S. Sharma, *J. Porous Mater.* **2017**, *24*, 741–749.
- [83] G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Springer, **1993**.
- [84] S. Fallab, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 500–511.
- [85] M. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 222–223.

- [86] G. H. Twigg, *Chem. and Ind.* **1962**.
- [87] S. Fallab, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 500–511.
- [88] F. Broich, *Chem. Ing. Tech.* **1962**, *34*, 45–61.
- [89] a) Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 393–427; b) K. Kasperczyk, B. Orlińska, J. Zawadiak, *Open Chem.* **2014**, *12*, 1176–1182.
- [90] E. Grochowski, T. Boleslawska, J. Jurczak, *Synthesis* **1977**, 718.
- [91] M. Masui, T. Ueshima, S. Ozaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 479.
- [92] I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters, *PCCP* **2007**, *9*, 686–690.
- [93] Y. Ishii, T. Iwahama, S. Sakaguchi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4520–4526.
- [94] Y. Ishii, K. Nakayama, M. Takeno, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Y. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3934–3935.
- [95] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Adv. Catal.* **1976**, *25*, 272.
- [96] Y. Ishii, S. Sakaguchi, *Catal. Surv. Japan* **1999**, *3*, 27–35.
- [97] P. J. Figiel, J. M. Sobczak, *J. Catal.* **2009**, *263*, 167–172.
- [98] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Adv Synth Catal* **2004**, *346*, 1051–1071.
- [99] B. Orlińska, I. Romanowska, *Open Chem.* **2011**, *9*, 670–676.
- [100] Q. Zhang, C. Chen, J. Xu, F. Wang, J. Gao, C. Xia, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 226–230.
- [101] 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.
- [102] Y. Becker, F. Schön, S. Becker, Y. Sun, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *940*, 121780.
- [103] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–834.
- [104] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W. R. Thiel, *Chemical commun.* **2017**, *53*, 12016–12019.
- [105] T. Nowak, S. C. Purkiss, A. P. Thomas (Astrazeneca), WO2008117051A1, **2008**.
- [106] T. Breitschneider, M. Füsslein, A. Köhler, F. A. Mühltau, E.-M. Voerst, WO 2011/045224, **2010**.
- [107] E. Bejan, H. A. Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1012–1018.
- [108] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653.

- [109] M. Nonoyama, *BCSJ* **1974**, *47*, 767–768.
- [110] K. A. McGee, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7800–7809.
- [111] O. Chepelin, J. Ujma, X. Wu, A. M. Z. Slawin, M. B. Pitak, S. J. Coles, J. Michel, A. C. Jones, P. E. Barran, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19334–19337.
- [112] K.-H. Hellwich in *Stereochemie — Grundbegriffe*, Springer, **2002**.
- [113] a) J. Sun, W. Wu, J. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8100 – 8112; b) M. C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7619–7626.
- [114] a) A. R. McDonald, M. Lutz, L. S. von Chrzanowski, G. P. M. van Klink, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6681–6691; b) Jin-Soo Hwang, Myeong-Suk Kim, Soung-Wook Kim, Jae-Hong Kim, Sung-Ho Jin., US 2015/0207084 A1, **2014**.
- [115] B. Schmid, F. O. Garces, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 9–14.
- [116] B. Beyer, C. Ulbricht, A. Winter, M. D. Hager, R. Hoogenboom, N. Herzer, S. O. Baumann, G. Kickelbick, H. Görls, U. S. Schubert, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2622.
- [117] C. Ulbricht, C. R. Becer, A. Winter, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 827–833.
- [118] F. Scarpelli, A. Ionescu, L. Ricciardi, P. Plastina, I. Aiello, M. La Deda, A. Crispini, M. Ghedini, N. Godbert, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17264–17273.
- [119] F. Scarpelli, A. Ionescu, I. Aiello, M. La Deda, A. Crispini, M. Ghedini, E. Brunelli, S. Sesti, N. Godbert, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 2703–2710.
- [120] S. Moeschlin, *Clinical toxicology* **1980**, *17*, 133–146.
- [121] Aparentas, *Laborpraxis Band 4*, Springer, **2016**.
- [122] I. Lüderwald, *Z. Anal. Chem.* **1977**, *285*, 184–191.
- [123] Y. Jian, S. Peng, X. Li, X. Wen, J. He, L. Jiang, Y. Dang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*, 37–43.
- [124] a) B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, *30*; b) S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 781–784;
- [125] W.-S. Sie, J.-Y. Jian, T.-C. Su, G.-H. Lee, H. M. Lee, K.-B. Shiu, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1510–1517.
- [126] J. Ito, T. Kaneda, H. Nishiyama, *Organometallics* **2012**, *31*, 4442–4449.

- [127] a) G. Winkhaus, P. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 350, 51–61; b) N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2243; c) A. Q. Wang, T. D. Golden, *Int. J. Electrochem.* **2013**, 2013, 1–10.
- [128] M. L. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2072–2073.
- [129] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 5. Auflage, De Gruyter, **2015**.
- [130] S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 380–392.
- [131] a) X. Zeng, M. Tavasli, I. F. Perepichka, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, C.-J. Chiang, C. Rothe, A. P. Monkman, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 933–943; b) J. M. Fernández-Hernández, C.-H. Yang, J. I. Beltrán, V. Lemaury, F. Polo, R. Fröhlich, J. Cornil, L. de Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10543–10558; c) A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8723–8732.
- [132] R. D. Costa, F. Monti, G. Accorsi, A. Barbieri, H. J. Bolink, E. Ortí, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7229–7238.
- [133] V. Balzani, S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II, Vol. 281.*, Springer, **2007**.
- [134] P. Kapusta, M. Wahl, R. Erdmann in *Springer Series on Fluorescence*, **2015**.
- [135] W. Becker, A. Bergmann, C. Biskup, *Microsc. Res. Tech.* **2007**, 70, 403–409.
- [136] D. Phillips, R. C. Drake, D. V. O'Connor, R. L. Christensen, *Instrum. Sci. Technol.* **1985**, 14, 267–292.
- [137] B. B. Collier, M. J. McShane, *J. Lumin.* **2013**, 144, 180–190.
- [138] M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14129–14135.
- [139] L. Wang, Z. Gao, C. Liu, X. Jin, *Mater. Chem. Front.* **2019**, 3, 1593–1600.
- [140] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 6285–6294.
- [141] J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, K. Saravanan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 208, 13–20.
- [142] J. E. Saunders, C. Sanders, H. Chen, H.-P. Loock, *Appl. Opt.* **2016**, 55, 947–953.
- [143] S. Lee, W.-S. Han, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2396–2422.
- [144] I. N. Mills, J. A. Porras, S. Bernhard, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 352–364.
- [145] a) A. Kando, Y. Hisamatsu, H. Ohwada, T. Itoh, S. Moromizato, M. Kohno, S. Aoki, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5342–5357; b) S.-C. Lo, C. P. Shipley, R. N. Bera, R. E. Harding, A. R.

- Cowley, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5119–5129; c) C.-H. Yang, M. Mauro, F. Polo, S. Watanabe, I. Muenster, R. Fröhlich, L. de Cola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3684–3695;
- [146] a) P. Weingart, Dissertation, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2020**; b) L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3431–3437; c) C. Groß, Dissertation, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**;
- [147] A. Aranyos, Csjernyk, Gabor, Szabo, Kalman J., J.-E. Backvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351–352.
- [148] P. Muhoza, Masterarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2020**.
- [149] E. J. Gruver, E. O. Onyango, G. W. Gribble, *Arkivoc* **2019**, *2018*, 144–152.
- [150] F. Ciesa, A. Plech, C. Mattioli, L. Pescatori, A. Arduini, A. Pochini, F. Rossi, A. Secchi, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13601–13607.
- [151] D. Fang, J. Cheng, K. Gong, Q.-R. Shi, X.-L. Zhou, Z.-L. Liu, *J. Fluor. Chem.* **2008**, *129*, 108–111.
- [152] a) E. Alcalde, I. Dinarès, A. Ibáñez, N. Mesquida, *Molecules* **2012**, *17*, 4007–4027; b) K. Takao, S. Takao, *BCSJ* **2014**, *87*, 974–981.
- [153] a) M. Frutos, M. A. Ortuño, A. Lledos, A. Viso, R. La Fernández de Pradilla, M. C. de La Torre, M. A. Sierra, H. Gornitzka, C. Hemmert, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 822–825; b) T. Nakamura, T. Terashima, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 620–623.
- [154] H. Hock, S. Lang, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1944**, *77*, 257–264.
- [155] N. A. Milas, *Chem. Rev.* **1932**, *10*, 295–364.
- [156] a) R. J. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *280*, 89–103; b) L. Golemac, M. Kondža, *ABCR* **2023**, *2*, 100–108; c) K. A. Scott, P. B. Cox, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 7044–7072.
- [157] W. Reschetilowski, *Einführung in die heterogene Katalyse*, Springer, **2015**.
- [158] M. D. Lechner, *Einführung in die Kinetik. Chemische Reaktionskinetik und Transporteigenschaften*, Springer, **2018**.
- [159] a) R. Maity, B. S. Birenheide, F. Breher, B. Sarkar, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2337–2370; b) W. Wang, L. Zhao, H. Lv, G. Zhang, C. Xia, F. E. Hahn, F. Li, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7795–7800.
- [160] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5738–5744.

- [161] A. Straßner, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [162] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towlera, Peter A. Wood., *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- [163] A. M. K. Rome, *Chromatography Today* **2012**, 52–56.
- [164] R. A. B. Bannard, A. A. Casselman, W. F. Cockburn, G. M. Brown, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1541–1549.

## 8 Anhang

### 8.1 Kristallstrukturdaten

#### 8.1.1 Kristallstrukturdaten zu Komplex **9**

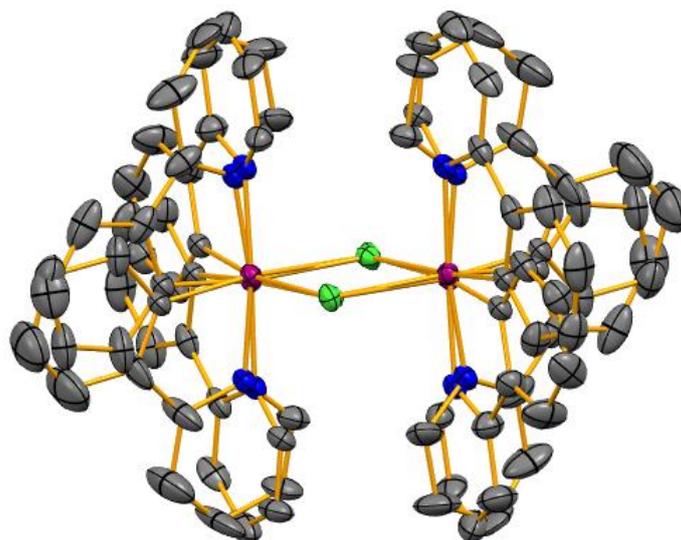


Abbildung 8-1: Kristallstruktur von **9** (erhalten aus DCM).

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	1072.03	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.2483(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 11.9730(4) Å	$\beta = 99.685(2)^\circ$ .
	c = 16.6555(5) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1817.98(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.958 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.498 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1024	
Crystal size	0.274 x 0.222 x 0.213 mm <sup>3</sup>	

Theta range for data collection	2.105 to 31.503°.
Index ranges	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -24<=l<=24
Reflections collected	46707
Independent reflections	6055 [R(int) = 0.0682]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	none
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6055 / 145 / 422
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0557
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0621
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.586 and -1.332 e.Å <sup>-3</sup>

### 8.1.2 Kristallstrukturdaten zu Komplex **10a**

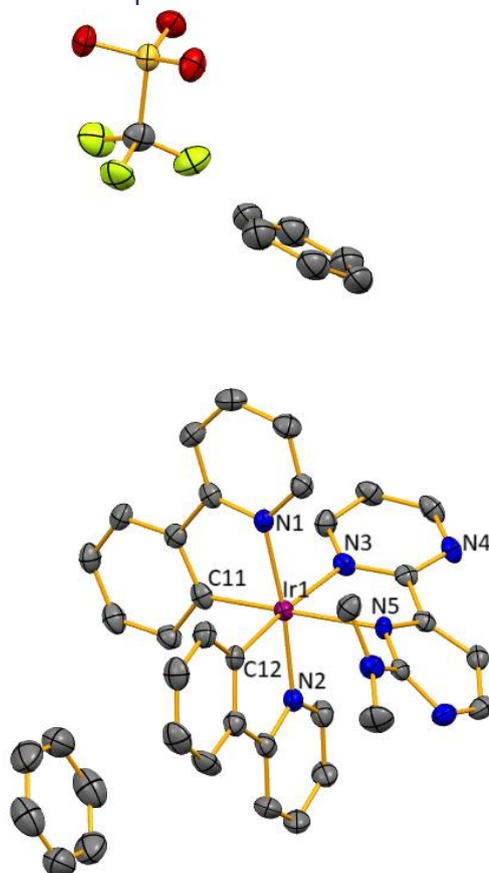
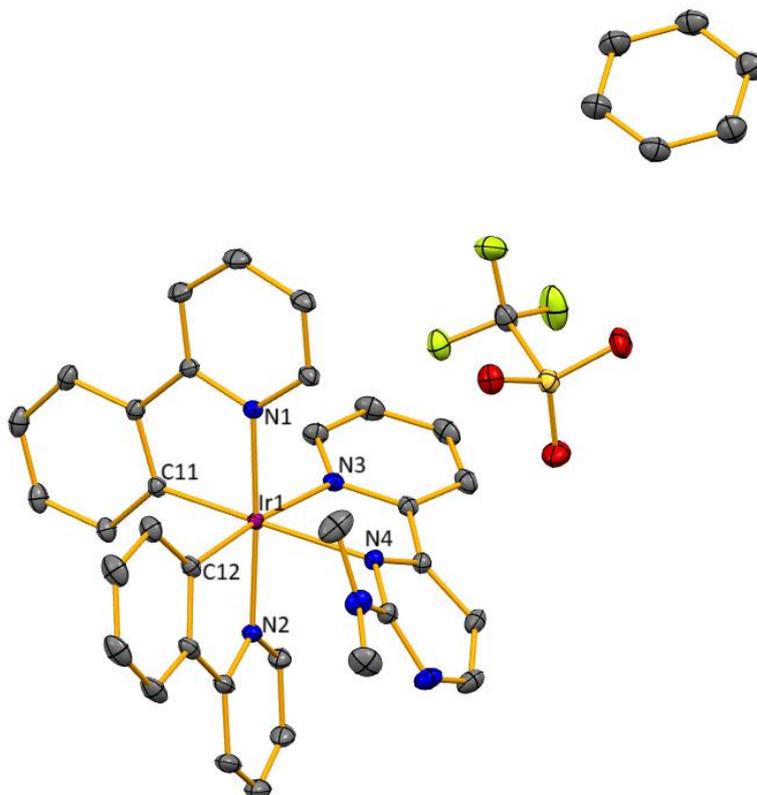


Abbildung 8-2: Kristallstruktur der Verbindung **10a** (erhalten aus Benzol).

## Anhang

---

Identification code	22111o
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>33</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S
Formula weight	928.98
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 29.0642(4) Å      α = 90°. b = 12.8476(2) Å      β = 121.1000(10)°. c = 22.4545(3) Å      γ = 90°.
Volume	7179.48(19) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.719 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	8.303 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3680
Crystal colour and habit	orange plate
Crystal size	0.377 x 0.264 x 0.068 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.552 to 62.700°.
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	27738
Independent reflections	5735 [R(int) = 0.0519]
Completeness to theta = 62.700°	99.4 %
Absorption correction	analytical
Max. and min. transmission	0.657 and 0.199
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5735 / 0 / 489
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1054
R indices (all data)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1086
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.914 and -1.151 e.Å <sup>-3</sup> Largest diff. peak and hole 0.914 and -1.151 e.Å <sup>-3</sup>

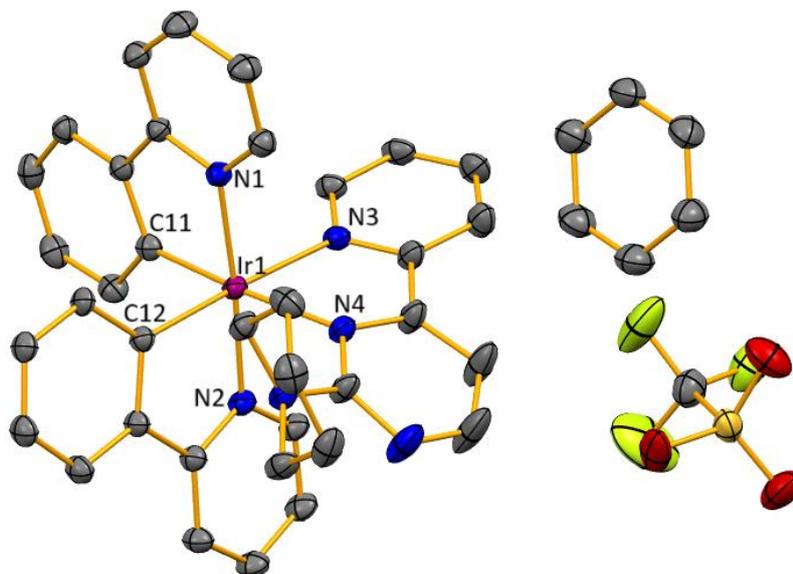
8.1.3 Kristallstrukturdaten zu Komplex **14a**Abbildung 8-3. Kristallstruktur der Verbindung **14a** (erhalten aus Benzol).

Identification code	B2023S494	
Chemical formula	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	
Formula weight	927.99 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.200 x 0.700 x 0.700 mm	
Crystal habit	light yellow prism	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 2 <sub>1</sub> /c 1	
Unit cell dimensions	a = 12.4818(5) Å	α = 90°
	b = 19.5519(7) Å	β = 96.6270(10)°
	c = 14.6464(5) Å	γ = 90°
Volume	3550.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.736 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.885 mm <sup>-1</sup>	

## Anhang

---

F(000)	1840
Diffractionmeter	Bruker D8 VENTURE
Radiation source	Incoatec IuS3.0 microfocus sealed tube (Mo Kalpha, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Theta range for data collection	2.28 to 58.21°
Index ranges	-29<=h<=29, -46<=k<=46, -34<=l<=34
Reflections collected	1509400
Independent reflections	50646 [R(int) = 0.0693]
Coverage of independent reflections	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.5100 and 0.1720
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	XT, VERSION 2018/2
Refinement method	full-matrix least-squares on F2
Refinement program	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	50646 / 0 / 489
Goodness-of-fit on F2	1.183
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.014
Final R indices	43314 data; $l > 2\sigma(l)$ R1 = 0.0324, wR2 = 0.0663
all data	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0700
Weighting scheme	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0118P)^2 + 3.9230P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Largest diff. peak and hole	8.152 and -4.042 e $\text{\AA}^{-3}$
R.M.S. deviation from mean	0.160 e $\text{\AA}^{-3}$

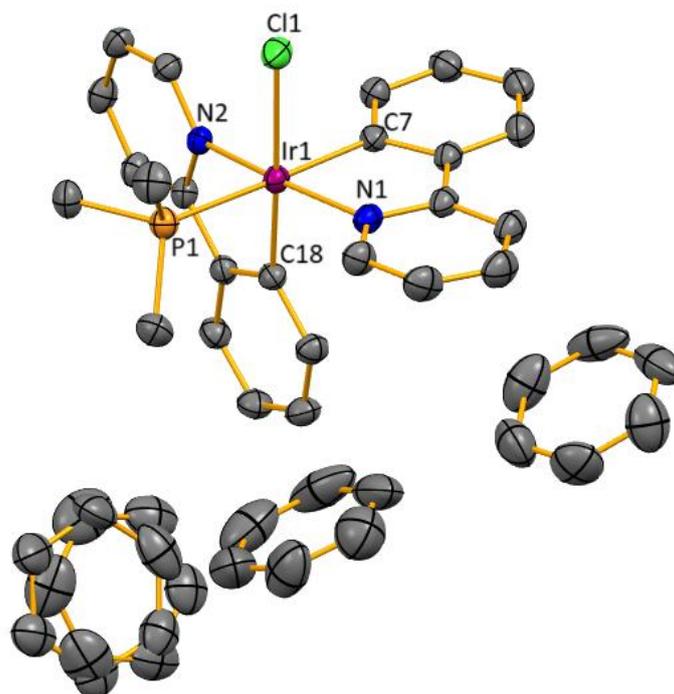
8.1.4 Kristallstrukturdaten zu Komplex **14b**Abbildung 8-4: Kristallstruktur der Verbindung **14b** (erhalten aus Benzol)

Identification code	B2024S0020	
Chemical formula	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	
Formula weight	968.05 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.500 x 0.500 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 13.9179(5) Å	α = 90°
	b = 15.5977(6) Å	β = 109.5370(10)°
	c = 19.0197(5) Å	γ = 90°
Volume	3891.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.652 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.548 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1928	

## Anhang

---

Diffractionmeter	Bruker D8 VENTURE
Radiation source	Incoatec IuS3.0 microfocus sealed tube (Mo K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Theta range for data collection	2.03 to 36.35°
Index ranges	-23 $\leq h \leq$ 23, -25 $\leq k \leq$ 25, -31 $\leq l \leq$ 31
Reflections collected	682182
Independent reflections	18851 [R(int) = 0.0651]
Coverage of independent reflections	99.8%
Absorption correction	multi-Scan
Max. and min. transmission	0.7180 and 0.2700
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	XT, VERSION 2018/2
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Refinement program	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	18851 / 0 / 514
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.942
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.005
Final R indices	17431 data; $l > 2\sigma(l)$
all data	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0981
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0587P)^2 + 10.0990P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole	7.035 and -2.780 e $\text{\AA}^{-3}$
R.M.S. deviation from mean	0.155 e $\text{\AA}^{-3}$

8.1.5 Kristallstrukturdaten zu Komplex **16**Abbildung 8-5: Kristallstruktur der Verbindung **16** (erhalten aus Benzol).

Identification code	22177ob	
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>43</sub> Cl Ir N <sub>2</sub> P	
Formula weight	846.41	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 15.7483(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 15.6821(2) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 29.7867(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	7356.32(15) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.528 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.779 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3392	

Crystal size	0.580 x 0.150 x 0.080 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.895 to 32.452°.
Index ranges	-23<=h<=20, -23<=k<=20, -42<=l<=43
Reflections collected	74050
Independent reflections	12281 [R(int) = 0.0350]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	analytical
Max. and min. transmission	0.754 and 0.272
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12281 / 54 / 492
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.105
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0721
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0765
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.207 and -2.017 e.Å <sup>-3</sup>

#### 8.1.6 Kristallstrukturdaten zu Komplex **17**

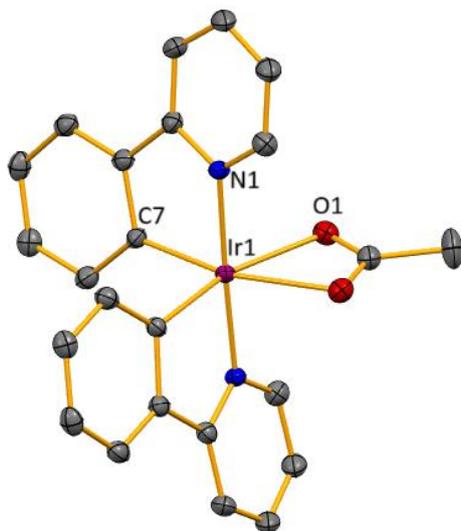
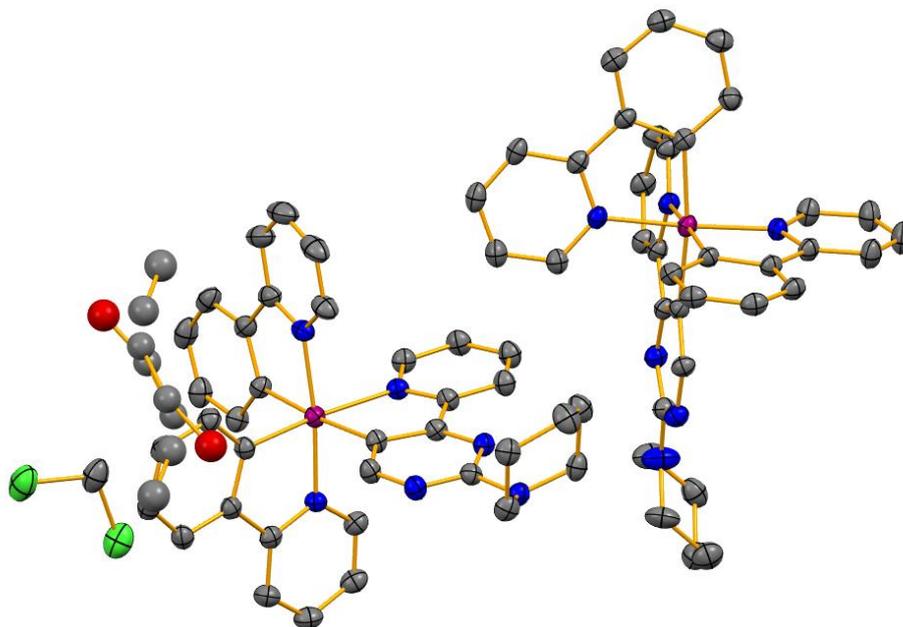


Abbildung 8-6: Kristallstruktur der Verbindung **17** erhalten aus Dichlormethan.

Identification code	22170o
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> Ir N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

---

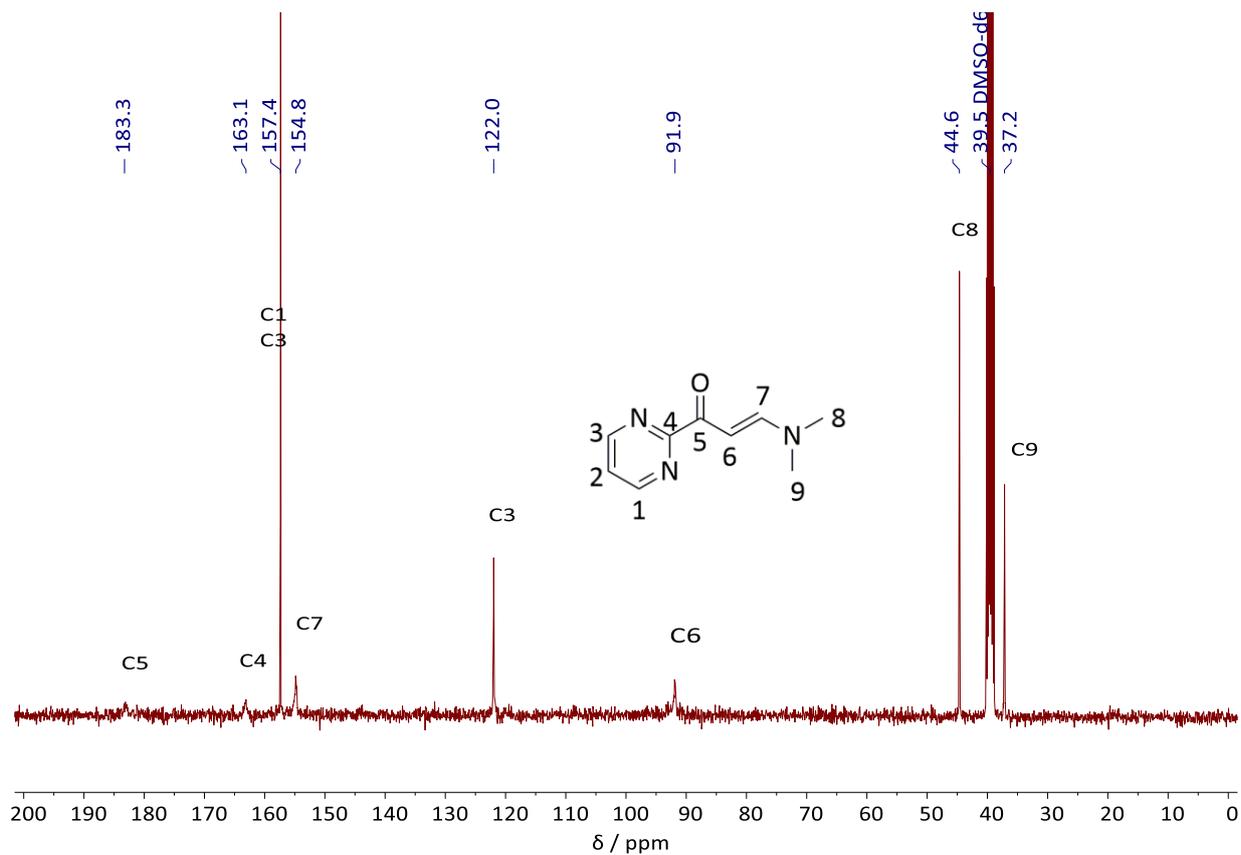
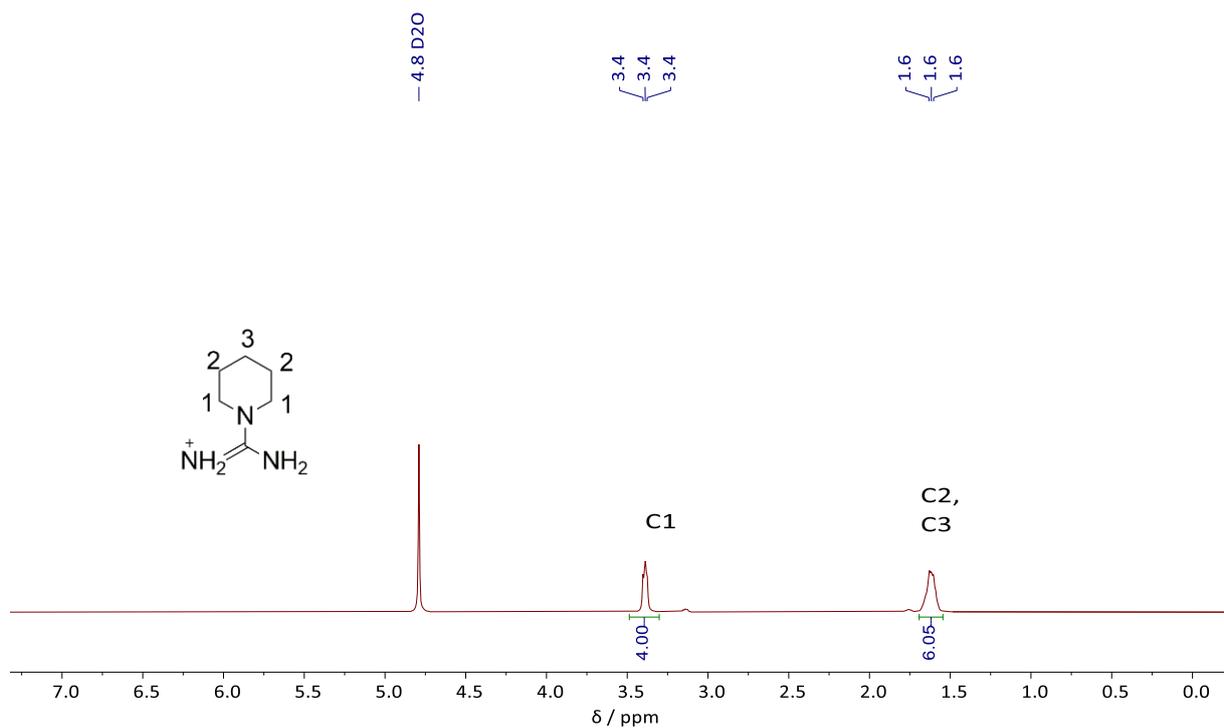
Formula weight	559.61	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	A b a 2	
Unit cell dimensions	a = 10.8362(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.8079(3) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 12.0312(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1930.54(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.925 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.939 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1080	
Crystal size	0.380 x 0.280 x 0.110 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.880 to 32.152°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -22<=k<=21, -13<=l<=17	
Reflections collected	10697	
Independent reflections	2402 [R(int) = 0.0217]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	analytical	
Max. and min. transmission	0.400 and 0.105	
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2402 / 1 / 134	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.075	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0564	
R indices (all data)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0608	
Absolute structure parameter	-0.05(2)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.658 and -1.996 e.Å <sup>-3</sup>	

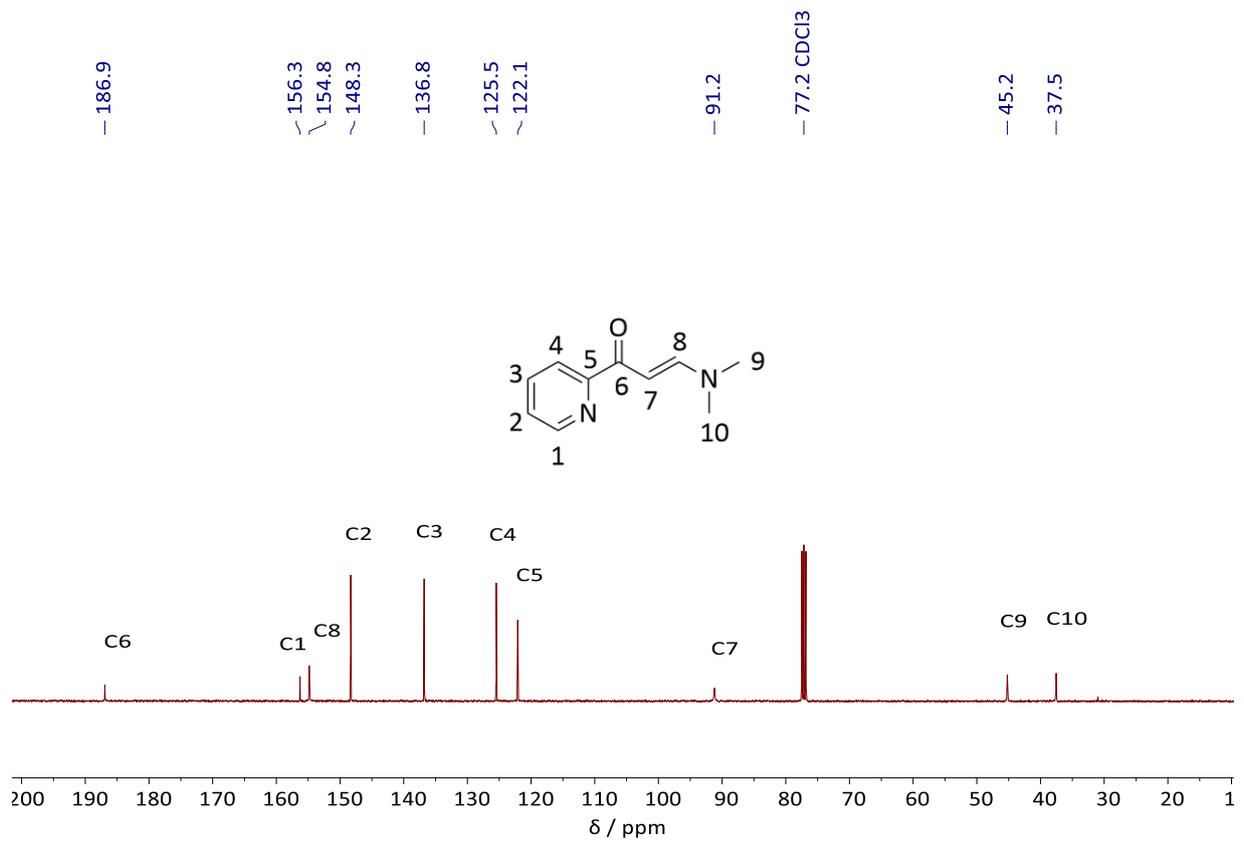
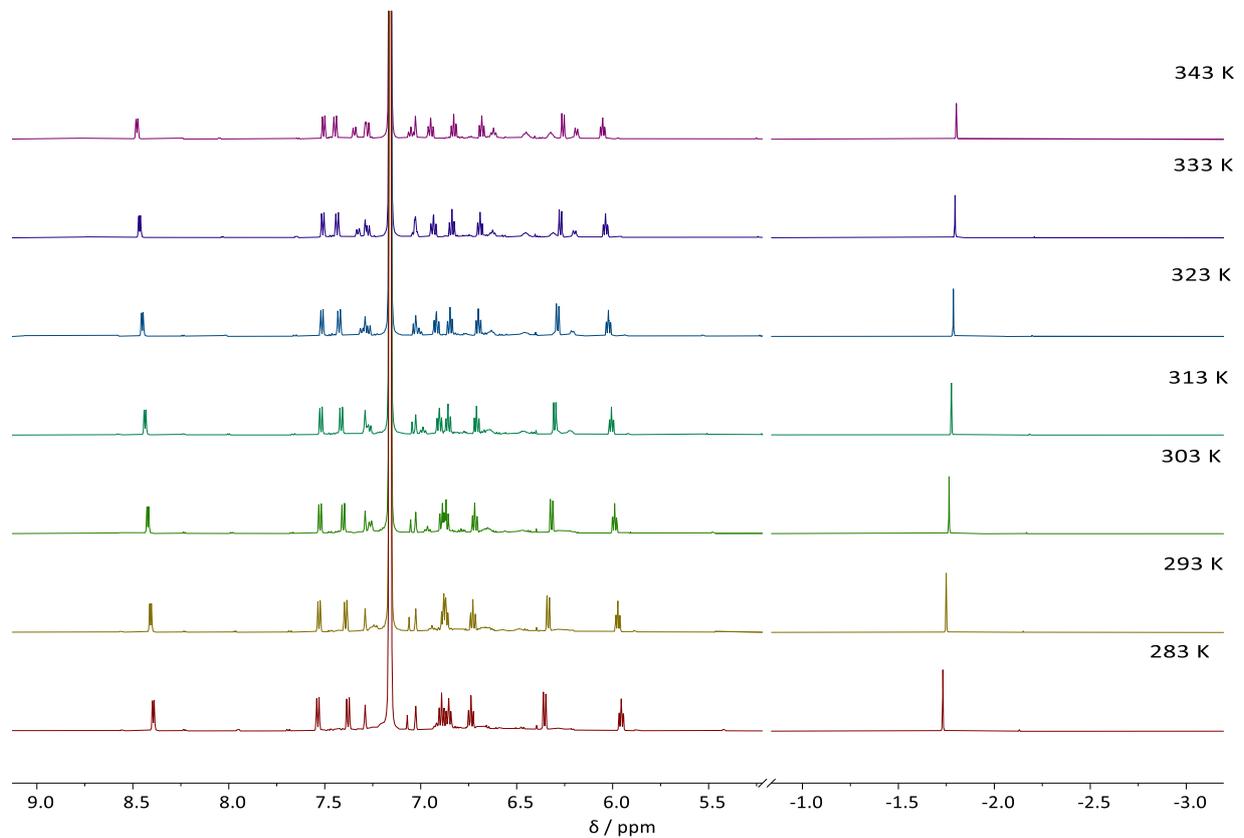
8.1.7 Kristallstrukturdaten zu Komplex **21b**Abbildung 8-7: Kristallstruktur von **21b** (erhalten durch Diffusion von Ether in eine DCM-Lösung von **21b**).

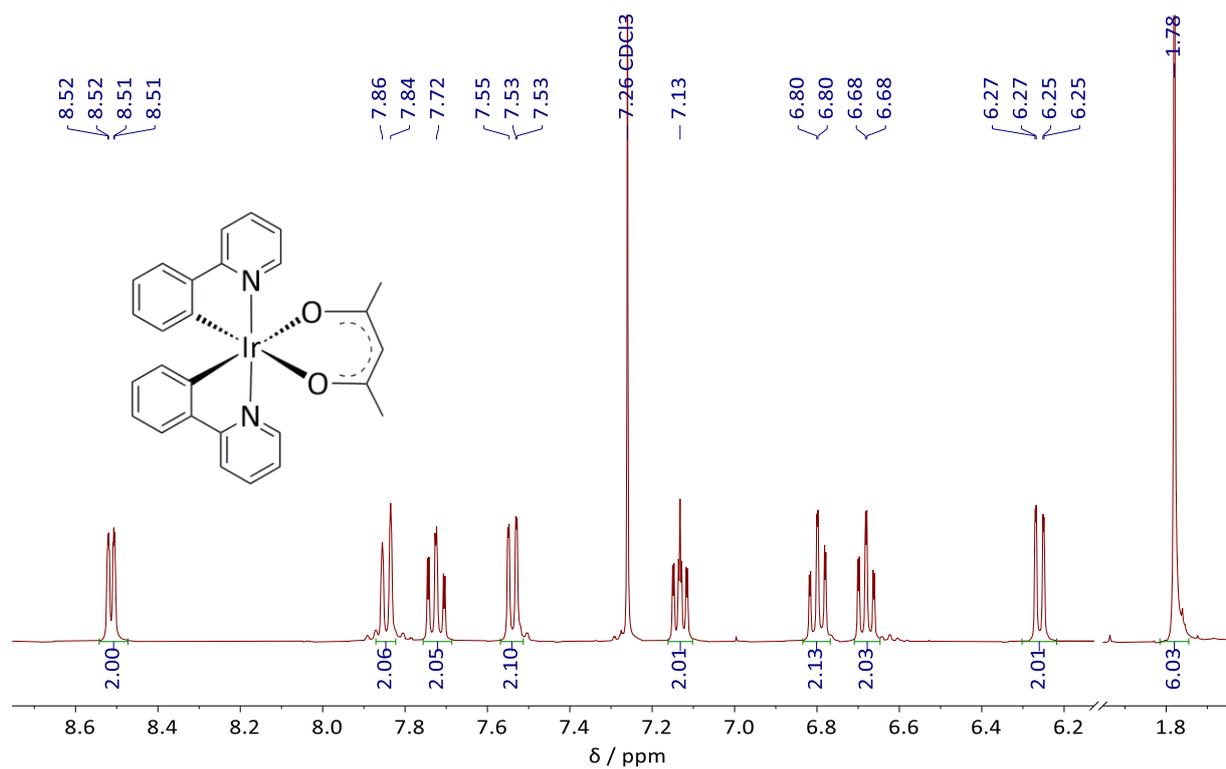
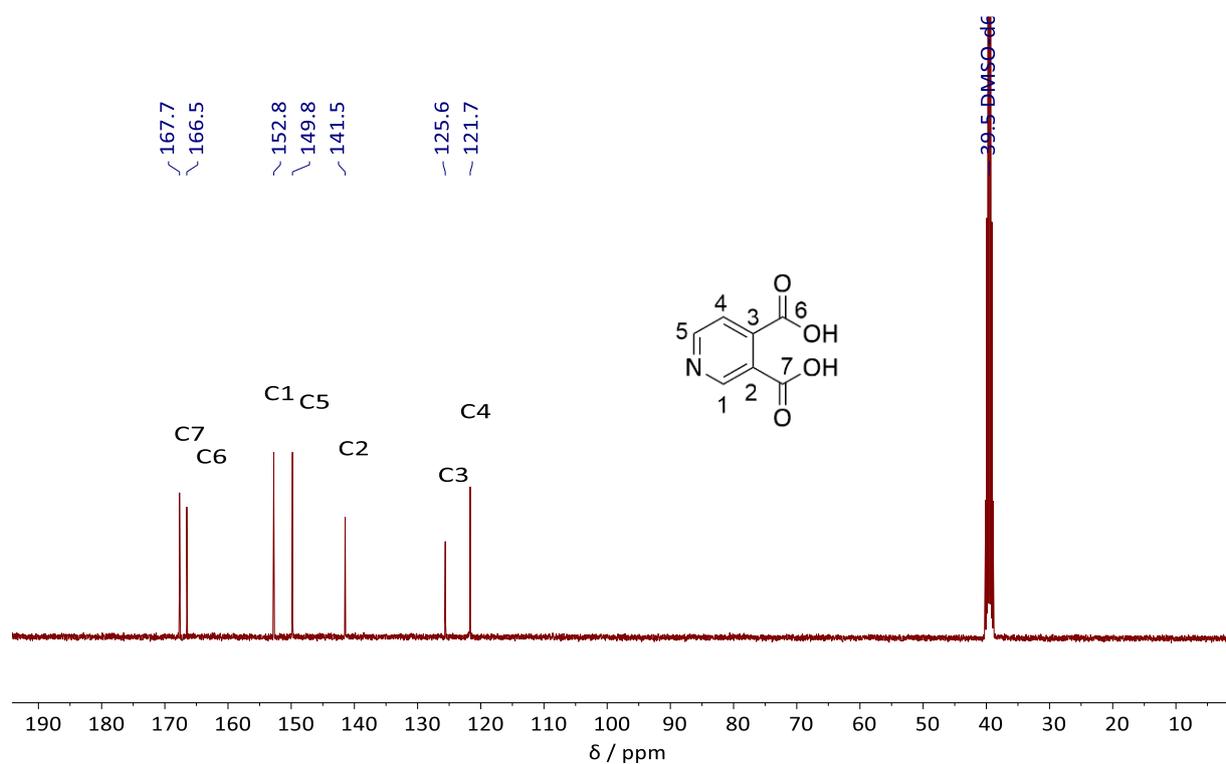
Identification code	b2024s0010	
Chemical formula	C <sub>37.50</sub> H <sub>32</sub> ClIrN <sub>6</sub> O <sub>0.25</sub>	
Formula weight	798.34 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.300 x 0.300 x 0.300 mm	
Crystal habit	translucent intense red prism	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7217(13) Å	α = 112.994(5)°
	b = 18.312(3) Å	β = 90.084(5)°
	c = 20.291(3) Å	γ = 100.862(5)°
Volume	3254.4(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.629 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.223 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1580	

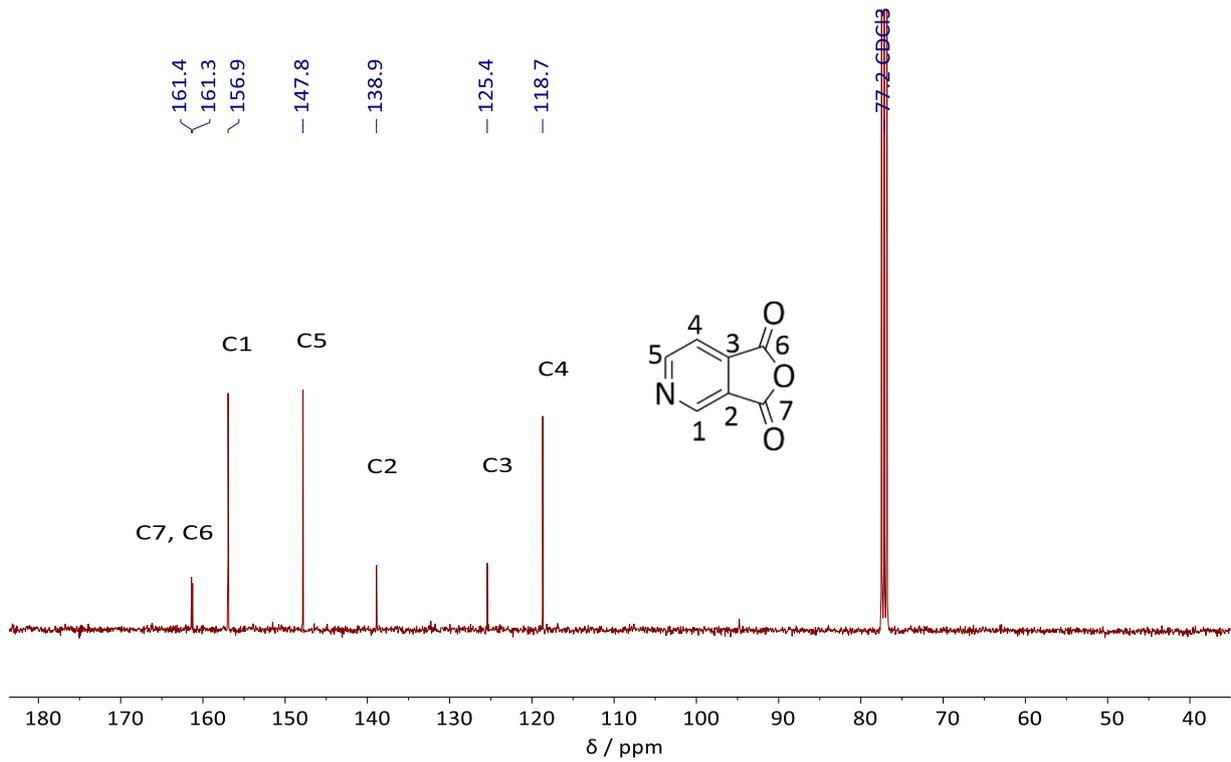
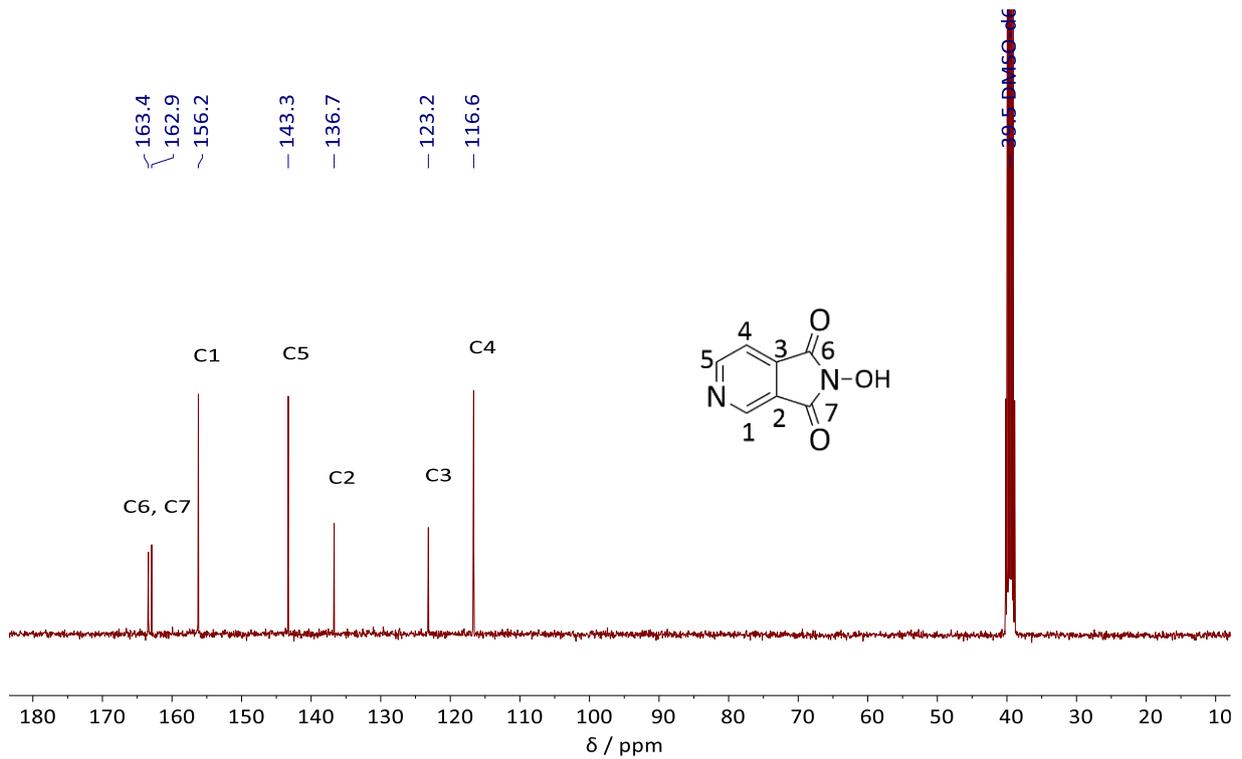
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE
Radiation source	Incoatec IuS3.0 microfocus sealed tube (Mo K $\alpha$ ), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Theta range for data collection	1.95 to 39.79°
Index ranges	-17 $\leq h \leq 17$ , -32 $\leq k \leq 32$ , -36 $\leq l \leq 36$
Reflections collected	481410
Independent reflections	39007 [R(int) = 0.0768]
Coverage of independent reflections	98.0%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.3640 and 0.3640
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	XT, VERSION 2018/2
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Refinement program	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	39007 / 10 / 819
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.164
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.045
Final R indices	30537 data; $l > 2\sigma(l)$ R1 = 0.0510, wR2 = 0.1308 all data R1 = 0.0708, wR2 = 0.1454
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0551P)^2 + 9.6027P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole	5.866 and -4.735 e $\text{\AA}^{-3}$
R.M.S. deviation from mean	0.255 e $\text{\AA}^{-3}$

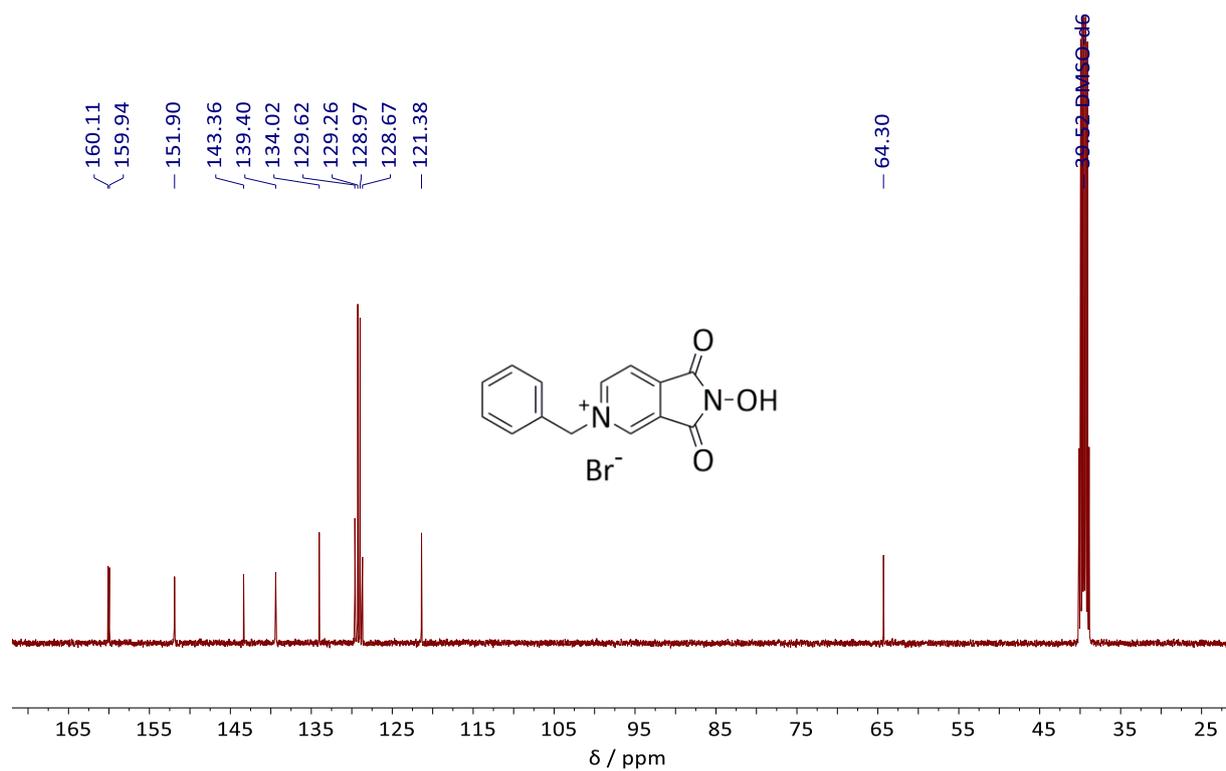
## 8.2 NMR-Spektren

Abbildung 8-8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3** (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, RT).Abbildung 8-9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** (D $_2$ O, 400 MHz, RT)

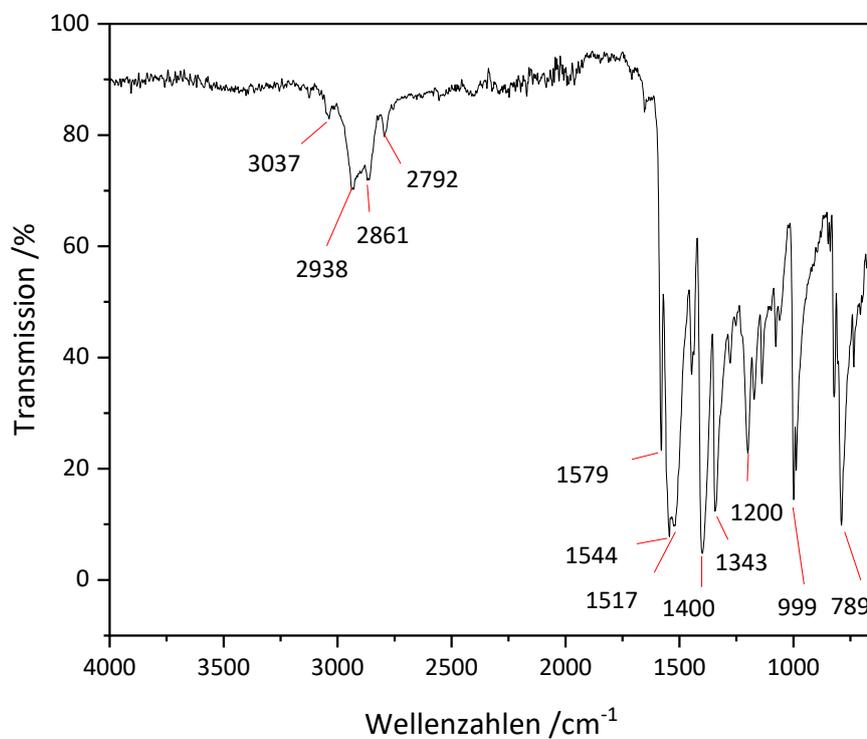
Abbildung 8-10:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 7 (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, RT).Abbildung 8-11: vt- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 15 (in Benzol-d<sub>6</sub>).

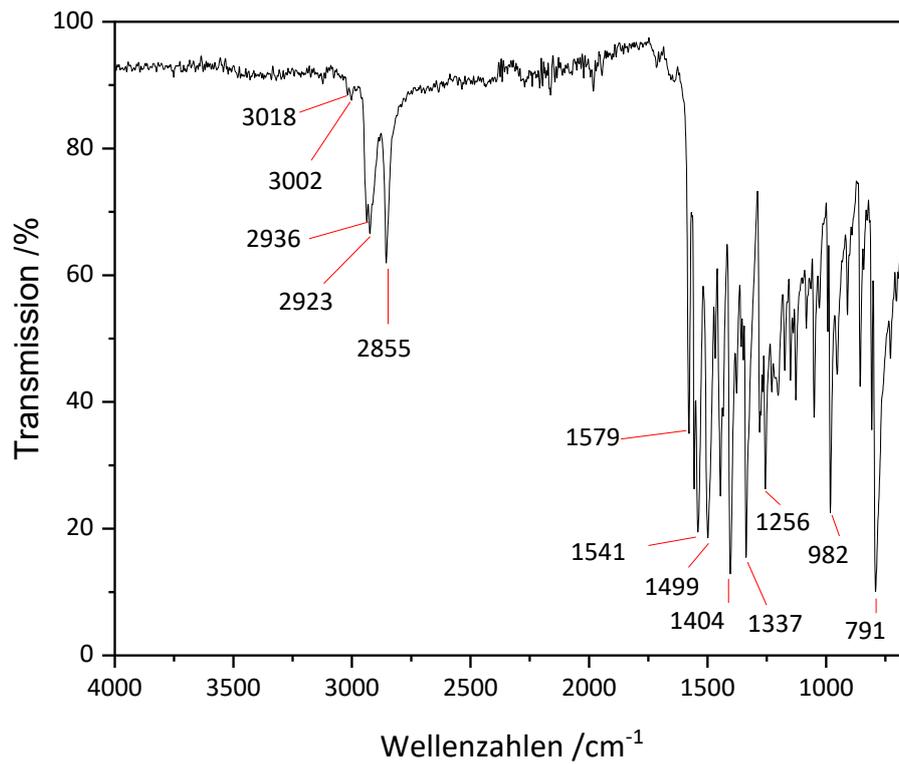
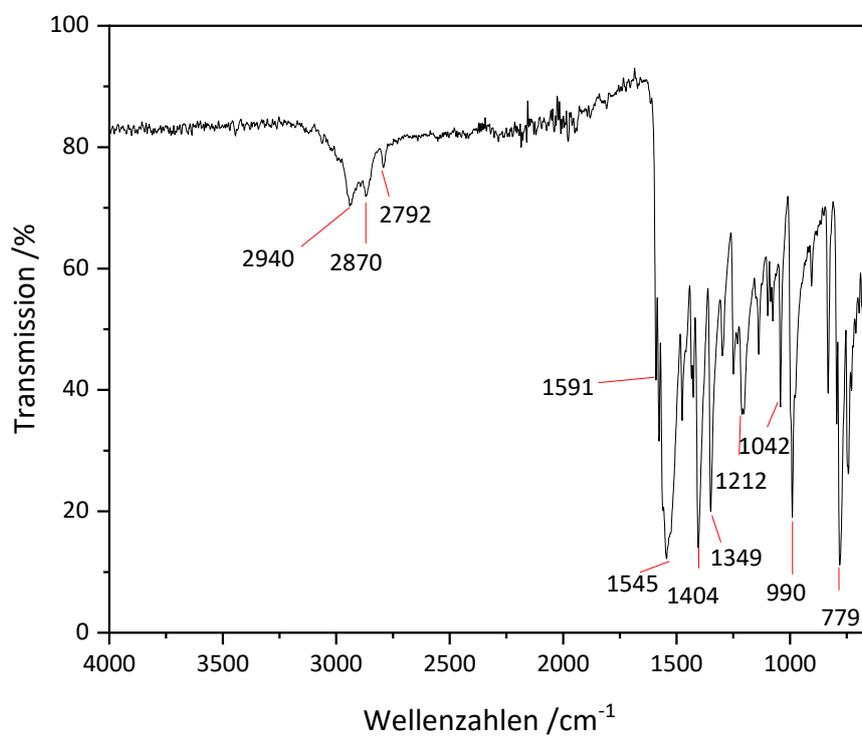
Abbildung 8-12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes **19** (CDCl<sub>3</sub>, 400.1 MHz, RT).Abbildung 8-13: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **22** (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz, RT)

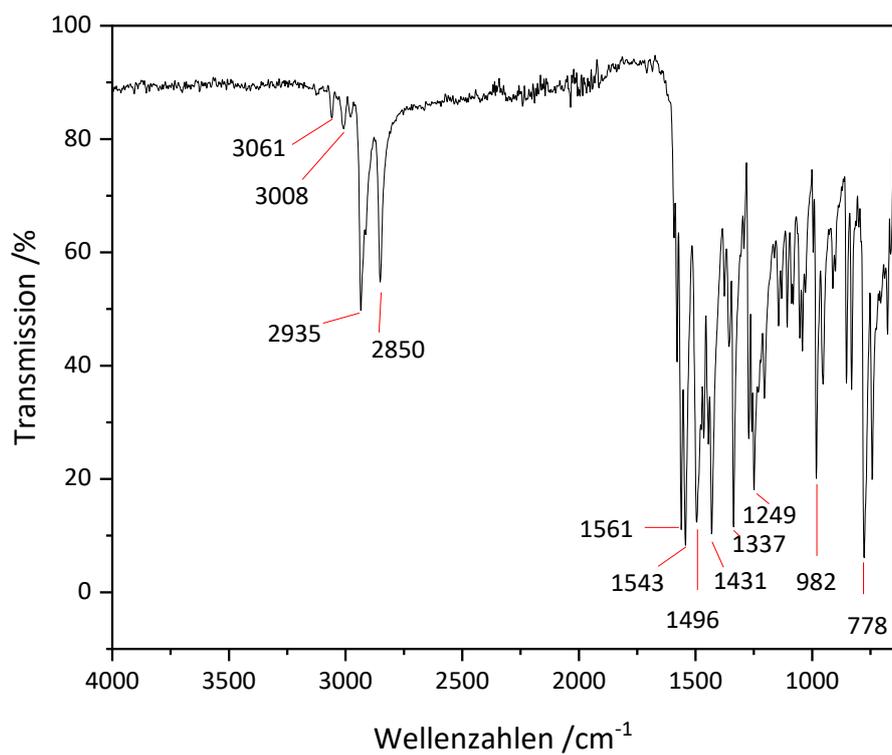
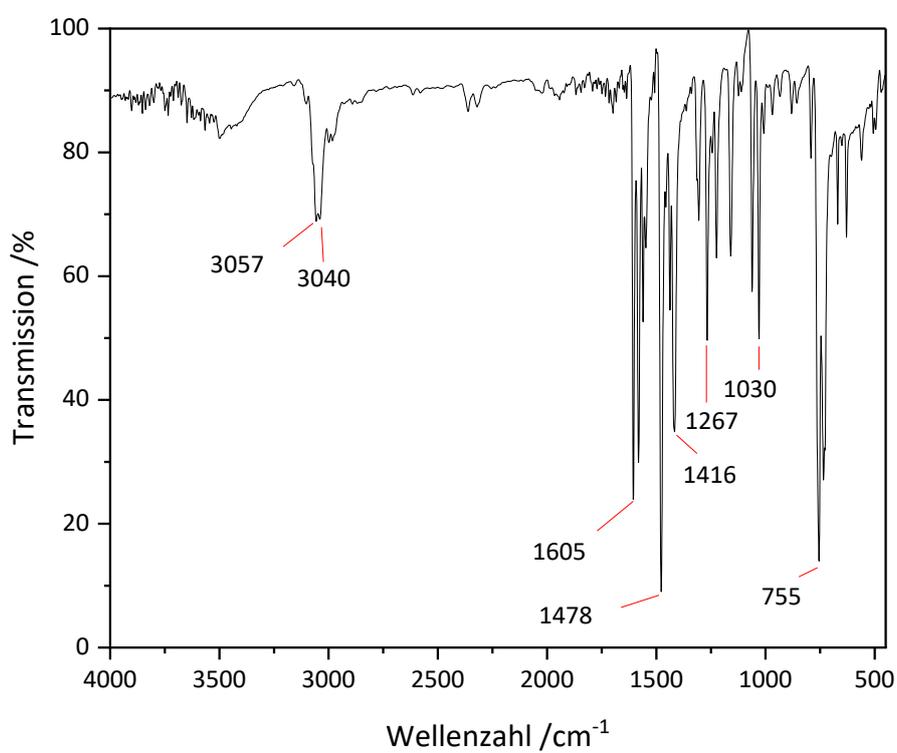
Abbildung 8-14: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **23** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, RT).Abbildung 8-15: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **24** (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz, RT).

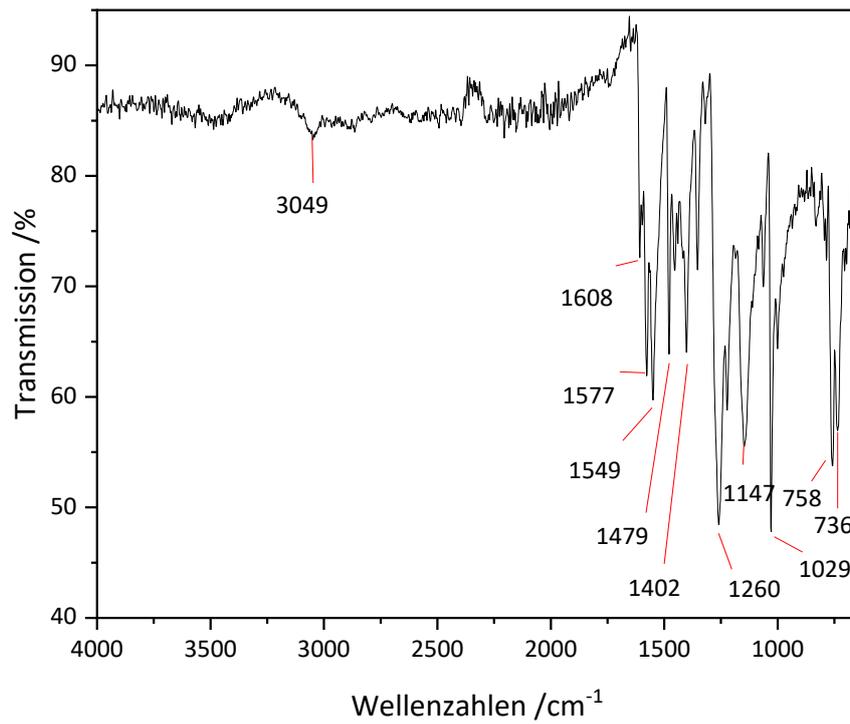
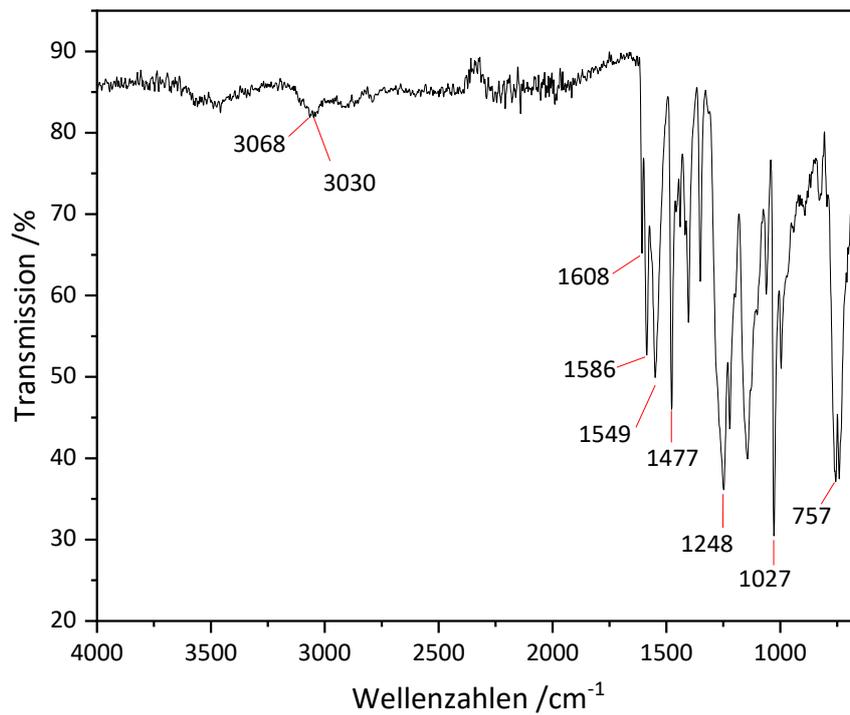
Abbildung 8-16:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **29** (DMSO- $d_6$ , 101 MHz, RT).

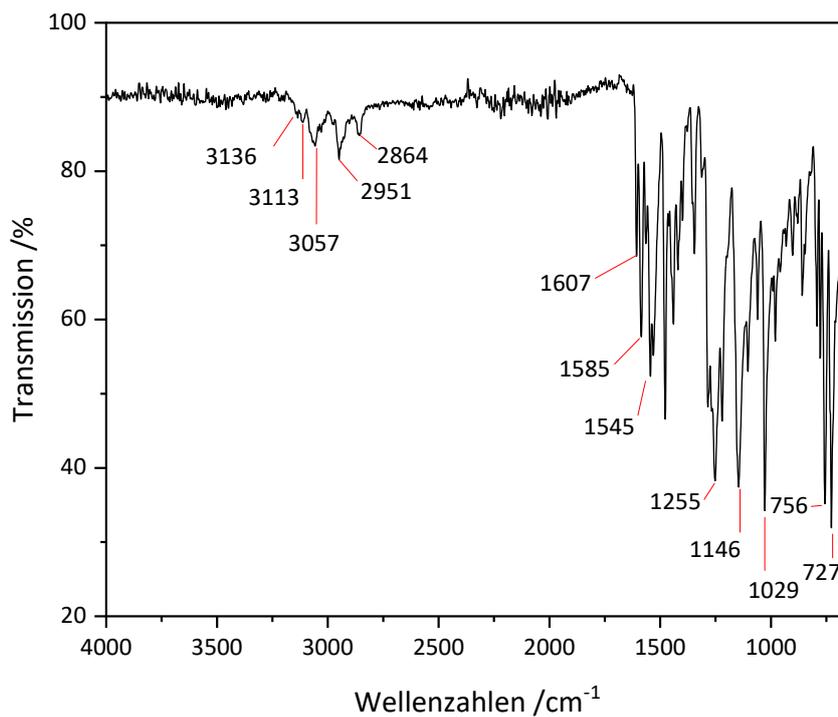
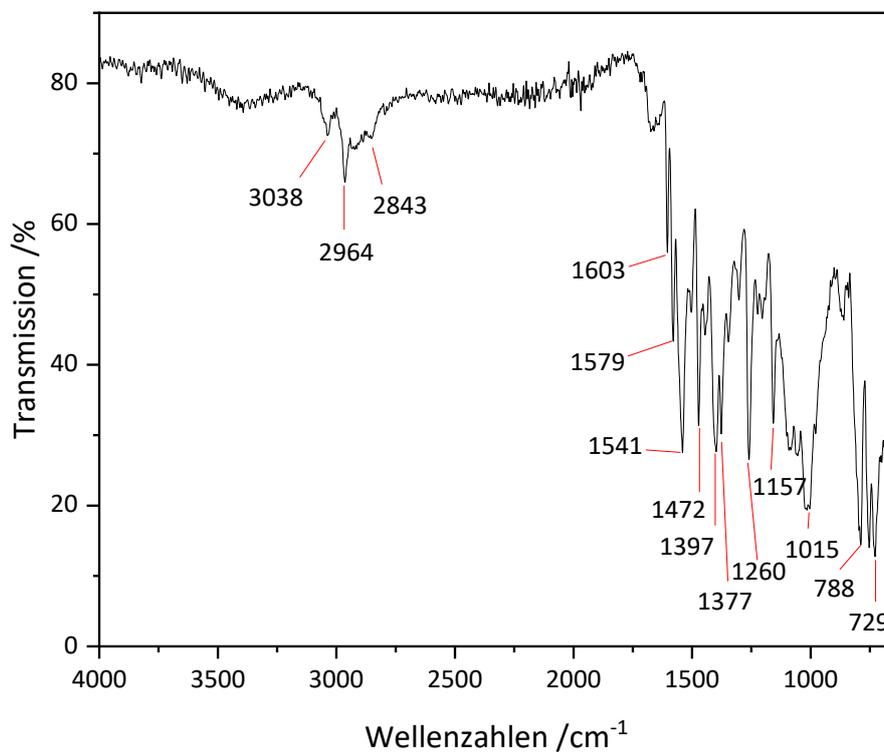
### 8.3 IR-Spektren

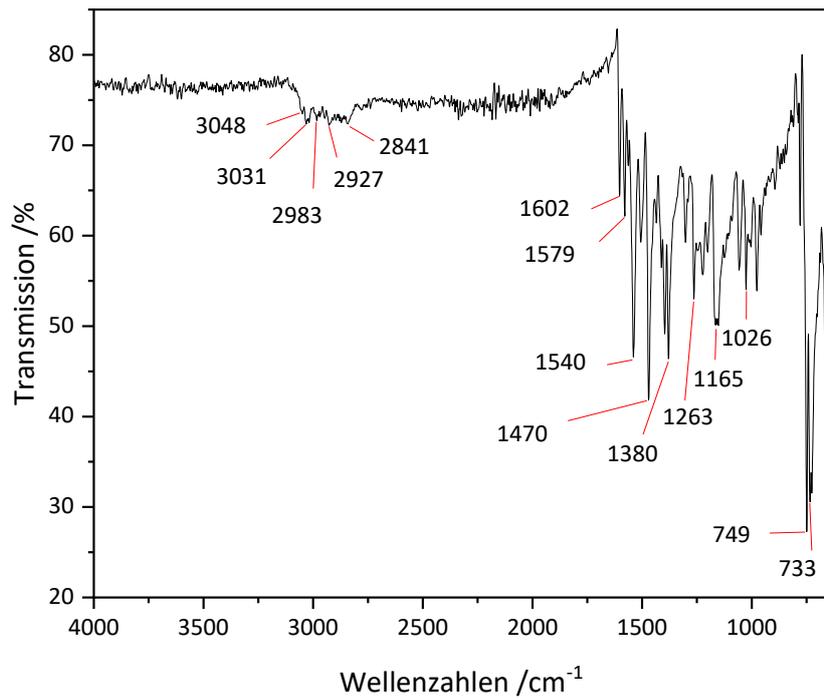
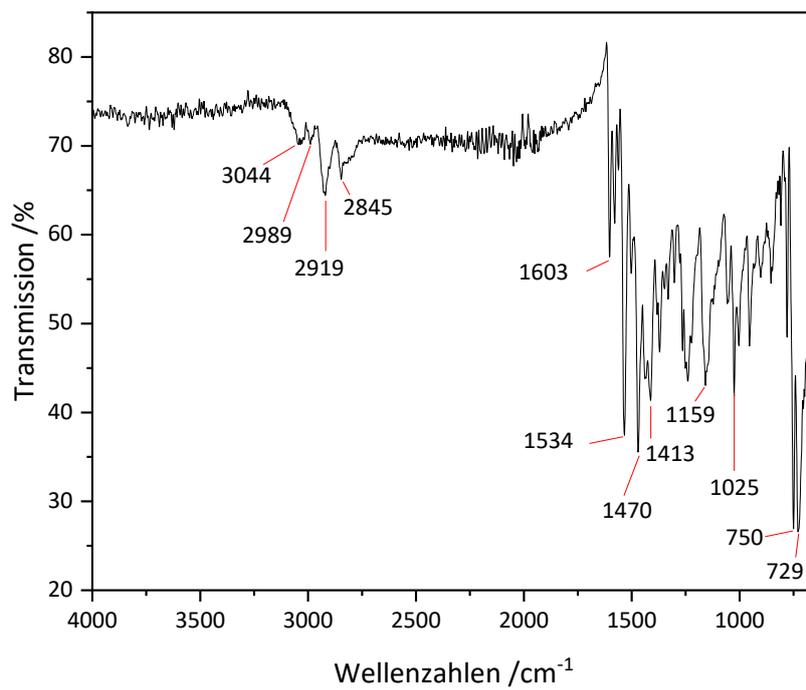
Abbildung 8-17: FT-IR-Spektrum von **5a** (ATR).

Abbildung 8-18: FT-IR-Spektrum von **5b** (ATR).Abbildung 8-19: FT-IR-Spektrum von **8a** (ATR).

Abbildung 8-20: FT-IR-Spektrum von **8b** (ATR).Abbildung 8-21: FT-IR-Spektrum von **9** (KBr).

Abbildung 8-22: FT-IR-Spektrum von **10a** (ATR).Abbildung 8-23: FT-IR-Spektrum von **14a** (ATR).

Abbildung 8-24: FT-IR-Spektrum von **14b** (ATR).Abbildung 8-25: FT-IR-Spektrum von **20b** (ATR).

Abbildung 8-26: FT-IR-Spektrum von **21a** (ATR).Abbildung 8-27: FT-IR-Spektrum von **21b** (ATR).

## 8.4 Photolumineszenzlebensdauerkurven (decay curves)

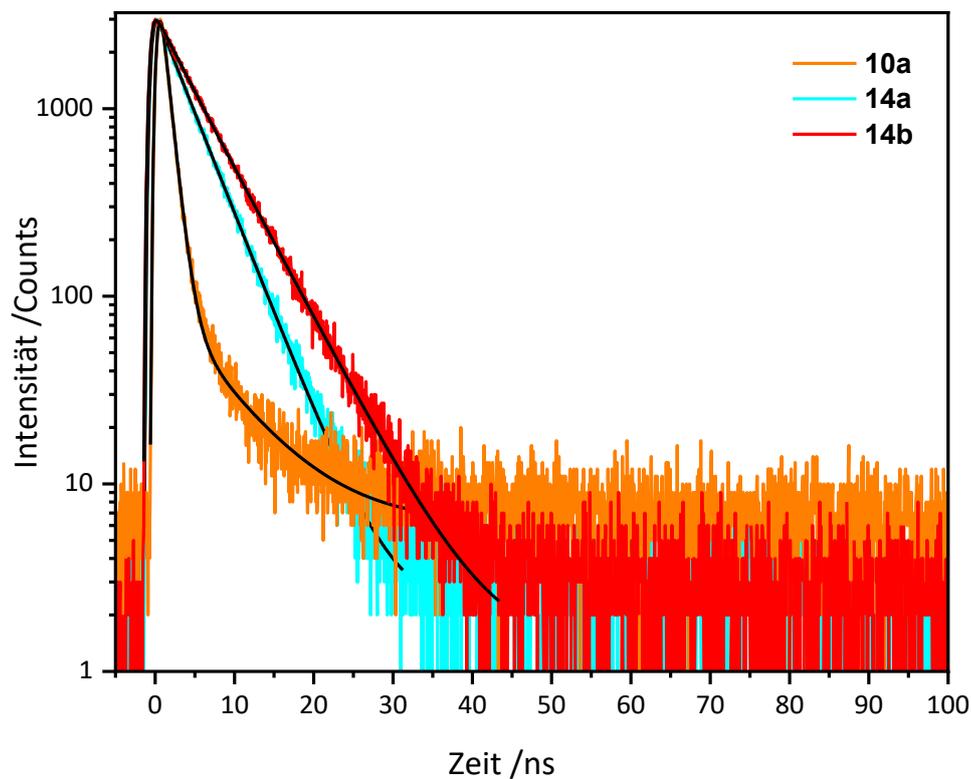


Abbildung 8-28: „Emission decay curves“ der Komplexe 10a, 14a und 14b.

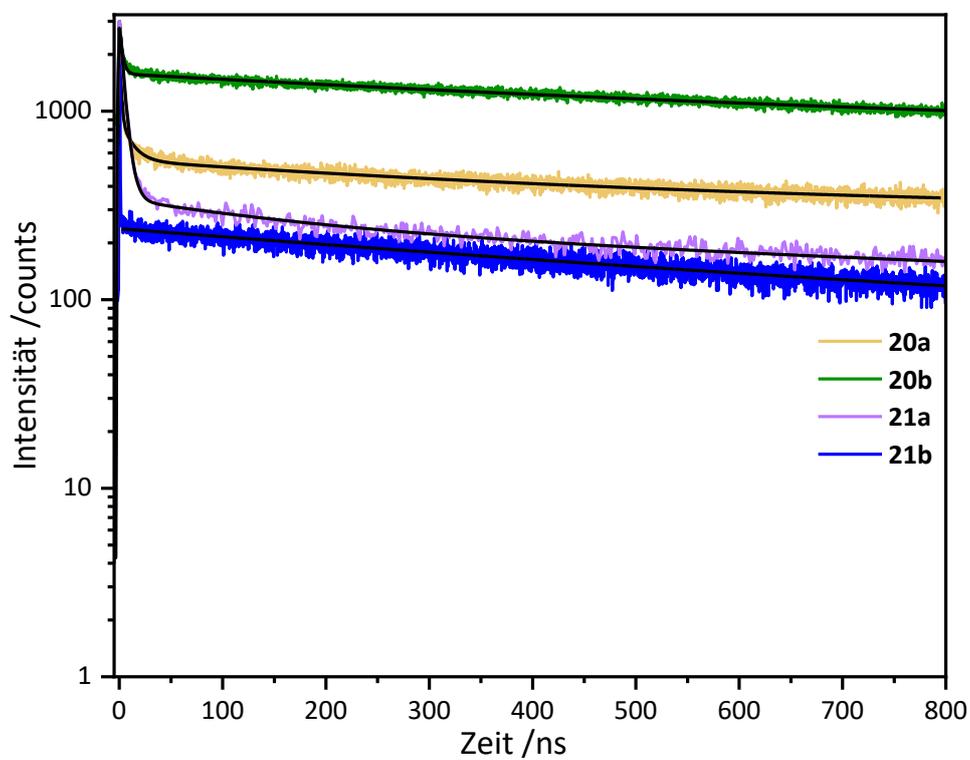


Abbildung 8-29: „Emission decay curves“ der Komplexe 20a, 20b und 21a und 21b.

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Pacifique Muhoza

Geboren in Ruli-Gakenke, Ruanda

### Bildungsweg

03/2021–07/2025	Promotion in anorganischer Chemie an der Rheinland-Pfälzischen Technische Universität Kaiserslautern-Landau.
10/2018–01/2021	Masterstudium Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern
10/2015–10/2018	Bachelorstudium Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern
09/2014–07/2015	Sprachkurs Deutsch als Fremdsprache an der Technischen Universität Kaiserslautern
09/2013–06/2014	Bachelorstudium Chemie an der University of Rwanda
12/2012–06/2013	Zivildienst in Ruanda
01/2007–10/2012	„High School“ am Petit Séminaire Saint Vincent de Paul, Ndera, Ruanda

### Engagements & Auszeichnungen

- “Facilitator for global and intercultural learning” (World University Service, Deutsches Komitee e.V.)
- Forumssprecher der katholischen Hochschulgemeinde Kaiserslautern (11/2018–11/2019)
- DAAD-Preis 2020 für hervorragende Leistungen ausländischer Studierender an der TU Kaiserslautern